Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский государственный энергетический университет»

На правах рукописи



Исхакова Регина Яновна

КОМПЛЕКСНАЯ РЕСУРСОЭФФЕКТИВНАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ЭНЕРГЕТИКИ И ЖИЛИЩНО-КОММУНАЛЬНОГО ХОЗЯЙСТВА НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

2.10.2. Экологическая безопасность

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
доктор технических наук, профессор
Николаева Лариса Андреевна

Казань – 2026

ОБОЗНАЧЕНИЯ

АСПАВ – анионные синтетические поверхностно-активные веществ

БОС – биологические очистные сооружения

БГКП – бактерии группы кишечной палочки

БПК – биологическая потребность в кислороде

ВПВ – внеклеточное полимерное вещество

ВПУ – водоподготовительная установка

ИАИ –избыточные активный ил

ЛОС – локальные очистные сооружения

ЛСН – лаурилсульфат натрия

ЛСТ – лигносульфонат технический

ТКО – твердые коммунальные отходы

ТМ – тяжелые металлы

ТРГ – топливные рециклинг-гранулы

ТЭК – топливно-энергетический комплекс

ТЭС – тепловая электрическая станция

ШМП – шлам, модифицированный парафином

ШМВ – шлам, модифицированный воском

ШМК – шлам, модифицированный крахмалом

ШМС – шлам, модифицированный жидким натриевым стеклом

ХПК – химическая потребность в кислороде

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ…….. 8
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 21
1.1. Проблема обеспечения экологической безопасности и повышения энергоресурсоэффективности в условиях накопления многотоннажных отходов народного хозяйства 21
1.2. Экологические проблемы энергетической отрасли промышленности как части топливно-энергетического комплекса 27
1.3. Экологические проблемы водоотведения 32
1.3.1. Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ 34
1.4. Отходы водоотведения 40
1.4.1. Подходы к обезвоживанию избыточного активного ила 42
1.4.2. Подходы к детоксикации избыточного активного ила 46
1.4.3. Вовлечение избыточного активного ила как вторичного материального и энергетического ресурса 49
1.4.4. Очистка газовых выбросов при энергетической утилизации как компонент экологической безопасности 54
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ 63
2.1. Материалы исследования 63
2.1.1. Шлам ВПУ ТЭС 63
2.1.2. Избыточный активный ил (ИАИ) 65
2.1.3. Связующие вещества 66
2.2. Процессы обработки материалов исследований 68
2.3. Методы исследований 69
2.3.1. Определение физико-технических свойств сорбционных материалов и концентрации растворов, содержащих ПАВ 69
2.3.2. Исследование адсорбционной емкости разработанных материалов 74
2.3.3. Определение качества очистки сточных вод и концентрации загрязняющих веществ в надиловых водах 76

2.3.4. Общетехнические характеристики и эксплуатационные показатели избыточного активного ила 85
ГЛАВА 3. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ АСПАВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ШЛАМА ВПУ ТЭС 93
3.1. Исследование сточных вод, поступающих на локальные очистные сооружения 94
3.2. Выбор связующего, модифицирующего шлам ВПУ ТЭС 100
3.3. Математическое описание процесса сорбции на ШМП и ШМВ 109
3.4. Исследование механизма процесса адсорбции АСПАВ на ШМП 114
3.5. Модернизация локальных очистных сооружений для повышения эффективности очистки от АСПАВ 124
3.6. Исследование процесса адсорбции АСПАВ на ШМП в динамических условиях 131
3.7. Расчет адсорбера с неподвижной загрузкой и математическое описание процесса адсорбции ШМП 136
3.8. Модернизация локальных очистных сооружений для повышения эффективности доочистки от АСПАВ в динамическом режиме 145
ГЛАВА 4. БИОСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД.....
ПРЕДПРИЯТИЙ ПРОМЫШЛЕННОГО И КОММУНАЛЬНОГО .....
СЕКТОРОВ…… 150
4.1. Система очистки сточных вод 150
4.2. Биосорбционный метод очистки сточных вод с применением отхода ВПУ ТЭС …….154
4.3. Влияние шлама ВПУ на седиментационные показатели активного ила159
ГЛАВА 5. ДЕТОКСИКАЦИЯ ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА ШЛАМОМ ВПУ ТЭС ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ 164
5.1. Исследование процесса детоксикации избыточного активного ила от тяжелых металлов шламом ВПУ 164

5.2. Оценка санитарно-бактериологических и санитарно-токсикологических показателей детоксицированного избыточного активного ила 175
5.3. Технология детоксикации и переработки избыточного активного ила в качестве почвогрунта 178
5.4. Оценка класса опасности активного ила после его детоксикации шламом ВПУ ТЭС..... 183
5.5. Оценка уровня токсикологической опасности отхода и надиловых вод на водных организмах..... 184
ГЛАВА 6. ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОПЛИВНЫХ РЕЦИКЛИНГ-ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА И ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ..... 188
6.1. Повышение влагоотдачи ИАИ с применением шлама ВПУ ТЭС..... 189
6.2. Расчет осадительной центрифуги с применением шлама ВПУ ТЭС 192
6.3.Разработка технологии подготовки ТРГ и исследование их характеристик 194
6.4. Подходы к термической утилизации ТРГ 198
6.5. Расчет максимального размера уносимых из топочного устройства частиц……. 202
6.6. Оценка качества предочистки дымовых газов и экологической безопасности золы, образующейся после сжигания ТРГ 203
ГЛАВА 7. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ВЫБОР ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ И СУСПЕНЗИИ ОТ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ 206
7.1. Конструкция и принцип работы скруббера «мокрой» очистки газов.... 207
7.2. Математическое описание процессов в скруббере «мокрой» очистки и охлаждения газов..... 209
7.3. Алгоритм и результаты расчета скруббера «мокрой» очистки газов 218
7.4. Математические модели разделения суспензий при различных режимах..... 222

7.5. Комбинированный аппарат разделения суспензий и результаты расчета 237
ГЛАВА 8. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ПРЕДОТВРАЩЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕДА 247
8.1. Технико-экономическое обоснование и расчет предотвращенного экологического вреда при внедрении технологии адсорбционной очистки сточных вод 247
8.1.1. Калькуляция себестоимости производства ШМП и очистки сточных вод ……..248
8.1.2. Расчет предотвращенного экологического вреда при внедрении технологии адсорбционной очистки сточных вод в аппарате постоянного объема с перемешиванием 253
8.1.3. Расчет экономических показателей при внедрении технологии адсорбционной очистки сточных вод в аппарате постоянного объема с перемешиванием 254
8.2 Технико-экономическое обоснование и расчет предотвращенного экологического вреда при проведении детоксикации ИАИ шламом ВПУ .. 256
8.2.1 Расчет предотвращенного экологического вреда при проведении детоксикации ИАИ шламом ВПУ 257
8.2.2. Расчет экономических показателей при внедрении технологии детоксикации ИАИ для реализации в качестве потребительского продукта 258
8.3. Технико-экономическое обоснование и расчет предотвращенного экологического вреда при проведении термической утилизации ТРГ 259
8.3.1. Калькуляция себестоимости производства ТРГ 260
8.3.2. Расчет предотвращенного экологического вреда при проведении термической утилизации ТРГ 261
8.3.3. Расчет экономических показателей при внедрении технологии термической утилизации ТРГ 264
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 266

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 269
Приложение 1 318
Приложение 2 320
Приложение 3 322
Приложение 4 324
Приложение 5 331
Приложение 6 332
Приложение 7 336

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований

В Российской Федерации проблемам экологической безопасности и благополучия окружающей среды уделяется повышенное внимание. Национальный проект «Экологическое благополучие», который является одной из национальных целей развития Российской Федерации на период до 2030 года и на перспективу до 2036 года, связан с вопросами экологической безопасности населения за счет повышения качества окружающей природной среды и снижения антропогенного воздействия предприятий промышленного и коммунального комплексов.

Проблема экологической безопасности находится в тесной взаимосвязи с задачами ресурсосбережения при эксплуатации объектов промышленности и коммунального хозяйства. Согласно оценке текущего состояния экологической безопасности в Российской Федерации, за 2023 год было образовано около 9 млрд тонн отходов производства. Накопление и хранение многотоннажных отходов производства является причиной отчуждения сельскохозяйственных земель и территорий, повышения антропогенной нагрузки на окружающую природную среду, нерационального использования ресурсов. При этом сокращение потерь материальных, топливно-энергетических и сырьевых ресурсов, а также снижение уровня негативного воздействия на окружающую природную среду являются важнейшими принципами современной государственной политики, которые находят отражение в «Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года», утвержденной Правительством Российской Федерации.

В эколого-экономическом аспекте ресурсосбережение должно основываться на принципе заменяемости ресурсов, являющемся более экономичным и экологически безопасным, предотвращая загрязнение окружающей среды отходами. Для организации экологически безопасной среды целесообразным является формирование на базе нескольких предприятий или нескольких производственных процессов одного предприятия циклических воспроизводственных

систем, максимально вовлекающих в хозяйственный оборот отходы в качестве вторичных ресурсов и вторичного сырья, что соответствует концепции промышленного симбиоза.

По этой причине разработка и внедрение современных подходов и научно-технических решений к утилизации, технологиям переработки и вторичному использованию отходов производства является актуальной задачей.

Актуальность диссертационного исследования подтверждается тем, что работа выполнена в рамках реализации: госзаказа №13.405.2014/К «Энерго- и ресурсосбережение и снижение техногенного воздействия на окружающую среду на предприятиях топливно-энергетического комплекса» (2014-2016 г.г.), научного проекта РНФ 18-79-101-36 «Теоретические методы моделирования и разработки эффективных импортозамещающих аппаратов очистки и глубокой переработки углеводородного сырья на предприятиях топливно-энергетического комплекса» (2018-2023 гг.), научного проекта РНФ 25-29-00129 «Энергоресурсоэффективность широкого класса процессов и технологическая независимость промышленных аппаратов на предприятиях топливно-энергетического комплекса» (2025-2026 гг.), гранта на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан, предоставленного в 2025 году Фондом науки и технологий Республики Татарстан (2025-2026 гг.), гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан».

Степень разработанности темы

Анализ мирового уровня исследований показывает, что за рубежом и в Российской Федерации отходы производства и потребления используются в качестве вторичных материальных и энергетических ресурсов.

К ведущим отечественным научным школам в этой области относятся коллективы во главе с: д.т.н., проф. С.В. Свергузовой (БГТУ им. В.Г. Шухова); д.т.н., проф. Васильевым А.В. (СамГТУ); д.т.н., проф. Глушанковой И.С. (ПНИПУ); д.т.н., проф. Туговым А.Н. (ВТИ), д.т.н., проф. Политаевой Н.А. (СПбПУ); д.т.н., проф. Николаевой Л.А. (КГЭУ), д.т.н., проф. Шайхиевым И.Г. (КНИТУ); д.т.н., проф. Азаровым В.Н. (ВолгГТУ); д.б.н., проф. Тихомировой Е.И. (СГТУ им. Гагарина Ю.А.); д.т.н., проф. Тупицыной О.В. (СамГТУ) и пр.

Из зарубежных исследователей можно выделить научную школу Жумаевой Д.Ж. (Узбекистан), Jiahua Xia, Hui Geng (Китай), Ming Zou, Haixin Zhang, Taira Hidaka (Япония), Ahmer Ali Siyal (Малайзия), Hossein Hazrati (Иран), Vijay Sodhi (Индия) и др.

Достигнуты значительные результаты в использовании различных отходов в качестве вторичных ресурсов. Однако, в связи с утверждением Национального проекта «Экологическое благополучие» требуется дальнейшее развитие научных исследований, повышающих экологическую безопасность и ресурсоэффективность производственного комплекса.

Цель работы

Разработка научно обоснованного подхода, научно-технических и технологических решений организации системы комплексной утилизации отходов энергетики и жилищно-коммунального хозяйства для повышения экологической безопасности и эффективности при их использовании в качестве вторичных материальных ресурсов.

Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи:

1. Научно обосновать предлагаемый способ локальной очистки сточных вод от сбросов анионно-синтетических поверхностно-активных веществ (АСПАВ) с применением процесса адсорбции на материалах, полученных на

основе шлама водоподготовительных установок (ВПУ) тепловых электрических станций (ТЭС) и различных связующих. Произвести выбор наиболее эффективного связующего.

2. Получить изотермы адсорбции АСПАВ на разработанных материалах, установить механизм адсорбции. Разработать технологию и аппаратурное оформление локальной очистки сточных вод от АСПАВ в аппарате периодического действия.

3. Получить экспериментальные данные по доочистке сточных вод от АСПАВ в проточном неподвижном слое сорбционного материала. Определить динамическую и полную сорбционную емкость, коэффициент защитного действия, провести оценку лимитирующей стадии процесса адсорбции. Разработать технологическую схему и аппаратурное оформление доочистки сточных вод от АСПАВ в адсорбере.

4. Обобщить экспериментальные данные в виде расчетного выражения, описывающего количественную зависимость снижения значения илового индекса от вводимой дозы шлама ВПУ.

5. Разработать и научно обосновать технологию извлечения тяжелых металлов (ТМ) для детоксикации избыточного активного ила (ИАИ) после биологической очистки сточных вод. Определить дозу шлама ВПУ и условия проведения детоксикации ИАИ, загрязненного ионами ТМ, с целью использования в качестве почвогрунта.

6. Оценить возможность снижения влажности ИАИ при совместном центрифугировании с шламом ВПУ для использования в качестве вторичного энергетического ресурса.

7. Научно обосновать возможность термической утилизации топливных рециклинг-гранул (ТРГ) на основе ИАИ. Разработать технологическую схему предварительной очистки дымовых газов, образующихся при сжигании ТРГ, от твердых частиц с выбором аппаратов.

8. На основе математической модели разработать алгоритм расчета эффективности скруббера «мокрой» очистки запыленных газов при совместном

охлаждении очищаемого газа. Разработать конструкцию комбинированного аппарата для разделения суспензии, образующейся после очистки газовых сред от твердых частиц, состоящий из тонкослойной и флотационной секций и алгоритм расчета эффективности разделения загрязненных дисперсными частицами жидких сред.

9. Оценить экономический эффект и предотвращенный экологический вред окружающей природной среде, полученный при использовании предлагаемых технических и технологических решений.

Объект исследования: отходы промышленного и жилищно-коммунального секторов Республики Татарстан.

Предмет исследования: процессы утилизации отходов производства и их вторичное использование в качестве материальных ресурсов; очистка сточных вод промышленных и коммунальных предприятий от АСПАВ.

Основы научного подхода заключаются в использовании концепции промышленного симбиоза как системного подхода к организации хозяйственной деятельности, направленного на повышение эффективности и повторного вовлечения ресурсов, применения альтернативных традиционным ресурсосберегающих вариантов обращения с отходами при условии обеспечения экологической безопасности, минимизации негативного воздействия на окружающую среду и технической возможности реализации в промышленных масштабах.

Методы решения поставленных задач

Методы решения основаны на комплексном анализе, связывающем технологические и технические решения, экологические и экономические аспекты, при использовании отходов в качестве вторичных материальных ресурсов.

Поставленные задачи решаются с использованием известных методов физического и математического моделирования. В работе используются химические, физические и физико-химические методы анализа: гравиметрический, титриметрический, фотоколориметрический, атомно-эмиссионный, масс-спектральный, калориметрический. Методики анализа сточных вод, отходов, используемые в работе, рекомендованы природоохранными нормативными

документами федерального уровня. При подготовке диссертационной работы использовались методы статистической обработки данных, аппроксимации полученных зависимостей. Для обработки результатов измерений, вычисления погрешностей оценки измеряемой величины, неопределенности измерения использовали ГОСТ 34100.3-2017. В вычислительных экспериментах применялось компьютерное моделирование.

Научная новизна работы:

1. На основе экспериментально полученных изотерм адсорбции научно обоснован способ очистки сточных вод от анионно-синтетических поверхностно-активных веществ (АСПАВ), проявляющих дифильные свойства, в статических условиях гранулированным сорбционным материалом на основе шлама ВПУ ТЭС, модифицированного парафином (ШМП), при сбросах загрязненных сточных вод с концентрацией ≤ 45 мг/дм^3. Предложен способ получения ШМП путем введения нагретого до 65 °С парафина в количестве 30 % масс. в шлам ВПУ с последующим охлаждением до температуры 25 °С.

2. Экспериментально установлен механизм физической сорбции АСПАВ из сточных вод на основе фундаментального термодинамического анализа с определением характеристик процесса адсорбции лаурилсульфата натрия (ЛСН) ШМП: значение стандартной энергии Гиббса -8,67 кДж/моль, свидетельствующее о самопроизвольном протекании процесса адсорбции; энтальпия процесса адсорбции -14,46 кДж/моль, свидетельствующая об экзотермичности процесса. Исследованы кинетические характеристики процесса адсорбции. Энергия активации адсорбции составляет 7,64 кДж/моль. По результатам расчета получены константы адсорбционного равновесия по модели Ленгмюра, наиболее точно описывающие процесс. Характеристическая свободная энергия адсорбции ЛСН ШМП – 6,65 кДж/моль.

3. Исследована и экспериментально подтверждена возможность доочистки сточных вод от АСПАВ (при концентрации ≤ 3 мг/дм^3) при их пропускании через неподвижный слой сорбционного материала, динамическая сорбционная емкость, коэффициент защитного действия слоя и потеря времени

защитного действия, до значений нормативов допустимого сброса. При адсорбции ЛСН ШМП процесс лимитируется внутренней диффузией.

4. Установлена зависимость снижения значения илового индекса от количества вводимого шлама ВПУ, которая является эмпирическим обоснованием механизма агрегации и седиментации ИАИ, получена расчетная зависимость. Установлено повышение обезвоживания ИАИ при совместном центрифугировании с шламом ВПУ за счет разрыва флоккул и нарушения агрегативной устойчивости ИАИ.

5. Обоснован механизм процесса детоксикации ИАИ от ионов ТМ при дозировании шлама ВПУ в количестве 0,11 кг/кг при проведении пневматической аэрации, позволяющий повысить эффективность детоксикации ТМ: Cu на 44,5 %; Cd – 70,3 %; Ni – 47,6 %; Pb – 71,6 %; Zn – 74,7 %; Cr – 35,3 % с получением рекультиванта многокомпонентных питательных грунтов, который является основой для прогнозной оценки поведения ТМ в системе «ИАИ – карбонатсодержащий отход».

6. Научно обоснована возможность термической утилизации ИАИ, шлама ВПУ и лигносульфоната технического (ЛСТ) в соотношении 9:1:3 (% масс.) путем изготовления ТРГ, теплота сгорания которых составляет 12,73 МДж/кг. Разработана технологическая схема с аппаратурным оформлением предварительной очистки уходящих газов, образующихся при термической утилизации ТРГ, от твердых частиц.

7. На основе применения системы дифференциальных уравнений переноса теплоты, массы влаги и тонкодисперсных твердых частиц при прямотоке газа и пленки жидкости в цилиндрических контактных устройствах, где взаимодействие фаз учитывается объемными источниками и коэффициентами турбулентного обмена, разработан алгоритм расчета эффективности скруббера «мокрой» очистки и охлаждения запыленных газов с сепарационной эффективностью более 98,5 % при диаметре частиц более 3 мкм. Для разделения суспензии, образующейся после очистки газовых сред, на основе математического описания гравитационного механизма и турбулентной миграции частиц, разработан

алгоритм расчета эффективности разделения загрязненных дисперсными частицами жидких сред с эффективностью не менее 99 % в комбинированном аппарате, состоящем из тонкослойной и флотационной секций.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты диссертационного исследования являются развитием концепции промышленного симбиоза в области совместной переработки отходов энергетики и систем водоотведения, на основании которых разработаны научно-технические и технологические решения, повышающие экологическую безопасность, и теоретическая основа для оптимизации работы систем управления промышленными отходами. На основании термодинамических характеристик установлен механизм физической адсорбции на ШМП, характеризующийся экзотермичностью и самопроизвольным протеканием процесса адсорбции ЛСН. Кинетика адсорбции ЛСН ШМП лимитируется стадией внутренней диффузии, что уточняет механизм массопереноса и расширяет теоретические представления о транспорте сорбата в зерне ШМП. Выявлена зависимость между изменением значения показателя илового индекса, который свидетельствует об эффективном осаждении активного ила во вторичных отстойниках на очистных сооружениях, от дозы вводимого шлама ВПУ ТЭС. На основе анализа и обобщения экспериментальных данных установлена и научно обоснована зависимость процесса детоксикации ИАИ, загрязненного ТМ, от дозы вводимого шлама ВПУ и условий протекания процесса для получения рекультиванта. Представлен алгоритм и выполнены расчеты эффективности скруббера «мокрой» очистки запыленных газов с сепарационной эффективностью более 98,5 % при диаметре частиц более 3 мкм. Разработаны метод и алгоритм расчета эффективности разделения загрязненных дисперсными частицами жидких сред с эффективностью 99 % в комбинированном аппарате, состоящем из тонкослойной и флотационной секций.

Разработаны научно-технические и технологические решения локальной очистки сточных вод промышленных предприятий от сбросов повышенных концентраций АСПАВ на промышленных предприятиях и доочистки сточных

вод для их отведения в водоем. Разработаны научно-технические решения по повышению седиментационных свойств и обезвоживанию ИАИ шламом ВПУ, включающие обработку смешанного осадка на центрифугах. Предложен способ утилизации ИАИ путем его предварительной сушки с последующим формованием ТРГ со связующим ЛСТ. Полученные ТРГ с теплотой сгорания $Q_{р}^{н}$ =12,73 МДж/кг могут использоваться в качестве альтернативного топлива в промышленности и энергетике. Разработан экологически безопасный и эффективный скруббер «мокрой» очистки, предназначенный для предварительной очистки дымовых газов от твердых частиц и их охлаждения для последующей очистки от других загрязняющих веществ. Использован методический подход, с помощью которого проведены расчеты технико-экономических показателей и оценка предотвращенного экологического вреда окружающей среде при применении предлагаемых технологий, обеспечивающих снижение выплат за негативное воздействие на окружающую среду. Предотвращенный экологически вред: водоему р. Кама от сброса сточных вод, загрязненных ПАВ в повышенной концентрации, составит 21,4 млн руб./год; атмосферному воздуху как компоненту природной среды – 12,02 млн. руб./год; почвам как объекту охраны природной среды – 453,7 тыс. руб./год. По результатам исследований получены патенты на изобретения, полезные модели, программы ЭВМ.

Достоверность исследований

Достоверность полученных данных обеспечивается использованием в экспериментальных исследованиях сертифицированных и поверенных средств измерения и контроля. Достоверность результатов математического моделирования обеспечивается корректностью применения используемого математического аппарата, с использованием фундаментальных законов сохранения и равновесия, моделей структуры потоков, теории турбулентной миграции частиц.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены аналитическими и экспериментальными методами доказательств достоверности, наглядно продемонстрированными в диссертационном исследовании. Подготовка, статистический анализ и интерпретация

полученных результатов проведены с использованием современных методов обработки информации и статистического анализа.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Способ очистки сточных вод от АСПАВ в статических условиях гранулированным сорбционным материалом на основе шлама ВПУ ТЭС, модифицированного парафином (ШМП), полученным введением нагретого до 65 °С парафина в количестве 30 % масс. в шлам ВПУ с последующим охлаждением до температуры 25 °С, при сбросах загрязненных сточных вод с повышенной концентрацией.

2. Механизм физической адсорбции АСПАВ из сточных вод, характеризующийся экзотермичностью и самопроизвольным протеканием процесса на основании термодинамических характеристик процесса адсорбции ЛСН ШМП. Полученные кинетические характеристики процесса адсорбции.

3. Способ доочистки сточных вод с низкой концентрацией в динамическом режиме при пропускании их через аппарат с неподвижной загрузкой ШМП и характеристики: динамическая обменная емкость, коэффициент защитного действия слоя, позволяющие масштабировать результаты на промышленные адсорберы.

4. Способ обезвреживания избыточного активного ила от тяжелых металлов при дозировании шлама ВПУ в условиях проведения пневматической аэрации, позволяющий повысить эффективность детоксикации ТМ: Cu на 44,5 %; Cd – 70,3 %; Ni – 47,6 %; Pb – 71,6 %; Zn – 74,7 %; Cr – 35,3 % с получением рекультиванта многокомпонентных питательных грунтов, который является теоретической основой для разработки методов детоксикации различных органических отходов, загрязненных ТМ.

5. Зависимость снижения значения илового индекса от количества вводимого шлама ВПУ, ее аналитическое описание.

6. Способ термической утилизации ИАИ, шлама ВПУ и лигносульфоната технического (ЛСТ) в соотношении 9:1:3 (% масс.) путем изготовления ТРГ, теплота сгорания которых составляет 12,73 МДж/кг.

7. Способ экологически безопасной и эффективной предварительной очистки уходящих газовых сред от твердых частиц.

8. Математическая модель для расчета эффективности скруббера «мокрой» очистки запыленных газов, эффективности разделения загрязненных дисперсными частицами жидких сред (суспензии) в комбинированном аппарате, состоящем из тонкослойной и флотационной секций.

Личный вклад автора

1. Постановка и решение цели и задач исследования в разработке комплексного энергоресурсосберегающего подхода обеспечения экологической безопасности на промышленных предприятиях. Подготовка литературного обзора, отражающего степень проработанности темы исследования.

2. Руководство и непосредственное участие в проведении экспериментальных исследований на лабораторных и стендовых установках, обобщение результатов экспериментальных исследований.

3. Разработка научно-технических решений по созданию циклов обращения с отходами теплоэнергетики и водоотведения на промышленных предприятиях для повышения экологической безопасности, энергоресурсоэффективности и экономичности производств. Разработка новых материалов: ШМП, ТРГ.

4. Разработка рекомендаций по дозированию шлама ВПУ с целью проведения процесса детоксикации ИАИ.

5. На основе применения математических моделей разработка алгоритмов расчета эффективности процессов очистки газовых сред от дисперсной фазы в скруббере с орошением водой, а также разделения суспензий в комбинированном аппарате.

6. Проведение технико-экономического обоснования и оценка предотвращенного экологического вреда при внедрении предлагаемых технологий.

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.10.2. «Экологическая безопасность»:

п. 7. Разработка средств, технологий и методов ликвидации накопленного вреда окружающей среде;

п. 10. Разработка и совершенствование методов, технологий и средств снижения негативного воздействия антропогенной хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду;

п. 11. Создание и совершенствование энерго- и ресурсосберегающих методов и технологий эксплуатации объектов, совершенствование системы обращения с отходами на всех стадиях жизненного цикла.

Научные публикации

По теме диссертационного исследования опубликованы: 81 научная работа, в том числе 19 статей в изданиях из перечня ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и приравненных к ним (Scopus, Web of Science); 2 монографии; 10 РИД: 4 патента на изобретение, 2 патента на полезную модель, 4 программы для ЭВМ; 14 статей в прочих научных журналах; 36 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийских научных и научно-практических конференций.

Апробация результатов исследования

Основные результаты исследований доложены и обсуждены на: всероссийской научно-образовательной конференции с международным участием «Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности – 2026» (Казань, 2026); международной научной конференции «Актуальные аспекты и перспективы развития современной биотехнологии» (Белгород, 2026); VII международной научной конференции «От обращения с отходами к управлению ресурсами» (Пермь, 2025); международной научной конференции Тинчуринские чтения – 2025 «Энергетика и цифровая трансформация» (Казань, 2025); международной научно-технической конференции «Коллоидная химия: инновации и решения для химической технологии, экологии и промышленности» (Республика Узбекистан, Термез, 2025); международной научно-практической конференции «Наследие В.И. Вернадского и современные проблемы экологии» (Казань, 2025); XXIII международной научной конференции, посвященной сотрудничеству с союзными государствами «Химия и инженерная экология» (Казань, 2023); V всероссийской научно-практической

конференции в рамках V всероссийского научно-общественного форума «Экологический форсайт» (Саратов, 2023) и др.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из восьми глав, введения, заключения, списка литературы из 399 источников и 7 приложений. Работа изложена на 343 страницах, включает 65 рисунков, 52 таблицы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Проблема обеспечения экологической безопасности и повышения энергоресурсоэффективности в условиях накопления многотоннажных отходов народного хозяйства

В настоящее время в Российской Федерации решению вопросов экологической безопасности уделяется повышенное внимание, так как экологическое благополучие является одной из национальных целей развития Российской Федерации на период до 2030 года и на перспективу до 2036 года, отмеченных в Указе Президента Российской Федерации [1].

К целевым показателям и задачам достижения этой цели относятся: формирование экономики замкнутого цикла и вовлечение в хозяйственный оборот не менее чем 25 % отходов производства и потребления в качестве вторичных ресурсов и сырья; ликвидация до конца 2030 года не менее чем 50 опасных объектов накопленного вреда окружающей среде, утилизация и обезвреживание; снижение к 2036 году в два раза объема неочищенных сточных вод, сбрасываемых в основные водные объекты.

При этом проблема экологической безопасности находится в тесной зависимости с вопросами энергоресурсосбережения при эксплуатации объектов промышленного и коммунального хозяйства. Энергоресурсосбережение рассчитано на сравнительно низкие удельные нормы потребления природных ресурсов, их комплексную переработку, включая утилизацию отходов производства, на использование вторичных ресурсов. В результате происходит экономия естественных природных ресурсов и снижение загрязнения окружающей среды [2].

Отношение к вопросам экологической безопасности и энергоресурсосбережения применительно к уровням технологического развития производства исторически претерпевало трансформацию от абсолютного роста потребления природных ресурсов и возрастания антропогенной нагрузки до развития технологической базы малоотходных, экологически чистых технологий [3].

Для решения проблемы предотвращения ресурсного и энергетического дефицита совместно с повышением экологической безопасности актуальными являются подходы [4]: рационализация взаимодействия общества с окружающей природной средой путем применения ресурсных и энергетических циклов «вещество – энергия», аналогиями которых являются биогеохимические циклы в окружающей среде; комплексное использование сырья и энергоресурсов, позволяющее повысить полноту использования материалов и энергии в производственных процессах при условии экологической безопасности; поиск, освоение и использование новых и нетрадиционных материалов, топлива и источников энергии; широкое вовлечение в экономику вторичного сырья утилизированных отходов производства и потребления.

Принцип заменяемости ресурсов лежит в основе подходов энергоресурсосбережения при условии экономичности и экологической безопасности. По этой причине требуется разработка новых подходов для обеспечения экологической безопасности, основанных на передовых междисциплинарных исследованиях, которые смогут обеспечить устойчивое развитие и удовлетворение потребностей населения на длительный период [5].

Проблема накопления промышленных отходов в настоящее время представляет собой одну из угроз экологической безопасности в Российской Федерации. Отходы производства создают опасность нарушения устойчивости и надежности экосистем, что зачастую приводит к необратимым изменениям окружающей среды и оказывает негативное воздействие на здоровье населения [7].

Согласно оценке текущего состояния экологической безопасности в Российской Федерации, за 2023 год было образовано 9,279 млрд тонн отходов производства, из которых, по данным Росприроднадзора, только 13,6 % утилизировано для повторного применения (рециклинга). Статистические данные за последнее десятилетие представлены на рис.1.1. При этом количество отходов практически ежегодно повышается с 2015 года, чему способствует рост производственной сферы.

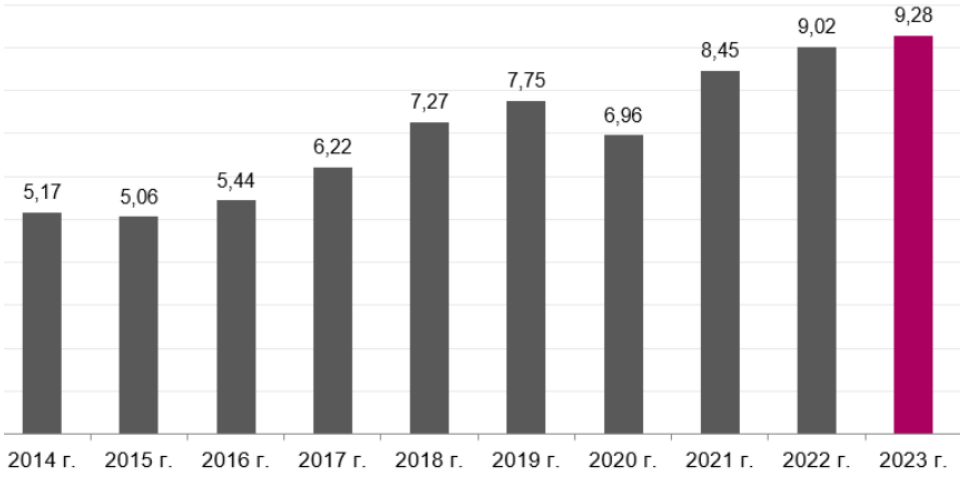


Рисунок 1.1. Статистические данные образования промышленных отходов предприятий за 2014-2023 гг.

Так, по данным Федеральной службы государственной статистики, объемы промышленного производства в июле 2024 года увеличились по сравнению с аналогичным периодом 2023 года на 3,3 %, и данная тенденция за последнее десятилетие наблюдается практически ежегодно [8].

Проблема увеличения объема образования отходов при низком уровне их утилизации относится к внутренним проблемам экологической безопасности [9]. Ненадлежащее обращение с отходами приводит к загрязнению атмосферного воздуха, водоемов и почвенных ресурсов, что оказывает пагубное влияние на здоровье населения и экологическую обстановку.

При этом сокращение потерь материальных, топливно-энергетических ресурсов и сырьевых ресурсов, а также снижение уровня антропогенной нагрузки на окружающую природную среду являются важнейшими принципами современной государственной политики. По этой причине разработка и внедрение современных подходов к утилизации, технологиям переработки и вторичному использованию отходов производства является актуальной задачей.

Согласно [10] утилизация отходов – использование отходов для производства товаров (продукции), выполнения работ, оказания услуг, включая повторное применение отходов, в том числе повторное применение отходов по прямому назначению (рециклинг), их возврат в производственный цикл после соответствующей подготовки (регенерация), извлечение полезных компонентов

для их повторного применения (рекуперация), а также использование твердых коммунальных отходов в качестве возобновляемого источника энергии (вторичных энергетических ресурсов) после извлечения из них полезных компонентов на объектах обработки (энергетическая утилизация).

Проблема обращения с отходами вызывает все большую озабоченность во всем мире. Переработка и повторное использование являются наиболее эффективными методами. Современные методы утилизации позволяют извлекать ценные компоненты из промышленных отходов и проводить их рециклинг. При вовлечении отходов в качестве вторичных и материальных ресурсов происходит снижение энергетических и экономических затрат на производство продукции по сравнению с продукцией из первичного сырья, а также экологического вреда за счет снижения добычи минерального сырья, заменяемого отходами и площадей отчуждаемых земельных ресурсов [11, 12].

Стратегические направления государственного регулирования в области обращения с отходами включают в себя [13]: максимальное использование исходных сырья и материалов; предотвращение образования отходов; сокращение количества и снижение класса опасности отходов в источниках их образования; обработку отходов; утилизацию отходов; обезвреживание отходов.

Также, в настоящее время разработана концепция промышленного симбиоза [14], которая является эффективным механизмом для перехода к экономике замкнутого цикла. Цель организации промышленного симбиоза состоит в повышении эффективности использования ресурсов, в том числе энергетических, и сокращении количества отходов, направляемых на размещение на полигонах.

Существуют различные подходы к классификации отходов: по агрегатному состоянию, в зависимости от уровня негативного воздействия на природную среду (табл. 1.1) и пр. [14].

Вопрос обращения с промышленными и коммунальными отходами сохраняет свою значимость ввиду отсутствия универсальных решений [16].

Наиболее положительные результаты достигнуты в настоящее время для тех промышленных и коммунальных отходов, которые отличаются постоянством состава, характеризуются высоким уровнем токсичности, включают ценные компоненты, обеспечивающие экономическую привлекательность процесса переработки [17,18].

Процесс утилизации твердых промышленных отходов предусматривает: механическую сортировку; измельчение крупногабаритных включений; агломерацию мелкодисперсных частиц и пр. [19].

Таблица 1.1. Классификация опасности отходов по степени их вредного воздействия на окружающую среду [15]

Класс опасности отходов	Показатель степени опасности, К*	Характер разрушения экосистемы	Прогноз восстановления экосистемы
I класс	$10^6 \geq К > 10^4$	Необратимо нарушена	В обозримом будущем не рассматривается
II класс	$10^4 \geq К > 10^3$	Сильно нарушена	Период восстановления – более 30 лет после устранения источника вредного воздействия
III класс	$10^3 \geq К > 10^2$	Умеренно нарушена	Не менее 10 лет снижения степени вредного воздействия
IV класс	$10^2 \geq К > 10$	Умеренно нарушена	Период восстановления не менее 3 лет
V класс	$К \leq 10$	Практически не нарушена	Оперативное восстановление

* $K_i=C_i/W_i$, где K_i – показатель степени опасности компонента; C_i – концентрация отдельного компонента; W_i – коэффициент опасности отдельного компонента; $K = K_1 + K_2 + \ldots + K_n$.

Классификация методов переработки отходов приведена на рис. 1.2. К перспективным методам модификации относят: термообработку; смешивание разнородных фаз; флотационное выделение целевых продуктов и пр.

В соответствии с классификацией по происхождению отходы подразделяют на бытовые (коммунальные) или близкие к ним по составу, промышленные и сельскохозяйственные. На рис.1.3 приведены различные виды образуемых отходов, характеризующихся многотоннажностью.

Методы измельчения	Методы сортировки	Методы агрегирования	Методы обогащения	Методы выделения
Дробление	Грохочение	Гранулирование	Гравитационная сепарация	Выщелачивание
Помол	Гидравлическая классификация	Таблетирование	Пенная сепарация	Растворение
	Воздушная классификация	Брикетирование	Магнитная сепарация	Кристаллизация
		Высокотемпературная агломерация	Электрическая сепарация	

Рисунок 1.2. Классификация методов переработки отходов [20]

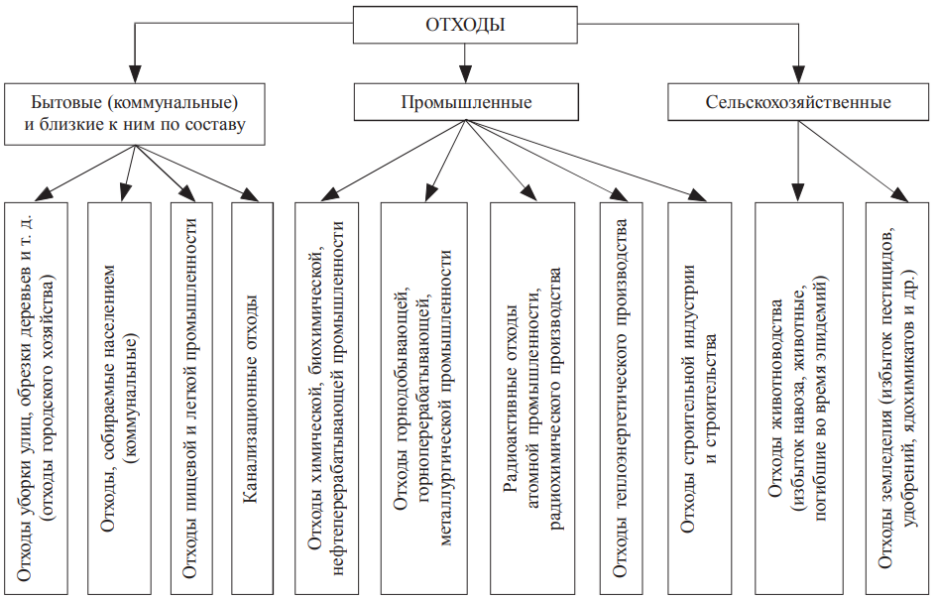


Рисунок 1.3. Классификация отходов по происхождению

Несмотря на низкие классы опасности многих крупнотоннажных отходов, вопросам их утилизации следует уделять значительно больше внимания.

Особое внимание в настоящее время уделяется совместной утилизации многотоннажных отходов различных отраслей промышленности, а также коммунального сектора [21-24], когда реализуются принципы последовательного использования отходов одних звеньев другими, что частично отражает природный биогеохимический цикл последовательного преобразования вещества и потоков энергии [6].

Как видно из рис.1.4 отходы теплоэнергетического комплекса и отходы, образующиеся в процессе очистки сточных вод (канализационные отходы), занимают весомую долю в структуре образования отходов. По этой причине в диссертационном исследовании особо внимание уделяется вопросам очистки сред и отходам, образующимся в энергетической отрасли как части топливно-энергетического комплекса (ТЭК) промышленности и при водоотведении.

1.2. Экологические проблемы энергетической отрасли промышленности как части топливно-энергетического комплекса

В настоящее время ТЭК является важнейшей базовой отраслью экономики, обеспечивающей производство, переработку, транспортировку и распределение энергетических ресурсов, таких как топливо, электрическая и тепловая энергия. При этом к началу XXI века в Российской Федерации в общей структуре энергопотребления лидирующую позицию занимает потребление природных углеводородов: преимущественно природного газа – до 52 %, нефтепродуктов – около 20 %, твердых видов топлива – около 17 %. Доля возобновляемой экологически чистой энергетики в настоящее время составляет около 8 % от общего энергопотребления, из которых – около 7 % потребностей покрывается при использовании гидроресурсов, а прочие экологически чистые источники (солнечные, ветряные, геотермальные, приливные) совокупно вносят менее 1 %. При этом свыше двух третей произведенной электроэнергии от общей электрогенерации в России (составляющей около 900 млрд кВт·ч/год) приходится на генерацию на тепловых электрических станциях (ТЭС).

Предприятия ТЭК являются источниками существенной доли антропогенных загрязнений – их удельный вес составляет половину всех воздушных загрязнений атмосферы и треть от общих объемов твердых промышленных отходов, размещаемых на территориях, пригодных для сельскохозяйственных нужд [25, 26].

Экологическая нагрузка объектов энергетической инфраструктуры имеет следующую структуру. Максимальным уровнем негативных воздействий характеризуются ТЭС, функционирующие на твердом топливе; далее по экологической опасности отмечаются станции и котельные, использующие нефтяные горючие материалы, а минимальную опасность представляют станции, сжигающие природный газ, являющийся наиболее экологически чистым топливом [27].

ТЭС оказывают значительное антропогенное воздействие на компоненты окружающей природной среды посредством сброса сточных вод, насыщенных различными токсичными соединениями и выбросами дымовых газов, в которых присутствуют загрязняющие компоненты [28].

Так, например, при функционировании ТЭС на мазуте в составе сточных вод обнаруживаются соли ванадия, наряду с никелем, фтором, фенольными компонентами и нефтепродуктами, отрицательно влияющими на физико-химические характеристики водной среды и состояние водоемов [29].

Параллельно выработка электрической и тепловой энергии на ТЭС сопровождается образованием значительных объемов твердых отходов: золошлаковых материалов, шламовой пульпы и т. д. Шламовая пульпа образуется в процессе подготовки подпиточной воды на ТЭС на этапе ее осветления при предварительной очистке природной добавочной воды [30]. Основными технологическими процессами традиционной предварительной очистки воды в энергетике являются известкование и коагуляция коллоидных примесей (в некоторых случаях – в сочетании с флокуляцией, обеспечивающей агрегацию уже скоагулированных хлопьев), которые традиционно совмещают в одном аппарате – осветлителе в целях улучшения суммарного эффекта и снижения эксплуатационных затрат [31].

Традиционные комбинированные осветлители со взвешенным слоем типов ЦНИИ МПС, ВТИ и ОРАШ являются аппаратами, в которых одновременно протекают химические реакции, обусловленные введенными реагентами, а также физические процессы формирования образовавшихся осадков (шлама) в объеме воды осветлителя и фильтрования обрабатываемой воды через их слой, то есть происходит перемешивание воды и реагентов, образование шлама и осветление воды.

При эксплуатации водоподготовительных установок (ВПУ) образуется пульпа в количестве 5-20 % от расхода обрабатываемой воды, содержащая шлам, состоящий из карбонатов кальция и магния, гидроксида железа и алюминия, органических веществ, песка и пр. Шлам выводится с непрерывной и периодической продувкой.

С учетом нормируемых предельно-допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в водоемах сброс шламовой пульпы в поверхностные водоемы является недопустимым. По этой причине на ТЭС пульпа отводится в баки шламовых вод, откуда поступает на шламонакопители для хранения [32].

При хранении многотоннажных отходов, таких как шлам ВПУ, происходит изъятие из сельскохозяйственного оборота значительных площадей плодородной земли. Складирование и хранение данных отходов сопряжены с риском просачивания водорастворимых компонентов в подстилающий слой грунта, обусловливая деградацию грунтового горизонта и инициируя процессы суффозионного проникновения компонентов пульпы, что приводит к дестабилизации накопления отходов в шламонакопительных сооружениях [33].

Нарушение надежного состояния экрана шламохранилища является причиной гидрохимического засоления грунтовых и подземных вод, наличия неблагоприятных примесей, попадающих в поверхностные водоемы, а также способствует подтоплению и заболачиванию территории.

Кроме неблагоприятных экологических последствий при штатной эксплуатации шламонакопителей со значительными негативными эффектами связано возникновение чрезвычайных ситуаций, таких как: потеря фильтрационной

прочности ограждающих дамб, нарушение работы дренажных устройств, размыв откосов ливневыми водами. Размыв дамб шламохранилищ приводит к подтоплению и загрязнению земель на больших территориях [34].

Несмотря на то, что зачастую шлам водоподготовки ТЭС является отходом IV или V класса опасности, его хранение на шламонакопителях в течение длительного времени сопряжено с рядом проблем, поэтому в диссертационном исследовании проведен поиск различных путей утилизации шлама ВПУ.

Наиболее распространен подход к утилизации шлама в строительной индустрии. Так, например, на Нижнекамской ТЭЦ-1 имеется возможность обезвоживания шламовых вод химической водоподготовки на ленточном фильтр-прессе с его дальнейшим обжигом в печи и подачей на производство кирпича [35]. Данная технология позволяет проводить снижение техногенного воздействия на окружающую среду и является экономически целесообразной [36].

Установлена возможность применения шлама водоумягчения ТЭЦ в качестве добавки – наполнителя в смешанных цементах для получения низкомарочных строительных растворов. В результате проведенных исследований были определены рациональные соотношения наполнителя 10-35 % из шлама ТЭЦ и суперпластификатора С-3 в количестве 0,2-0,8 %, при которых достигаются необходимые показатели сроков схватывания и активности смешанного вяжущего с наименьшим расходом портландцемента [37]. Еще одним способом утилизации шлама водоподготовки в строительной индустрии является получение высокопрочного полифазного гипсового вяжущего с применением отхода [38].

Предлагается использование шлама ВПУ в качестве осветляющего компонента в красножгущуюся керамическую массу для осветления керамики и получения лицевого кирпича светлых тонов объемного окрашивания [39].

Перспективным направлением является рециклинг шлама и его использование в энергетике. При изменении конструкции осветлителя осуществляется рециркуляция активного шлама, что дает возможность его частичного повторного использования. За счет возврата активного шлама повышается средняя концентрация взвешенных веществ в осветлителе, что создает лучшие условия

для хлопьеобразования. Кроме того, активный шлам еще содержит долю активных химических реагентов, что также позитивно сказывается на процессе коагуляции [40].

Разработана присадка на основе шлама ВПУ, влияющая на реологические свойства мазута. Присадка адсорбируется на поверхности кристаллов парафина, уменьшает их поверхностную энергию и мешает сближению и ассоциации кристаллов в упорядоченную структуру, оказывая тем самым положительное действие на реологические свойства мазута – снижаются вязкость и температура застывания топочного мазута. В связи с этим уменьшаются энергетические затраты на подогрев мазута и на его перекачку по трубопроводам [41].

Помимо этого, шлам водоподготовки рассматривается как ценный ресурс в сельскохозяйственной отрасли. Для повышения плодородия почв с избыточной кислотностью необходимо проводить известкование, с целью обогащения почв кальцием и устранения кислой реакции среды. При внесении шлама ВПУ прекращается процесс деградации почв, повышается их потенциальное и эффективное плодородие, создается необходимый фон для интенсификации земледелия для увеличения урожайности сельскохозяйственных культур [42,43].

Важным источником известковых удобрений являются известьсодержащие отходы промышленности [44]. Повышенное содержание кальция в шламах химводоочистки позволяет использовать отход в качестве известкового минерального удобрения для подщелачивания кислых почв. При этом оптимальной является доза шлама равная 9,3-12 т/га [45].

Исследования шлама водоподготовки в качестве вторичного материального ресурса широко представлены в работах проф. Николаевой Л.А., а также ее аспирантов и учеников [46-49].

Согласно сведениям об образовании, обработке, утилизации, обезвреживании, размещении отходов производства и потребления по форме 2-ТП (отходы), систематизированным по видам отходов ФККО, за 2023 год образовано 984 тыс. тонн отходов водоподготовки, из которых утилизировано только 3,5 % (34,16 тыс. тонн).

Обзор существующих методов свидетельствует об ограниченности способов применения шлама химводоочистки в качестве вторичного ресурса. Автор полагает, что в связи с многотоннажностью отхода и значительными земельными площадями, отчуждаемыми для его хранения, применение отхода водоподготовки может быть существенно расширено.

1.3. Экологические проблемы водоотведения

Вопросы водоотведения и очистки сточных вод являются ключевыми для обеспечения экологической безопасности и устойчивого развития человечества. Пресная вода открытых водоемов и земных недр является ценным природным ресурсом, ее недостаток приводит к деградации экосистем и ухудшению качества жизни населения [50]. После ее использования на промышленных предприятиях и в коммунальном хозяйстве образуются отработанные и сточные воды, поступающие на объекты систем водоотведения и очистки. Далее, после их обезвреживания, происходит сброс очищенных вод в поверхностные водоемы или возврат в цикл водоснабжения [51].

Сточные воды промышленных предприятий и коммунальных хозяйств направляются на специализированные очистные сооружения. Существующие технологии очистки сточных вод характеризуются многообразием и включают последовательные стадии их обработки:

- механическая очистка, которая осуществляется путем отстаивания, фильтрования, процеживания, центрифугирования для эффективного удаления взвешенных твердых веществ;

- химическая очистка, включающая дозированное внесение высокореакционноспособных агентов, коагулянтов, основанная на химическом превращении и осуществление гидролиза, нейтрализации и флоккуляции;

- физико-химическая очистка, включающая процессы ультрафильтрации, экстракции, адсорбции, применение электрохимических методов очистки воды и пр.;

- биологическая очистка, основанная на применении как традиционных методов – аэробная очистка в аэротенках с использованием микроорганизмов активного ила, так и современных биотехнологических решений – глубокая анаэробная очистка, биосорбционная очистка, иммобилизация ассоциаций микроорганизмов для деструкции устойчивых органических загрязнений, разработка методов детоксикации биологически трудноокисляемых неорганических загрязнителей и органических соединений и т.д. [52-54].

Существуют два принципиально разных подхода к системе водоотведения и водоочистки. Универсальным и наиболее простым подходом является отведение сточных вод в общесплавной системе водоотведения. Однако, недостатком такой системы является необходимость значительных затрат на строительство и возведение водоотводящих сетей, установку насосных станций высокой мощных и пр. Данная система является технически более простым решением, но требует дополнительных мер для снижения негативного воздействия на окружающую среду.

Зачастую при эксплуатации общесплавной системы водоотведения на очистных сооружениях промышленных предприятий или коммунальных хозяйств может осуществляться неполная очистка сточных вод в силу специфики и многообразия присутствующих загрязняющих веществ, неоднородного состава сточных вод. При этом зачастую применяется способ многократного разбавления водами водоема, используемого для сброса. Однако, в этом случае большинство токсичных веществ, находясь в начальный момент времени в состоянии равномерного распределения по объему воды, через определенный промежуток времени в естественных условиях перераспределяются неравномерно, сорбируясь на твердой фазе в концентрациях на 3-5 порядков выше, чем при равномерном распределении.

Токсичные примеси в открытых водоемах сорбируются как на инертном материале (песках, глинистых включениях), так и на живых организмах, включенных в пищевые цепочки.

В отличие от общесплавной системы, раздельная система водоотведения предусматривает несколько отдельных сетей для различных видов сточных вод. Раздельная система водоотведения является более сложной в инфраструктурном плане, но позволяет с большей эффективностью контролировать и обрабатывать сточные воды различного происхождения. При раздельной системе водоотведения очистка сточных вод может быть реализована дифференцированно с эксплуатацией локальных очистных сооружений [55].

Наиболее сложными являются отведение и очистка сточных вод промышленных предприятий, так как состав и свойства сточных вод зависят от специфики технологических производственных процессов [56]. Для таких потоков сточных вод выполняются отдельные канализационные сети и очистные сооружения, так как этот подход характеризуется высоким экологическим эффектом [57].

Так, например, очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ представляется целесообразной на локальных очистных сооружениях.

1.3.1. Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ

Вопросы очистки сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВ), являются особо актуальными. Сточные воды, загрязненные ПАВ, достаточно часто встречаются как в коммунальном, так и промышленном секторе. Их очистка требует индивидуального подхода в зависимости от источника, концентрации и вида ПАВ. Особую сложность представляют синтетические ПАВ, устойчивые к разложению и требующие современных методов извлечения. Например, ПАВ-содержащие сточные воды, являющиеся токсичными, характерны для ТЭК, коммунального хозяйства, химической промышленности, машиностроения, текстильной промышленности, сельского хозяйства и пр.

Наибольшее распространение в промышленности и в быту имеют анионогенные синтетические ПАВ (АСПАВ). Их концентрации могут находиться в интервале от 1 до 100 мг/дм^3 в зависимости от специфики их образования. При

этом сброс сточных вод, загрязненных АСПАВ, в природные водоемы приводит к ухудшению органолептических свойств воды, вспениванию, нарушению гидрохимического режима водоема, что оказывает неблагоприятное воздействие на флору и фауну водоема. В зависимости от класса соединения предельно-допустимые концентрации (ПДК) для АСПАВ составляют 0,1-0,5 мг/дм^3. По этой причине вопрос эффективной очистки от АСПАВ, присутствующих в коммунальных и производственных сточных водах, является актуальным [58, 59].

АСПАВ являются основным компонентом моющих средств бытовой химии, средств гигиены, средств для мойки транспорта и т.д. В промышленные сточные воды АСПАВ поступают при выделении конечного продукта в химических технологиях, в процессах бурения газовых и нефтяных скважин, при флотационном обогащении руд и пр. АСПАВ используются с целью увлажнения транспортируемых пылящих материалов и полимеров, а также мест массового хранении горной массы и хвостохранилищ с целью пылеподавления; для изменения физических и химических свойств растворов при обработке культур с целью обеспечения эффективного действия пестицидов и т.д. АСПАВ применяются практически во всех областях народного хозяйства, что и обуславливает их значительное попадание в природные водоемы с недостаточно очищенными сточными водами.

АСПАВ представляют собой химические соединения, способные снижать поверхностное натяжение воды [60, 61], так как представлены гидрофильной и гидрофобной частями молекулы. Благодаря этому свойству АСПАВ могут образовывать мицеллы, внутри которых гидрофильные части обращены к водной среде, а гидрофобные – внутрь, что позволяет эффективно извлекать загрязнения с поверхностей [62].

Несмотря на то, что в основные представители АСПАВ (например, лаурилсульфат натрия) относятся к IV классу опасности, то есть являются малоопасными веществами, присутствие ПАВ в сточных водах, а далее и в поверхностных водоемах оказывает негативное воздействие на окружающую природную среду и здоровье населения [63].

Во-первых, происходит загрязнение водоемов, так как АСПАВ способствуют пенообразованию на поверхности воды, которая препятствует кислородному обмену, а также проникновению света, что негативно сказывается на состоянии экосистем. Окисление АСПАВ сопровождается повышенным потреблением растворенного кислорода, что приводит к недостаточному разложению прочих примесей. АСПАВ вызывают значительное пенообразование, что нарушает воздухообмен в водоеме, а также снижает органолептические свойства воды. Присутствие АСПАВ в водоеме влияет на химический состав воды и протекание естественных биохимических процессов, а также приводит к изменению биоценоза водной среды, а именно: к интенсивному росту водорослей и дальнейшему их гниению, гибели гидробионтов, жаберному кровотечению у рыб, нарушению химических процессов в клеточных мембранах у теплокровных животных. Также некоторые виды АСПАВ являются токсичными для водных организмов и способны накапливаться в пищевых цепочках.

При наличии повышенных концентраций АСПАВ в водных объектах питьевого назначения возникают проблемы, связанные с водопользованием. Наличие ПАВ затрудняет процессы подготовки питьевой воды и снижает эффективность ее дезинфекции [64, 65]. При длительном воздействии ПАВ, попадающие в организм человека с питьевой водой или продуктами питания, могут вызывать аллергические реакции, раздражения кожи и другие заболевания.

Помимо этого, присутствие АСПАВ препятствует использованию водных объектов для рекреационных нужд в связи со снижением эстетической ценности водоема, а также создает дополнительные трудности при разделении и очистке различных дисперсных загрязнений, находящихся в жидком или твердом агрегатных состояниях, так как при их взаимодействии с АСПАВ происходит эмульгирование и стабилизация указанных загрязнений.

Наличие АСПАВ в природных водах может привести к серьезным нарушениям естественного самоочищения водоема, поэтому эффективное их извлечение из сточных вод является обязательным этапом очистки.

Установлено негативное воздействие АСПАВ на состояние активного ила, который является основным компонентом на биологических очистных станциях. Наличие АСПАВ может приводить к нарушению нормальной жизнедеятельности активного ила и изменению процесса агломерации его частиц. По этой причине, перед поступлением ПАВ-загрязненных вод на биологические очистные сооружения, требуется их предварительная очистка на локальных установках.

Все вышеперечисленные негативные влияния АСПАВ свидетельствуют о необходимости применения современных эффективных методов очистки сточных вод высокой эффективности для их глубокой обработки [66].

Существуют различные методы очистки сточных вод от ПАВ, каждый из которых имеет свои особенности и область применения. К ним относятся: метод биологической деструкции, сорбционная очистка, коагуляция и флокуляция, применение ультрафильтрационных и нанофильтрационных мембран, окислительные методы и пр. Эффективная очистка сточных вод на очистных сооружениях от ПАВ является современным и экологически безопасным решением.

В настоящее время вопросами очистки сточных вод от СПАВ активно занимаются как отечественные, так и зарубежные научные школы. Наиболее часто для этих целей применяются различные физико-химические методы очистки. Например, в работе [67] предлагается использовать комбинированный процесс химической коагуляции-флокуляции/ультрафиолетового фотолиза для разделения и окислительного разложения линейного алкилбензолсульфоната (АСПАВ) в сточных водах прачечных с целью их извлечения до нормативных значений. В качестве коагулянта-сорбента, комплексообразователя и катионного высокомолекулярного флокулянта выбраны минеральная зола, $ZnCl_2$ и Праестол-650 соответственно. Результаты показали, что максимальная эффективность удаления АСПАВ составила 75 %. Для извлечения АСПАВ также используется способ электрохимической очистки с предварительной обработкой промышленных сточных вод косметической промышленности флокулянтами с известью и сульфатом алюминия (квасцами) [68].

Применение флотации для очистки сточных вод от ПАВ с применением колонных флотационных аппаратов позволяет удалять загрязнения и обеспечивать локальную очистку сточных вод [69].

Одним из перспективных методов очистки сточных вод, используемым для удаления различных представителей АСПАВ, является адсорбция [70, 71]. Метод адсорбции обеспечивает более высокую эффективность по сравнению с другими методами [72]. Метод сорбционной очистки сточных вод от ПАВ основан на способности сорбционных материалов фиксировать загрязняющие компоненты из жидких сред [73,74]. Данный процесс по своей природе может относиться к физической адсорбции или хемосорбции молекул АСПАВ на поверхности сорбента. Процесс сорбции АСПАВ состоит из нескольких последовательных стадий [75]:

1. Контакт сорбент-сорбат. На начальном этапе сточная вода вступает в контакт с сорбционным материалом, что создает условия для взаимодействия.

2. Адсорбция. Молекулы АСПАВ взаимодействуют с поверхностью сорбента, закрепляясь на ней под воздействием физических сил (в частности, ван-дер-ваальсовых взаимодействий) или посредством формирования химических связей.

3. Десорбция и регенерация сорбента. По мере насыщения сорбент подвергается процедуре десорбции для удаления накопленных АСПАВ. Регенерация сорбционных материалов осуществляется различными методами, среди которых промывка растворителями, термическое воздействие паром или изменение кислотности среды [76].

Ключевую роль играет выбор сорбционных материалов, от которых зависит эффективность протекания процесса очистки от АСПАВ [77].

Для сорбционной очистки воды используют различные материалы естественного и искусственного происхождения [78-80]. Наиболее распространенным материалом, характеризующимся развитой микропористой структурой, является активный уголь и его модификации [81-83]. Активный уголь обладает высокой способностью к адсорбции широкого диапазона органических

соединений, включая АСПАВ. При этом эффективность данного сорбента определяется размером пор и природой сорбируемых ПАВ. Активированный уголь находит применение для удаления ПАВ, однако его получение относится к дорогостоящим процессам и присутствуют сложности, связанные с его регенерацией.

Поэтому в качестве альтернативных материалов применяются полимерные материалы, содержащие функциональные группы, наноматериалы, биоматериалы, которые характеризуют высокую эффективность в отношении АС ПАВ. Также к сорбционным материалам относятся цеолиты, алюмосиликатные минералы с кристаллическими структурами, полимерные сорбенты и пр. [84, 85]. Например, для очистки сточных вод адсорбционным методом применяют фильтрование, совмещенное с адсорбцией, используя в качестве загрузки используют карбонатную марганцевую руду. Данный подход обеспечивает повышение эффективности очистки сточных вод и поддержание требуемого значения pH среды [86].

Однако, многие перечисленные материалы характеризуются высокой стоимостью и сложностью в эксплуатации. Поэтому актуальной задачей для извлечения АСПАВ является разработка и применение новых сорбционных материалов на основе отходов производства с целью снижения стоимости производства материалов и минимизации антропогенного воздействия на окружающую природную среду [87].

Отечественными и зарубежными учеными разработано множество сорбционных материалов для извлечения АСПАВ. Существуют различные нетрадиционные сорбционные материалы на основе гранитной крошки, рисовой шелухи, кокосовой скорлупы, сахарного дефеката и т.д. [88-90].

В работе [91] установлено, что оксид алюминия является эффективным адсорбентом для извлечения додецилсульфата натрия и может быть использован для удаления АСПАВ из сточных вод в случае, если они присутствуют в высокой концентрации при оптимальной дозе адсорбента 120 г/дм^3. При этом время установления равновесия составляет 1 ч, а эффективность очистки –

84 %. Очистка от ПАВ совместно с нефтепродуктами может осуществляться путем фильтрования сточных вод через чередующиеся слои тонковолокнистого холста базальтового волокна и порошкообразного адсорбента – высокоактивного оксида алюминия [92].

Помимо этого, в качестве адсорбционных материалов могут использоваться и отходы производства. В работе [93] в качестве сорбционного материала АСПАВ был использован дефекат, образующийся при производстве сахара на стадии очистки свекловичного сока. В состав дефеката входит до 75 % $CaCO_3$, около 20 % органических примесей, а также инертные вещества. Установлено, что оптимальная масса добавки для извлечения СПАВ из раствора с исходной концентрацией 25 мг/дм^3 составляет 4 г на 1 дм^3 раствора; длительность перемешивания 15 мин при температуре 20 °С [94].

Проведено исследование [95] переработки косточек маслин и скорлупы грецких орехов в углеродные сорбенты. На основании результатов термогравиметрических исследований и элементного состава сырья выбрана оптимальная технология переработки и технологические параметры процесса карбонизации.

Присутствие АСПАВ в сточных водах, поступающих на общесплавные системы водоотведения, зачастую нарушает нормальную работу биологических очистных сооружений, так как они подавляют активность микроорганизмов активного ила и образуют стойкие эмульсии с другими загрязнениями (нефтепродуктами, жирами). По этой причине сорбционная очистка сточных вод от АСПАВ на локальных очистных сооружениях (ЛОС) является наиболее эффективным и экономически оправданным решением.

1.4. Отходы водоотведения

В настоящее время существует необходимость в разработке новых высокоэффективных ресурсосберегающих водных технологий, обеспечивающих качественную водоочистку и возможность дальнейшего сброса очищенных сточных вод в открытые водоемы либо в замкнутую водооборотную систему.

При этом процесс очистки сточных вод неизбежно сопровождается образованием значительного количества осадков, характеризуемых широким спектром физико-химических свойств [96]. Осадки производственных и коммунальных сточных вод формируются в результате последовательного отделения различных фракций загрязнений в сооружениях механической и биологической очистки [97]. Объем образующихся осадков зависит от вида обрабатываемых сточных вод и выбранного метода их очистки [98].

Основным осадком, выносимым в процессе биологической очистки, является активный ил, представляющий собой сложное сообщество микроорганизмов различных систематических групп: бактерий, актиномицетов, простейших, грибов, водорослей, вирусов, членистоногих и пр [99].

Биологическая очистка воды протекает в аэротенках – открытых железобетонных сооружениях. Суспензия активного ила в сточной воде на протяжении всего времени нахождения в аэротенке подвергается аэрации воздухом, что способствует восстановлению окислительной способности активного ила. Основа биологической очистки сточных вод состоит в функционировании активного ила или биопленки, естественно возникшего биоценоза, формирующегося на каждом конкретном производстве в зависимости от состава сточных вод и выбранного режима очистки [100].

Работоспособность активного ила очистных сооружений зависит от качественного и количественного состава сточных вод, разнообразия форм и видов микроорганизмов и др [101]. Бактериальный состав ила также значительно изменяется в процессе очистки в зависимости от нагрузки на ил, состава сточных вод, температурных условий [102].

Эффективность работы очистных сооружений зависит также от концентрации микроорганизмов в сточных водах и возраста активного ила. В классических аэротенках концентрация активного ила не превышает 2-4 г/л. Увеличение концентрации активного ила в сточной воде приводит к росту скорости очистки, но требует повышения интенсивности аэрации, для поддержания концентрации кислорода на необходимом уровне, повышает риск возникновения

анаэробных зон в толще ила, снижает его седиментационные свойства и повышает энергозатраты на перемешивание.

В аэротенках аэробная очистка сточных вод включает в себя: адсорбцию субстрата на клеточной поверхности; расщепление адсорбированного субстрата внеклеточными ферментами; транспорт метаболитов и поглощение клетками растворенных веществ; увеличение численности бактериальной массы, сопровождающееся активным дыханием и минерализацией органических веществ); выделение конечных продуктов жизнедеятельности и пр.

В процессе биологической очистки сточных вод микроорганизмы, используя кислород, разлагают органические вещества до углекислого газа и воды, очищая сточные воды. При этом происходит прирост активного ила.

После биохимической очистки очищенная вода и активный ил из аэротенков подаются во вторичные отстойники, где происходит их разделение. Часть активного ила возвращается в систему очистки, а избыточный активный ил (ИАИ), образовавшийся в результате питания и роста микроорганизмов, поступает на иловые поля для обезвоживания [103]. В связи с многотоннажностью отхода вопросы, связанные с его переработкой, являются в настоящее время актуальной задачей.

Согласно сведениям об образовании, обработке, утилизации, обезвреживании, размещении отходов производства и потребления по форме 2-ТП (отходы), систематизированным по видам отходов ФККО, за 2023 год образовно 5,411 млн тонн осадка биологической очистки сточных вод. Из всего объема осадков на повторное применение (рециклинг) поступает всего 1,5 % (81 тыс. тонн).

1.4.1. Подходы к обезвоживанию избыточного активного ила

Проблема обезвреживания и утилизации осадков биологических очистных сооружений является наиболее сложной задачей, а технология обработки – наименее разработанной. Цель процесса заключается в проведении комплекса мероприятий по трансформации осадков в экологически безопасный продукт,

не вызывающий потенциальное загрязнение окружающей природной среды, при одновременном обеспечении максимального выделение полезных ресурсов и компонентов из осадка.

Основными органическими компонентами являются белки, жиры и углеводы, составляющие 75-85 % беззольного (органического) вещества. Остальные 15-20 % приходятся на долю лигниногумусового комплекса [104]. Компонентный состав ИАИ представлен в таблице 1.2. В сырых осадках в основном присутствуют белковые вещества, в сброженных – гуминовые соединения [105].

Химический состав минеральной части ИАИ включает в себя (масс. %): SiO_2 – 45,7; Al_2O_3 – 14,3; Fe_2O_3 – 8,8; CaO – 16,2; MgO – 9,4; K_2O – 1,8; Na_2O – 3,18; ZnO – 0,22; CuO– 0,12; NiO – 0,28.

Таблица 1.2. Компонентный состав ИАИ

Параметр	Зольность	α-целлюлоза	Геми-целлюлоза	Белки, гуматы	Жиры	Общий азот	Фосфор
%	12-15	0,8-2	2,2-2,6	30-35	7,11-14	6,8-7,3	5,4

ИАИ относится к группе гигрофильных органических субстратов, легко загнивающих и по этой причине подлежащих обработке [106]. Органическая часть ИАИ подвержена быстрому загниванию с выделением неприятного запаха, при этом увеличивается количество коллоидных и мелкодисперсных частиц, вследствие чего снижается водоотдача осадков [107].

Особую проблему составляет процесс обезвоживания ИАИ [108]. Влага активного ила включает в себя свободную, коллоидно-связанную и гигроскопическую формы. Свободная влага не связана с твердыми частицами и легко удаляется сушкой на иловых площадках, фильтрацией или отжимом при небольших давлениях, обезвоживанием [109]. Коллоидно-связанная влага извлекается из осадков с большими энергозатратами, может быть удалена фильтрацией и центрифугированием при коагуляции. Полное удаление коллоидно-связанной влаги возможно только сушкой при повышенных температурах.

Гигроскопическая (или химически связанная) влага составляет до 8-10 % от всей массы воды и не удаляется даже при термической сушке, а только путем сжигания осадка [110].

Обращение с осадками сточных вод состоит из двух этапов: обезвоживания (дегидратации) и последующей утилизации обезвоженных осадков. Дегидратация проводится методами механического воздействия, такими как фильтр-прессование, центрифугирование, вакуум-фильтрация, геотубирование, либо в естественных условиях на специализированных полигонах – иловых картах [111, 112].

Несмотря на активное распространение современных механических методов обезвоживания, широкое применение продолжают находить традиционные иловые карты, привлекательные своей простотой и невысокой стоимостью эксплуатации. Тем не менее, эксплуатация карт характеризуется длительным циклом дегидратации, необходимостью значительного отвода земель и частым превышением допустимых объемов накопления осадков. Эти факторы приводят к накоплению патогенных бактерий и вирусов, выделению дурнопахнущих газов и токсичных элементов, включая тяжелые металлы, что оказывает негативное воздействие на экосистемы [112, 113].

Так, например, уплотнение ИАИ [114] производится путем флотации за счет использования нескольких рабочих жидкостей, одна из которых – с труднорастворимым газом (воздухом), а другие – с легкорастворимыми газами (с углекислым газом и биогазом). Реализация данного способа осуществляется с применением водных флотокомбайнов с использованием двух и трех рабочих жидкостей, насыщенных газами с различной растворимостью в воде.

Хлопья ила инкапсулируют значительное количество связанной воды, что приводит к низкой эффективности обезвоживания. Введение флокулянтов является распространенной практикой при обезвоживании отходов производства [115].

Предложено добавление алюмокалиевых квасцов ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) для повышения эффективности обезвоживания активного ила [116]. Введение

алюмокалиевых квасцов изменяет внутреннюю температуру, значение pH и внутриклеточное осмотическое давление, что облегчает высвобождение захваченных внутри хлопьев воды. Кроме того, алюмокалиевые квасцы ускоряют осаждение ила и способствуют агломерации более мелких частиц в более крупные, что дополнительно повышает эффективность обезвоживания.

Шламы, содержащие оксиды алюминия (Al_2O_3), находят применение для повышения эффективности обезвоживания активного ила совместно с химически катализируемым озоном (O_3). Поверхность Al_2O_3 имеет больше кислотных центров Льюиса, а атомы кислорода O_3 соединяются с атомами Al, образуя связи Al-O и подвергаются переносу электронов, в то время как молекулы O_3 диссоциируют, производя больше гидроксильных радикалов (- OH). При окислении - OH структура клеточных полимеров разрушается и становится более рыхлой, способствуя превращению внутренней влаги в свободную влагу. При этом дзета-потенциал стремится к нулю, размер частиц увеличивается, а поверхность становится более гидрофобной [117].

Повышению эффективности обезвоживания ИАИ способствует внесение гидролизованных алюмосиликатов в виде водной суспензии с 10-15 % концентрацией твердой фазы путем подачи ее под давлением 2-5 ати. Через 10-50 ч после внесения гидролизованных алюмосиликатов вводят водную суспензию супеси и/или суглинка, содержащей твердую фазу в количестве 10-50 г на 1 л шлама. Такое решение обеспечивает повышение скорости разделение фаз, а также возможность получения реакции pH разделенных фаз в требуемых согласно экологическим нормам пределах: $6,5 < pH < 8,5$ [118].

Обезвоживание осадка является основным процессом его обработки. Авторами [119] в качестве добавки для обезвоживания использовалась летучая зола и полимеризованный хлорид алюминия (ПХА). После обработки содержание воды снижено до 76,39 %. Результаты свидетельствуют о том, что летучая зола в сочетании с ПХА является эффективным комбинированным методом обработки при обезвоживании ИАИ.

Еще один способ переработки ИАИ включает его смешивание с гранулированным, обезвоженным торфом, влажностью до 10 % и дальнейшее гранулирование полученной пастообразной смеси и сушку полученных гранул [120]. В результате происходит обезвоживание ИАИ до достижения средней влажности 35-50 %. На стадии гранулирования одновременно производят обеззараживание ИАИ от патогенной микрофлоры, а также дополнительное обезвоживание ИАИ до достижения средней влажности 25-30 % посредством подогрева смеси до 90-110 °С при продавливании через пресс-гранулятор с электроподогревом.

Существуют различные подходы для обезвоживания осадков сточных вод на центрифугах с добавлением набухающих компонентов – глины для повышения влагоотдачи осадка [121]. Помимо этого обезвоживание обводненного илового осадка осуществляют путем введения жидкого углеводородного агента – отработанного моторного масла, температура кипения которого выше температуры кипения воды, и перемешивания компонентов при постоянном нагреве до получения заданной конечной влажности илового осадка, при этом отношение массы жидкого углеводородного агента к массе обводненного илового осадка составляет от 1:0,1 до 1:1,3 [122].

1.4.2. Подходы к детоксикации избыточного активного ила

Еще одним важным аспектом обработки осадков сточных вод является их детоксикация [123, 124]. Поступление токсичных промышленных сточных вод на БОС может привести к ингибированию бактерий активного ила и накоплению токсичных примесей. Поэтому перед утилизацией или внесением его в почву в качестве удобрения требуется надлежащая обработка. Тяжелые металлы (ТМ) являются одной из категорий наиболее опасных загрязнителей в активном иле и препятствуют повторному использованию ила [125, 126].

В настоящее время предложен ряд технологий детоксикации иловых осадков [127, 128]. Разработана технология детоксикации ИАИ, основанная на термическом преобразовании внеклеточного полимерного вещества (ВПВ) и дальнейшей экстракции. Проведена оценка по извлечению ТМ из предварительно

обработанных путем 96-часового сбраживания, замораживания, подкисления образцов. При обработке получены удовлетворительные результаты по извлечению ТМ: Cd, Ni, Pb, Cr, Cu, Zn, Fe [129, 130].

Авторы [131] проводили очистку сточных вод завода по переработке пестицидов (Вьетнам) различными методами (порошкообразным активированным углем и методом Фентона, включающим процесс реакции H_2O_2 с ионами железа (II) в кислой среде), обеспечивающими разложение трудноокисляемых органических загрязнителей. Установлено, что процесс детоксикации для гетеротрофных бактерий активного ила являлся более эффективным по сравнению с автотрофными нитрификаторами.

Для детоксикации активного ила от ТМ используются различные способы обработки. В статье [132] установлено, что коэффициент подвижности Cd, Cr, Cu, Pb, Zn и Ni в активном иле, кондиционированном модифицированным фосфогипсом (содержащим большое количество $CaSO_4$) и уксусной кислотой, снизился с 0,15 до < 0,05. Кроме того, установлено, что введение Fe_2O_3 оказывает положительное влияние на процесс детоксикации, подавляя летучесть компонентов во время совместного сжигания ила [133], так как соединения железа способствуют окислению ТМ [134].

Обработка активного ила хлоридом кальция в соотношении $CaCl_2$: активный ил (на а.с.в.) от 1:1 до 10:1 с продолжительностью взаимодействия 3 ч при перемешивании и последующим разделением фаз путем центрифугирования показала эффективное извлечение ионов меди и цинка, а также удовлетворительную степень извлечения по марганцу [128].

Для повышения эффективности извлечения тяжелых металлов предложены методы химического выщелачивания с использованием NaClO и $NaNO_2$ с добавлением $FeCl_3$ [135]. Результаты показали, что одновременно происходило извлечение тяжелых металлов, повышение эффективности обезвоживания и удаление патогенных веществ. Обработанный ИАИ в обоих случаях соответствовал стандартам, предъявляемым к биологическим твердым отходам класса

А (эпидемиологически безопасные отходы) для внесения в почву в качестве почвогрунта.

Обезвреживание от ТМ ИАИ, образующихся при биологической очистке сточных вод промышленных предприятий и коммунально-бытовых хозяйств, может осуществляться введением и последующим перемешиванием гипса и мела в количестве 10-25 кг/м^3 материала. После этого фазы разделяют методом отстаивания и выделяют ТМ из водной фазы, а затем смесь подвергают обработке ультрафиолетовым излучением в течение 60 с [136].

Установлено, что комбинации физических и химических методов обработки позволяют достичь высокой эффективности. Предварительная обработка лимонной кислотой и дальнейшего электроосмоса способствует повышению скорости извлечения ТМ из канализационного ила [137], также положительные результаты достигнуты при удалении тяжелых металлов из ИАИ при использовании лимонной кислоты и ультразвука [138]. Альтернативным является метод микроволновой обработки осадка обезвоженного ила, предназначенного для внесения в почвы [139].

Для обезверживания и утилизации иловые осадки сточных вод подвергают гидроразмыву щелочной суспензией гидролизованных алюмосиликатов с уровнем pH>12 в соотношении суспензия/иловые осадки 4:1 с последующим введением в полученную после гидроразмыва пульпу еще одной части щелочной суспензии, дополнительно содержащей золу сжигания иловых осадков сточных вод в количестве 3-5 % масс. [140].

Использованию осадков для приготовления почвогрунтов препятствует отсутствие универсальных решений и существующая запретительная система регулирования использования осадков, действие которой приводит к тому, что организации склонны вывозить осадки на полигоны захоронения отходов, а не использовать вторично [141].

1.4.3. Вовлечение избыточного активного ила как вторичного материального и энергетического ресурса

Обезвреженные и обеззараженные осадки городских сточных вод используются, главным образом, в сельском хозяйстве в качестве органоминерального, азотно-фосфорного удобрения, содержащего необходимые для развития растений микроэлементы [142,143]. Еще одним способом утилизации активного ила является его использование в качестве добавки к органическим минеральным удобрениям [144], а также в процессе анаэробного сбраживания для получения биогаза и использования твердой фазы (кека) как удобрения и рекультиванта [145]. Однако, применение ИАИ в качестве удобрения существенно ограничено составом сточных вод, поступающих на обработку на стадию биологической очистки, где активный ил традиционно является основным агентом [146].

Для использования осадков в сельском и огородно-дачных хозяйствах вносят щелочной реагент - экстракт одного из каустобиолитов угольного ряда в виде водного раствора гумата натрия, калия, аммония. При этом в раствор гумата добавляют по меньшей мере одно слабокислое или нейтральное азотсодержащее и/или фосфорсодержащее вещество. Данный подход обеспечивает повышение питательной ценности и увеличение мелиорирующих свойств отходов за счет ускорения процессов физико-химической и микробиологической деструкции вещества и преимущественной гумификации продуктов распада органического вещества [147].

Достаточно широкое применение осадки сточных вод находят в строительной индустрии [148-152]. Например, представлены сведения об их применении в асфальтобетонах, а также при изготовлении бетонной смеси [151]. Установлено, что осадок сточных вод целесообразно применять в тяжелых бетонах в качестве корректирующей добавки, без снижения прочностных характеристик. Также осадки сточных вод используются для получения: керамзитового гравия при их механическом обезвоживании и введении в количестве 3-5 % к

массе глины вместо традиционной добавки – опилок; стеновой керамики в качестве корректирующей добавки; бетона в качестве заполнителя для бетона в виде гранул из смеси осадка с сухой золой ТЭЦ, молотой известью и гипсом и т.д.

Осадки сточных вод применяют в качестве добавки в сырьевую массу при изготовлении керамических изделий [152].

ИАИ после предварительной обработки используется в качестве сорбционного материала для очистки сточных вод. Исследовано удаление основных красителей из сточных вод с использованием в качестве адсорбента биомассы активного ила [153]. Экспериментальные результаты показали, что для различных основных красителей адсорбция биомассой является эффективной. Кинетика адсорбции относится к процессам первого порядка с преобладанием пленочной диффузии. Адсорбционная способность к красителю Basic Violet 3 снижалась с повышением температуры. Процесс носил экзотермический характер, энергия активации составила 3,27 ккал/моль.

Гранулированный активный ил используется в качестве адсорбента в водных растворах для извлечения окситетрациклина, антибиотика широкого спектра действия [154]. Более эффективная адсорбция препарата происходила при значениях pH 6-8. Установлено, что процесс адсорбции является экзотермическим процессом. Изотерма адсорбции соответствует модели Ленгмюра.

В статье отечественных авторов [155, 156] разработаны технологии обезвреживания отработанного активного ила с последующей утилизацией в виде адсорбента для очистки нефтесодержащих сточных вод и производства комплексных удобрений, позволяющая интенсифицировать процесс фиторемедиации почв от нефти. Также обработанный активный ил совместно с отходами из отработанных морских раковин применяется для извлечения фосфатов и других загрязняющих вещества, присутствующих в городских сточных водах [157].

Также, в Китае в последнее время значительно увеличилось количество отработанного ИАИ, который необходимо утилизировать безопасным и экологичным путем. Чтобы переработать ИАИ в процессе анаэробного сбраживания

для повышения эффективности грануляции использовалось порошкообразное железо и стальные шлаки, добавление которых в количестве 10 г/л повышает степень грануляции на 37 % [158].

Для повышения эффективности обезвоживания ИАИ предлагается окисление природного ванадиево-титанового магнетита, активированного пероксимоносульфатом, в сочетании с рисовой шелухой в качестве скелетообразующего агента. Кроме того, исследованы особенности трансформации ТМ в иле после кондиционирования. В результате распределение химических форм ТМ в активном иле характеризовалось переходом в более стабильные формы. Предлагаемый процесс является перспективным с точки зрения повышения эффективности обезвоживания ИАИ и извлечения ТМ [159].

На основе биомассы ИАИ биологических очистных сооружений (БОС) возможно получение полигидроксиалканоатов [160]. Анализ микроструктуры и термических свойств показал, что полученные полимеры, представляют собой смесь статистических сополимеров, причем состав полимера в основном зависел от состава субстрата. Извлеченные полигидроксиалканоаты имели высокую степень чистоты.

Существуют работы зарубежных и современных авторов по использованию энергетического потенциала ИАИ. Например, в [161] предлагается получение водорода из отработанного активного ила с применением микробной электролизной ячейки, в которой органические соединения могут быть использованы в качестве субстрата.

Авторами [162] исследовано влияние предварительно обработанного ИАИ на выработку электроэнергии в микробных топливных элементах. Предварительная обработка показала значительное повышение выработки электроэнергии, особенно при использовании ила, обработанного микроволновым излучением. Также в качестве субстрата в микробных топливных элементах для производства электроэнергии может быть использован активный ил совместно с биомассой водорослей. Активный ил и предварительно обработанная

биомасса водорослей используются на аноде в качестве инокулята и источника питательных веществ [163].

Авторами [164] исследована зависимость между способностью активного ила городских очистных сооружений (г. Иркутск) генерировать электрический ток в биотопливных элементах и иловым индексом, дегидрогеназной активностью, скоростью элиминирования активным илом глюкозы и ионов аммония. Электрогенную активность ила исследовали в двухкамерных конструкциях биотопливных элементов, камеры которых были разделены между собой протонообменной мембраной МФ-4СК. Предложенная модификация ячейки позволяет осуществлять отбор проб или внесение субстратов и биоагентов без нарушения анаэробных условий в анолите. Активный ил подвергали температурной обработке – нагревали в течение 5, 10 и 15 мин при 80 °С, а также инактивировали автоклавированием при 1 атм в течение 30 мин (120 °С). Предложено использовать биотопливные элементы для экспрессной оценки физиологического состояния и работоспособности активного ила.

В работах [165, 166] обезвоженный отработанный активный ил подвергался гидротермальной карбонизации для получения гидроуглей, которые можно использовать в качестве возобновляемого твердого топлива. Гидроугли проявляли повышенную теплотворную способность (до 22,3 МДж/кг), а также их химическая активация с K_2CO_3, KOH, $FeCl_3$ и $ZnCl_2$ позволила получить сорбционный материал с хорошо развитой поверхностью и высокой пористостью (материал с удельной поверхностью 410-1030 $м^2/г$), значительным количеством мезопор (0,079-0,271 $см^3/г$) и микропор (0,136-0,398 $см^3/г$).

Так, отечественными учеными [167] предложено использовать углеродсодержащие отходы промышленных предприятий совместно с отработанным активным илом при получении твердого топлива для энергетических целей. Осуществление переработки обезвоженного ИАИ по предлагаемой технологии способствует ресурсо- и энергосбережению, которые заключаются в использовании биогаза и получаемых топливных гранул как альтернативы традиционным природным энергоносителям - углю, природному газу и т. п. Установлено,

что термические методы утилизации осадка целесообразны при использовании осадков сточных вод свежего выхода и малых сроков хранения (1-2 года) [168].

Пиролиз активного ила является еще одним способом использования энергетического потенциала и получения дополнительной энергии при термическом разложении ИАИ до пиролизного газа, полукокса и жидкой фракции [169, 170].

В работе [171] исследован метод термического разложения илистых осадков на установке с кондуктивным подводом тепла. Установлено, что при пиролизе иловых остатков сточных вод процесс является эндотермичным и протекает в диапазоне температур 0-600 °С, при этом выход жидких и газообразных продуктов для образцов свежего ила выше, чем для депонированных образцов, характеризующихся более высоким выходом твердых продуктов. Выход парогазовых продуктов, с увеличением скорости нагрева в 1,3 раза, увеличивается на 10 %.

Переработку ИАИ также осуществляют совместно с нефтешламами путем механического обезвоживания и дальнейшего низкотемпературного пиролиза. При этом проводится дополнительная обработка известняком или негашеной известью в соотношении 0,5-2,0 частей реагента в пересчете на CaO на 100 частей осадка и pH смеси 8,0-9,5 [172, 173].

При наличии различных исследований, свидетельствующих о широких возможностях вовлечения отхода в качестве вторичного энергетического ресурса, доля его использования крайне низкая. В Российской Федерации на очистных сооружениях работают только три установки-завода по сжиганию осадка (г. Санкт-Петербург), за период эксплуатации которых утилизировано свыше 5 000 000 м^3 обезвоженного осадка [141].

В настоящее время сохраняется тенденция низкой доли вовлечения отходов и высокой доли непосредственного сжигания органического топлива. При этом тепловой КПД традиционной ТЭС является достаточно низким (порядка 37-39 %), а также все более увеличивается проблема истощаемости и нехватки природных ресурсов, особенно органического ископаемого топлива.

По этой причине в настоящее время вопросы перехода к возобновляемым источникам энергии являются актуальными, так как энергия, получаемая от них, является экологически чистой, обеспечивает энергетическую безопасность и стабильность цен на электроэнергию [174].

Одним из направлений «Энергетической стратегии России на период до 2035 года» является применение новых видов топлива, включая смеси с отходами технологических процессов. Использование производственных отходов, ранее складируемых на полигонах и хранилищах, позволит существенно сократить количество сжигаемых угля, нефти и газа и защитить окружающую среду от загрязнений.

В России из всех видов возобновляемых источников энергии биомасса используется в наименьшей мере. По усредненным оценкам в энергетических целях возможно ежегодно использовать до 100 млн т осадков сточных вод [175].

Низкая степень использования активного ила как энергетического ресурса связана с трудностями по его обезвоживанию, из чего следует высокая стоимость его обработки, а также высокой стоимостью оборудования, которое выпускается ограниченным количеством производителей, что способствует поддержанию высоких цен [141].

1.4.4. Очистка газовых выбросов при энергетической утилизации как компонент экологической безопасности

При термической утилизации отходов остро встает вопрос, связанный с очисткой газовых выбросов, образующихся после термической утилизации [176]. Одним из компонентов являются дисперсные частицы, попадающие в газовые выбросы. Размер частиц может существенно варьироваться, поэтому применение эффективных методов очистки является актуальной задачей.

Частицы мелкодисперсной пыли являются значимым фактором антропогенного загрязнения атмосферы, значительную долю которого формируют выбросы при сжигании твердых топлив.

Находясь в воздушной среде, аэрозоли способны проникать в глубокие отделы респираторной системы человека, вызывая негативные последствия для здоровья населения. Эксплуатация систем термической утилизации также обусловливает возникновение ряда экологических рисков. Во избежание указанных негативных эффектов используются разнообразные методы газоочистки. Аппараты для удаления дисперсной фазы (разделения аэрозольных систем) совместно с охлаждением газов применяются для решения ряда экологических задач в различных отраслях промышленности.

Например, отечественными авторами [177] разработан прямоугольный сепаратор, оборудованный несколькими рядами двутавровых элементов, в котором основным механизмом является центробежная сила при обтекании газовым потоком контактных устройств. Также применяются электрофильтры с вращением электродов [178]. Представлена математическая модель процессов в электрофильтре с вращающимся электродом. Существуют решения, направленные на повышение эффективности систем пылеулавливания с вихревыми инерционными аппаратами на встречных закрученных потоках [179].

Для очистки газов от дисперсной фазы зачастую используются аппараты «мокрой» очистки газов, в которых происходит непосредственный контакт газа и жидкости. Причем, если газ имеет повышенную температуру, то совместно с сепарацией происходит нагрев жидкой фазы (чаще воды), т.е. процесс рекуперации теплоты. К таким аппаратам относятся: пленочные, насадочные, барботажные (пенные) и скрубберы Вентури, а также вихревые аппараты [180, 181]. Каждый аппарат имеет свои преимущества и недостатки, связанные с энергозатратами, металлоемкостью, стоимостью и сложностью в эксплуатации [182, 183].

Известно, что чем меньше размеры частиц, тем дороже обходится их улавливание. В основном это относится к тонкодисперсным аэрозолям с размерами частиц менее 20 мкм. Следует отметить, что частицы размером менее 1 мкм при мокрой очистке зачастую улавливаются с очень низкой эффективностью (менее 5-10 %).

Мокрая очистка газов наиболее эффективна в случаях, когда необходимо не только увлажнение, но и охлаждение очищаемого газа, а отделяемые частицы имеют незначительную ценность. Охлаждение газа ниже температуры конденсации находящихся в нем паров жидкости способствует увеличению массы частиц, которые служат центрами конденсации, что облегчает их улавливание [184]. В этом случает реализуется принцип энергосбережения.

При мокрой очистке образуются сточные воды, содержащие уловленные из газа дисперсные частицы. При этом осветленную жидкость повторно используют для мокрой очистки, то есть одновременно обеспечиваются защита окружающей среды и экономия свежей воды, которая требуется лишь для подпитки в количестве, теряемом со шламами.

«Мокрая» очистка отходящих газов применяется в различных отраслях промышленности. Например, «мокрые» скрубберы используются для очистки газовой фазы от твердых частиц из котлов, работающих на багассе – волокнистой биомассе, остающейся после выжимки сока из стеблей сахарного тростника в сахарной промышленности. Установлено, что топочное устройство перерабатывает в среднем 114,8 т/ч багассы с содержанием влаги 46,8 % и производит 4,75 т газа и 28,2 кг твердых частиц на каждую тонну сухой сожженной багассы. Из общего количества твердых частиц (золы и сажи) 68% собираются в сухом виде на колосниковой решетке, теплообменниках и мультициклоне; 25 % улавливается в мокром скруббере и около 7 % уходит с выбросами в атмосферу [185].

Авторами [186] разработано устройство очистки дымовых газов от золы. Горячие газы, загрязненные частицами золы, проходят через входную трубу, снабженную водяным разбрызгивателем в виде коллектора с центробежными форсунками, в барботажную трубу с перфорированными секциями, погруженную в воду камеры осаждения, снабженной несколькими перегородками в верхней части и несколькими перегородками в нижней части, теплообменником в виде трубчатого змеевика, имеющего вход для холодной воды и выход для горячей воды. Одновременно горячий загрязненный поток воздуха, выходящий

через перфорированные секции, взаимодействует с водой и направляется через последовательно расположенные перегородки, а частицы золы остаются в объеме воды, которая через сливную трубу поступает в резервуар через переливное окно камеры осаждения. В резервуар добавляются пенообразующие вещества, и распыляемая жидкость подается в коллекторы через форсунки. Проходя через перегородки, загрязненный поток воздуха одновременно орошается диспергированной жидкостью из форсунок. Очищенный газ по трубе поступает в воздуховод, откачивается дымоотводчиком и подается по воздуховоду в влагоотделитель с тангенциальным входом, а затем по воздуховоду в дымоход.

Помимо этого, существуют комбинированные устройства сепарации пыли из пылегазового потока инерционно-гравитационным способом с последовательным улавливанием ее остаточных концентраций в барботированном слое воды. Разработана новая конструкция устройства «мокрой» пылеочистки с коническим контактным элементом. В результате проведенных теоретических исследований предложено определять эффективность очистки запыленного воздуха в зависимости от общего давления запыленного газа, подаваемого в устройство [187].

Авторами [188] приведены исследования по результатам моделирования процесса очистки воздуха в «мокром» скруббере модернизированной конструкции с применением подхода Рейнольдса – осредненных уравнений Навье-Стокса с k-ε RNG-моделью турбулентности, реализованный в ANSYS Fluent. Динамика жидкости внутри канала моделировалась как дискретная фаза на основе подхода Эйлера-Лагранжа.

Интерес представляют и вихревые устройства для очистки газа, в которых газовый поток подается в вихревое устройство и далее, двигаясь по спиральным каналам, помимо осевого, приобретает вращательное движение. Поступательно-вращательное движение потока приводит к центробежным силам, под действием которых большая часть неоднородных примесей, присутствующих в газе, отделяется и оседает на внутренней поверхности инжекционной трубы, где они увеличиваются в размерах и опускаются под действием сил гравитации и

инерции. В расчетах аппарата использовалась модель турбулентного течения вязкой жидкости с малыми изменениями плотности при больших числах Рейнольдса. Для определения концентрации решалось уравнение конвективной диффузии [189]. Для численного решения основных уравнений Flow Vision используется метод, основанный на консервативных схемах для вычисления нестационарных уравнений в частных производных, которые, по сравнению с неконсервативными схемами, дают решения, точно удовлетворяющие законам сохранения (в частности, уравнению непрерывности).

Длина вращающегося устройства практически не влияет на его аэродинамическое сопротивление, поэтому для улучшения качества очистки возможно увеличить длину вращающегося устройства, что, в свою очередь, приведет к увеличению времени осаждения. Количество каналов не влияет на сопротивление вращающегося устройства, поэтому целесообразно увеличить их количество для поддержания стабильности вращательного движения. Уменьшение глубины спиральных каналов приводит к уменьшению сечения потока, но к повышению его эффективности; для компенсации отрицательного фактора рекомендуется пропорционально увеличить ширину каждого канала [190].

В работе [191] выполнены фундаментальные исследования гидродинамики процессов с неоднородными структурами закрученных гетерогенных потоков в вихревых аппаратах. Предложены модели описания движения гетерогенных закрученных потоков (газ – жидкость – твердое тело) процессов сепарации пыли и методы расчета новых конструкций прямоточных центробежно-инерционных пылеуловителей и прямоточных циклонов.

Некоторые исследователи полагают, что целесообразен переход от «мокрой» очистки к системам сухой очистки с псевдоожижением. Например, в исследованиях [192, 193] представлена система сухой очистки отходов пластика в системе «газ-твердая фаза». Для проведения процесса сухой очистки без использования воды использовали кварцевый песок для создания псевдоожиженного слоя. Эффективность сухой очистки достигала 98,4-95,0 %. Анализ механизма показал, что взаимное взаимодействие между псевдоожижением и

перемешиванием способствовало разрушению адгезии и диспергированию загрязнений в газо-твердой среде за счет достаточного количества столкновений и массопереноса.

При использовании аппаратов «мокрой» очистки газовых сред возникает экологическая задача последующего разделения загрязненной суспензии.

Известны различные способы разделения суспензий и эмульсий [194, 195]. Однако, многие традиционные методы часто характеризуются недостаточной эффективностью, высокими энергетическими затратами и привносимым вторичным загрязнением в окружающую среду, поэтому зарубежными и отечественными исследователями выполняются теоретические и экспериментальные исследования для разработки новых конструкций аппаратов, способных устранить эти недостатки [196].

Например, для повышения эффективности разделения загрязненных жидких сред [197] разработана новая флотационная колонна с микропузырьками в циклонном режиме для повышения эффективности разделения, включающая колонный и циклонный сепараторы, расположенные на нижней пластине флотационного аппарата. После сравнения установлено,что процесс флотации с микропузырьками в циклонном режиме имеет более высокую эффективность извлечения дисперсной фазы (92,19 %) над флотацией растворенным воздухом в традиционном режиме.

В работе [198] проведено сравнение эффективности двух типов коалесцеров: вставки из высокопористого материала и плоских перегородок. Экспериментально установлено, что использование их в отстойнике позволяет повысить эффективность и скорость разделения эмульсий. Экспериментальные исследования также показывают, что наиболее эффективными коалесцерами являются плоские перегородки.

Авторами [199] предложен мембранный аппарат, который обеспечивает гравитационное разделение различных суспензий и эмульсий. Еще одним направлением является использование нановолокон, сборанных в монолитную

ячеистую структуру и предназначенных для разделения гетерогенных сред [200].

Таким образом, разработка и совершенствование методов, технологий и средств снижения негативного воздействия антропогенной хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду, а также их математическое описание является важной и необходимой задачей [201].

Направления исследования диссертационной работы соответствуют:

- Целям устойчивого развития, которые необходимо достичь к 2030 году, а имено: обеспечение перехода к рациональным моделям потребления и производства в части п. 12.5 «Существенное снижение объема отходов путем принятия мер по предотвращению их образования, их сокращению, переработке и повторному использованию» (цель 12); обеспечение наличия и рационального использования водных ресурсов и санитарии в части п. 6.3 «Повышение качества воды посредством уменьшения загрязнения, ликвидации сброса отходов и сведения к минимуму выбросов опасных химических веществ и материалов, сокращения вдвое доли неочищенных сточных вод и значительного увеличения масштабов рециркуляции и безопасного повторного использования сточных вод» (цель 6); обеспечение всеобщего доступа к недорогим, надежным, устойчивым и современным источникам энергии в части п.7.2 «Повышение доли энергии из возобновляемых источников в энергетическом балансе» (цель 7).

- Национальной цели развития Российской Федерации на период до 2030 года и на перспективу до 2036 года «Экологическое благополучие».

- Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года.

- Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации до 2035 года по направлению «Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии».

- Приоритетным направлениям научно-технологического развития Российской Федерации: «Высокоэффективная и ресурсосберегающая энергетика» и «Адаптация к изменениям климата, сохранение и рациональное использование природных ресурсов».

- Перечню важнейших наукоемких критических и сквозных технологий в части: п.2. «Технологии создания энергетических систем с замкнутым топливным циклом»; п. 28. «Биотехнологии в отраслях экономики».

- Стратегии социально-экономического развития Республики Татарстан до 2030 года, стратегической цели 6 «Природные ресурсы: природные ресурсы эффективно используются на базе принципов устойчивого развития».

- Государственной программе Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан» в области технологического лидерства и экологического благополучия.

Выводы по главе 1

Обеспечение экологической безопасности и повышение энергоресурсоэффективности при переработке отходов производственного и жилищно-коммунального секторов в настоящее время является актуальной задачей и соответствует стратегии научно-технологического развития Российской Федерации.

Использование отходов производства, для которых существует возможность повторного вовлечения в технологический цикл, является перспективным направлением. В этом случае отходы рассматриваются в качестве вторичных энергетических и материальных ресурсов. В условиях истощения запасов органического топлива и увеличения объемов его потребления разработка альтернативных видов топлива является актуальной задачей.

Многотоннажные отходы теплоэнергетического комплекса и отходы, образующиеся в процессе очистки сточных вод, представляют особый интерес и могут быть вовлечены как вторичный ресурс в различных направлениях: в процесс очистки сточных вод, строительной индустрии, сельском хозяйстве, в качестве альтернативного топлива. При этом важным этапом является их

переработка и модификация, для повышения эффективности технологических цепочек и экологической безопасности.

Разработка научно обоснованного подхода, включающего: методы ликвидации накопленного вреда окружающей среде, совершенствование технологий и средств снижения негативного воздействия антропогенной хозяйственной на окружающую среду, создание энерго- и ресурсосберегающих методов и технологий эксплуатации объектов и совершенствование системы обращения с отходами на всех стадиях жизненного цикла, позволит повысить экологическую безопасность и осуществить переход к циркулярной экономике.

Идея о совместном использовании избыточного активного ила и шлама ВПУ возникла в результате выполнения автором исследований, отраженных Исхаковой Р.Я. в диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук [202] под руководством Николаевой Л.А., и получивших дальнейшее развитие в диссертации Николаевой Л.А. на соискание ученой степени доктора технических наук [203].

Результаты научных исследований, представленные в данной диссертационной работе, являются продолжением темы, отличаются оригинальностью и научной новизной в связи с новыми подходами к взаимному влиянию отходов производства: детоксикацией, повышением влагоотдачи, термической переработкой с подробным исследованием этапа очистки газовых сред от взвешенных веществ и разработкой нового материала для очистки сточных вод, а также дальнейшей проработкой и детализацией направления повышения экологической безопасности при использовании отходов производства в качестве вторичных ресурсов.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объекта исследования выступали отходы промышленного и жилищно-коммунального секторов Республики Татарстан, а именно отходы Набережночелнинской ТЭЦ, ООО «Челныводоканал», ОАО «Камаз».

Материалы, используемые в исследовании: шлам водоподготовки (ВПУ) ТЭС, избыточный активный ил (ИАИ) и связующие вещества, используемые для их модификации.

При проведении исследований поставленные задачи решались с использованием известных методов физического и математического моделирования. Для получения достоверных данных все экспериментальные исследования проводились не менее чем в трех повторностях с использованием методов статистической обработки данных, аппроксимации полученных зависимостей. Для обработки результатов измерений, вычисления погрешностей оценки измеряемой величины, неопределенности измерения использовали ГОСТ 34100.3-2017.

При проведении вычислительного эксперимента применяли компьютерное моделирование.

2.1. Материалы исследования

2.1.1. Шлам ВПУ ТЭС

В экспериментальных исследованиях использовали шлам Набережночелнинской ТЭЦ, образующийся при подготовке добавочной воды для системы конденсатно-питательного тракта. Шлам образуется в процессе водоподготовки в осветлителях, представляет собой суспензию бурого цвета и в обводненном состоянии отводится с продувкой на шламонакопители ОАО «Камаз», площадь которых составляет 328,23 га.

С 2014 года объем заполнения шламонакопителя увеличился на 10,5 %: объем заполнения по состоянию на 2024 год составляет около 3353830 т

влажного шлама (44,6 % от проектного объема). Шламонакопитель расположен в пределах города Набережные Челны вблизи реки Кама (рис.2.1).



Рисунок 2.1. Расположение шламонакопителя

Расход влажного шлама, поступающего от Набережночелнинской ТЭЦ, составляет около 34700 т/год. После отстаивания в шламонакопителе влажность шлама составляет W = 60 %. Химический состав шлама представлен в табл. 2.1.

Шлам содержит гуминовые вещества – до 15 % общей массы образца, что определено в работах [47, 202, 204, 205] методом газовой хромато-масс-спектрометрии (на приборе Thermo Fisher Scl. Co). Посредством хромато-масс-спектрометретрического детектирования на поверхности шлама выялен характерный для гуминовых веществ комплекс функциональных групп: алифатических (=CH_2, –CH_3), азот- и кислородсодержащих (=NH, –OH), карбоксильных (– (O) – OH) и пр.

Таблица 2.1. Химический состав шлама Набережночелнинской ТЭЦ

Минеральная часть							
Катионы	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
%, масс.	66,12± 0,32	17,15± 0,18	0,72± 0,02	0,81± 0,13	0,07± 0,001	0,043± 0,003	0,064± 0,001
Анионы	CO_3^{2-}		SiO_3^{2-}		OH^-		SO_4^{2-}
%, масс.	56,64±0,11		18,42±0,093		8,37±0,06		1,56±0,01
Органическая часть, 15 %							

В работах [47, 203, 204] определены основные физико-технические характеристики шлама, приведенные в таблице 2.2.

Таблица 2.2 Физико-технические характеристики шлама ВПУ

Характеристика	Значение
Насыпная плотность, кг/м^3	535
Зольность, % (масс.)	86
pH водной вытяжки	8,35
Суммарный объем пор, см^3	0,375

Шлам ВПУ – отход V класса опасности, практически неопасный многотоннажный отход энергетики. Гранулометрический состав представлен в основном фракцией 0,09-0,5 мм (более 61 %). Перед проведением исследований шлам ВПУ высушивали до W = 3 %.

2.1.2. Избыточный активный ил (ИАИ)

В исследовании использовали ИАИ биологических очистных сооружений (БОС) ООО «Челныводоканал». Активный ил представляет собой хлопьевидную массу бурого цвета, являющуюся гетерогенной системой, относящуюся к тонким суспензиям: мелкие хлопья от белесо-коричневого до темно-коричневого цвета. Хлопья состоят из большого числа многослойно расположенных бактериальных клеток, окруженных слизью.

Определен гранулометрический состав активного ила: частицы размером < 1 мм составили 98 %, 1-3 мм – 1,5-1,8 %, > 3 мм – 0,4-0,6 %. Физико-технические характеристики ИАИ представлены в таблице 2.3. ИАИ является отходом IV класса опасности.

Таблица 2.3. Физико-технические характеристики ИАИ

Характеристика	Значение
Плотность, кг/м^3	1211±15
Зольность, % (масс.)	12,2±0,05
Влажность после вторичных отстойников, % (масс.)	99,2±0,2

Гидробиологический анализ активного ила путем микроскопирования показал наличие видового разнообразия простейших; доминирование брюхоресничных (*Aspidisca turrita, Oxytricha pellionella*); кругоресничных (*Vorticella alba, Vorticella microstoma*) инфузорий, часто встречающихся коловраток (*Rotaria Rotatoria, Philodina*) и небольшого количества нематод; единично встречающихся жгутиконосцев и свободноплавающих инфузорий (*Litonotus, Amphileptus).*

В исследовании использовали пробы обводненного ИАИ, отобранного непосредственно из аэротенков, вторичных отстойников и сгустителей.

2.1.3. Связующие вещества

В исследовании по извлечению АСПАВ из водных сред при разработке сорбционного материала использованы следующие связующие вещества:

Парафин нефтяной твердый марки П-1 – смесь алифатических предельных углеводородов состава от $C_{18}H_{38}$ до $C_{35}H_{72}$ [205]. Химический состав парафина представлен метановыми твердыми углеводородами. Парафин нерастворим в воде, не образует токсичные соединения в воздушной среде и сточных

водах в присутствии других веществ или факторов при температуре окружающей среды.

Воск пчелиный, производственный – продукт переработки воскового сырья, предназначенный для изготовления вощины для различных отраслей промышленности. Жироподобное вещество светло-коричневого цвета, основу которого составляют сложные эфиры насыщенных карбоновых кислот (в том числе высших) и высших одно- или двухатомных спиртов (с 12 и более атомами углерода в молекуле) [206]. Кроме того, воск содержит триглицериды, свободные карбоновые кислоты и спирты, а также углеводороды парафинового ряда (с нечетным числом углеродных атомов от C_{25} до C_{35}). В состав воска входят жирные кислоты с более высокой молекулярной массой: карнаутовая ($C_{24}H_{48}O_2$), церотиновая ($C_{26}H_{52}O_2$), монтановая ($C_{29}H_{58}O_2$).

Стекло натриевое жидкое – вязкий раствор на основе натриевых солей, густая жидкость свело-желтого цвета без механических включений [207]. Химический состав (масс. %): SiO_2 – 24,8-34 %; Fe_2O_3 + Al_2O_3 – не более 0,25 %; CaO – не более 0,12 %; SO_3 (серный ангидрид) – не более 0,07 %; Na_2O – 9,0-12,9 %; силикатный модуль (соотношение оксида кремния к оксиду натрия) – 2,7-2,9 %. Стекло натриевое жидкое устойчиво к возгоранию, перегреву и деформациям, к воздействию бактерий и грибов.

Картофельный крахмал технический $(C_6H_{10}O_5)_n$ – белый порошок с сероватым оттенком, получаемый механической переработкой картофеля, полисахарид. Картофельный крахмал не растворяется в холодной воде [208].

В исследовании по разработке топливных рециклинг гранул (ТРГ) использованы следующие связующие вещества:

Лигносульфонат технический (ЛСТ) – мучнистый порошок светло-коричневого цвета, являющийся побочным продуктом при варке целлюлозной массы. Использован ЛСТ АО «Соликамскбумпром». Основные характеристики: pH водного раствора $\geq$ 4,5; массовая доля золы к массе сухих веществ $\leq$ 14 %; низшая теплота сгорания – 17,2 МДж/кг [209].

Кукурузный технический крахмал – однородный порошкообразный материал от белого до светло-желтого цвета, многофункциональный сырьевой продукт [210].Основные характеристики: массовая доля влаги ≤ 10 %; массовая доля общей золы (на сухое вещество) ≤ 0,3 %; низшая теплота сгорания – 16,8 МДж/кг.

Связующие, используемые в экспериментальных исследованиях, являются устойчивыми к химическим воздействиям, малоопасными веществами; при нормальных условиях эксплуатации и соблюдении техники безопасности не взрывоопасны.

2.2. Процессы обработки материалов исследований

Основным процессом обработки являлась модификация связующими твердых осушенных материалов и последующее гранулирование с образованием агломератов (гранул) [211].

Подготовку ШМП проводили двумя способами: путем окатывания и методом продавливания гранул через формующую фильеру. Количество связующего, вводимого в материал для получения сорбционных материалов, в обоих случаях составляло от 15 до 50 % (масс.).

Окатывание шлама связующим. Предварительно измельченную навеску шлама равномерно распределяли по поверхности поддона, по каплям дозированно вводили связующее, после добавления каждой части связующего массу перемешивали до получения однородного образца и вручную окатывали. Порционное введение связующего позволяет добиться максимального распределения по поверхности материала. В результате получили сферические гранулы диаметром 3-6 мм.

Продавливание через формующую фильеру. В лабораторном эксперименте в качестве формующей фильеры использовали сита с проволочными сетками по [212]. Готовили пластичную массу, последовательно увеличивая количество связующего до получения комкообразной массы, которую далее равномерно распределяли на горизонтальной пластине толщиной, не более 2 мм, а

затем протирали через сито с размером ячейки 1 мм. В результате получены гранулы правильной формы диаметром 1-1,5 мм.

2.3. Методы исследований

2.3.1. Определение физико-технических свойств сорбционных материалов и концентрации растворов, содержащих ПАВ

Водоподглощающую способность материалов определяли на основании разности массы образцов до и после насыщения водой. Испытываемый материал взвешивали, размещали на подставку и опускали в сосуд с водой [213].

Материал находился в воде, не касаясь стенок сосуда, и был покрыт слоем жидкости не менее 30 мм в течении 2 ч. Затем подставку с материалом вынимали и после 2 мин взвешивали. Водопоглощение материала X, %, вычисляют по формуле:

$$X = (m_1 - m)/m \cdot 100, \quad (2.1)$$

где m – масса материала до испытания, кг; m_1 – масса материала после испытания, кг.

Определение насыпной плотности проводили по методике [214]. Насыпную плотность гранулированного материала определяли, измеряя объем, заполненный материалом, при его свободном падении в градуированный цилиндр и путем определения массы данного объема. Значение насыпной плотности оценивали по формуле:

$$B = m/V, \quad (2.2)$$

где B – насыпная плотность сорбционного материала, г/см^3; m – масса сорбционного материала, г; V – объем сорбционного материала, см^3.

Определение растворимости в воде определяли по [215] при комнатной температуре. К навеске вещества массой 0,1 г, помещенной в мерный цилиндр объемом 10 мл, закрытый стеклянной пробкой, приливали постоянно увеличивающиеся объемы воды. После каждого добавления воды смесь взбалтывали в течение 10 мин и оценивали количество нерастворенного вещества. Если после

добавления 10 мл воды образец полностью или частично не растворился, то тест продолжали в мерном цилиндре на 100 мл. При низкой растворимости вещества увеличивали время его растворения до 24 ч и 96 ч.

Определение *адсорбционной активности по йоду* проводили следующим образом [216]: пробу материала высушивали при 40 °С в сушильном шкафу до постоянной массы. Взвешивали 1 г высушенного материала, после чего помещали в коническую колбу вместимостью 250 см^3, добавляли 100 см^3 раствора йода в йодистом калии, закрывали пробкой и взбалтывали на механическом встряхивателе в течение 15 мин при интенсивности не менее 100-125 колебаний в минуту. Затем после отстаивания из колбы пипеткой отбирали 10 см^3 раствора, помещали в коническую колбу вместимостью 50 см^3 и титровали раствором тиосульфата натрия. В конце титрования добавляли 1 см^3 раствора крахмала и титровали до исчезновения синей окраски. Одновременно проводили определение начального содержания йода в растворе, для этого отбирали 10 см^3 раствора йода в йодистом калии и титровали раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования раствор крахмала.

Адсорбционную активность материала по йоду, A_i, %, вычисляли по формуле:

$$A_i = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0{,}0127 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot m}, \qquad (2.3)$$

где V_1 – объем 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование 10 см^3 раствора йода в йодистом калии, см^3; V_2 – объем 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование 10 см^3 раствора йода в йодистом калии, после обработки материалом, см^3; 0,0127 – масса йода, соответствующая 1 см^3 0,1 н раствора тиосульфата натрия, г; 100 – объем раствора йода в йодистом калии, см^3; m – масса навески, г.

Определение *адсорбционной активности по индикатору метиленовому голубому* определяли следующим образом [217]: 0,1 г навески помещали в коническую колбу вместимостью 50 см^3, прибавляли 25 см^3 раствора индикатора, закрывали пробкой и взбалтывали в колбах на встряхивателе жидкости в

течение 20 мин. После взбалтывания суспензию разделяли, отбирали пипеткой 5 см^3 осветленного раствора и определяли его оптическую плотность на КФК-3. По полученному значению оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, определяли остаточную массовую концентрацию индикатора в осветленном растворе.

Адсорбционную активность по индикатору метиленовому голубому, $А_{мг}$, мг/г, вычисляли по формуле:

$$А_{мг} = \frac{(С_1 - С_2К) \cdot 0{,}025}{m}, \qquad (2.4)$$

где $С_1$ – массовая концентрация исходного раствора индикатора, мг/дм^3; $С_2$ – массовая концентрация раствора после контакта с материалом, мг/дм^3; К – коэффициент разбавления раствора, взятого для анализа, после контакта с материалом; m – масса навески материала, г; 0,025 – объем раствора индикатора, взятого для осветления, дм^3.

При проведении исследований использовали модельные растворы, полученные разведением лаурилсульфат натрия (ЛСН) ПАВ анионные ГСО 8935-2008 МСО 1723:2011 до требуемой концентрации.

Проведено определение поверхностного натяжения раствора ПАВ различной концентрации на модельных растворах *сталагмометрическим методом*, который заключается в измерении объема или массы капли жидкости, медленно отрывающейся от кончика капилляра в нижнем конце сталагмометрической трубки Траубе. Поверхностное натяжение находят путем сравнения данных по истечению из сталагмометрической трубки модельных растворов АСПАВ и воды. В начале эксперимента проводили калибровку сталагмометра водой, как стандартной жидкостью.

При измерении поверхностного натяжения модельного раствора АСПАВ в сталагмометр набирали 10 см^3 модельного раствора и перекрывали кран, затем по секундомеру устанавливали скорость истечения жидкости 6-12 капель в минуту. При установившейся скорости каплепадения раствора из сталагмометра в лабораторный стакан измеряли число капель, приходящихся на 1 см^3

истекающего раствора. Производили подсчет числа капель, входящих в 1 см^3 раствора.

Для расчета поверхностного натяжения на границе раздела раствор ЛСН-воздух использовали известное выражение:

$$\sigma = \sigma_w \cdot (\rho_w/\rho) \cdot (l_w/l) \quad (2.5)$$

где σ – поверхностное натяжение, мН/м; σ_w – поверхностное натяжение воды, мН/м (72,7 мН/м при 20 °С); ρ – плотность, кг/м^3; ρ_w – плотность воды, кг/м^3; l – количество капель, характерное для определенного объема модельного раствора, шт; l_w – количество капель, характерное для определенного объема воды, шт.

Концентрацию АСПАВ (ЛСН) определяли экстракционно-фотометрическим методом с метиленовым синим на фотоколориметре КФК-3 [218]. Метод основан на образовании окрашенного соединения при взаимодействии анионоактивных веществ с метиленовым синим, экстрагируемого хлороформом. При необходимости учитывали разбавление пробы.

Для устранения мешающего влияния хлоридов, нитратов, роданидов и белков хлороформный экстракт промывают кислым раствором метиленового синего; сульфиды, полисульфиды и тиосульфаты окисляют добавлением 10,0 см^3 фосфатного буферного раствора, 2,0 см^3 раствора перекиси водорода с массовой долей 20 % и выдерживанием пробы в течение 5 минут. Затем измеряли оптическую плотность пробы при длине волны λ = 650 нм.

Методика выполнения измерений. 100 см^3 пробы раствора АСПАВ или меньший ее объем, доведенный до 100 см^3 дистиллированной водой, помещали в делительную воронку вместимостью 250 см^3, прибавляли 10 см^3 фосфатного буферного (pH = 10) раствора, 5 см^3 раствора метиленового синего (нейтрального). Содержимое воронки перемешивали и оставляли на 15 мин. Затем добавляли 8 см^3 хлороформа, смесь энергично встряхивали в течение 1 мин и оставляли на 1 мин до полного расслоения жидкости. Затем сливали хлороформный экстракт в такую же делительную воронку, в которую предварительно наливали 110 см^3 дистиллированной воды и 5 см^3 кислого раствора метиленового синего.

В первую воронку добавляли 5 см^3 хлороформа, взбалтывали в течение 1 мин и хлороформный экстракт также сливали во вторую делительную воронку. Третью экстракцию проводят аналогичным способом с 4 см^3 хлороформа. Затем содержимое второй воронки встряхивали в течение 1 мин и оставляли до расслоения жидкостей. Экстракт сливали в пробирку через воронку с кусочком ваты для отделения мути и измеряли оптическую плотность при длине волны $\lambda = 650$ нм (красный светофильтр) в кюветах с толщиной слоя 30 мм. Раствором сравнения выступал хлороформ. Исходя из полученного значения оптической плотности по градуировочному графику, определяли массовую концентрацию АСПАВ в растворе.

Определение массовых концентраций АСПАВ проводили по формуле:

$$C_{\text{АСПАВ}} = \frac{a \cdot 100}{V}, \qquad (2.6)$$

где a – массовая концентрация АСПАВ, мг/дм^3; 100 – объем, до которого доводится проба, см^3; V – объем пробы, взятый для определения, см^3. Абсолютная погрешность измерения ≤ 0,5 %; погрешность по оптической плотности не превышает 3 %.

Достоверность результатов подтверждали экстракционно-флуорометрическим методом, основанном на экстракции хлороформом ионных пар анионных поверхностно-активных веществ с акридиновым желтым, измерении интенсивности флуоресценции полученного экстракта на анализаторе жидкости «Флюорат-02» [219].

Суммарный объем пор по воде определяли по методике [220], в основе которой заполнение водой пор размером от 0,5 до 104 нм и дальнейшее удаление избытка воды с его поверхности. Навеску сорбционного материала размещали в конической колбе, приливали 100 см^3 воды. Далее выдерживали в течение 15 ± 1 мин, после чего фильтровали через бумажный фильтр и измеряли массу навески. Суммарный объем пор по воде определяли по формуле:

$$V_{\Sigma} = \frac{m_1 - m_2}{m_2 \rho_{\text{в}}}, \qquad (2.7)$$

где m_1 – масса сухой навески, г; m_2 – масса влажной навески, г; $\rho_в$ – плотность воды, г/см^3.

Определение краевого угла смачивания проводили методом «сидячей» капли, в котором каплю водного раствора ЛСН с помощью шприца помещали на горизонтальную твердую поверхность сорбционного материала, фотографировали, проводили касательную в точке пересечения контура капли с поверхностью образца и измеряли угол наклона касательной – краевой угол смачивания θ в трех проекциях. Для каждой проекции капли измеряли краевой угол с левой и правой сторон.

2.3.2. Исследование адсорбционной емкости разработанных материалов

Исследование *адсорбционной емкости* разработанных материалов проводили с помощью построения изотерм адсорбции АСПАВ, которые определяли по изменению равновесной концентрации в растворе в результате адсорбции при перемешивании в постоянном объеме. Эксперименты проводили при температуре 293 К, если не указано иное.

Экспериментальные исследования по определению сорбционной емкости разработанных материалов проводили в статических условиях *методом переменных навесок и постоянных концентраций*. Для этого готовили исходные одинаковые модельные растворы объемом 100 см^3 с ЛСН с постоянной начальной концентрацией (C_0). В восемь одинаковых колб объемом 500 см^3 вносили точно взвешенные количества сорбционного материала следующей массой (табл. 2.4)

Таблица 2.4. Навески сорбционных материалов

	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5	m_6	m_7	m_8
Масса навески, г	0,05	0,1	0,13	0,15	0,2	0,5	1	2

Во все колбы добавляли одинаковый объем исходного раствора (100 см^3) с постоянной концентрацией C_0. Готовили контрольную холостую пробу для

точного определения C_0 и учета возможных потерь сорбата. Колбу закрывали хорошо притертой пробкой и перемешивали, используя мешалку или встряхивали в течение заданного времени, необходимого для установления адсорбционного равновесия. Затем отделяли раствор от осадка и анализировали на содержание АСПАВ в растворе [221].

Сорбционную емкость *при перемешивании в постоянном объеме* определяли по формуле:

$$A = V\left(C_0 - \mathrm{C_р}\right)/m, \qquad (2.8)$$

где A – сорбционная емкость, мг/г; C_0 – исходная концентрация ЛСН в растворе, мг/дм^3; $C_р$ – равновесная концентрация ЛСН в растворе, мг/дм^3; m – масса навески, г; V – объем раствора, дм^3.

Для исследования механизма процесса адсорбции при перемешивании в постоянном объеме проведены экспериментальные исследования, получены кинетические кривые при различных температурах: 293 К, 303 К, 313 К, 323 К на приборе US-1500 A, снабженном магнитной мешалкой, с функцией нагрева.

Значения концентрации АСПАВ для кинетических кривых определяли с частотой времени, представленной в табл. 2.5.

Таблица 2.5. Время определения концентрации АСПАВ

Параметр	t_0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8
Время определения, мин	0	3	5	10	30	60	80	100	120

Определение термодинамических характеристик проведено математическими расчетными и графическими методами.

Определение сорбционной емкости *в динамических условиях* проводили следующим образом: хроматографическую колонку диаметром $d_к$ = 3 см и высотой $h_к$ = 50 см равномерно заполняли сорбционным материалом на различные высоты загрузки (h = 10; 15; 20; 25 см) с постукиванием о твердую поверхность до прекращения усадки. Через слой сорбционного материала, находящегося в

хроматографической колонке, непрерывно сверху вниз пропускали модельный раствор ЛСН с концентрацией C = 3 мг/дм^3 со скоростью 0,16 м/мин, устанавливая перистальтическим насосом расход 110 см^3/мин, до появления «проскока» ЛСН в элюате и последовавшего далее выравнивания концентраций. Элюат собирали отдельными порциями в мерные цилиндры по 500 см^3. В каждой порции фильтрата определяли содержание АСПАВ.

Динамическую сорбционную емкость (ДСЕ) материала определяли по формуле:

$$\text{ДСЕ} = \frac{C_0 \cdot V_{\text{пр}}}{m_{\text{сорб}}}, \qquad (2.9)$$

где C_0 – концентрация ЛСН в пропускаемом растворе, мг/дм^3; $V_{\text{пр}}$ – объем раствора, пропущенного через сорбционный материал до проскока АСПАВ, дм^3; $m_{\text{сорб}}$ – масса сорбционного материала в хроматографической колонке, г.

Полная динамическая емкость (ПСДЕ) сорбционного составляет:

$$\text{ПДСЕ} = \frac{C_0 \cdot V_{\text{полн}}}{m_{\text{сорб}}}, \qquad (2.10)$$

где $V_{\text{полн}}$ – объем раствора, пропущенного через сорбционный материал до момента выравнивания концентраций, дм^3.

2.3.3. Определение качества очистки сточных вод и концентрации загрязняющих веществ в надиловых водах

Определение *показателя ХПК* (химического потребления кислорода) *титриметрическим методом* заключается в определении содержания органических соединений в воде путем окисления избыточным количеством бихромата калия в кислой среде (серная кислота) при повышенной температуре с добавлением катализатора – сульфата серебра [222]. Непрореагировавший бихромат калия измеряли с помощью раствора соли Мора посредством титрования, а искомое значение вычисляли по разнице между исходным и остаточным количествами реагента.

Методика выполнения измерений: отбирали 20 см^3 исследуемой сточной воды, далее образец разводили до общего объема 50 см^3 дистиллированной водой и помещали в круглодонную колбу объемом 300 см^3. К нему добавляли сульфат ртути (II), серную кислоту, перемешивали до полного растворения солей, доливали стандартный раствор бихромата калия и 70 см^3 концентрированной серной кислоты, небольшое количестве сульфата серебра и кусочки пемзы для равномерного нагрева. Колбу плотно закупоривали пробкой с подключенным обратным холодильником и кипятили на водяной бане 2 часа. После охлаждения жидкость переливали в коническую колбу объемом 500 см^3, промывая первую колбу чистой водой, доводили общий объем жидкости до 350 см^3 и добавляли индикатор N-фенилантраниловую кислоту. Избыток бихромата нейтрализовали раствором соли Мора.

Одновременно выполняли контрольный опыт с использованием тех же реактивов с дистиллированной водой. По результатам измерений рассчитывали ХПК по формуле:

$$\text{ХПК} = \left(\left(V_{\text{хол}} - V_{\text{титр}}\right) \cdot f \cdot 2 \cdot 1000 \cdot C_m\right) / V_{\text{пр}}, \qquad (2.11)$$

где $V_{\text{хол}}$ – объем раствора соли Мора, затраченный на проведение холостого опыта; $V_{\text{титр}}$ – объем раствора соли Мора, использованного для титрования основной пробы; f – поправочный коэффициент раствора соли Мора; C_m – молярная концентрация раствора соли Мора; $V_{\text{пр}}$ – объем исследуемых сточных вод.

*Определение БПК$_5$ (*пятисуточного биологического потребления кислорода) [223] основано на измерении массовой концентрации растворенного кислорода скляночным методом путем йодометрического титрования в пробе воды до и после ее инкубации в течение 5 сут при стандартных условиях (20 °С, отсутствие доступа воздуха и света).

Методика измерений. Пробу объемом 1,0-1,4 дм^3, не содержащую визуально заметного количества взвешенных веществ, помещали в колбу объемом 2 дм^3, устанавливали pH в пределах 6-8 добавлением раствора соляной кислоты или гидроксида натрия 1 моль/дм^3. Доводили температуру пробы до 20±1 °С,

нагревая при помощи водяной бани или охлаждая ее под струей водопроводной воды. Затем энергично взбалтывали пробу не менее 10 мин для насыщения кислородом. После завершения процедуры насыщения пробу оставляли на 3-5 мин для удаления избытка воздуха.

Подготовленную пробу наливали в 3 сухие кислородные склянки, заполняя их до краев так, чтобы внутри склянки не образовывалось пузырьков. В одной из трех склянок сразу определяли концентрацию растворенного кислорода. Время между аэрацией пробы и определением кислорода не более 15 мин. Две другие склянки закрывали и помещали в термостат. Склянки выдерживали при отсутствии доступа света в термостате при 20±1 °С в течение 5 сут. По истечении этого срока в инкубированных склянках определяли концентрацию неизрасходованного растворенного кислорода.

Методика определения растворенного кислорода. После заполнения склянки (или инкубации) в склянку с пробой воды вводили 2 $см^3$ раствора сульфата марганца и 2 $см^3$ щелочного раствора йодида калия. Затем быстро закрывали склянку стеклянной пробкой, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха, и содержимое тщательно перемешивали 15-20-кратным переворачиванием склянки до равномерного распределения осадка в воде по всему объему склянки. Склянки с зафиксированным в них кислородом помещали в темное место для отстаивания (не более 24 ч).

После того, как опустившийся на дно осадок будет занимать менее половины высоты склянки, к пробе приливали 10 $см^3$ раствора HCl, закрывали пробкой и перемешивали. После полного растворения бурого осадка пипеткой отбирали 50 $см^3$ раствора, предварительно ополаскивая пипетку этим же раствором, переносят его в колбу для титрования и титровали раствором тиосульфата натрия из бюретки вместимостью 10 $см^3$ до светло-желтого цвета. Затем прибавляли 1 $см^3$ раствора крахмала и продолжали титрование до исчезновения синей окраски.

В склянках после инкубации повторяли определение растворенного кислорода, отбирая аликвоту из следующей склянки.

Массовую концентрацию растворенного кислорода $М_{КРК}$, мг/дм^3, находили по формуле:

$$М_{КРК} = \frac{М_{O_2} \cdot С_m \cdot V_m \cdot V \cdot 1000}{50 \cdot (V - V_\Sigma)}, \quad (2.12)$$

где $М_{O_2}$– молярная масса калорического эквивалента кислорода (8 мг/ммоль); $С_m$ – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3; V_m – объем раствора тиосульфата натрия на титрование, см^3; V – объем кислородной склянки, см^3; V_Σ – суммарный объем растворов хлорида марганца и йодида калия, см^3;

Значение показателя БПК$_5$, мг/дм^3, находят по формуле

$$БПК_5 = Х_1 - Х_2, \quad (2.13)$$

где $Х_1$ – массовая концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды до инкубации, мг/дм^3; $Х_2$ – массовая концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды после 5 сут инкубации, мг/дм^3.

Методика фотометрического определения *концентрации фосфат-ионов* (в пересчете на PO_4^{3-}) в сточных водах основана на взаимодействии ортофосфатов с молибдатом аммония в кислой среде с образованием молибдофосфорной кислоты, ее восстановлением аскорбиновой кислотой в присутствии хлорида сурьмы с последующим фотометрическим измерением окрашенной в синий цвет восстановленной формы молибдофосфорной кислоты (молибденовой сини) при длине волны 880-890 нм [224].

Отфильтрованную пробу объемом 9,0 см^3 наливали в пробирку с завинчивающейся пробкой, прибавляли 0,5 см^3 смешанного молибденово-кислого реактива и оставляли не менее чем на 2 мин. Далее прибавляли 0,5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, закрывали пробирку завинчивающейся пробкой и перемешивали. Через 20 мин проводили измерение оптической плотности анализируемой пробы на спектрофотометре относительно холостой пробы. В качестве холостой пробы использовали дистиллированную воду. По значению оптической плотности определяли концентрацию фосфат-ионов (мг/дм^3):

$$С_{PO_4^{3-}} = \frac{С_{гр} \cdot 50}{V_{пр}}, \quad (2.14)$$

где $C_{PO_4^{3-}}$ – массовая концентрация ортофосфатов в анализируемой пробе, мг/дм^3, $C_{гр}$ – массовая концентрация фосфат-ионов, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3; $V_{пр}$ – объем пробы сточных вод, см^3; 50 см^3 – общий объем раствора в пробирке.

Титриметрический метод определения *содержания аммонийного азота* основан на дистилляции аммиака после вытеснения раствором щелочи, поглощении в избытке стандартного объемного раствора серной кислоты и обратном титровании стандартным раствором едкого натра в присутствии индикатора [225].

Пробу сточных вод помещали в колбу вместимостью 500 см^3. 50 см^3 раствора пробы наливали в дистилляцинонную колбу, затем добавляли 350 см^3 воды и несколько «кипелок». Разбрызгивающую головку помещали на колбу и соединяли ее с холодильником. При этом 40 см^3 стандартного раствора серной кислоты, около 80 см^3 воды и несколько капель смешанного индикаторного раствора помещали в коническую колбу, которую присоединяли к холодильнику. 20 см^3 раствора едкого натра концентрации 450 г/дм^3 вводили в колбу через капельную воронку. Дистилляцию проводят до тех пор, пока в колбе не окажется около 250-300 см^3 дистиллята. После прекращения нагрева промывали холодильник, собирая промывные воды в колбу. Далее проводили титрование избытка стандартного раствора серной кислоты стандартным раствором едкого натра. Массовую концентрацию аммонийного азота определяют по формуле:

$$C_{NH_4^+} = \frac{7{,}004(V_1 - V_2)}{m}, \qquad (2.15)$$

где V_1 – объем стандартного раствора едкого натра, израсходованный на обратное титрование избытка стандартного раствора серной кислоты, для контрольного испытания, см^3; V_2 – объем стандартного раствора едкого натра, израсходованный на обратное титрование избытка стандартного раствора серной кислоты, помешенный в колбу для определения, см^3; m – масса пробы для анализа,

г, 0,007004 – масса азота, соответствующая 1 $см^3$ раствора серной кислоты (0,5 $моль/дм^3$), г.

Проведена оценка фильтрата на присутствие вторичных загрязнений. Определение общей жесткости проводили комплексонометрическим титрованием с трилоном Б [226], концентрацию железа определяли при взаимодействии сульфосалициловой кислоты с солями железа (II) и (III) в щелочной среде с образованием комплексного соединения желтого цвета [227]. В фильтрате проводили определение окисляемости по Кубелю при использовании перманганата калия [228], кремнесодержания фотоколориметрическим методом, основанном на реакции кремния с молибдатом аммония в кислой среде [229].

Определение массовой *концентрации ионов хрома* в надиловой воде осуществляется фотометрическим методом, основанным на химической реакции дифенилкарбазида с Cr^{6+} в кислом растворе [230]. Продукт реакции представляет собой соединение фиолетового цвета, содержащее трехвалентный хром Cr^{3+}, образовавшийся вследствие восстановления исходного иона Cr^{6+}. Дифенилкарбазид в ходе реакции окисляется до дифенилкарбазона. Интенсивность окраски пропорциональна количеству присутствующего Cr^{6+}, измеряемого спектрофотометром при длине волны λ = 540 нм относительно холостого образца.

Для анализа использовали две аликвоты исследуемой фильтрованной воды объемом 50 мл каждая. Одну порцию обрабатывали окислителем пероксодисульфат аммония для перевода всего имеющегося Cr^{3+} в форму Cr^{6+}, затем проводили полное определение суммы обоих видов ионов хрома. Во второй аликвоте аналогичную обработку не производили, определяя исключительно количество Cr^{6+}. Разность полученных результатов позволяет вычислить содержание Cr^{3+}.

Для определения концентрации Cr^{6+} отбирали 50 $см^3$ предварительно профильтрованной анализируемой воды в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Пробу нейтрализовали раствором серной кислоты (водный раствор концентрацией 0,5 $моль/дм^3$) до pH = 4, контролируя значение pH. Затем приливали 1 $см^3$

серной кислоты (разбавленный раствор 1:1), 0,3 см^3 фосфорной кислоты, вносили 2 см^3 раствора дифенилкарбазида (спиртовой раствор массовой доли 1,0 %) при перемешивании. Далее доводили объем дистиллированной водой до 100 см^3 и через 10 - 15 мин измеряли оптическую плотность при λ = 540 нм по отношению к холостой пробе.

Добавляли трихлоруксусную кислоту для предотвращения образования осадков и повышения точности измерения в количестве 2 см^3. Объем доводили дистиллированной водой до 100 см^3, перемешивали и через 15 мин измеряли оптическую плотность. Расчет массовой концентрации ионов хрома $C_{Cr^{6+}}$, мг/дм^3, выполняли по формуле:

$$C_{Cr^{6+}} = \frac{C \cdot 100}{V_{пр}}, \qquad (2.16)$$

где C – массовая концентрация хрома, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3; 100 – объем, до которого была разбавлена проба, см^3; $V_{пр}$ – объем пробы, взятый для анализа, см^3.

Определение *концентрации никеля* в надиловой воде проводили фотометрическим методом, основанном на взаимодействии ионов никеля в слабоаммиачной среде в присутствии сильного окислителя с диметилглиоксимом с образованием комплексного соединения красного цвета [231]. Оптическая плотность окрашенного раствора измеряется при λ = 445 нм.

Пробу объемом 100 см^3 предварительно окисляли кипячением с 0,1 г персульфата аммония. Добавляли разбавленную соляную кислоту, вводили 5 см^3 20 %-ного раствора калия-натрия виннокислого, 2 см^3 10 %-ного раствора гидрохлорида гидроксиламина и нейтрализовали разбавленным раствором аммиака (1:1) до pH 7,5 - 9.

Раствор переносили в делительную воронку вместимостью 250 см^3, приливали 2 см^3 раствора диметилглиоксима, 3 см^3 хлороформа и встряхивали в течение 30 с. После расслоения жидкости сливали хлороформный слой в другую делительную воронку и повторяют экстракцию.

Соединенные порции хлороформного экстракта встряхивали во второй делительной воронке с 5 см^3 разбавленного раствора аммиака (1:24) в течение 1 мин и переносили в первую делительную воронку, которую перед этим ополаскивали дистиллированной водой. Затем проводили реэкстракцию никеля обработкой хлороформного раствора 5 см^3 раствора соляной кислоты, сливали экстракт в другую воронку, обрабатывали его аналогично повторно и затем объединяли водные солянокислые растворы. В растворе определяли содержание никеля по градуировочному графику. Массовую концентрацию никеля $C_{Ni^{2+}}$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$C_{Ni^{2+}} = 25\ C/V_{пр}, \qquad (2.17)$$

где C – концентрация никеля, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3; 25 – объем, до которого была разбавлена проба, в см^3; $V_{пр}$ – объем пробы, см^3.

Фотометрическое определение *концентрации ионов меди* основано на образовании устойчивого комплекса ионов Cu^{2+} с диэтилдитиокарбаматом свинца, образующимся в присутствии хлористоводородной кислоты и органического экстрагента – тетрахлорида углерода [232].

Перед проведением анализа необходимо извлечь органические вещества путем их выпаривания. Для этого в делительную воронку вместимостью 200 см^3 помещали 50 см^3 пробы, к которой приливали 1-2 см^3 концентрированной серной кислоты, 3-5 см^3 концентрированной HNO_3, выпаривали смесь до появления характерного белого дымообразования серной кислоты. Если раствор оставался мутным или имел интенсивную окраску, процесс продолжали добавлением еще 5 см^3 азотной кислоты и последующим повторным выпариванием до образования паров. Операцию повторяли до тех пор, пока раствор не станет прозрачным и бесцветным.

Подготовленный раствор разбавляли примерно до 100 см^3, приливали 5 капель разбавленной HCl (1:1) и 4 см^3 раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода. Смесь энергично встряхивали в течение 2 мин. После разделения отделяли экстракт в кювету, снабженную крышкой, и определяли оптическую плотность при λ = 430 нм по отношению к тетрахлориду углерода.

Аналогично анализировали холостую пробу. Величину оптической плотности холостого опыта вычитали из оптической плотности пробы. Концентрацию меди находили по градуировочному графику и рассчитывали по формуле:

$$C_{Cu^{2+}} = \frac{C \cdot 100}{V_{пр}}, \quad (2.18)$$

где C – концентрация меди, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3; 100 – объем, до которого разбавлена проба, см^3; $V_{пр}$ – объем для анализа, см^3.

Метод определения *концентрации ионов цинка* основывается на химическом взаимодействии катионов цинка с дитизоном, приводящем к образованию ярко-красного комплексного соединения – дитизоната цинка. Последующее выделение дитизоната осуществляется путем экстракции в слой четыреххлористого углерода при pH = 4,5−4,8 [233].

Для исключения искажения результатов измерений перед началом анализа вводили расчетное количество раствора 20 %-го раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, который образует комплексные соединения с ионами меди. Количество добавляемого тиосульфата определяется исходя из содержания меди в пробе: на каждые 10 мкг Cu необходимо ввести 5 см³ 20 %-го раствора тиосульфата натрия.

100 см^3 исследуемой воды, подкисленной при отборе 2-3 каплями соляной кислоты (1:1), помещали в делительную воронку вместимостью 150-200 см^3. Добавляли 5 см^3 буферного раствора, приливали 1 см^3 20 %-го раствора тиосульфата натрия и перемешивали. Добавляли 4 см^3 0,002 %-го раствора дитизона в четыреххлористом углероде и энергично встряхивали в течение 2 мин. Окраска раствора дитизона в зависимости от концентрации ионов цинка изменялась от зеленой до красной. Экстракцию проводили повторно для полного перехода ионов цинка. После расслоения жидкости экстракт объединяется и колориметрируется. Концентрацию ионов цинка $C_{Zn^{2+}}$, мкг/дм^3, определяли по формуле:

$$C_{Zn^{2+}} = \frac{C \cdot 1000}{V \cdot 1000}, \quad (2.19)$$

где V – объем исследуемой пробы, см^3.

2.3.4. Общетехнические характеристики и эксплуатационные показатели избыточного активного ила

При микроскопировании активного ила использовали бинокулярный микроскоп Motic BA310LED, в котором реализован стандартный выход ISO для фотографических изображений и в качестве системы освещения предусмотрено использование светодиодных источников мощностью 3 Вт.

Анализ проводили в течение 30 мин с момента взятия пробы. Проводили оценку видового состава организмов после отбора пипеткой с широким отверстием капли активного ила, которую помещали на предметное стекло и накрывали покровным стеклом размером 24х24 мм. Для качественного определения фауны активного ила оценку проводили как с поверхности ила, так и со дна сосуда, в котором находилась проба [234]. В каждой капле материал просматривался практически полностью.

Учет проводили на 40 различных участках (кругах обзора) при увеличении 10х/0,25 и, при необходимости, при большем увеличении – 20х/0,40. Учету подлежат: животные, свободные бактерии, нитчатые бактерии, гифы грибов и своеобразные скопления бактерий (*Zooglea Ramigera*). По результатам оценки присваивали условные баллы встречаемости организмов: 1 – единичное нахождение, 2 – мало, 3 – порядочно, 4 – много, 5 – в массе.

Седиментационные свойства активного ила оценивали по значению *илового индекса*, то есть объема 1 г сухого ила, занимаемого через 30 мин отстаивания в 1 дм^3 стандартного цилиндра [235].

Методика определения илового индекса: отобранную иловую смесь выдерживали в лабораторном помещении при температуре 20 °С, затем тщательно перемешивали, переносили в цилиндр вместимостью 1 дм^3, который размещали на горизонтальной поверхности стола, и через каждые 3 мин отмечали объем в см^3, занимаемый оседающей массой активного ила. Через 30 мин отстаивания записывали окончательное значение дозы ила по объему (см^3). Наблюдения

проводили в прохладном помещении, вдали от источников тепла, так как при температуре > 25 °С возможно всплывание осевшего активного ила вследствие денитрификации.

Иловый индекс *I*, см^3/г, определяется по формуле:

$$I = \frac{V}{d}, \qquad (2.20)$$

где V – занимаемый объем ила, см^3/дм^3, d – масса ила по сухому веществу, г/дм^3.

Методика измерений *массовых концентраций взвешенных веществ* в сточных водах основана на применении гравиметрического метода [236]. Продолжительность анализа одной пробы – 14 часов. Перед проведением анализа пробу тщательно перемешивали вручную, встряхивали емкость с водой, отбирали 500 см^3 пробы, фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». По окончании фильтрования фильтр с осадком трижды промывали дистиллированной водой порциями по 10 см^3.

Фильтр с осадком подсушивали на воздухе в течении 3 часов и взвешивали со стаканчиком. Мембранный фильтр высушивали в течение 1 часа, а бумажный в течение 4 часов в сушильном шкафу при 105±2 °С. Фильтр с стаканчиком для взвешивания охлаждали в эксикаторе, закрыв крышкой, и взвешивали. Концентрацию взвешенных веществ определяли по формуле:

$$\mathrm{C_{взв}} = \frac{(m_1 - m_2)}{V_{\text{пр}}} \cdot 1000, \qquad (2.21)$$

где $\mathrm{C_{взв}}$ – концентрация взвешенных веществ, мг/дм^3; m_2 – масса стаканчика для взвешивания с бумажным фильтром со взвешенными веществами, г; m_1 – масса стаканчика для взвешивания с бумажным фильтром, г; $V_{\text{пр}}$ – объем пробы воды, взятый для анализа, дм^3.

Цетрифугирование избыточного активного ила проводили в лабораторной центрифуге Elmi CM-6M.01 при различных условиях (500, 1000 и 1500 об/мин в течение 1, 2, 3 мин). В калиброванные и пронумерованные пробирки заливали осадки объемом V_0 и помещали в центрифугу. После центрифугирования замеряли высоту слоя фугата, объем уплотненного в пробирках кека

V_k, см^3. Далее определяли значение индекса центрифугирования $I_{\text{ц}}$, см^3/г, как критерия влагоотдачи осадка по формуле:

$$I_{\text{ц}} = \frac{V_{\text{у}}}{V_0 \cdot \text{С}}, \quad (2.22)$$

где $V_{\text{у}}$ и V_0 – объем уплотненного и исходного осадка, см^3; *С* – концентрация исходного осадка, г/см^3.

Проведены экспериментальные исследования с использованием *экспресс-метода оценки водоотдающих свойств* активного ила, разработанного Б.С. Ксенофонтовым и соавторами, основанного на капиллярном впитывании влаги, отделяющейся из твердой фазы осадка пористой подложкой в виде фильтровальной бумаги [237].

Осадок массой 1 г помещали на бумажный фильтр, после чего начинался процесс переноса влаги. Зафиксированное количество впитанной водой массы фиксировали через каждые 5 мин. При впитывании влаги происходило увеличение смоченной поверхности, по истечении 15 мин измеряли высоту столба поднятия жидкости *Н* по смоченной поверхности. В работе использовали фильтры «синяя» и «белая» лента.

Определяли общетехнические характеристики ТРГ. Для определения *зольности* активного ила и ТРГ [238] взвешенную навеску помещали в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигль, сжигали в муфельной печи, нагреваемой до температуры 850±10 °С, и выдерживали при этой температуре до постоянной массы на протяжении 60 мин. Зольность, *А*, %, рассчитывали по массе остатка после прокаливания по формуле:

$$\text{А} = \frac{m_1 - m_2}{m - m_2}, \quad (2.23)$$

где m – масса тигля с навеской до озоления, г; m_1– масса тигля с золой, г; m_2 – масса пустого тигля, г.

Влажность активного ила и ТРГ определяли путем высушивания до постоянной массы в сушильном шкафу:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100, \qquad (2.24)$$

где m_1 – масса пробы осадка исходной влажности, г; m_2 – масса высушенной пробы осадка, г.

Определение *прочности на истирание* состоит в истирании брикетов в барабане и определении массы ТРГ, оставшихся на сите от загруженной в барабан массы, которая характеризует прочность брикетов на истирание [239]. Предварительно взвешенные ТРГ помещали в барабан, включали привод, который вращал барабан с брикетами в течение 4 мин. После 100 полных оборотов останавливали барабан и высыпали содержимое барабана в контейнер. Подвергнутые стиранию в барабане брикеты рассеивали вручную на сите до прекращения выделения подрешетного продукта.

Надрешетный продукт, оставшийся на сите, взвешивали. Механическую прочность брикетов после испытания их в барабане, $П_И$, %, определяли по формуле:

$$П_И = \frac{m}{M} \cdot 100, \qquad (2.25)$$

где m – масса брикета после испытания, г; M – масса брикета до испытания, г.

CHNS – анализ ТРГ заключается в определении основных органогенных элементов в составе функциональных веществ и материалов. Определение CHNS – анализа реализовано динамическим методом Дюма–Прегля, который состоял в высокотемпературном сжигании пробы с последующим разделением в насадочной газохроматографической колонке и детектированием продуктов сгорания при помощи высокочувствительного катарометрического детектора автоматизированного элементного анализатора EA-3000, Eurovector, S.p.A. (Италия) с воспроизводимостью 0,2 % в течении не более 5 мин.

Определение теплоты сгорания ТРГ проводили *калориметрическим методом* путем сжигания взвешенного образца в кислородной калориметрической бомбе АБК-1-В при постоянном объеме в среде сжатого кислорода под давлением $29{,}4 \cdot 10^5$ Па [240]. Теплоту сгорания определяли по изменению

температуры воды до, во время и после сжигания с учетом термохимических поправок и поправки на перенос тепла.

Для *детоксикации* проводили аэрацию смеси отходов с использованием аэратора SNS QB-101B; для механического перемешивания использовали магнитную мешалку ММ-5.

Для определения содержания ТМ в ИАИ проводили определение элементного состава *атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методами анализа* по методике НСАМ 499-АЭС/МС [241], используемой для оценки качества почв, грунтов и донных отложений. В процессе испытаний использовали спектрометр эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой Avio 500 (предел обнаружения контрольных элементов (по критерию 3σ) – не более 1 мкг/дм^3 (по Zn при λ = 213,857 нм)); масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой NEXion 300D фирмы «PerkinElmer Inc.» (предел обнаружения контрольных элементов (по критерию 3σ) – не более 6 нг/дм^3 (по Cd)). Погрешность испытаний составляет < 1 %.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой основан на возбуждении атомов элементов образца путем воздействия высокочастотной индукционной плазмы. Под воздействием высоких температур атомы переходят в возбужденное состояние и излучают световые волны характерной длины. Спектры излучения регистрировались детектором, что позволило определить концентрацию каждого элемента в образце.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ включал следующие этапы: подготовка пробы (измельчение и растворение образца в кислотах (HNO_3 + HF)); аэрозольное распыление раствора; возбуждение атомов в плазме; регистрация спектра эмиссии; количественный анализ концентрации элементов. Масс-спектрометрический анализ с индуктивно связанной плазмой позволил определить массу отдельных ионов. Образец распыляли и вводили в плазму, где элементы переводились в ионы, а затем поступали в масс-анализатор, где измерялась их масса и количество.

Для оценки *бактериологической опасности ИАИ*, обработанного шламмом ВПУ, проводили контроль осадка по определению количества бактерий группы кишечной палочки (БГКП) (колиформных бактерий), включая следующие роды: *Escherichia, Klebsiella, Enterobacter, Citrobacter* и *Serratia* [242, 243].

Проводили прямой посев суспензии осадка в количестве 0,1 $см^3$ на поверхность среды Эндо и равномерно распределяли по поверхности шпателем. Посевы выращивали в термостате при температуре 37±1 °С в течение 24 ч. Далее проводили идентификацию выросших микроорганизмов и их подсчет аналогично определению общих колиформных бактерий титрационным методом и подсчету количества колиформных бактерий в 1 г почвы, для чего среднее число колиформных колоний, выросших на чашке, умножается на степень десятикратного разведения. Посевы оценивали и отмечали рост колоний, характерных для БГКП (плоские или слегка выпуклые, или с валиком, красные с различной интенсивностью окраски, розовые, бледно-розовые с металлическим или без металлического блеска). Полученные значения обработаны и представлены с использованием программного обеспечения GraphPad Prism.

Оценка класса опасности необработанного и детоксицированного ИАИ расчетным путем проведена на основании величины суммарного индекса опасности *K*, рассчитанного по сумме показателей степени опасности веществ, составляющих отход [244, 245].

Оценка на острое токсическое действие (летальность) проведена *методом биотестирования* на ракообразных *Daphnia magna Straus* [246]. Методика основана на установлении различия между количеством погибших дафний в анализируемой пробе и культивационной воде.

В лабораторный стакан размещали 100 г воздушно-сухой массы смешанного осадка и добавляли надиловую воду в соотношении сухая масса: жидкость - 1 : 10. Смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 7-8 ч так, чтобы твердое вещество находилось во взвешенном состоянии; скорость перемешивания ≤ 70 об/мин. После отстаивания в течении 12 ч при необходимости фильтровали через фильтр «белая лента» и начинали биотестирование.

Культуру дафний выращивали в климатостате Р2, обеспечивающем поддержание искусственного освещения лампами дневного света с интенсивностью света от 500 до 1000 лк, 16-часовой световой и 8-часовой ночной (без освещения) период, при температуре 20 °С. Биотестирование проводили в стаканах объемом 200 см^3, которые заполняли 100 см^3 исследуемой пробы. Пробу анализировали в 100, 30, 9, 3 и 1%-ной концентрациях. В каждую пробу помещали по 10 дафний в возрасте 6-24 ч. Учет смертности дафний в опыте и контроле проводили через каждый час до конца первого дня опыта, а затем 2 раза в сутки ежедневно до истечения 96 ч. Критерием острой летальной токсичности является гибель 50 % дафний и более в опыте по сравнению с контролем за 96 ч биотестирования.

Определение токсичности водных вытяжек на втором тест-объекте проводили по выживаемости односуточной молоди рыб *Poecilla reticulata Pet.* [247]. Тестирование проводили в течение 96 ч при температуре 25 °С и попеременном воздействии света и темноты.

Токсичность анализируемых проб, А, %, определяли по гибели тест-организмов относительно контрольной пробы после 96 ч тестирования и рассчитывали по формуле:

$$\text{А} = \frac{X_\text{к} - X_\text{п}}{X_\text{к}} \cdot 100\ \%, \qquad (2.26)$$

где $X_\text{к}$ – среднеарифметическое значение количества выживших тест-организмов в контрольной пробе, шт; $X_\text{п}$ – среднеарифметическое значение количества выживших тест-организмов для каждого заданного разбавления (концентрации) анализируемой пробы, шт. При значении А < 50 % проба не обладает острой токсичностью.

Для оценки токсичности водных вытяжек после использования отходов в качестве вторичных ресурсов (ШМП, зола после сжигания ТРГ) использовали культуру водоросли *Chlorella vulgaris* [248]. Перед биотестированием культуру водоросли хлорелла, выращенную в многокюветном культиваторе КВМ-05,

фильтровали через вату и разбавляли до оптической плотности 0,125±0,005 50%-ной средой Тамия. Пробу подвергали разбавлению в заданной кратности.

Степень токсического воздействия на водоросли оценивали по разнице величины оптической плотности тест-культуры в контрольных и опытных образцах после 22 часов выращивания в культиваторе. Значение оптической плотности культуры тест-объекта определяли на измерителе плотности суспензии ИПС-03.

При проведении вычислительного эксперимента применяли компьютерное моделирование на языке программирования Python 3 с использованием библиотек NumPy; SciPy; Matplotlib.

Выводы по главе 2

Представлено описание объектов, материалов и связующих, используемых в научном исследовании. Приведены методики разработки сорбционных материалов и ТРГ на основе отходов производства – ИАИ и шлама ВПУ, описаны подходы к определению физико-технических свойств сорбционных материалов: водопоглощающая способность, насыпная плотность, растворимость, адсорбционная активность по йоду, метиленовому голубому, суммарный объем пор, краевой угол смачивания.

Подробно представлены методики определения качества сточных вод по определению концентрации АСПАВ, показателям ХПК, БПК, концентрация фосфатов, аммоний-иона, оценка присутствия вторичных загрязнений и надиловых вод по концентрации ТМ: цинка, меди, никеля, хрома.

Описаны методы определения седиментационных свойств отходов, общетехнических и эксплуатационных характеристик; методы определения тяжелых металлов в отходах, элементного состава ТРГ, зольности, влажности, теплоты сгорания, методы оценки бактериологической опасности и классов опасности, метод оценки токсического действия отходов на различных тест-объектах и пр.

ГЛАВА 3. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ АСПАВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ШЛАМА ВПУ ТЭС

Очистка от АСПАВ является важной задачей, решаемой на этапе локальной очистки сточных вод для предварительного обезвреживания сточных вод, поступающих на биологические очистные сооружения (БОС).

Несмотря на то, что основные представители АСПАВ (например, ЛСН) относятся к IV классу опасности, то есть являются малоопасными веществами, данные соединения снижают качество биохимической очистки сточных вод, оказывая негативное воздействие на биоценоз активного ила аэротенков и при недостаточной степени очистки наносят вред состоянию поверхностных водоемов.

Установлено негативное воздействие АСПАВ на состояние активного ила, который является основным компонентом на БОС. Наличие в сточных водах АСПАВ может приводить к нарушению нормальной жизнедеятельности активного ила и изменению процесса агломерации его частиц. АСПАВ нарушают целостность клеточных мембран, адсорбируясь на поверхности клеток микроорганизмов; блокируют активность ферментов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, что замедляет метаболизм и рост бактерий; при повышении концентрации наблюдается гибель микроорганизмов.

Также ПАВ снижают гидрофобность поверхности бактериальных клеток, препятствуя их агрегации в хлопья. Это нарушает процесс осаждения активного ила во вторичных отстойниках, что приводит к выносу ила и потере биомассы.

Наличие АСПАВ снижает эффективность биологической очистки за счет того, что ПАВ ингибируют нитрифицирующие бактерии, что нарушает разложение азотсодержащих веществ, повышает содержание аммония в сточных водах и снижает эффективность биохимического окисления органических загрязнений.

Присутствие АСПАВ создает дополнительные трудности при разделении и очистке различных дисперсных загрязнений, находящихся в жидком и твердом агрегатных состояниях, так как при их взаимодействии с ПАВ происходит эмульгирование и стабилизация указанных загрязнений.

Исследована возможность очистки сточных вод от АСПАВ при их повышенной концентрации при перемешивании в постоянном объеме и для доочистки в динамических условиях при пропускании через адсорбционный аппарат с применением обработанного связующим компонентом шлама ВПУ в качестве нового сорбционного материала. Представлено научное обоснование механизма очистки сточных вод на разработанном материале и разработаны возможные технологические решения. Исследования проведены на примере сточных вод, поступающих на локальные очистные сооружения (ЛОС) с ОАО «Камаз».

3.1. Исследование сточных вод, поступающих на локальные очистные сооружения

Сточные воды, направляемые на ЛОС, представлены водами, образующимися на различных заводах предприятия: автомобильного завода, завода двигателей, прессово-рамного завода и т.д. В сточных водах предприятия, поступающих на ЛОС, содержатся: взвешенные вещества, нефтепродукты, тяжелые металлы, хлориды, АСПАВ, фосфаты, сульфаты и пр. Качественный и количественный составы сточных вод за два полугодия 2024 года, поступающих на ЛОС, а также нормативные значения концентраций загрязняющих веществ, обеспечивающие требуемый уровень очистки, представлены в таблице 3.1.

Отсутствие превышений нормативных значений обеспечивает устойчивую очистку на ЛОС и нормальную работу БОС.

Таблица 3.1. Качественный и количественный составы сточных вод

№	Концентрация примеси, показатель, ед. изм	Нормативное значение	Фактическое значение 1/2 полугодие
1.	2	3	4
2.	Температура, ºС	≤ 40	16,5±2 / 19,4±1,5
3.	pH, ед. pH	6,5 – 9,0	7,22±0,4 / 7,13±0,35
4.	Взвешенные вещества, мг/дм³	≤ 300	281±5 / 247±6
5.	Сухой остаток, мг/дм³	≤ 1000	825±13 / 697±21
6.	Хлориды, мг/дм³	≤ 150	138±5 / 109±8
7.	Сульфаты, мг/дм³	≤ 211	146±10 / 108±14
8.	ХПК, мгО/дм³	≤ 600	522±6 / 583±7
9.	$БПК_5$, мг/дм³	≤ 300	245±10 / 243±12
10.	$БПК_{20}$, мг/дм³,	≤ 399	343±18 / 344±16
11.	NH_4^+, мг/дм³	≤ 35	20,6±1,5 / 21,5±1,9
12.	Нефтепродукты, мг/дм³	≤ 15	6,5±2,3 / 8,1±1,4
13.	Фосфаты, мг/дм³	≤ 18,4	7,15±1,9 / 7,8±1,2
14.	АСПАВ, мг/дм³	≤ 15	2,88±0,22 / 8,27±1,69
15.	Железо общее, мг/дм³	≤ 4,3	1,39±0,11 / 1,32±0,14
16.	Цинк, мг/дм³	≤ 0,576	0,245±0,015 / 0,229±0,026
17.	Медь, мг/дм³	≤ 0,120	0,028±0,004 / 0,026±0,008
18.	Хром (VI), мг/дм³	≤ 0,03	0,01±0,002 / 0,01±0,001
19.	Алюминий, мг/дм³	≤ 2,2	0,64±0,09 / 0,57±0,11
20.	Никель, мг/дм³	≤ 0,053	0,0192±0,001/0,0173±0,0004

Наблюдались периодические превышения нормативных значений для поступающих на ЛОС сточных вод по АСПАВ, концентрация которых повышалась до 48,3 мг/дм³.

Технологическая схема ЛОС представлена на рис. 3.1. Проектная производительность очистных сооружений составляет 2 300 тыс. м^3/год. При этом фактическая производительность – 852 тыс. м^3/ год, что составляет 37 % от проектной.

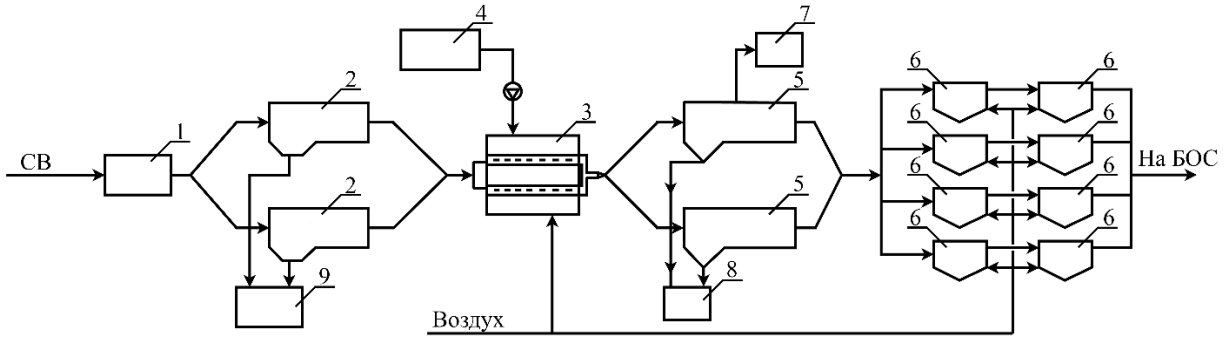


Рисунок 3.1. Технологическая схема ЛОС:
1– приемно-распределительная камера; 2 – песколовки; 3 – смеситель;
4 – реагентное хозяйство; 5 – нефтеловушки; 6 – флотаторы;
7 – резервуар сбора всплывших нефтепродуктов; 8 – резервуар сбора осевших нефтепродуктов; 9 – бункер сбора песка.

Загрязненные сточные воды поступают в приемно-распределительную камеру 1, а далее по трем лоткам направляются к распределительным камерам горизонтальных песколовок с круговым движением воды 2. Частицы, отделенные в песколовках, периодически перекачиваются в бункер сбора песка 9.

После песколовок воды поступают в смеситель барботажного типа 3, в котором происходит их смешение с реагентами: сульфатом алюминия, известковым молоком (для поддержания оптимального pH) и флокулянтом. Приготовление и дозирование реагентов осуществляется в реагентном хозяйстве 4.

Из смесителя сточные воды отводятся в нефтеловушки 5 для разделения дисперсной и сплошной среды. Всплывшая легкая фракция и осевшая тяжелая фракция нефтепродуктов при помощи скребка собирается и далее отводится в резервуары уловленных нефтепродуктов 7 и 8.

Далее сточные воды поступают на напорные флотаторы 6, которые представляют собой круглые железобетонные резервуары. Пена, образующаяся на поверхности флотаторов, собирается в нефтесборный желоб, откуда отводится в резервуар уловленных нефтепродуктов 7. Затем очищенные воды самотеком поступают на БОС [249].

В результате очистки на ЛОС сточные воды, поступающие на БОС, характеризуются следующими примесями, указанным в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Ко личественный состав сточных вод и нормативы концентрации загрязняющих веществ сточных вод, поступающих на БОС

№	Концентрация примеси, показатель, ед. изм	Норматив для отвода на БОС	Фактическое значение 1/2 полугодие
1.	Взвешенные вещества, мг/дм^3	≤ 100	19,84±0,3 / 14,82±0,5
2.	ХПК, мг O_2/дм^3	≤ 500	84,5±1,2 / 100,2±2,8
3.	NH_4^+, мг/дм^3	≤ 25	16,4±0,2 / 17,6±0,7
4.	Фосфаты, мг/дм^3	≤ 12	0,8±0,03 / 1,2±0,01
5.	Сульфат-ион, мг/дм^3	≤ 200	131,6±9,5 / 96,9±5,1
6.	Нефтепродукты, мг/дм^3	≤ 5	0,13±0,01 / 0,43±0,03
7.	АСПАВ, мг/дм^3	≤ 10	1,85±0,05 / 4,07±1,6
8.	Медь, мг/дм^3	≤ 0,007	0,0023±0,004 / 0,0019±0,001
9.	Цинк, мг/дм^3	≤ 0,426	0,021±0,005 / 0,018±0,001

При повышениях концентрации АСПАВ фактическое значение соответствовало 41,07±1,6 мг/дм³. Следовательно, необходимо применять дополнительные методы очистки для снижения негативного воздействия АСПАВ на активный ил на этапе биологической очистки при сбросе загрязненных вод с повышенными концентрациями.

В существующей схеме ЛОС частичная очистка сточных вод от АСПАВ происходит на этапе коагуляции с удалением АСПАВ в нефтеловушках, а затем во флотаторах. Очистка сточных вод от АСПАВ обеспечивает бесперебойную работу БОС.

Сброс сточных вод с АСПАВ с повышенной концентрации может быть вызван нарушением режимов плановой текущей работы и эксплуатации оборудования. Причинами могут являться:

- единовременный слив больших объемов отработанных моющих растворов, содержащих высокие концентрации АСПАВ, после окончания цикла мойки/обезжиривания деталей или оборудования;

- аварийное переполнение моечных или обезжиривающих ванн;

- неисправность оборудования (разрыв трубопроводов, неисправность клапанов или повреждение резервуаров для хранения моющих концентратов или отработанных растворов; отказ систем дозирования и автоматики и пр.);

- пусконаладочные работы или ремонт (сброс высококонцентрированных вод при опрессовке или промывке вновь смонтированных или отремонтированных трубопроводов и емкостей; химическая чистка систем теплообменников, котлов и прочего оборудования).

При сбросах сточных вод с повышенной концентрацией АСПАВ невозможно обеспечить надежную работу последующей системы биологической очистки.

Специфика очистки сточных вод от АСПАВ объясняется их свойствами. АСПАВ, поступающие на ЛОС представлены в основном лаурилсульфатом натрия (ЛСН), $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$, который является одном из наиболее часто встречающихся представителей АСПАВ в сточных водах промышленных предприятий и коммунальных хозяйств. Молекула ЛНС представлена полярной гидрофильной группой $-SO_3Na$ и углеводородным радикалом – неполярной гидрофобной группой.

Для АСПАВ характерна дифильная природа молекул, за счет которой происходит самопроизвольное накопление ПАВ на границе раздела фаз, что

приводит к понижению энергии Гиббса поверхности. По мере заполнения поверхности раздела вода-воздух молекулами ПАВ поверхностное натяжение на границе снижается.

Определение поверхностного натяжения ЛСН проводили сталагмометрическим методом. Для расчета поверхностного натяжения на границе раздела раствор ЛСН-воздух использовали известное выражение:

$$\sigma = \sigma_w \frac{\rho}{\rho_w} \frac{l_w}{l}. \quad (3.1)$$

Полученная зависимость изменения поверхностного натяжения раствора ЛСН от концентрации представлена на рис. 3.2.

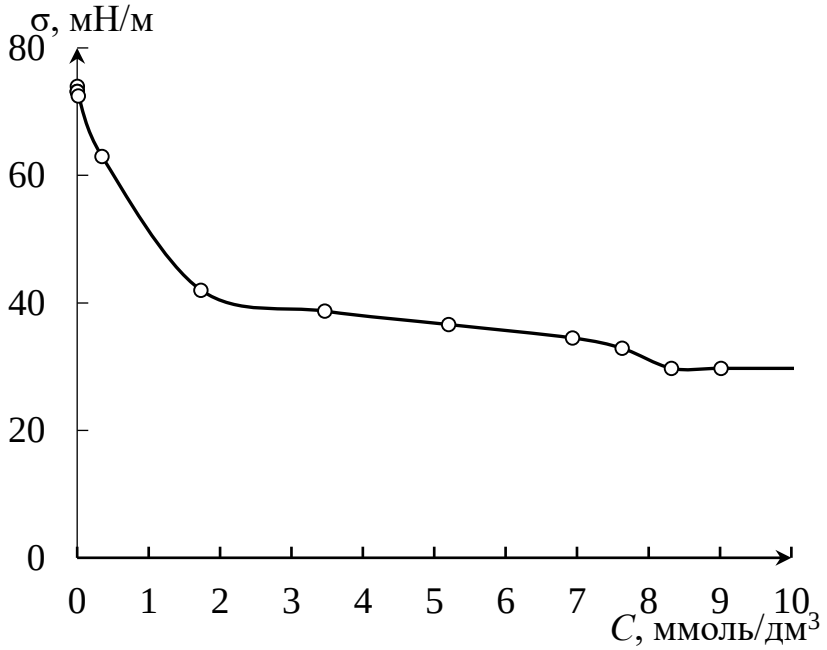


Рисунок 3.2. Зависимость изменения поверхностного натяжения раствора ЛСН от концентрации

Из рис. 3.2. видно, что так как $\sigma < \sigma_w$ (73,2 мН/м), то поверхностное натяжение раствора с повышением концентрации ЛСН уменьшается, $d\sigma/dC < 0$.

Снижение значения поверхностного натяжения раствора обусловлено наличием гидрофобных углеводородных радикалов. Взаимодействие молекул

воды между собой является более интенсивным, чем взаимодействие молекул ЛСН и воды.

Присутствие дифильных молекул способствует самопроизвольному накоплению ПАВ на границе раздела фаз, что приводит к понижению энергии Гиббса поверхности. Дифильная природа АСПАВ обуславливает механизм адсорбции примеси на различных типах адсорбционных материалов [250].

Для оценки использования осушенного шлама ВПУ в качестве сорбционного материала для извлечения ЛСН из сточных вод проведен эксперимент, определяющий его адсорбционную способность и водопоглощение.

Установлено, что сорбционная способность осушенного шлама ВПУ по отношению к ЛСН составляет 2,87 мг/г, что соответствует низкой эффективности извлечения – 10,5 %. Водопоглощение шлама ВПУ составило 73,5±0,1 %, Экспериментальные результаты обработаны с применением уравнения Дубинина–Радушкевича, шлам является гидрофильным материалом.

Для проведения процесса адсорбционной очистки предлагается использовать модифицированный связующими шлам ВПУ. На основании проведенных исследований осуществляли выбор связующего для обработки шлама ВПУ [251, 252].

3.2. Выбор связующего, модифицирующего шлам ВПУ ТЭС

Для использования шлама ВПУ в качестве сорбционного материала необходимо проводить предварительную модификацию материала путем обработки связующими веществами и последующим гранулированием, которое обеспечит уплотнение порошкообразного материала. Порционное введение связующего обеспечивает максимальное распределение связующего по поверхности материала. Количество связующего, вводимого в материал, составляло от 15 до 50 % (масс.).

В главе 2 описаны основные материалы, которые использованы в качестве связующих, модифицирующих шлам ВПУ: парафин (ШМП), воск (ШМВ),

жидкое натриевое стекло (ШМС), крахмал (ШМК). Гранулирование реализовано методами, приведенными в главе 2.

При гранулировании методом окатывания получены сферические гранулы диаметром 3-6 мм, представленные на рис. 3.3.



Рисунок 3.3. Сорбционные материалы, полученные методом окатывания шлама ВПУ со связующими

При гранулировании методом продавливания через формующую фильеру (сито) получены гранулы правильной формы диаметром 1-1,5 мм, представленные на рис.3.4.

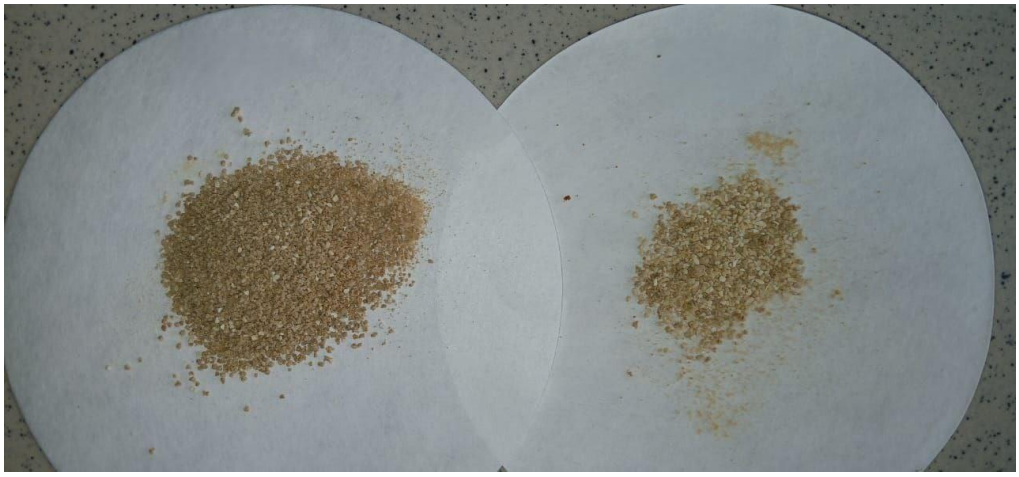


Рисунок 3.4. Сорбционные материалы, полученные методом продавливания шлама ВПУ со связующими

Метод продавливания через формующую фильеру (сито) позволяет получить гранулы правильной формы меньшего диаметра, что является положительным аспектом для протекания очистки сточных вод в емкостном аппарате с

перемешиванием, так как увеличивается удельная поверхность гранул. Помимо этого, меньший размер частиц дисперсной фазы позволяет достичь большую площадь межфазной поверхности и поверхностной энергии Гиббса.

Гидрофобность предполагает слабое взаимодействие молекул вещества с водой, проявляется при краевом угле смачивания $\theta > 90°$. Способность к адсорбции зависит от сродства вещества к адсорбенту: на гидрофильном адсорбенте адсорбируются либо полярные, либо дифильные вещества с преобладанием полярности, а на гидрофобном – неполярные и дифильные. Оценка гидрофобности разработанных материалов по водопоглощению представлена в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Водопоглощение разработанных сорбционных материалов

Сорбционный материал	ШМП	ШМВ	ШМС	ШМК
Водопоглощение, %	0,01±0,002	0,2±0,01	0,1±0,02	43,3±0,08

АСПАВ имеют дифильные свойства, вода является полярным растворителем. Модифицированные сорбционные материалы (ШМП, ШМВ, ШМС) неполярны, что является существенным достоинством для протекания адсорбции ПАВ из полярных жидкостей (воды), так как согласно правилу Ребиндера в результате адсорбции ПАВ разность полярностей на границе раздела фаз снижается.

Таким образом, на гидрофобных адсорбентах ШМП, ШМВ, ШМС адсорбируются только загрязнения. ШМК не имеет гидрофобных свойств, поэтому не используется далее в исследовании.

Растворимость. К связующему предъявляется требование нерастворимости в воде. Проведен эксперимент, позволяющий оценить растворимость разработанных сорбционных материалов (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Растворимость сорбционных материалов

Сорбционный материал	ШМП	ШМВ	ШМС	ШМК
Растворимость в воде, г/100 см^3	<0,1±0,003	<0,1±0,002	54 ±0,2	<0,1±0,005

В таблице 3.4. видно, что ШМС является легкорастворимым материалом, по этой причине не может быть использован в качестве сорбционного материала.

Насыпная плотность учитывает не только объем частиц материала, но и пространство между ними и используется как основная характеристика загрузки при эксплуатации сорбционного фильтра и транспортировке материала.

Результаты определения насыпной плотности материалов, полученных методом окатывания, представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Значения насыпной плотности сорбционных материалов

Сорбционный материал	ШМП	ШМВ	ШМС	ШМК
Насыпная плотность, г/см^3	0,59±0,03	0,60±0,01	0,72±0,02	0,51±0,03

Еще одним важным свойством является сорбционная способность материала. Шлам ВПУ относится к микропористым адсорбентам [253]. В результате наложения полей дисперсионных сил противоположных стенок микропор энергии адсорбции в микропорах значительно повышены.

Сорбционную емкость в статических условиях определяли по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_p)}{m} V, \qquad (3.2)$$

где A – сорбционная емкость, мг/г; C_0 – исходная концентрация ЛСН в растворе, мг/дм^3; $C_р$ – равновесная концентрация ЛСН в растворе, мг/дм^3; m – масса навески, г; V – объем раствора, дм^3.

Изотермы адсорбции представлены на рис. 3.5.

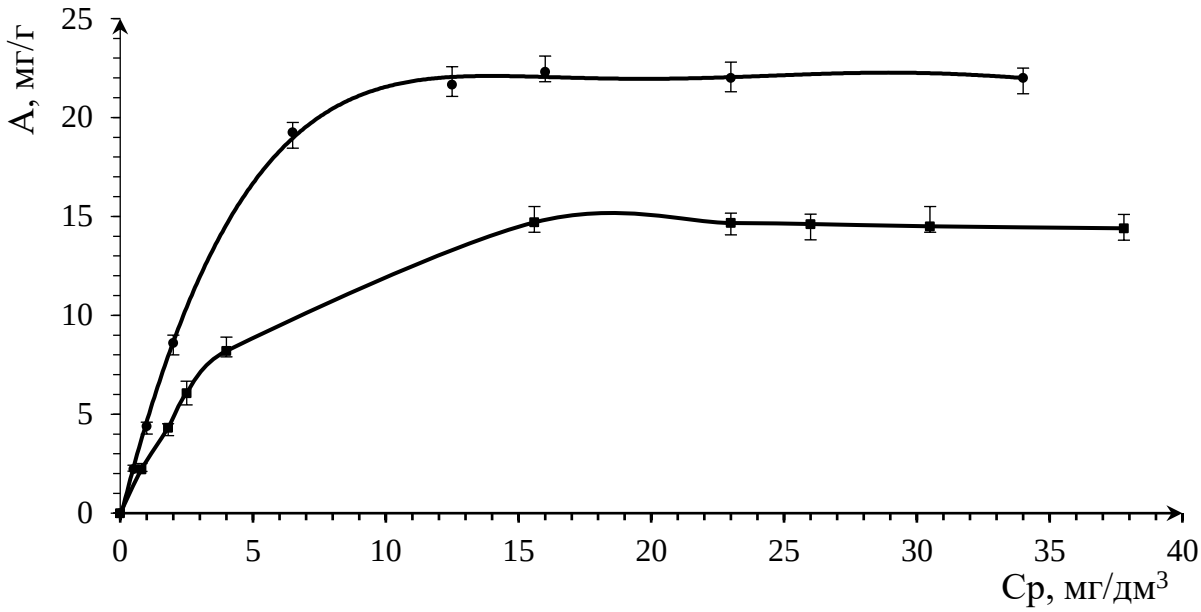


Рисунок 3.5. Изотерма адсорбции АСПАВ:

1 – ШМП; *2* – ШМВ.

Изотермы адсорбции, представленные на рис. 3.5., по классификации Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) относятся к I типу и свидетельствуют о мономолекулярной адсорбции. Сорбционная емкость ШМП составляет 22,1 мг/г, а сорбционная емкость ШМВ – 14,6 мг/г. Полученные изотермы адсорбции (рис. 3.5) имеют форму близкую к форме изотерм L-типа по классификации Джайлса [254, 255]. Изотермы L-типа наблюдаются, когда взаимодействие между адсорбированными молекулами пренебрежимо мало, а энергия активации не зависит от степени заполнения поверхности, что свидетельствует о высоком сродстве сорбента к сорбату [256].

Слабоадсорбирующиеся молекулы воды вытесняются из адсорбционного слоя сильноадсорбирующимися молекулами и ионами ПАВ, а неполярные

части молекул ПАВ взаимодействуют с поверхностью гранул, обработанными связующими неодинаково. При контакте с парафином на поверхности ШМП неполярная часть молекулы ПАВ эффективно взаимодействует с неполярной поверхностью парафина с помощью ван-дер-ваальсовых сил. Поскольку поверхность парафина практически полностью неполярна, взаимодействие с ШМП происходит с более высокой эффективностью.

На поверхности ШМВ из-за наличия функциональных групп (сложных эфиров жирных кислот и спиртов), создающих некоторую полярность, взаимодействия проявляется слабее.

Проведено исследование, устанавливающее оптимальное значение связующего парафина. В эксперименте парафин вводили в шлам в количестве от 15 до 50 % (масс.), результаты представлены в табл. 3.6. В результате определяли сорбционную емкость (*А*, мг/г) и рассчитывали эффективность (Э, %).

Таблица 3.6. Изменение сорбционной емкости *А* и эффективности Э в зависимости от количества добавленного связующего *р*

р, % масс.	15	20	25	30	35	40	50
А, мг/г	8,6±0,03	14,2±0,01	20,5±0,01	22,1±0,02	18,6±0,04	16,1±0,04	10,8±0,02
Э, %	31,8	53,1	74,2	81,6	69,7	57,3	39,5

Как видно из таблицы 3.6, целесообразным является введение связующего в количестве 30 %, что обеспечивает максимальную эффективность очистки 81,6 %. При более низких значениях наблюдается недостаточная гидрофобность поверхности. При введении связующего в количестве > 30 % (масс.) происходит заполнение пор сорбента, что приводит к снижению доступной для адсорбции поверхности, сорбционной емкости и эффективности [257].

Обработка связующим позволяет повысить сорбционные свойства материала, обеспечивает его гидрофобность, гранулирование обеспечивает улучшение условий хранения веществ и упрощает процесс их транспортировки и дальнейшего использования.

Для сравнения сорбционной емкости ШМП по АСПАВ проведен анализ разработанных сорбционных материалов природного и искусственного происхождения, в том числе из промышленных отходов, представленный в табл. 3.7., в которой представлены: тип отхода, сорбционная емкость, эффективность и способ получения материала.

Эффективность очистки и адсорбционная емкость по АСПАВ ШМП сопоставима с материалами натурального и искуственного происхождения. Активированные угли, несмотря на высокие значения эффективности и адсорбционной емкости, являются дорогостоящим продуктом, получение которого сопряжено с энерго- ресурсозатратами на термическую или термохимическую обработку.

На рис. 3.6 представлено распределение капли раствора ЛСН на поверхности ШМП.

Определено значение краевого угла смачивания ШМП равное $\theta = 122°$, которое свидетельствует о гидрофобности поверхности ($\theta > 90°$). Водный раствор ЛСН слабо взаимодействует с поверхностью ШМП, капля практически не растекается, имеет форму, близкую к шару.

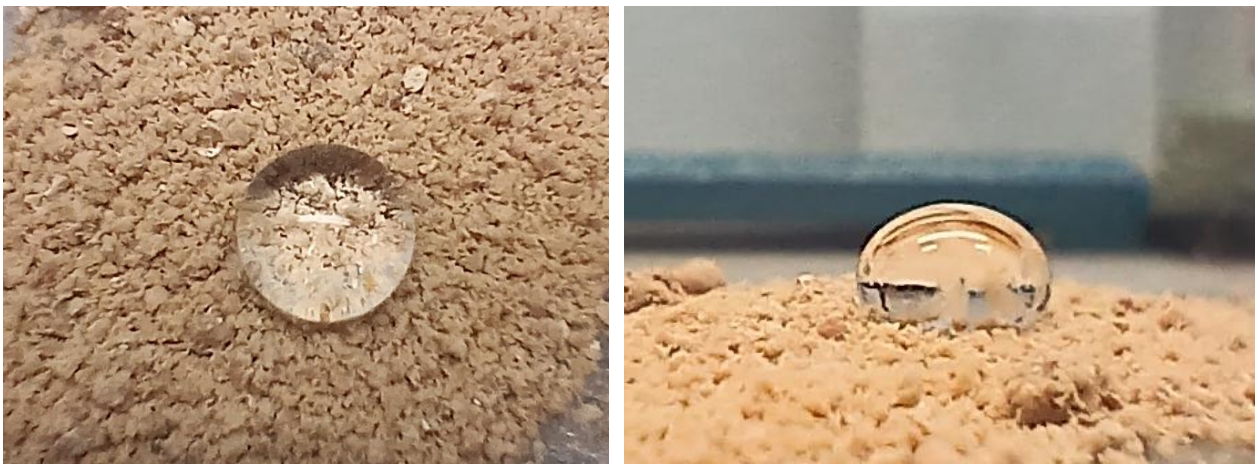


Рисунок 3.6. Распределение капли раствора ЛСН на поверхности ШМП

Таблица 3.7. Сорбционные материалы для извлечения АСПАВ

Сорбционный материал	А, мг/г	Э, %	Способ получения материала
Летучая зола ТЭС [258]	6,83	30	Отход тепловой электростанции
Гранитная крошка [259]	1,2	25	Продукт дробления гранита
Бентонитово-лигниновый композит [260]	18,3	63	Механическое перемешивание 80 масс. % бентонита с 20 масс. % лигнина
Композитные металл-органические каркасы, усиленные оксидом графена [261]	24,5	85	Изготовлены с фазовой инверсией смеси полиэфирсульфона в N,N-диметилацетамиде (при перемешивании в течение 24 ч) и цеолитного имидазолатного каркаса. После подвергали сушке при 40 °С в течение 12 ч, вводили оксид графена, диспергированный ультразвуковой обработкой при перемешивании (300 об/мин)
Целлюлоза из медицинских отходов (ватных шариков), модифицированная [NR_4^+] [262]	32,5	76	Катион [NR_4^+] (синтезированный из додецилдиметилтретичного амина) введен в целлюлозу с помощью реакции Уильямсона при нагревании до 75 °С и охлаждении в щелочных условиях. Ватные шарики промывали водой и сушили при 60 °С.
Сорбент из биомассы сосновых шишек [263]	36,6	81	Высушенный материал пропитывали K_2CO_3 и KOH, перемешивали в течение 1 ч, сушили при 110 °С в течение 48 ч, проводили пиролиз биомассы при 750 °С в

			течение 3 ч. Продукт пиролиза промывали водой, затем сушили при 110 °С.
Каменный уголь [264]	30	36	Измельчение в щековой дробилке и шаровой мельнице 12×12 до размера <100 мкм.
Активированные угли [265]	230-455	94-96	Термическая обработка (карбонизация) без доступа кислорода в инертной среде при 600-900 °С или термохимическая обработка (KOH / NaOH)

Так как гранулы ШМП имеют более высокую сорбционную емкость, то для них были определены параметры: адсорбционная емкость по метиленовому голубому – 149,34 мг/г; по йоду – 39,04 %. Адсорбционная емкость по метиленовому голубому и йоду отражает распределение пор сорбционного материала по размерам, так как молекулы метиленового голубого и йода адсорбируются преимущественно на поверхности мезо- и микропор (на поверхности пор больше 1,5 и 1,0 нм соответственно) [266]. Определен суммарный объем пор ШМП: $V_{\Sigma} = 0{,}527$ см^3/г.

Шлам является микропористым адсорбентом, однако, при модификации его поверхности парафином в процессе пропитки и последующего охлаждения происходит агрегация мелких частиц микропористого сорбента, с возможным образованием в материале мезопор.

Так как полученные изотермы сорбции относятся к I типу по БЭТ, то далее экспериментальные значения промоделированы с использованием различных уравнений (Ленгмюра, БЭТ, Фрейндлиха, Темкина, Рейдлиха-Петерсона). Наибольшую степень достоверности показали классические уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха [267].

3.3. Математическое описание процесса сорбции на ШМП и ШМВ

Уравнение Ленгмюра. Зависимость величины адсорбции по Ленгмюру от концентрации раствора описывается уравнением:

$$\mathrm{A} = \mathrm{A}_\infty \frac{K_\mathrm{L} \mathrm{C_p}}{1 + K_\mathrm{L} \mathrm{C_p}}, \qquad (3.3)$$

где K_L – константа адсорбционного равновесия, дм^3/ммоль; $\mathrm{C_p}$ – равновесная концентрация адсорбата, ммоль/дм^3; A_∞ – предельная адсорбция, максимально возможное количество адсорбата, которое способно адсорбироваться на 1 м^2 поверхности с образованием мономолекулярного слоя, ммоль/г.

Для определения K_L и A_∞ в уравнении Лэнгмюра, уравнение приводят к линейному виду:

$$\frac{1}{\mathrm{A}} = \frac{1}{\mathrm{A}_\infty} + \frac{1}{\mathrm{A}_\infty K_\mathrm{L}} \frac{1}{C_\mathrm{P}}. \qquad (3.4)$$

По графику, изображенному на рис. 3.7, в значениях молярных концентраций, в координатах $\frac{1}{\mathrm{A}} = \mathrm{f}\left(\frac{1}{C_\mathrm{p}}\right)$, определяются предельная адсорбция по Ленгмюру A_∞, ммоль/г и константы адсорбционного равновесия $K_\mathrm{L} = \frac{1}{\mathrm{A}_\infty \, \mathrm{tg}\alpha}$.

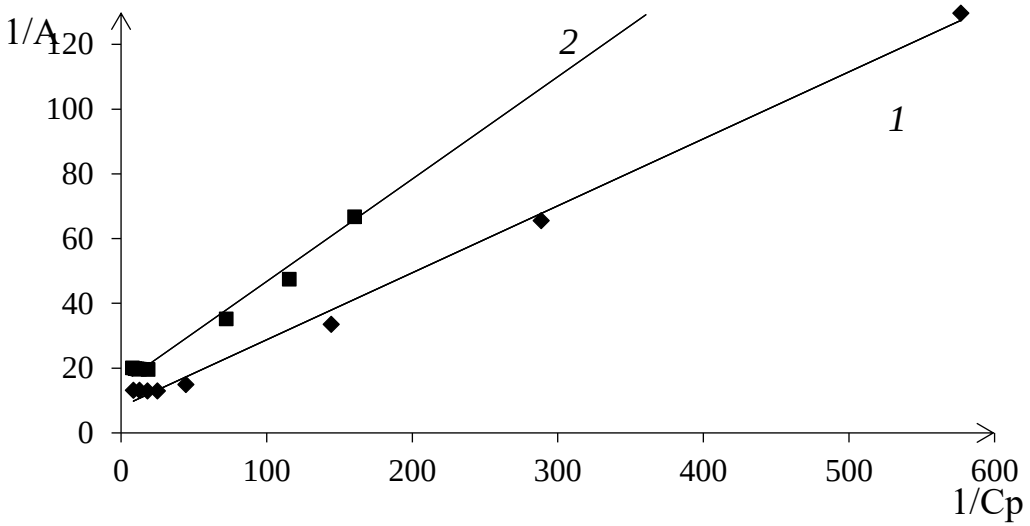


Рисунок 3.7. Изотерма адсорбции ЛСН на сорбционных материалах в координатах линейного уравнения Ленгмюра: *1* – ШМП; *2* – ШМВ

По результатам расчета получены константы адсорбционного равновесия [268], а также линейные уравнения и значения их достоверности (табл. 3.8).

Полученные значения используются для расчета удельной поверхности ШМП. Удельная поверхность, S_u, м^2/г, определяется по формуле:

$$S_u = A_\infty N_A S_0, \quad (3.5)$$

где S_0 – площадь, которую занимает одна молекула ЛСН на поверхности разработанного материала, м^2; N_A – число Авогадро, $6{,}002 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$.

Площадь молекулы ЛСН составляет $0{,}64 \cdot 10^{-18}$ м^2 [269, 270]. Расчетное значение удельной поверхность материала составляет 52,24 м^2/г.

Таблица 3.8. Константы адсорбционного равновесия по модели Ленгмюра

Параметр	ШМП	ШМВ
A_∞, ммоль/г	0,136	0,066
K_L, дм^3/ммоль	35,19	47,87
Уравнения Ленгмюра	$A = 0{,}209\frac{1}{C_p} + 7{,}356$	$A = 0{,}316\frac{1}{C_p} + 15{,}13$
R^2	0,995	0,996

Уравнение Фрейндлиха. Данная модель используется для описания адсорбции на неоднородных (гетерогенных) поверхностях. Уравнение Фрейндлиха используется при адсорбции на поверхности адсорбционного материала, на которой расположены адсорбционные центры с различными значениями энергии. Так как адсорбционные центры по этой модели обладают различной энергией, то, в первую очередь, происходит заполнение активных сорбционных центров с максимальной энергией.

Уравнение Фрейндлиха имеет вид:

$$A = K_F C_p^{1/n}, \quad (3.6)$$

где K_F – константа равновесия Фрейндлиха, относящаяся к адсорбционной емкости, дм^3/ммоль; $1/n$ – эмпирическая константа, показывающая интенсивность взаимодействия между сорбционным материалом и ПАВ [271].

Представляя уравнение в логарифмическом виде в линейных координатах получим общий вид уравнения:

$$\lg A = \lg K_{\text{F}} + \frac{1}{n}\lg C_{\text{p}}. \qquad (3.7)$$

Изотерма адсорбции ЛСН на сорбционных материалах в координатах линейного уравнения Фрейндлиха представлена на рис. 3.8. Константы K_{F} и $\frac{1}{n} = \text{tg}\alpha$ определяются графически.

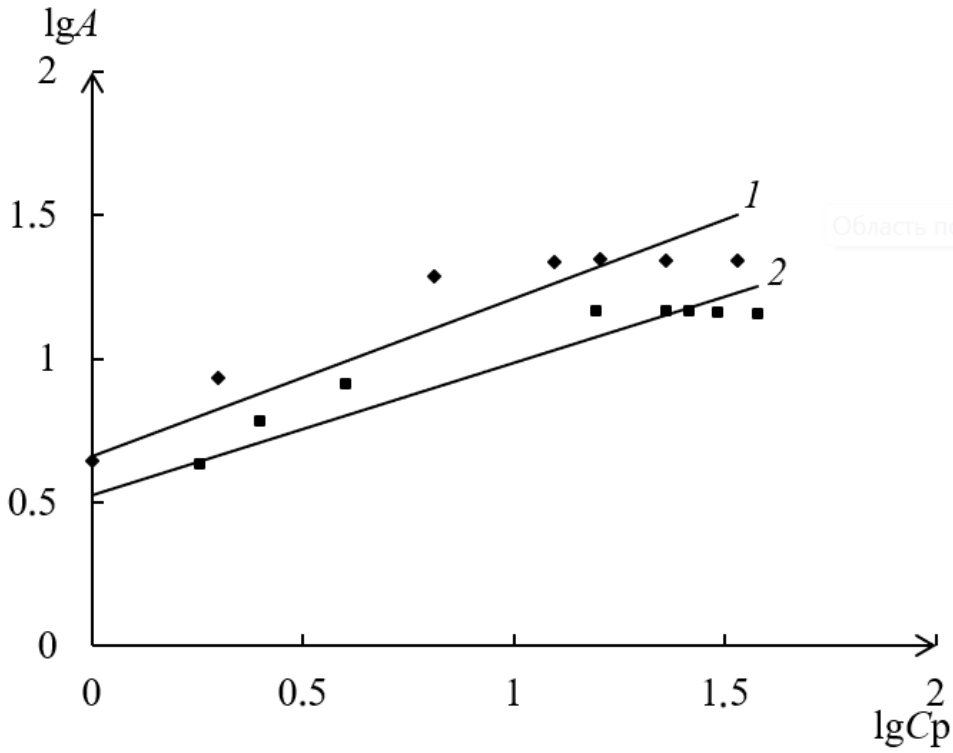


Рисунок 3.8. Изотерма адсорбции ЛСН
в координатах линейного уравнения Фрейндлиха: *1* – ШМП; *2* – ШМВ.

По результатам расчета получены константы адсорбционного равновесия, а также линейные уравнения и значения их достоверности (табл.3.9). Найденные графическим способом параметры K_{F} и *1/n* позволяют найти уравнение адсорбции, на основании которого можно вычислить количество адсорбированного ЛСН из раствора после адсорбции в равновесных условиях. Для ШМП получили уравнение $A = 2{,}799\text{C}_{\text{p}}^{0{,}5502}$, для ШМВ $A = 6{,}295\text{C}_{\text{p}}^{0{,}4625}$.

В общем виде значение константы Фрейндлиха K_{F} является показателем адсорбционной емкости сорбционного материала для ЛСН, а величина степени $1/n$ свидетельствует об интенсивности адсорбции.

Таблица 3.9. Константы адсорбционного равновесия по модели Фрейндлиха

Параметр	ШМП	ШМВ
K_F, дм^3/ммоль	2,799	6,295
$1/n$	0,55	0,462
Уравнение Фрейндлиха	$A = 2{,}799C_p^{0,55}$	$A = 6{,}295C_p^{0,46}$
R^2	0,905	0,921

При сравнении степеней достоверности уравнение Ленгмюра более точно описывает процесс адсорбции на ШМП и ШМВ, так как коэффициенты аппроксимации имеют более высокие значения для обоих сорбционных материалов. Более низкие значения для уравнения Фрейндлиха свидетельствуют о том, что диапазон используемых концентраций раствора выходит за пределы линейности этого уравнения.

Адсорбция на адсорбентах с присутствием мезо- и микропор имеет особенности. При невысокой концентрации происходит интенсивный рост значения сорбционной емкости, а далее это значение остается практически неизменным (рис. 3.5).

Поры, расположенные на поверхности сорбционных материалов, по своему размеру являются соизмеримыми с размерами молекул ЛНС. Поэтому, независимо от природы адсорбционных сил, которые обуславливают процесс физической адсорбции (электростатическое взаимодействие, дисперсионные силы и т.д.), по всему объему пор находится адсорбционное поле, образуемое твердым материалом.

Для оценки средней энергии взаимодействия со стенками пор применяется теория объемного заполнения пор, разработанная М.М. Дубининым [272, 273].

Экспериментальные результаты процесса адсорбции обработаны с применением уравнения Дубинина-Радушкевича:

$$A = A_\infty e^{(-k\varepsilon^2)}, \quad (3.8)$$

где k – константа (моль^2/кДж^2), связанная с энергией адсорбции; ε – потенциал Поляни (кДж/моль), показывающий изотермическую работу переноса одного моля ЛНС из объема равновесного раствора к поверхности гранул, который рассчитывается по выражению:

$$\varepsilon = RT\ln\left(1 + \frac{1}{C_{\text{р}}}\right), \tag{3.9}$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К; C_p – равновесная концентрация ЛСН в растворе.

Изотерма Дубинина-Радушкевича, представленная на рис.3.9, является более общей, чем изотерма Ленгмюра, так как она не предполагает гомогенности поверхности или постоянства адсорбционного потенциала.

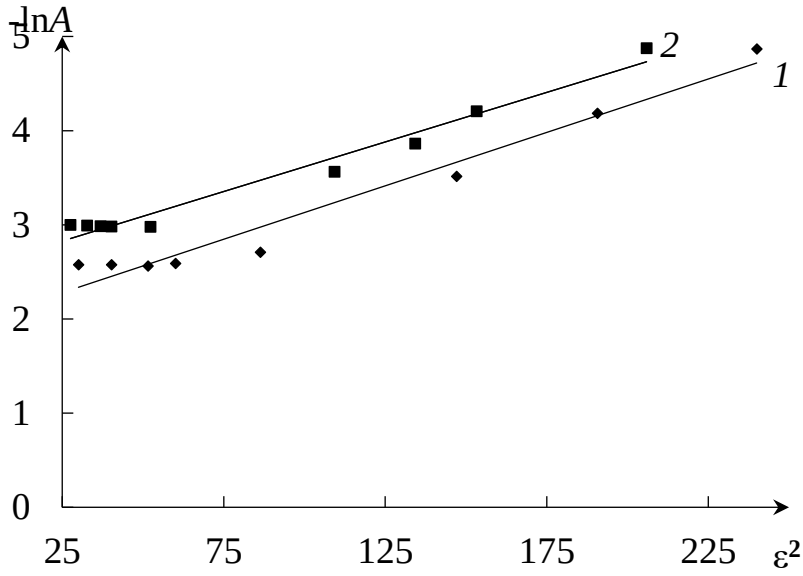


Рисунок 3.9. Изотермы адсорбции ЛСН в координатах линейного уравнения Дубинина-Радушкевича: *1* – ШМП; *2* – ШМВ

Преобразуя уравнение Дубинина-Радушкевича в линейный вид, получили:

$$\ln A = \ln A_{\infty} - k\varepsilon^2. \tag{3.10}$$

По графику зависимости на рис. 3.9. определяются численные значения констант k и A_{∞}, которые зависят от наклона прямых (табл. 3.7.) и характеризуют величину характеристической свободной энергии адсорбции.

Модель Дубинина-Радушкевича применима для определения характеристической свободной энергии адсорбции E, кДж/моль:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k}}. \quad (3.11)$$

Характеристическая свободная энергия адсорбции в модели Дубинина-Радушкевича описывает сродство поверхности к адсорбату и отражает среднюю энергию взаимодействия молекулы адсорбата со стенками поры.

На основании рассчитанного значения констант определены значения характеристической свободной энергии адсорбции для исследуемых сорбционных материалов, представленные в таблице 3.10.

Таблица 3.10. Параметры уравнения Дубинина-Радушкевича

Параметр	ШМП	ШМВ
k, моль^2/кДж^2	0,0113	0,0105
A_∞, ммоль/г	0,1359	0,077
E, кДж/моль	6,6519	6,9001

По значению предельной адсорбции произведена оценка суммарного объема микропор W_0, см^3/г, по выражению:

$$W_0 = A_\infty \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (3.12)$$

где М – молекулярная масса ЛСН, моль/г; ρ – плотность ЛСН, г/см^3. Суммарный объем микропор ШМП составляет 0,039 см^3/г; ШМВ – 0,022 см^3/г.

Шлам ВПУ ТЭС является микропористым адсорбентом, однако, при модификации его поверхности парафином в процессе пропитки и последующего охлаждения происходит агрегация мелких частиц шлама, что приводит к образованию мезопор.

3.4. Исследование механизма процесса адсорбции АСПАВ на ШМП

Для исследования природы сорбционного извлечения АСПАВ на ШМП проведена оценка термодинамических и кинетических характеристик.

Для изучения механизма процесса адсорбции ШМП провели экспериментальное исследование при перемешивании в постоянном объеме при различных температурах: 293 К, 303 К, 313 К, 323 К. Полученные изотермы адсорбции представлены на рис. 3.10.

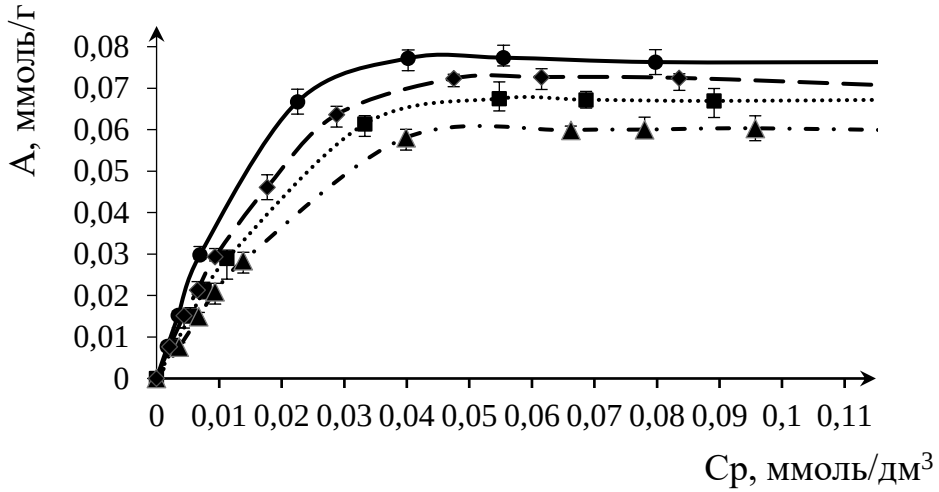


Рисунок 3.10. Изотермы адсорбции ЛСН ШМП при различных температурах: – 293 К, – – 303 К, --- 313 К, –·– 323 К.

На основании полученных изотерм адсорбции выбирается постоянная величина адсорбции, по которой построены изостеры адсорбции, представленные на рис 3.10.

По рис. 3.11 рассчитывается изостерическая теплота адсорбции при данной степени заполнения как тангенс угла наклона каждой прямой к оси абсцисс.

Изостерическая теплота адсорбции Q, Дж/моль, определяется по формуле:

$$Q = RT^2 \left(\frac{\partial \ln C}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{A}} = \frac{RT^2}{C}\left(\frac{\partial C}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{A}}, \qquad (3.13)$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К; Т – температура, при которой происходит процесс адсорбции, К.

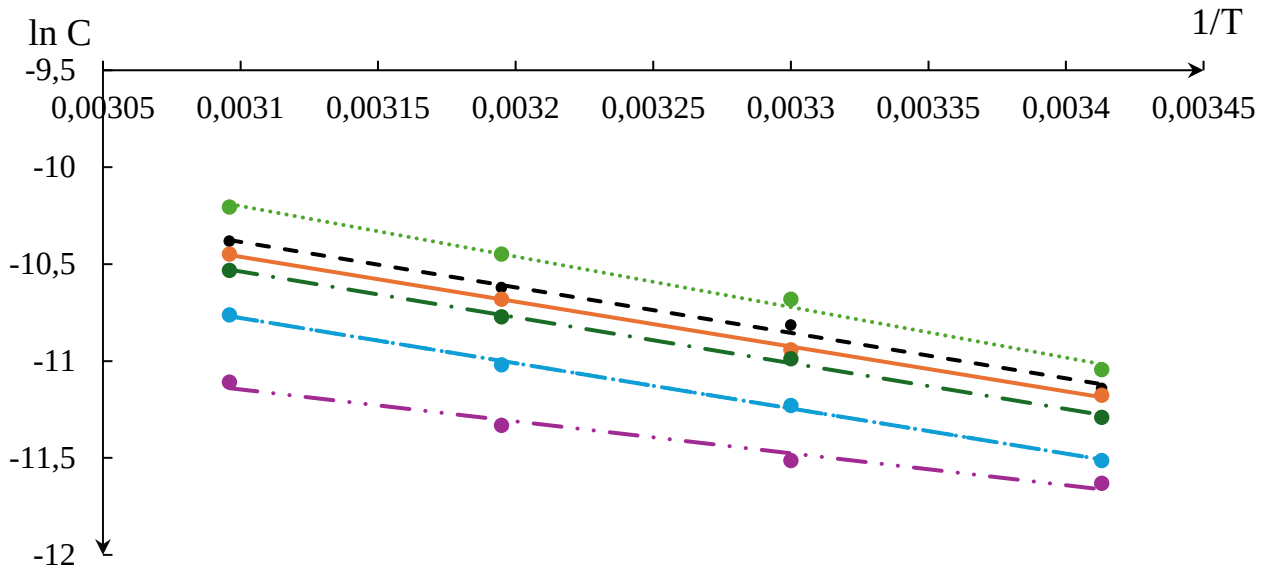


Рисунок 3.11. Изостеры адсорбции при A = const:

⋯ 0,055 ммоль/г; - - - 0,05 ммоль/г; – 0,048 ммоль/г;

–·– 0,045 ммоль/г; – – 0,038 ммоль/г; – · · – 0,03 ммоль/г.

Изостерическая теплота адсорбции рассчитывается экспериментально из изостер адсорбции. Приняв допущение, что Q не зависит от T, что допустимо в узком интервале температур, уравнение интегрируется и представляется в виде:

$$\ln C = -\frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \qquad (3.14)$$

Интегрируя изостерическую теплоту адсорбции по количеству адсорбата, в пределах от 0 до A, можно оценить среднемольную (интегральную) теплоту адсорбции, отнесенную к молю адсорбата, по уравнению:

$$Q = \int_0^{A_0} \frac{Q(A)dA}{A_0}, \qquad (3.15)$$

где A_o – максимальное количество адсорбированного вещества.

При этом $\text{tg}\alpha = -\frac{Q}{R}$. Энтальпия адсорбции слабо зависит от величины адсорбции, поэтому на рис. 3.10 прямые, соответствующие различным значениям адсорбционной емкости, практически параллельны.

С помощью рис. 3.10 определили значения изостерической теплоты адсорбции, представленные в таблице 3.11.

Таблица 3.11. Значения изостерической теплоты адсорбции

А, ммоль/г	0,03	0,038	0,045	0,048	0,05	0,055
Q, кДж/моль	-16,47	-23,14	-23,46	-23,63	-24,45	-26,06

Величина изостерической теплоты адсорбции отрицательна, т.е. процесс адсорбции экзотермический, что характерно для физической адсорбции, обусловленной ван-дерваальсовыми силами. Поэтому значение адсорбции при постоянной концентрации снижается с ростом температуры, а равновесная концентрация в растворе при заданной величине адсорбции возрастает. Изостерическая теплота адсорбции позволяет учитывать неоднородность поверхности и различия в силах взаимодействия между адсорбатом и различными участками поверхности.

Для определения констант равновесия (констант Ленгмюра) изотермы адсорбции приводятся в виде уравнений Ленгмюра, которые описываются зависимостью (3.4). Полученные значения в координатах $\frac{1}{\text{А}} = f\left(\frac{1}{C_p}\right)$ представлены на рис. 3.12.

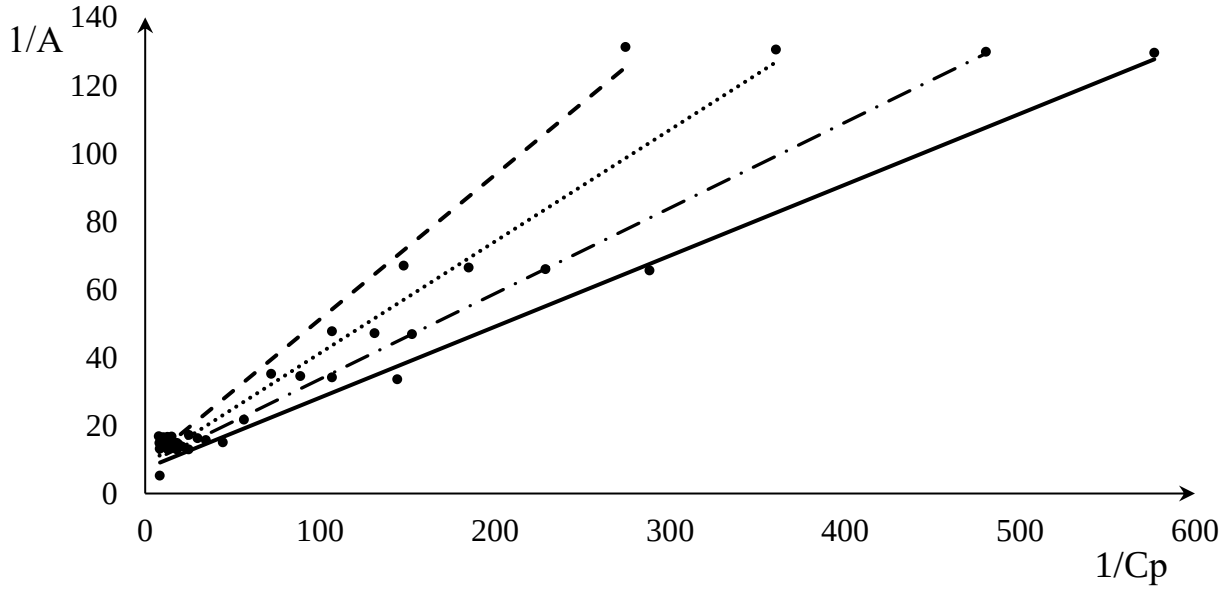


Рисунок 3.12. Изотермы адсорбции в координатах линейного уравнения Ленгмюра при различных температурах: – 293 К, –·– 303 К, --- 313 К, – –323 К.

Отрезок, отсекаемый на рис. 3.12 по оси ординат, равен $\frac{1}{A_\infty}$, а тангенс угла наклона прямой соответствует $\frac{1}{K_L A_\infty}$. Полученные результаты представлены в таблице 3.9.

Используя найденные из эксперимента значения констант равновесия, рассчитаны значения свободной энергии Гиббса для процесса сорбции по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_L. \quad (3.16)$$

где ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса, кДж/моль. Расчитанные значения представлены в табл.3.12.

Таблица 3.12. Параметры адсорбционного равновесия по модели Ленгмюра

Параметр	T, K			
	293	303	313	323
A_∞, ммоль/г	0,136	0,119	0,118	0,113
K_L	35,197	29,321	25,761	20,838
ΔG^0, кДж/моль	-8,67	-8,52	-8,45	-8,15

Значения свободной энергии Гиббса с повышением температуры изменяются незначительно. Отрицательные значения энергии Гиббса свидетельствуют о самопроизвольном протекании процесса адсорбции [274], при этом абсолютное значение стандартной энергии Гиббса определяет движущую силу этого процесса.

Термодинамические характеристики сорбции отражают межмолекулярные взаимодействия сорбат-сорбент и сорбат-сорбат.

Для более полного понимания процесса адсорбции ЛСН на ШМП проведен расчет термодинамических параметров: энтальпии и энтропии процесса. Для расчета энтальпии адсорбции ΔH^0 использовали уравнение:

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^0}{RT} + C. \quad (3.17)$$

Построен график зависимости $\ln K_L$ от значения 1/T, K^{-1}, представленный на рис.3.13.

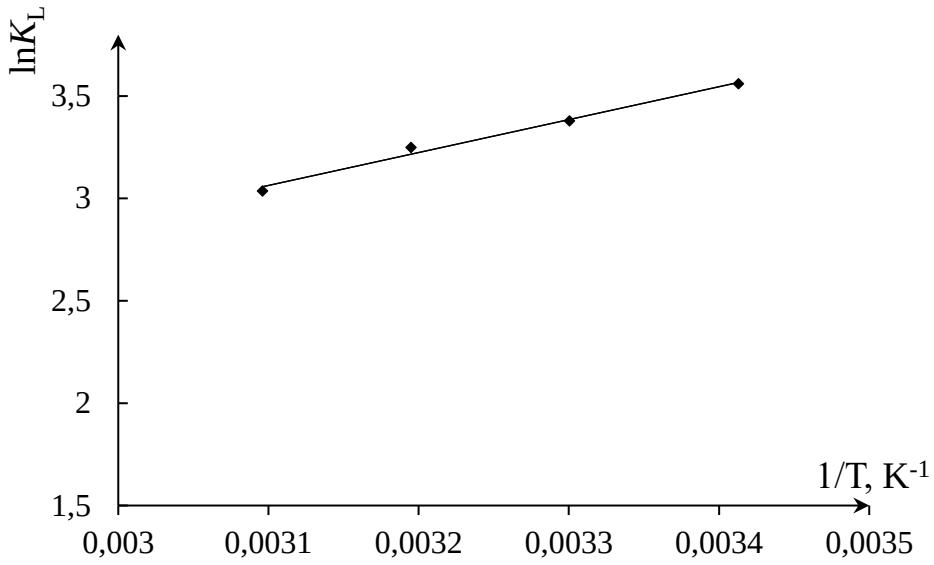


Рисунок 3.13. Зависимость изменения $\ln K_L$ от обратной температуры

По полученным значениям определяли энтальпию адсорбции как:

$$\Delta H^0 = -R\mathrm{tg}\alpha. \quad (3.18)$$

Далее проводили расчет значений энтропии процессов адсорбции ΔS^0 при разных температурах по уравнению:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 + \Delta G^0}{T}. \quad (3.19)$$

Рассчитанные термодинамические характеристики представлены в таблице. 3.13.

Таблица 3.13. Термодинамические характеристики адсорбции ЛСН ШМП

Параметр	T, K			
	293	303	313	323
ΔH^0, кДж/моль	-14,46			
ΔG^0, кДж/моль	-8,67	-8,52	-8,45	-8,15
ΔS^0, Дж/(моль · К)	-19,76	-19,64	-19,19	-19,52

Отрицательное значение энтальпии свидетельствует о физической адсорбции, которая является экзотермическим процессом. Согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры смещает равновесие системы в сторону эндотермического процесса – десорбции, что также способствует уменьшению скорости адсорбции. Проведенные экспериментальные исследования и их обобщения свидетельствуют о протекании физической сорбции исследуемых примесей в порах материала. Отрицательные значения энергии Гиббса свидетельствуют о самопроизвольном протекании процесса. С повышением температуры равновесие смещается в сторону десорбции. Отрицательное значение изменения энтальпии, а также понижение адсорбционной способности при увеличении температуры, свидетельствуют о том, что процесс адсорбции носит экзотермический характер и является физическим по своей природе [275].

Для исследования механизма адсорбции на ШМП проведено экспериментальное определение кинетических зависимостей.

Кинетическая кривая адсорбции ЛСН представлена на рис. 3.14.

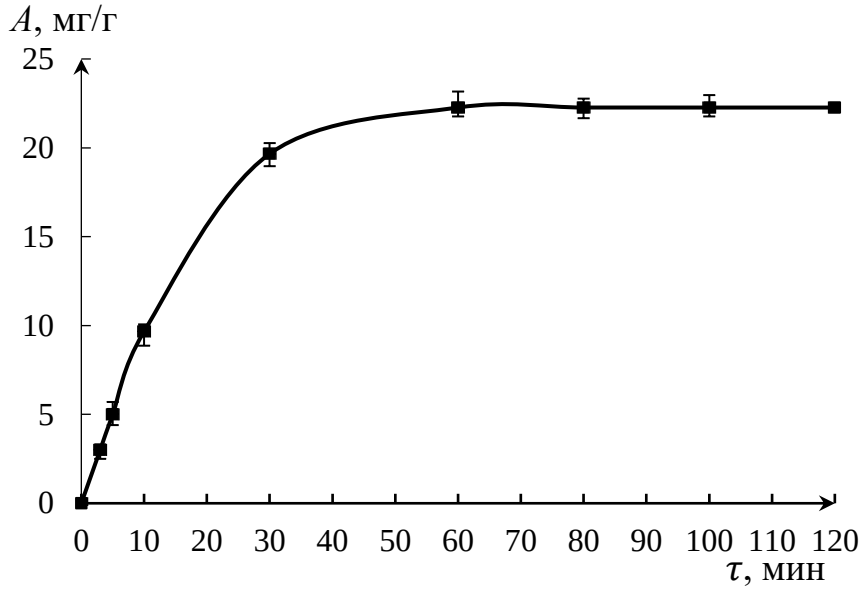


Рисунок 3.14. Кинетическая кривая адсорбции ЛСН ШМП

Адсорбция ЛСН на ШМП реализуется на 80-90 % в первые 40-50 мин. Продолжительность адсорбции τ составляет 60 мин [276].

Процесс адсорбции ЛСН ШМП рассматривается как обратимая реакция первого порядка. В подобной реакции скорость равна разности скоростей прямой и обратной реакций, каждая из которых является реакцией первого порядка и определяется из уравнения (3.20):

$$-\frac{dA(\tau)}{dt} = v_1 - v_2 = k_1(C_0 - A(\tau)) - k_2 A; \qquad (3.20)$$

где C_0, A – исходные количества веществ, моль/дм^3; $A(\tau)$ – количество вещества, прореагировавшего на момент времени τ, моль/дм^3; k_1 и k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакции.

После преобразований уравнение имеет вид:

$$k = k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau}\ln\left(\frac{x_\infty}{x_\infty - x}\right) \qquad (3.21)$$

где x_∞ – количество прореагировавшего вещества на момент достижения равновесия; k – эффективная константа скорости реакции.

Для исследования механизма процесса адсорбции получены кинетические кривые при различных температурах, представленные на рис. 3.15.

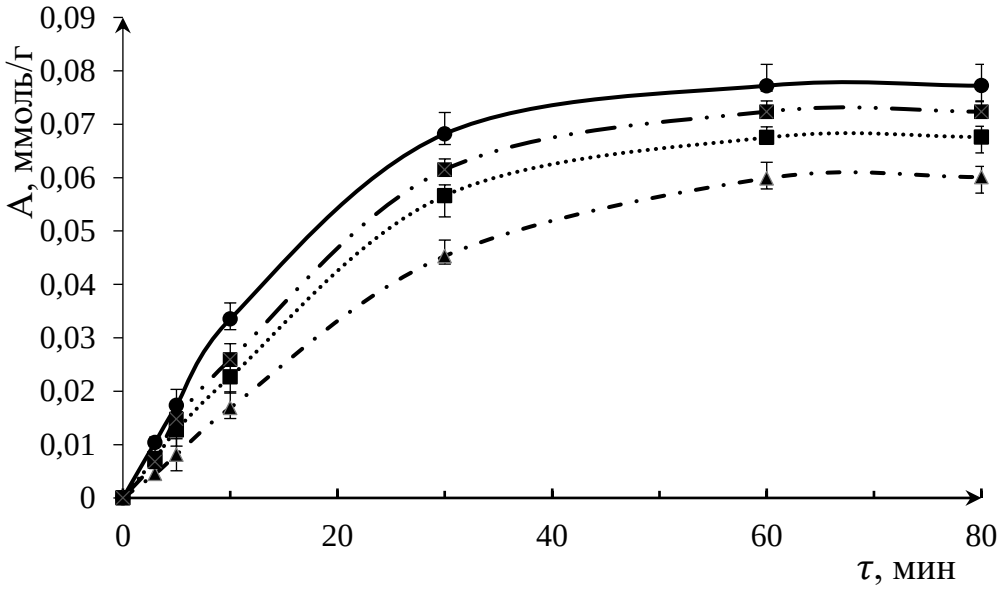


Рисунок 3.15. Кинетические кривые адсорбции ЛСН ШМП при различных температурах: – 293 К, –··– 303К, --- 313 К, –·– 323 К.

По рис. 3.16, на котором отражена зависимость изменения $\frac{\ln(C_0-C_\infty)}{C-C_\infty}$ по времени τ, определили эффективную константу скорости реакции k как тангенс угла наклона.

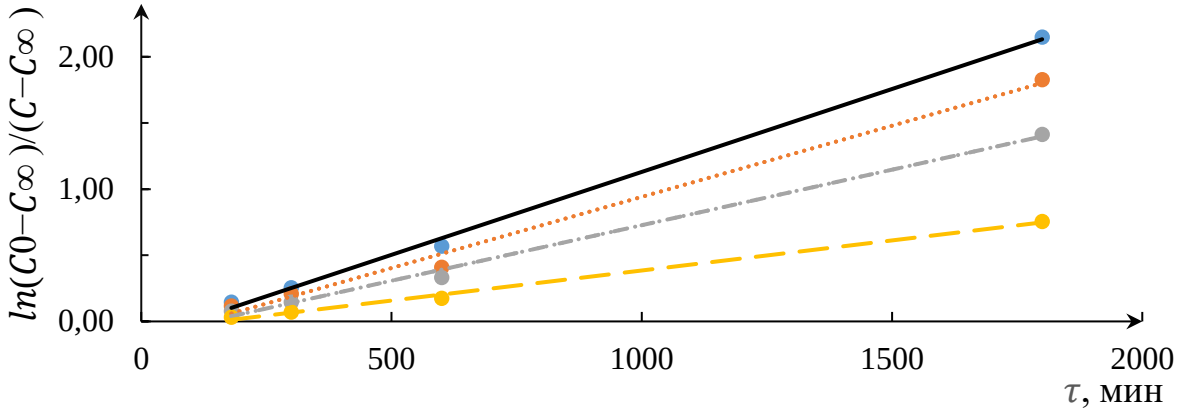


Рисунок 3.16. Зависимость изменения $\frac{ln(C_0-C_\infty)}{C-C_\infty}$ по времени τ:

– 293 К, ·····303 К, –·– 313 К, – – 323 К

При этом известно, что $\frac{k_1}{k_2} = K_c$, где K_c – константа равновесия, которая определяется как $K_c = \frac{C_\infty}{C_0-C_\infty}$, где C_∞ – концентрация в момент наступления адсорбционного равновесия. Решение системы уравнений позволяет определить константы k_1. Рассчитанные значения k и k_1 представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14. Значения эффективных констант и констант адсорбции при различных температурах

Параметр	T, K			
	293	303	313	323
k, 10^{-3}, $с^{-1}$	0,5	0,8	1,1	1,3
k_1, 10^{-4}, $с^{-1}$	2,6	2,8	3,3	3,4

В соответствии с рис.3.15 логарифмические зависимости имеют линейный вид, что подтверждает протекание адсорбции ионов в виде реакции первого порядка. При возрастании температуры происходит снижение констант скорости адсорбции, что свидетельствует о протекании физической адсорбции,

которая происходит благодаря силам Ван-дер-Ваальса между молекулами адсорбента и адсорбата.

Для расчета энергии активации адсорбции построен график зависимости $\ln k_1$ от значения 1/T, K^{-1}, представленный на рис. 3.16.

Расчет значения энергии активации основан на решении уравнения Аррениуса

$$k_1 = \mathrm{A} \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}, \tag{3.22}$$

где А – предэкспоненциальный множитель и тангенс угла наклона (рис.3.17) связан с энергией активации:

$$\mathrm{tg}\alpha = -\frac{E_{\text{акт}}}{R}. \tag{3.23}$$

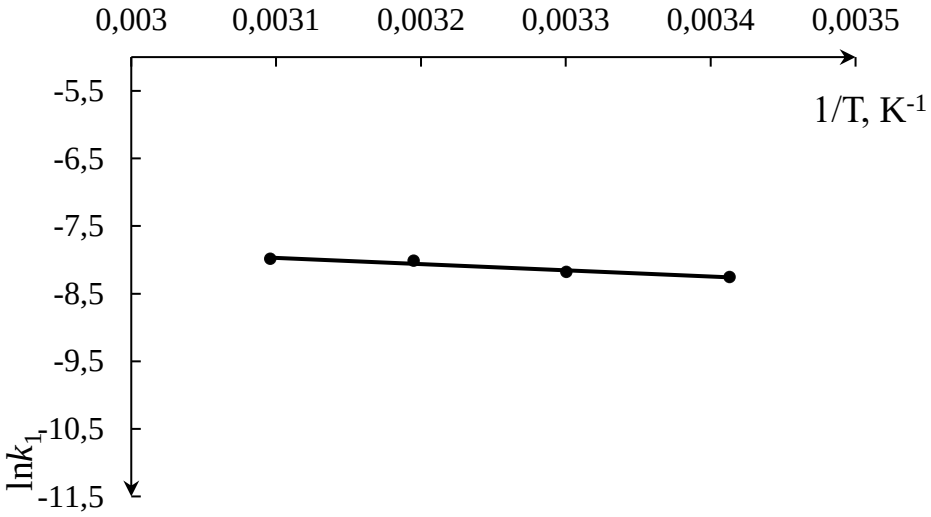


Рисунок 3.17. Зависимость изменения $\ln k_1$ от обратной температуры

Энергия активации адсорбции составляет $E_{\text{акт}}$ = 7,64 кДж/моль. Погрешность значений концентрации, полученных экспериментально, не превышает 2-3 %. Полученное значение характерно для протекания физической адсорбции.

Полученные результаты объясняют природу сорбционного извлечения АСПАВ на ШМП и далее использованы для разработки экологически безопасных технологий локальной очистки сточных вод для повышения эффективности очистки сточных вод, поступающих с повышенной концентрацией АСПАВ, которая превышает нормативные значения.

3.5. Модернизация локальных очистных сооружений для повышения эффективности очистки от АСПАВ

При наличии в сточных водах, поступающих на ЛОС, повышенной концентрации АСПАВ, превышающей нормативные значения, предлагается использовать сорбционную очистку ШМП. Для этого необходимо провести модернизацию существующих систем очистки при условии минимальных затрат.

Процесс производства ШМП представлен на рис.3.18. Для формования гранул используется шлам ВПУ, поступающий из шламонакопителя 1 на ленточную сушилку 2, направляемый в бункер сбора 3 и парафин из бункера 4, которые подаются на экструдер 5. Далее ШМП поступают в бункер хранения 6.

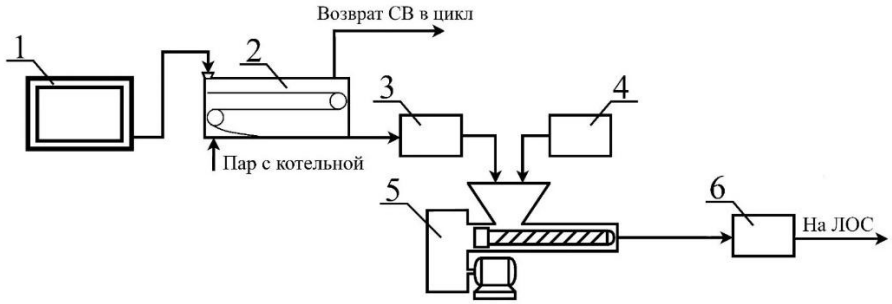


Рисунок 3.18. Технология производства ШМП:

1 – шламонакопитель; 2 – ленточная сушилка; 3 – бункер сбора осушенного шлама; 4 – бункер подготовки связующего; 5 – экструдер; 6 – бункер хранения.

Для сорбционной очистки предлагается использовать аппараты-смесители периодического действия в условиях при перемешивании в постоянном объеме. В качестве смесителей возможно использовать незадействованные флотационные камеры, которые конструктивно совпадают с вторичными отстойниками. При этом перемешивание сточных вод реализовано путем применения мешалки, установленной в флотационных камерах.

По результатам представленных исследований и расчетов предлагается использовать адсорбционную установку, представленную на рис. 3.19.

Сточные воды поступают в емкость 1, из которой насосами подаются в смеситель 2, оборудованный мешалкой. Для формования гранул используется шлам ВПУ, поступающий из шламонакопителя на ленточную сушилку 8 и

парафин из бункера 9, которые подаются на экструдер 7. После формования гранулы ШМП поступают в бункер хранения 3, а затем – в смеситель 2, где реализуется перемешивание ШМП и сточных вод. Далее смесь поступает в отстойник 4, где происходит процесс разделения ШМП и очищенных вод. Отработанный ШМП отводится в бункер сбора 5.

Отработанный ШМП отводят из системы и регенерируют паром в холодильнике 7, поступающим с котельной ООО «Челныводоканал».

В соответствии с литературными данными [277] проведены исследования десорбции паром загрязняющего компонента при температуре 100 °С и скорости 0,1 м/с, время обработки составило 30 мин. Гранулы ШМП сохраняют форму, не истираются, не измельчаются, сорбционная способность гранул после 1 регенерации снижается не более чем на 3±0,1 %.

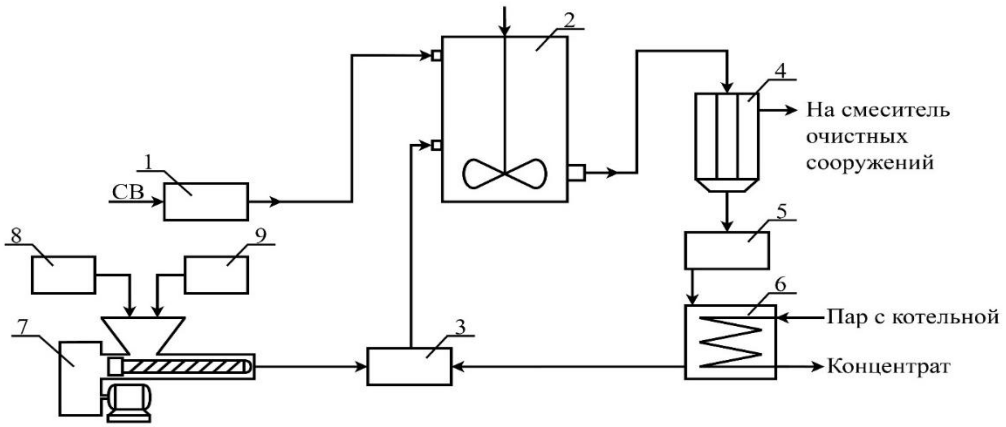


Рисунок 3.19. Адсорбционная установка для очистки сточных вод от АСПАВ
1 – приемная емкость сточных вод; 2 – смеситель; 3 – бункер хранения ШМП;
4 – отстойник; 5 – бункер сбора загрязненного ШМП; 6 – холодильник;
7 – экструдер; 8 – ленточная сушилка шлама; 9 – бункер подготовки связующего

При контакте с паром парафин частично перераспределяется по поверхности шлама ВПУ. При этом он сохраняет гидрофобные свойства и не растворяется в воде при охлаждении.

После обработки пар охлаждается и концентрат, содержащий АСПАВ, используется как целевой продукт, например, в нефтедобывающей промышленности для повышения нефтеотдачи пластов [278]. Регенерированный ШМП подается в бункер хранения 3 и возвращается в смеситель 2.

Расчет ленточной сушилки для осушки шлама ВПУ

Для осушки шлама предлагается использовать конвективную ленточную сушильную установку типа RICHI ВДВС 150-4/2. Проведен расчет сушильной установки [279, 280] по следующим исходным данным:

Производительность по влажному шламу ВПУ: G = 2000 кг/ч;

Исходная и конечная влажность шлама ВПУ: u_1 = 60 %, u_2 = 3 %;

Параметры воздуха – наружного: температура t_0 = 25 °С, относительная влажность φ_0 = 60 %; на входе в сушилку после калорифера t_1 = 90 °С; на выходе из сушилки: t_2 = 55 °С, φ_2 = 70 %;

Параметры греющего пара от котельной: давление Р = 0,8 МПа, температура $t_н$ = 170 °С, энтальпия пара i = 2769 кДж/кг, энтальпия конденсата $i_к$ = 720 кДж/кг;

Ширина ленты: b = 1,2 м;

Коэффициент теплопередачи в калорифере: k = 30 Вт/(м²·К);

Удельная производительность: $q_{уд}$ = 30 кг/(м²·ч).

1. Масса высушенного шлама ВПУ, выходящего из ленточной сушилки М, кг/ч, рассчитывается по формуле

$$М = G[(100 - u_1)/(100 - u_2)], \quad (3.24)$$

$М = 824{,}74$ кг/ч.

2. Количество испаренной влаги W =2000-824,74=1175,26 кг/ч.

3. Влагосодержание воздуха при различных температурах определяется по *I-d* диаграмме:

При $t_1 = 90$ °С; d_1 = 12 г/кг;

При $t_2 = 55$ °С; d_2 = 65 г/кг.

4. Расход воздуха на испарение 1 кг влаги определяется по формуле:

$$l = 1000/(d_1 - d_2), \quad (3.25)$$

l = 18,87 кг/кг.

5. Массовый расход воздуха на сушку шлама ВПУ рассчитывается по формуле:

$$L = Wl, \quad (3.26)$$

L = 22170 кг/ч.

6. Определяется объемный расход воздуха:

$$V_в = LV_{уд}[R\ (273 + t_0)/(0{,}1 + \varphi_0 P_н)10^6], \quad (3.27)$$

где R – газовая постоянная, $V_{уд}$ – удельный объем воздуха, м^3/кг: при t_1= 90 °С, d_1 = 12 г/кг $V_{уд} \approx 0{,}773$ м^3/кг.

$$V_в = 22170 \cdot 0{,}773\left[\frac{287\ \cdot 298}{(0{,}1 + 0{,}6 \cdot 0{,}00316)10^6}\right] = 14380\frac{м^3}{ч} \approx 4\frac{м^3}{с}.$$

9. Рассчитывается удельный расход теплоты по формуле:

$$q = l(I_1 - I_2), \quad (3.28)$$

где I_1 и I_2 – энтальпия влажного воздуха до и после калорифера; по I-d-диаграмме $I_1 = 135$ кДж/кг; $I_2 = 55{,}5$ кДж/кг;

$q = 18{,}87\ \cdot (135 - 55{,}5) = 1500{,}2$ кДж/кг.

10. Расход теплоты в воздухоподогревателе, Дж/ч, составит:

$$Q = qW, \quad (3.29)$$

$Q = 1175{,}26 \cdot 1500{,}2$ =1,7·10^6 кДж/ч = 489,7 кВт

11. Площадь поверхности нагрева воздухоподогревателя определяется по формуле:

$$F_в = \frac{Q}{k\Delta t}, \quad (3.30)$$

где Δt – средняя логарифмическая разность температур: $\Delta t = \frac{\Delta t_б - \Delta t_м}{ln\frac{\Delta t_б}{\Delta t_м}}$,

$\Delta t_б = 145$ °С; $\Delta t_м = 80$ °С; $\Delta t = 109{,}2$ °С.

Тогда $F_в = \frac{489700}{30 \cdot 109{,}2} = 149{,}5$ м^2.

12. Определяется расход пара на сушку материала по формуле:

$$D = \frac{Q}{(i - i_k)}, \quad (3.31)$$

где i и i_k – энтальпия греющего пара и конденсата, Дж/кг при Р = 0,8 МПа.

$$D = \frac{1{,}7 \cdot 10^6}{2{,}769 \cdot 10^3 - 0{,}72 \cdot 10^3} = 860\,\frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 0{,}24\,\frac{\text{кг}}{\text{с}}.$$

13.Площадь ленточной сушилки определяется по формуле:

$$F_c = \frac{M}{q_{\text{уд}}}, \quad (3.32)$$

где $q_{\text{уд}}$ – удельная производительность сушилки по сухому продукту. Для шлама ВПУ $q_{\text{уд}} = 30\,\frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}$; $F_c = 27{,}5$ м^2.

14.Общая длина лент сушилки:

$$l_c = \frac{F_c}{b}, \quad (3.33)$$

где b – ширина ленты, м. Для ленточной сушилки RICHI ВДВС 150-4/2 b = 1,5 м; $l_c = 18{,}3$ м. При монтаже в 3 яруса длина камеры ≈ 7,6 м. Полученные результаты расчетов сведены в таблицу 3.15.

Таблица 3.15. Результаты расчетов параметров ленточной сушильной установки

Параметр	Значение
Массовый расход высушенного шлама ВПУ, кг/с	0,23
Расход воздуха, м^3/с	4
Площадь поверхности нагрева воздухоподогревателя, м^2	149,5
Расход пара на сушку материала, кг/с	0,24
Площадь ленточной сушилки, м^2	27,5

Расчет аппарата постоянного объема с мешалкой. Выбор типа мешалки произведен исходя из рекомендаций в зависимости от назначения аппарата (Приложение 1) [281].

Исходные данные:

начальная и конечная концентрации АСПАВ C_0 = 45 мг/дм^3; $C_к$ = 8,5 мг/дм^3;

сорбционная емкость ШМП A = 22,1 мг/г; заданная степень исчерпания емкости сорбента K = 0,7;

расход сточных вод, поступающих на очистку Q = 2 334 м^3/сут;

отношение высоты H к диаметру D составит H/D = 1,6

плотность перемешиваемой среды ρ = 1000 кг/м^3; динамическая вязкость перемешиваемой среды μ = 1,002·10^{-3} Па/с;

частота вращения мешалки n = 0,2 с$^{-1}$; КПД привода $\eta = 0{,}92$.

При разделении потока на 6 параллельно работающих аппаратов рабочий объем смесителя определяется по формуле:

$$V = Q \cdot \tau. \quad (3.34)$$

Рабочий объем смесителя составит V = 16,21 м^3.

Определение дозы адсорбента, обеспечивающей требуемую характеристику очищенной сточной воды:

$$D_{\text{ШМП}} = (\mathrm{C_0} - \mathrm{C_к})/\mathrm{A}. \quad (3.35)$$

Доза адсорбента составляет 1,65 кг/м^3.

При объеме смесителя $V = 16{,}21$ м^3 масса на 1 загрузку аппарата составляет 26,75 кг; учитывая плотность сорбционного материала ρ = 1688 кг/м^3, объем, занимаемый ШМП, составит 0,015 м^3. Требуемый объем аппарата с учетом погружения мешалки составит $V_{\text{ап}} = 16{,}5$ м^3.

Расчет диаметра $D_{\text{ап}}$, м производится по формуле:

$$D_{\text{ап}} = \sqrt[3]{\frac{4V_{\text{ап}}}{1{,}6\pi}}. \quad (3.36)$$

Диаметр смесителя составит $D_{\text{ап}} = 2{,}36$ м. Высота смесителя $\mathrm{H} = 3{,}77$ м.

На основании данных, представленных в Альбоме типовых конструкций [282], выбрана лопастная мешалка, состоящая из втулки, к цилиндрической поверхности которой приварены две плоские лопасти под углом 90° к плоскости ее вращения. Расчетный диаметр мешалки составляет $d_{\text{м}} = 0{,}7 \cdot D_{\text{ап}} = 1{,}65$ м.

На основании типовых конструкций лопастных мешалок (рис.3.20) диаметр мешалки составляет $d_м$ = 1600 мм.

Для данного типа и размера представлены параметры: диаметр вала $d_в$=80 мм; ширина лопасти мешалки b = 160 мм; b_2 = 1,5 b; l = 0,63 $d_м$; допустимый крутящий момент 1,6 кН·м = 160 кгс·м.

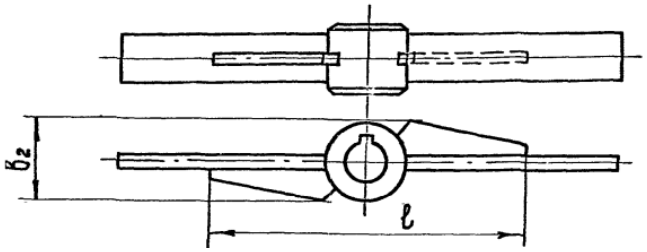


Рисунок 3.20. Конструкция лопастной мешалки для проведения процесса адсорбции [282]

Определяется критерий подобия Рейнольдса:

$$Re_ц = \frac{n \cdot d_м^2}{\mu}. \quad (3.37)$$

Критерий Рейнольдса равен 50,19·10^4. При Re = 50,19·10^4 критерий мощности для ленточной мешалки k_N = 3,6 [283].

Определение номинальной мощности (Вт), потребляемой одной мешалкой, производится по формуле:

$$N_M = k_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot {d_м}^5, \quad (3.38)$$

N_M = 302 Вт.

Определение мощности, затрачиваемой на трение по формуле:

$$N_Т = 0{,}18 \cdot N_M, \quad (3.39)$$

Определение номинальной мощности электродвигателя:

$$N_э = \frac{N_M + N_T}{\eta}. \quad (3.40)$$

Значение мощности, затрачиваемой на трение, составит $N_Т$ = 54,36 Вт; $N_э$= 356,36 Вт.

На основании экспериментальных исследований установлено, что время пребывания очищенных сточных вод после процесса адсорбции в отстойнике

составляет не более 30 мин для полного разделения смеси (эффективность 99 %).

Основные технологические параметры процесса адсорбционной очистки и работы мешалки приведены в табл.3.16.

Таблица 3.16. Технологические параметры работы смесителя

Параметр	Значение
Тип перемешивающего оборудования	Лопастная мешалка
Обобщенный критерий Рейнольдса	$50{,}19 \cdot 10^4$
Номинальная мощность, потребляемая мешалкой, Вт	302
Номинальная мощность электродвигателя, Вт	356,36
Время пребывания в смесительной камере, мин	60
Масса ШМП на 1 смеситель, кг	26,75

Произведен расчет адсорбционной установки, на основании которого установлено, что для очистки сточных вод от АСПАВ необходимо дозировать в аппарат с мешалкой ШМП в количестве 160,5 кг на 1 загрузку.

В технологической схеме ЛОС узел адсорбционной очистки необходимо установить в непосредственной близости от флотаторов, которые используются в качестве смесителей. Это позволит проводить очистку сточных вод при сбросах сточных вод с повышенной концентрацией АСПАВ и предотвратить их попадание на стадию биологической очистки, избежать негативного воздействия АСПАВ на микроорганизмы активного ила.

3.6. Исследование процесса адсорбции АСПАВ на ШМП в динамических условиях

Выбор режима и аппаратурного оформления процесса очистки сточных вод зависит от конкретной задачи очистки сточных вод от АСПАВ.

Как было рассмотрено выше, в случае локальной очистки при сбросе загрязненных ПАВ-содержащих сточных вод, для их предварительной обработки

перед подачей на БОС целесообразна реализация процесса адсорбции в аппарате постоянного объема с перемешиванием. Однако, если задача сводится к процессу физико-химической доочистки сточных вод при невысоких концентрациях АСПАВ перед их спуском в водоем, то в этом случае предлагается проводить адсорбцию в динамическом режиме в адсорбере, загруженном ШМП.

В этом случае в качестве нормативного значения, до которого необходимо очистить сточные воды, используется значение ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения – 0,1 мг/дм³.

Для протекания адсорбции в динамических условиях применение мелких гранул способствует повышению перепада давления в аппарате. По этой причине использованы гранулы ШМП размером 3-6 мм, полученные методом окатывания.

Проведены лабораторные экспериментальные исследования в динамическом режиме при высоте загрузки 15 см в адсорбционной колонке (рис.3.21), описанные в главе 2. В колонку загрузили m = 38,4 г ШМП. На рис. 3.22 представлен график зависимости изменения концентрации от объема пропущенного раствора.



Рисунок 3.21. Экспериментальные исследования процесса адсорбции ЛСН ШМП в адсорбционной колонке

Динамическая сорбционная емкость (ДСЕ) ШМП определялась по «проскоку» ЛСН на выходе раствора из колонки [284].

До момента «проскока» через колонку пропущено $V_{\text{пр}}$= 75,6 дм^3 раствора с исходной концентрацией 3 мг/дм^3. Время, прошедшее с начала анализа до «проскока» поглощаемого ЛСН, составило 21 час 35 минут (21,6 часа).

Динамическая сорбционная (проскоковая) емкость (ДСЕ) ШМП составляет: $\text{ДСЕ} = \frac{C_0 \cdot V_{\text{пр}}}{m_{\text{ШМП}}} = 5{,}91$ мг/г.

До полного насыщения ШМП через колонку пропущено $V_{\text{полн}}$= 98,3 дм^3. Полная динамическая сорбционная емкость (ПДСЕ) ШМП составляет: $\text{ПДСЕ} = \frac{C \cdot V_{\text{полн}}}{m_{\text{ШМП}}} = 7{,}68$ мг/г [284]. Результаты расчетов представлены в табл.3.17.

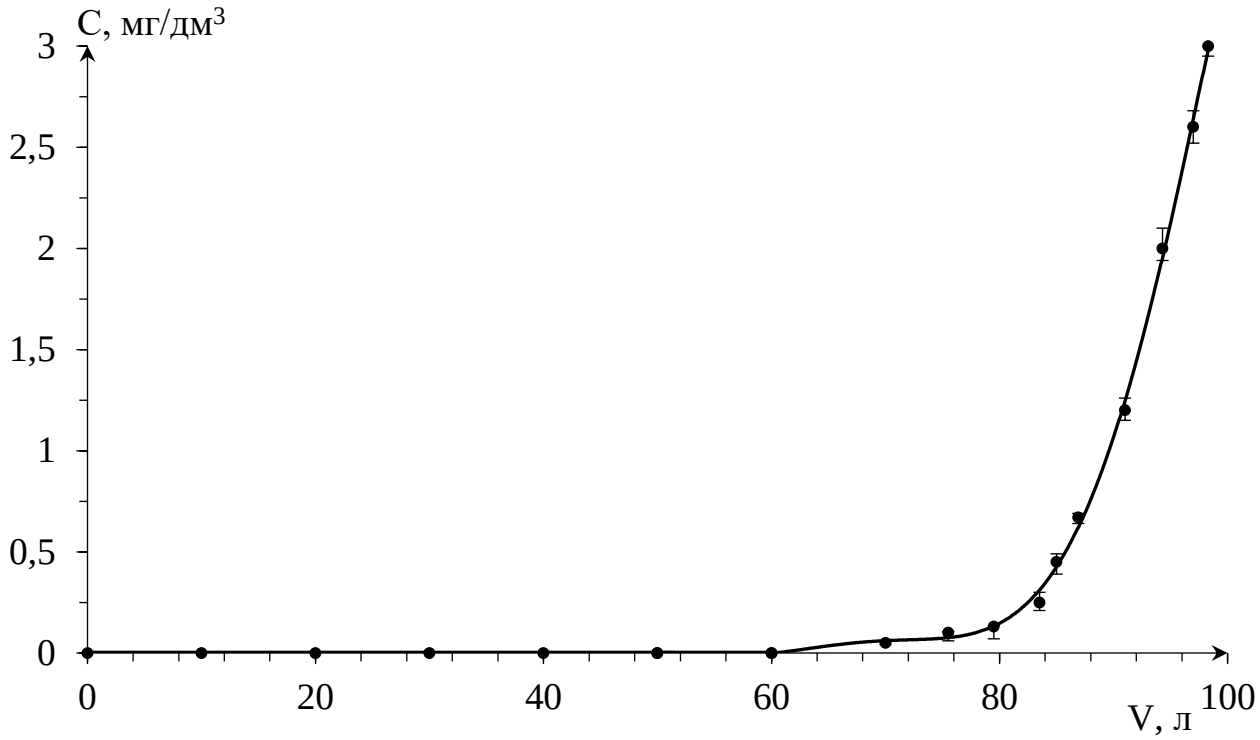


Рисунок 3.22. График изменения концентрации АСПАВ в зависимости от пропущенного объема раствора

Таблица 3.17. Параметры работы колонки в динамическом режиме

Показатель	Значение
ДСЕ ШМП, мг/г	5,91
ПДСЕ ШМП, мг/г	7,68
$t_{пр}$, ч	21,6

Проведен сравнительный анализ полученного значения ДСЕ со значениями ДСЕ различных отходов производства при адсорбции в динамическом режиме, представленных в таблице 3.18 и активированным углем [285].

Полученное значение ДСЕ ШМП = 5,91 мг/г сравнимо с прочими отходами производства, которые используются в качестве сорбционных материалов.

Таблица 3.18. Значения ДСЕ различных материалов [285]

Отход	ДСЕ, мг/г
Древесные опилки	0,79
Кокс коксохимического завода (Макеевка, ДНР)	1,49
Зольные алюмосиликатные микросферы (Старобешевская ТЭС)	3,60
Котельный шлак (Донецк)	11,33
Уголь активированный АГН	86,72

Процесс динамической адсорбции в аппарате с неподвижным слоем характеризуется последовательным насыщением адсорбента по направлению движения жидкости. В слое формируется зона массопереноса (адсорбционный фронт), в которой наблюдается изменение концентрации адсорбируемого компонента от C_0 = 3 мг/дм^3 до нулевого значения на выходе.

По мере пропускания сточных вод происходит постепенное насыщение верхних слоев ШМП до равновесной концентрации и смещение фронта адсорбции в последующий слой [286].

Для определения времени защитного действия слоя τ как основной расчетной характеристики адсорбера использовали уравнение Н.А. Шилова для инженерных расчетов:

$$\tau = КН - \tau_0, \qquad (3.41)$$

где К – коэффициент защитного действия; Н – высота загрузки ШМП, м; τ_0 – потеря времени защитного действия, ч.

На рис.3.23 представлен график зависимости защитного действия слоя адсорбента τ от высоты загрузки ШМП.

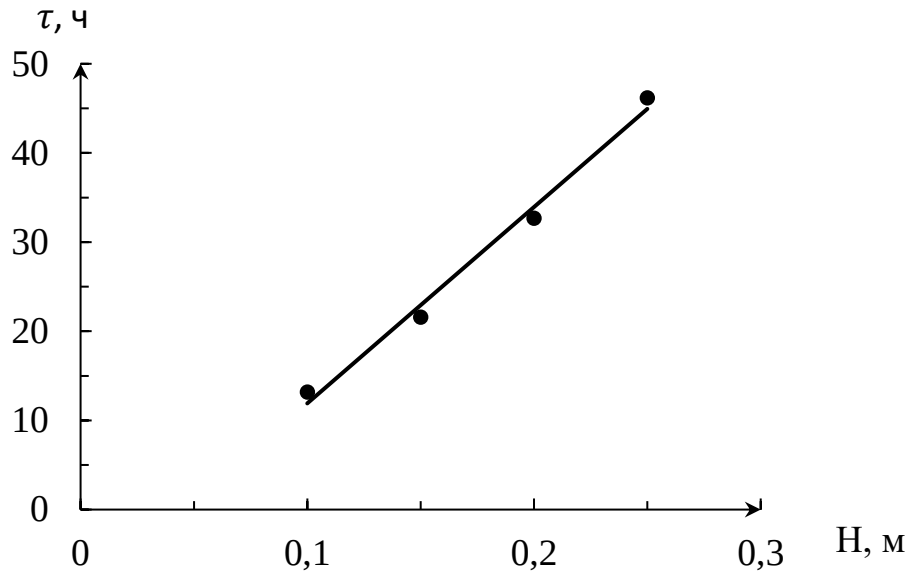


Рисунок 3.23. Зависимость изменения защитного действия слоя адсорбента от высоты загрузки ШМП

По рис.3.23 определяется коэффициент защитного действия как $K = tg\alpha$ и τ_0. Значения коэффициента защитного действия и потеря времени защитного действия представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19. Параметры, рассчитанные по уравнению Шилова

Наименование	Ед. измерения
Коэффициент защитного действия, ч/м	220,2
Потеря времени защитного действия, ч	10,11

3.7. Расчет адсорбера с неподвижной загрузкой и математическое описание процесса адсорбции ШМП

Процесс адсорбции в динамических условиях реализуется в колонном адсорбере с неподвижной загрузкой ШМП.

Исходные данные:

объемный расход сточных вод Q = 0,027 м^3/с; начальная концентрация C_0 = 3 мг/дм^3; концентрация проскока $C_к$ = 0,1 мг/дм^3;

коэффициент молекулярной диффузии $D_м = 6 \cdot 10^{-10}$ м^2/с;

скорость фильтрации v = 0,0028 м/с;

коэффициент динамической вязкости жидкости μ = 0,00102 кг/м·с; плотность жидкости ρ = 1000 кг/ м^3;

диаметр гранул ШМП d = 0,005 м; длина l = 0,005 м; насыпная плотность $\rho_н$ = 590 кг/м^3; удельный свободный объем ε = 0,31; динамическая сорбционная емкость ДСЕ = 5,91 мг/г; ПДСЕ = 7,68 мг/г.

1. Диаметр адсорбера определяется по формуле:

$$D = \sqrt{\frac{4\,Q}{\pi\,v}}, \tag{3.41}$$

D= $\sqrt{\frac{4 \cdot 0{,}027}{\pi \cdot 0{,}0028}} = 3{,}5$ м.

2. Площадь загрузки адсорбционной установки определяется по формуле:

$$F = \frac{Q}{v}, \tag{3.42}$$

$F = 9{,}642$ м^2.

3. Критерий Рейнольдса

$$Re = \frac{d_э v_{ист} \rho}{\mu}, \tag{3.43}$$

где $d_э$ – эквивалентный диаметр гранулы ШМП $d_э = 0{,}6 \cdot \frac{dl}{\frac{d}{2}+l}$, $d_э = 0{,}002$ м.

$v_{ист}$ – истинная скорость жидкости в слое, учитывающая свободный объем пор, $v_{ист} = \frac{v}{\varepsilon_{св}}$, $v_{ист} = \frac{0{,}0028}{0{,}45} = 0{,}0062$ м/с. $Re = \frac{0{,}002 \cdot 0{,}0062 \cdot 1000}{0{,}00102} = 12{,}1$. Режим движения в слое ламинарный ($Re < 40$).

4. Определение значения коэффициента массоотдачи (внешней диффузии) для ламинарного режима рассчитывается по формуле [287]:

$$\beta = 0{,}62\left(\frac{\Delta P \varepsilon_{св} v}{a_v H L \rho}\right)^{\frac{1}{3}} (Pr')^{-2/3}, \quad (3.44)$$

где ΔP – гидравлическое сопротивление, Па; H – высота загрузки; $l_{пр}$ – приведенная длина гранулы, м; $l_{пр} = \frac{\pi \cdot d_{пр}}{2}$, $d_{пр}$ – приведенный диаметр, м;

$d_{пр} = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot (\frac{\pi d^2}{4}) \cdot l}{\pi}}$; $d_{пр} = 0{,}0057$ м; $l_{пр}$ = 0,0089 м; a_v – удельная поверхность, м^2/м^3; Pr' – диффузионный критерий Прандтля, $Pr' = \frac{\vartheta}{D_м} = \frac{\mu/\rho}{D_м}$. $Pr' = 1700$. ϑ – коэффициент кинематической вязкости, м^2/с, $\vartheta = \frac{\mu}{\rho}$,

ϑ =1,02·10^{-6} м^2/с. Принимаем значение высоты загрузки H = 5 м.

Перепад давления рассчитывается по формуле:

$$\Delta P = \lambda \frac{H}{d_э} \frac{\rho \cdot v^2}{2}, \quad (3.45)$$

где λ – коэффициент трения; при ламинарном режиме $\lambda = \frac{220}{Re} = \frac{220}{12{,}1} = 18{,}18$;

$\Delta P = 865{,}74$ Па; $\beta = 1{,}22 \cdot 10^{-5}$м/с.

Объемный коэффициент массоотдачи рассчитывается по формуле:

$\beta \cdot a_v = 0{,}0049$ с$^{-1}$.

5. Время защитного действия адсорбционного слоя составит

$\tau = 1090$ ч.

6. Максимальная доза ШМП на 1 загрузку, кг/м^3:

$$G_{ШМП} = \frac{C_0 - C_к}{ПДСЕ}, \quad (3.46)$$

$G_{ШМП}$ = 0,37 кг/м^3.

7. Площадь поперечного сечения аппарата, м^2, рассчитывается по формуле:

$$S = \frac{\pi D^2}{4}, \quad (3.47)$$

$S = 9{,}729$ м^2.

8. Масса ШМП на 1 загрузку, кг

$$M = SH\rho_{\text{нас}}, \quad (3.48)$$

$M = 28700$ кг.

Результаты расчета адсорбера представлены в таблице 3.20.

Таблица 3.20. Результаты расчета адсорбера

№	Параметр	Значение
1.	Диаметр адсорбера, м	3,5
2.	Высота адсорбера, м	5
3.	Критерий Рейнольдса	12,1
4.	Гидравлическое сопротивление, Па	865,74
5.	Объемный коэффициент массоотдачи, с$^{-1}$	0,0049
6.	Масса ШМП на 1 загрузку, кг	28 700

При переходе от лабораторной установки к промышленной адсорбционной колонне необходимо принимать во внимание проблемы, связанные с масштабированием аппарата [287]: гидродинамическую неоднородность потока сточных вод, образующиеся пристенные эффекты и застойные зоны [288]. С этой целью, исходя из приближенной теории масштабного эффекта [289], в адсорбере необходимо установить выравнивающую решетку для равномерного распределения слоя жидкости по ШМП, загруженному в адсорбер и выравнивания профиля скорости.

Сорбционная очистка является многостадийным процессом, для которого необходимо провести оценку лимитирующей стадии процесса. Для этого

используются диффузионные модели, позволяющие оценить вклад внешней и внутренней диффузии.

Для оценки лимитирующей стадии использована диффузионная модель Бойда [290] для линейного участка изотермы адсорбции. При преобладании внутридиффузионного лимитирования в соответствии с моделью для определения коэффициентов диффузии внутри зерна сорбента используется уравнение Бойда-Адамсона:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{m} e^{(-Dn^2\pi^2 t/r_o^2)} \qquad (3.49)$$

где F – доля равновесной сорбции, достигнутая к моменту времени t, определяемая по формуле $F = A_t/A,$ где A_t, A – сорбционная емкость в момент времени t и в состоянии равновесия, ммоль/г; n – количество извлекаемых веществ; B – кинетический коэффициент, $с^{-1}$, который определяется по уравнению $B = D\pi^2/r_o^2$, где D – коэффициент внутренней диффузии, $см^2/с$; r_o – радиус зерна ШМП, см; Bt – безразмерный параметр, предложенный Бойдом, который представляет решение задачи диффузии в твердом теле определенной формы. После подстановки B и преобразований получена формула:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{m} \frac{1}{n^2} e^{(-n^2 Bt)}. \qquad (3.50)$$

По экспериментально найденным значениям доли равновесной сорбции F определяются значения безразмерного параметра Bt. На рис. 3.24 представлена зависимость $Bt = f(t)$.

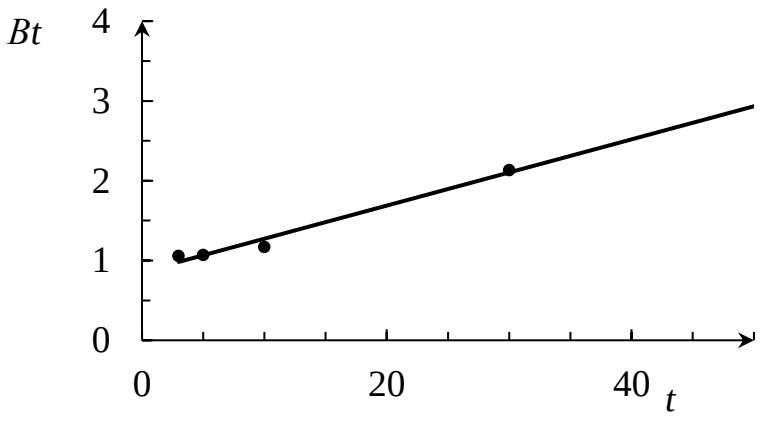


Рисунок 3.24. Зависимость $Bt = f(t)$ при сорбции ЛСН ШМП

Линейность зависимости *Bt* от *t* (рис. 3.24) с высоким коэффициентом детерминации ($R^2 = 0{,}9792$) является признаком внутридиффузионного лимитирования.

Расчет коэффициентов внутренней диффузии проводится на основе экспериментальных кинетических зависимостей. Определение коэффициентов внутренней диффузии проводится по формуле:

$$D = \frac{\mathrm{B}r_0^2}{\pi^2}. \tag{3.51}$$

Эффективные коэффициенты диффузии учитывают как диффузионные ограничения переноса молекул в системе сорбент-сорбат, так и влияние сопутствующих процессов (набухание сорбента и пр.) и определяеются с учетом порозности $D_э = D \cdot \varepsilon^2$.

Коэффициент массопроводности находили по диффузионному критерию Фурье (безразмерное время) [291]:

$$F_0 = \frac{Kt}{r_0^2}, \tag{3.52}$$

с учетом формулы:

$$\mathrm{I} = -K\frac{dC}{dx}; \frac{dC}{dx} = K\frac{d^2C}{dx^2}, \tag{3.53}$$

где *I* – поток диффундирующего в направлении *x* вещества; *t* – длительность контакта образца с диффундирующим веществом; *C* – концентрация диффундирующего вещества в единице объема или массы образца. Коэффициент массопроводности определяли по формуле:

$$K = \frac{D_э}{1 + (1 - \varepsilon) \cdot K_Г}, \tag{3.54}$$

где $K_Г$ – константа Генри, $K_Г = 2{,}8$ (на основании экспериментальных данных).

Рассчитанные коэффициенты эффективной диффузии и массопроводности в различный момент времени адсорбции представлены в табл. 3.21.

Таблица 3.21. Значения коэффициентов эффективной диффузии и массопроводности в различный момент времени адсорбции

t, с	180	300	600	1800
$D_э$, м^2/с	$1{,}91\cdot10^{-10}$	$4{,}34\cdot10^{-11}$	$1{,}18\cdot10^{-11}$	$2{,}4\cdot10^{-12}$
K, м^2/с	$5{,}2\cdot10^{-11}$	$1{,}9\cdot10^{-11}$	$5{,}19\cdot10^{-12}$	$1{,}05\cdot10^{-12}$

Для уточнения механизма проведена оценка механизма диффузии по диффузионному критерию Био [291], который представляет собой отношение внутреннего сопротивления массопереносу (в структуре гранулы ШМП) к внешнему (из потока к поверхности гранулы):

$$\mathrm{Bi} = \frac{\beta \cdot r_0^2}{\mathrm{K}}, \tag{3.55}$$

где К – коэффициент массопроводности, м^2/с; β – коэффициент массоотдачи, с^1.

По расчетному значению диффузионного критерия Био определяется лимитирующая стадия процесса [292]. При Bi ≥ 30 общая скорость массопередачи определяется внутренней диффузией (внутридиффузионный процесс). В случае, если Bi ≤ 0,1 процесс является внешнедиффузионным. Расчетные значения критерия Био Bi ≥ 588, следовательно, процесс является внутридифузионным.

Математическое описание физической адсорбции в динамических условиях сводится к системе, состоящей из трех уравнений: уравнения массового баланса адсорбированного вещества между твердой и жидкой фазами, кинетического уравнения адсорбции и изотермы адсорбции.

Математическое описание процесса адсорбции в стационарном слое основано на дифференциальном уравнение баланса массы [293].

$$\frac{\partial(a + \varepsilon C)}{d\tau} + w\frac{\partial C}{\partial x} = D_э\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \tag{3.56}$$

где a и C – концентрация компонента в адсорбенте и сплошной фазе; ε – порозность слоя; w – средняя скорость сплошной среды; $D_э$ – коэффициент эффективной диффузии; x – продольная координата; τ – время.

Выражение для кинетики адсорбции:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = \beta_o[a^*(C) - a], \quad (3.57)$$

где β_o – коэффициент массопередачи, зависит от сопротивлений переноса вещества внутри адсорбента и внешнего потока [294].

Равновесная концентрация a^* чаще представляется в виде

$$a^* = f(C, T), \quad (3.58)$$

где T – температура. При $T = const$ зависимость $a^* = \varphi(C)$ – изотерма адсорбции, которая определяется экспериментально.

Уравнения массопередачи и определение материального баланса являются основой для проведения инженерных расчетов характеристик процесса адсорбции в адсорбере постоянного действия:

$$V(C_н - C_к) = \beta_o \Delta C_{\text{ср}} F, \quad (3.59)$$

где V – расход поступающей на очистку жидкости; $C_{\text{н}}$, $C_{\text{к}}$ – начальная и конечная концентрации ЛСН; $\Delta C_{\text{ср}}$ – средняя движущая сила массопередачи (средняя разность концентраций); F – площадь, учитывающая суммарную поверхность частиц в объеме слоя материала.

Средняя движущая сила массопередачи

$$\Delta C_{\text{ср}} = \frac{\Delta C_н - \Delta C_к}{ln\frac{C_н - C_н^*(a)}{C_к - C_к^*(a)}}, \quad (3.60)$$

где $C_{\text{н}} - C_{\text{н}}^*(a)$, $C_к - C_к^*(a)$ – движущие силы на входе и выходе из сорбционного материала.

Значение β_o находится по выражению аддитивности сопротивлений массообмену [295]. При численном решении по формуле (3.59) получим значение $\beta_{\text{о}}$= 2,31·10^{-6} м/с.

Для процесса определяли критерии подобия: число Шервуда ($Sh = (\beta_0 d_{\text{ч}})/D_{\text{м}}$); число Рейнольдса ($\text{Re} = (w d_{\text{ч}})/\nu$); число Шмидта ($\text{Sc} = \nu/D_{\text{м}}$). Расчетные значения составляют $Sh = 192{,}5$; $\text{Re} = 13{,}9$; $\text{Sc} = 1637$.

При численном решении задач моделирования физической адсорбции применяется система дифференциальных уравнений в частных производных,

т.е. уравнения баланса адсорбционного вещества между твердой и жидкой фазами в форме (3.51), кинетикой процесса переноса в форме (3.52) и изотермой адсорбции.

Процесс одномерного переноса компонента внутри твердой фазы описывается уравнением массопроводности [296]:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = K \frac{\partial^2 a}{\partial x^2}, \tag{3.61}$$

где K – коэффициент массопроводности, м^{2}с.

Решение одномерного уравнения (3.55) имеет вид:

$$\frac{a - a^*(C)}{a_н - a^*(C)} = f\left(Bi, F_0, \frac{x}{\delta}\right), \tag{3.62}$$

где $(a - a^*(C)/a_н - a^*(C))$ – безразмерная концентрация распределяемого компонента в твердом теле; Bi – критерий Био; Fo – диффузионный критерий Фурье; x/δ – безразмерная координата, м; δ – характерный размер твердого тела, м.

Для решения системы уравнений заданы следующие начальные и граничные условия [297]:

Начальные условия (τ =0):

$C\,(x, 0) = 0;\ 0 \le x \le L;$

$a\,(x, 0) = 0;\ 0 \le x \le L;$

Граничные условия:

на входе в аппарат: $x = 0;\ vC_0 = vC - D_э \frac{\partial C}{\partial x}$;

на выходе из аппарата $x = L$; $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$;

Для численного решения системы уравнений (3.56) и (3.57) с условиями равновесия разработана программа на языке программирования Python 3 с использованием библиотек NumPy, SciPy, Matplotlib. По результатам получены зависимости распределения концентрации ЛСН в потоке (рис.3.25) и распределение адсорбированного ЛСН (рис. 3.26) по высоте аппарата и времени протекания процесса адсорбции.

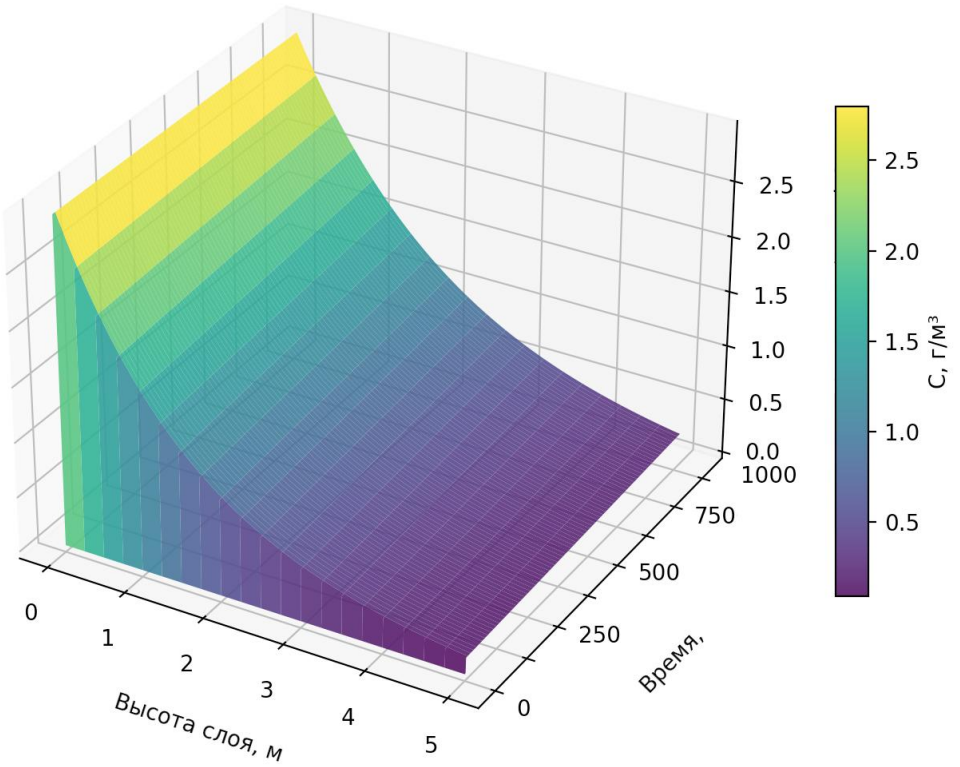


Рисунок 3.25. Зависимость распределения концентрации ЛСН в потоке по высоте аппарата и времени процесса

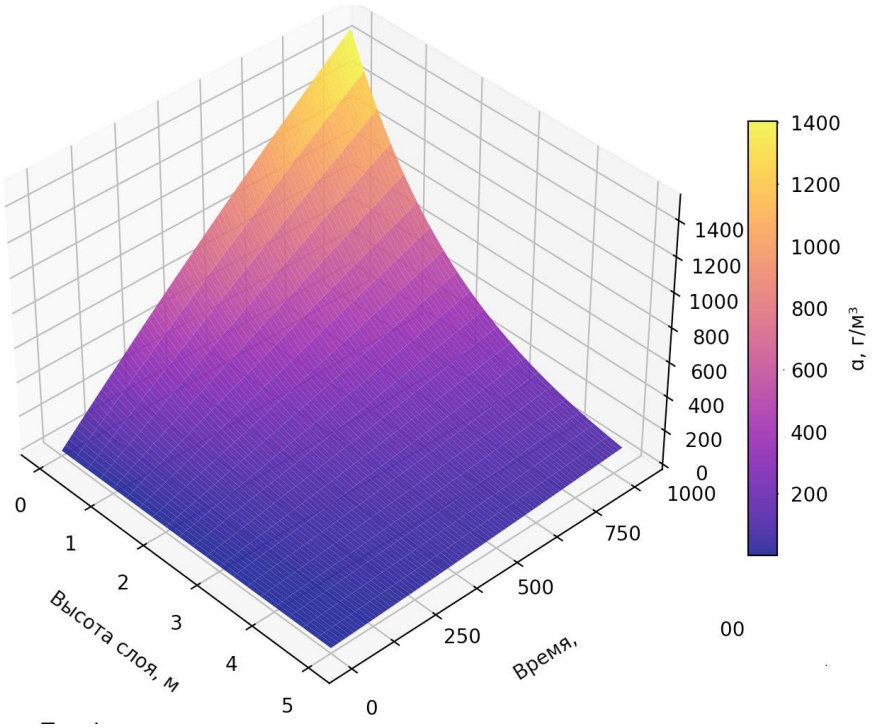


Рисунок 3.26. Зависимость распределения концентрации ЛСН в адсорбенте по высоте аппарата и времени процесса

3.8. Модернизация локальных очистных сооружений для повышения эффективности доочистки от АСПАВ в динамическом режиме

Для полной доочистки сточных вод от АСПАВ разработан узел адсорбционной доочистки [298], включающий адсорбционные колонны на территории ЛОС после флотаторов. Узел адсорбционной доочистки представлен на рис. 3.27.

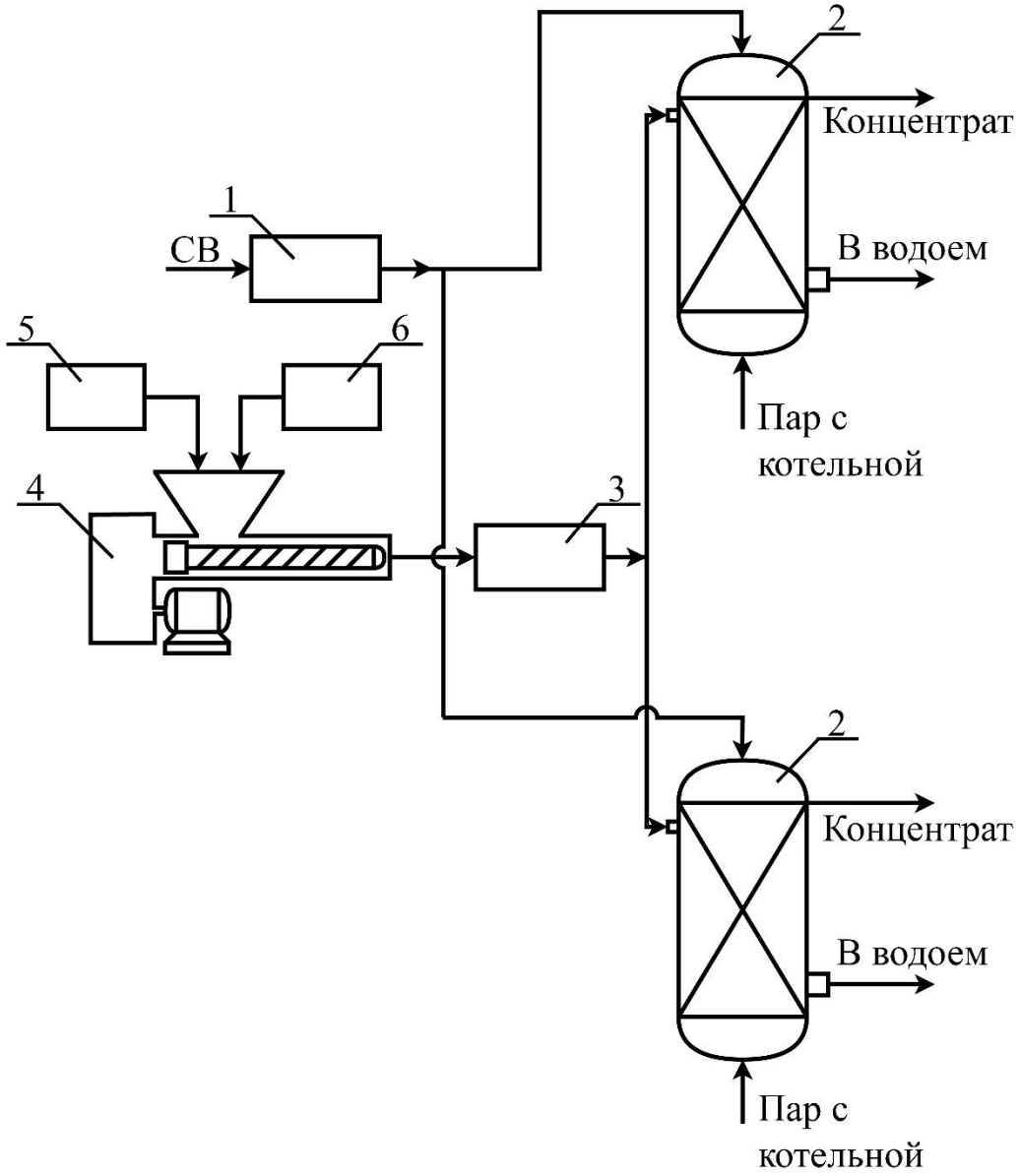


Рисунок 3.27. Адсорбционный узел доочистки сточных вод от АСПАВ

1 – приемная емкость сточных вод; 2 – адсорбер; 3 – бункер хранения ШМП; 4 – экструдер; 5 – ленточная сушилка; 6 – бункер подготовки связующего

Сточные воды поступают в емкость 1, из которой насосами подаются в адсорбер 2, загруженный ШМП. Для формования гранул используется шлам ВПУ, поступающий из шламонакопителя на ленточную сушилку 5 и парафин из бункера 6, которые подаются на экструдер 4. После формования гранулы ШМП поступают в бункер хранения 3, а затем загружаются в адсорбер 2 с неподвижной загрузкой непрерывного действия, где реализуется адсорбционная очистка сточных вод. Далее очищенные воды могут отводиться на сброс в водоем.

Для обеспечения бесперебойной работы узла адсорбционной доочистки необходимо установить 2 параллельно работающих и 1 резервный адсорбер (на время регенерации ШМП в адсорберах).

При выключении адсорбера на регенерацию происходит пропаривание ШМП паром с котельной. Загрязненный АСПАВ концентрат используется на нужды предприятия или смежных отраслей промышленности.

Проведена оценка наличия вторичного загрязнения водных сред после проведения адсорбционной очистки ШМП. В фильтрате определяли значение общей жесткости ($Ж_{общ}$), оценивали концентрацию общего железа ($F_{общ}$), перманганатную окисляемость (Ок) и кремнесодержание (SiO_3^{2-}). Результаты представлены в таблице 3.22.

Таблица 3.22. Результаты оценки качества фильтрата после проведения адсорбционной очистки ШМП

Показатель, концентрация	$Ж_{общ}$, мг-экв/дм^3	$F_{общ}$, мг/дм^3	Ок, мг O_2/дм^3	SiO_3^{2-}, мг/дм^3
Значение в фильтрате	0,6	отсутствует	0,48	1,25 (0,46)
Нормативное значение	*7	0,1**	5*	10*

* для питьевой воды (СанПиН 1.2.3685-21); **для водоемов рыб.-хоз. назначения

В процессе эксплуатации технологии адсорбционной очистки сточных вод ШМП вторичное загрязнение в водные среды не привносится.

Для оценки токсичности водной вытяжки ШМП проводили биотестирование водной вытяжки на двух тест-объектах: водоросли хлорелла *(Chlorella vulgaris Beijer*) и дафниях (*Daphnia magna Straus*).

При оценке токсичности на водорослях *Chlorella vulgaris Beijer* использовали многокюветный культиватор КВМ-05, для определения плотности суспензии микроводоросли хлорелла – измеритель оптической плотности ИПС-03.

Значения отклонения, %, от контроля средней величины оптической плотности тест-культуры водоросли для 1, 3, 9, 27 и 81 кратного разбавления тестируемой воды составили соответственно +15, +8, +7, +1, +1. Все значения положительные, что свидетельствует о незначительном угнетении роста, не достигающего критического значения в 20 %. По результатам исследований критерий токсичности не превышен ни при одном разбавлении, включая ее исходный неразбавленный вариант. Проба нетоксична.

Биотестирование на тест-объектах дафниях осуществлялось с использованием устройства экспонирования рачков УЭР-03 в климатостате Р-2, который обеспечивает автоматическое поддержание условий, необходимых для содержания и культивирования тест-организмов. Водная вытяжка ШМП не оказывает острого токсического действия $A \leq 10$ % (в исходном неразбавленном варианте пробы $A = 10$ %). Биотестирование на двух тест-объектах показало, что водная вытяжка ШМП нетоксична.

Выводы по главе 3

Исследован процесс адсорбции АСПАВ на материалах, полученных путем модификации шлама ВПУ со связующими материалами. В качестве наиболее эффективного связующего выбран парафин и разработан материал ШМП, который соответствует требованиям, предъявляемым к адсорбентам АСПАВ из водных сред, и обеспечивает требуемое качество очистки сточных вод. Целесообразным является введение связующего в количестве 30 %.

Исследован механизм адсорбционной очистки сточных вод при перемешивании в постоянном объеме. Установлено, что адсорбция ЛСН на ШМП имеет физическую природу, на основании термодинамических характеристик процесса адсорбции ЛСН ШМП характеризуется экзотермичностью и самопроизвольным протеканием процесса. Получены кинетические зависимости процесса адсорбции. Адсорбция ЛСН на ШМП реализуется на 80-90 % в первые 40-50 мин.

Для повышения эффективности очистки сточных вод при повышенных концентрациях АСПАВ предлагается реализовать сорбционное извлечение в аппарате постоянного перемешивания, оборудованном мешалкой, и отстойнике, в котором производится разделение ШМП и очищенных вод. После очистки сточные воды поступают на БОС. Разработанная технология позволит предотвратить негативное воздействие АСПАВ на биоценоз активного ила, задействованного на этапе биологической очистки.

Для доочистки сточных вод от АСПАВ при невысокой загрязненности предлагается использовать адсорбционную очистку в адсорбере, загруженном ШМП. Очистка в адсорберах позволит проводить обезвреживание сточных вод от АСПАВ до нормативных значений ПДК для их дальнейшего отведения в водоем.

Исследована и экспериментально подтверждена возможность доочистки сточных вод от АСПАВ (при концентрации ≤ 3 мг/дм^3) при пропускании сточных вод через неподвижный слой сорбционного материала, динамическая сорбционная емкость которого составляет 5,91 мг/г, полная динамическая сорбционная емкость – 7,68 мг/г, коэффициент защитного действия – 220,2 ч/м, потеря времени защитного действия – 10,11 ч.

Проведена оценка лимитирующей стадии процесса адсорбции, которая свидетельствует о преобладании внутридиффузионного лимитирования.

Проведен расчет адсорбера с неподвижной загрузкой и математическое описание процесса адсорбции АСПАВ ШМП. На основании полученных

результатов разработан узел адсорбционной доочистки сточных вод, включающий адсорбционные колонны.

Проведена оценка очищаемых водных сред, которая свидетельствует об отсутствии привносимого вторичного загрязнения. Для оценки токсичности водной вытяжки ШМП проведено биотестирование водной вытяжки на двух тест-объектах: водорослях хлорелла (*Chlorella vulgaris Beijer*) и дафниях (*Daphnia magna Straus*), которое свидетельствует об отсутствии токсичности исследуемых проб.

ГЛАВА 4. БИОСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ПРОМЫШЛЕННОГО И КОММУНАЛЬНОГО СЕКТОРОВ

После этапа локальной очистки сточных вод зачастую на промышленных предприятиях частично очищенные воды подаются на основную очередь очистки, включающую в себя биологическую очистку сточных вод, а также этап обеззараживания перед спуском вод в водоем. По этой причине вопросы биологической очистки сточных вод и дальнейшей совместной утилизации осадков являются актуальной задачей.

4.1. Система очистки сточных вод

Сточные воды, поступающие на городские очистные сооружения, состоят из промышленных сточных вод, поступающих с промышленного узла на основную очередь очистных сооружений, и хозяйственно-бытовых сточных вод города и мелких промышленных предприятий в количестве: проектные – 253 000 $м^3$/сут, фактические – 130 000 $м^3$/сут. На очистных сооружениях сточные воды подвергаются механической и полной биологической очистке с последующим обеззараживанием очищенной воды.

Технологическая схема этапа механической очистки сточных вод представлена на рис.4.1.

Сточные воды поступают в приемную камеру, где происходит снижение избыточного напора, их перемешивание и распределение по лоткам. В здании решеток расположены предварительные грубые и механические решетки грабельного типа, предназначенные для улавливания из сточных вод крупных предметов, ветоши, попадание которых в аппараты может вызвать нарушение нормальной работы очистных сооружений. Очистка отбросов с механизированных решеток осуществляется в автоматическом режиме, с грубых решеток – в ручном режиме.

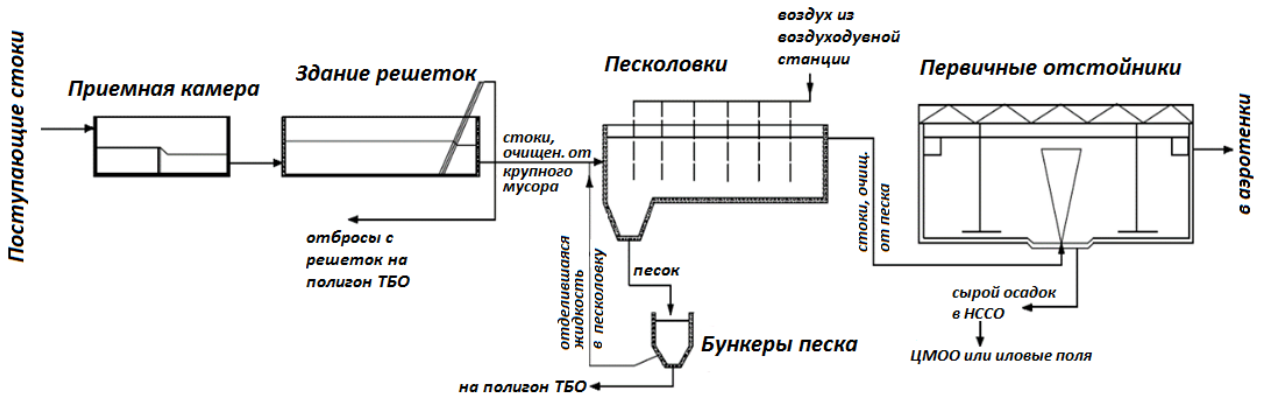


Рисунок 4.1. Технологическая схема этапа механической очистки сточных вод

Отбросы сбрасываются граблинами на винтовой конвейер. Для промывки, уплотнения, обезвоживания и транспортировки в бункер отбросы, извлекаемые из сточных вод механическими решетками, направляются на отжимной винтовой пресс. Мусор из бункера ежедневно вывозится на полигон ТКО автотранспортом.

После решеток сточные воды самотеком направляются в аэрируемые песколовки, предназначенные для выделения минеральных веществ – песка, шлака, а также некоторых веществ органического происхождения крупностью 0,15÷0,2 мм. Задержанный в песколовке песок подвесным скребковым механизмом сгребается в приямок, и с помощью гидроэлеватора перекачивается в бункер песка, откуда вывозится на полигон ТКО.

Очищенные от минеральных примесей сточные воды после песколовок самотеком по лоткам направляются в распределительные чаши, которые предшествуют подаче сточных воды в отстойники, в которых процесс очистки от взвешенных веществ основан на разделении под действием сил гравитации: отстаивание загрязнений при $\rho > 1000$ кг/м^3 и всплытие при $\rho < 1000$ кг/м^3.

В центре отстойника размещена подвижная ферма, вращающаяся со скоростью 1-2 об/ч, к которой прикреплены илоскребы, отводящие осадок к центральной части в приямок. Из приямка осадок 1-2 раза в сутки откачивается насосом и направляется в резервуар сырого осадка. Удаляемый осадок имеет темно-серый цвет, содержит большое количество посторонних включений:

тряпья, палок, волос, кухонных отбросов. Осадок заражен яйцами гельминтов и патогенной микрофлорой.

Для сбора удаляемых с поверхности воды всплывающих веществ отстойник оборудован жироловкой, верхний борт которой постоянно находится выше уровня воды. В это время вместе с потоком воды в жироловку попадает значительная часть плавающих веществ, которые затем удаляются в жиросборник, оборудованный уровнемером предельного уровня. Из жиросборника отстоявшаяся вода перекачивается в распределительную чашу, а осадок периодически (1-2 раза в год) вычищается и вывозится вместе с отбросами с решеток на полигон ТКО.

Осветленные сточные воды после этапа механической очистки направляются на БОС в аэротенки. Технологическая схема БОС представлена на рис. 4.2.

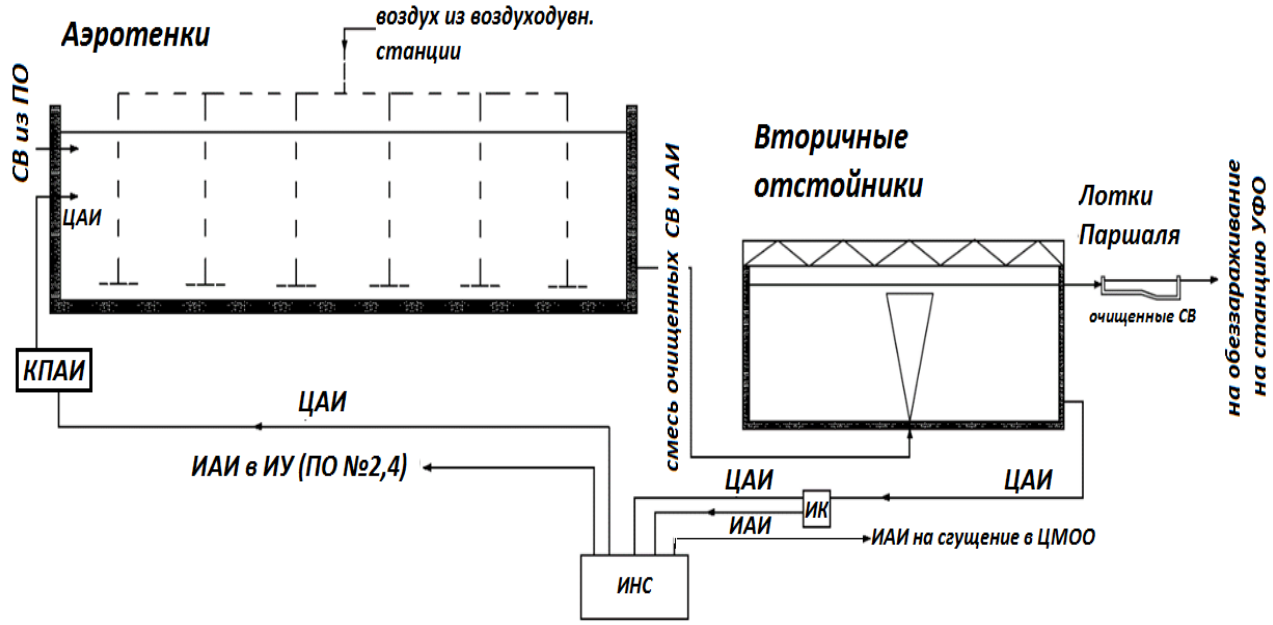


Рисунок 4.2. Технологическая схема БОС

В аэротенках происходит процесс биологической очистки загрязняющих веществ при непосредственном контакте сточных вод с активным илом при концентрации растворенного кислорода от 1,5 до 2 мг/дм^3. Дозу активного ила поддерживают в пределах 2,8-3,5 г/дм^3.

На очистных сооружениях задействованы трехкоридорные аэротенки, в которых каждый аэротенк имеет два верхних канала для подачи и распределения сточных вод по первому и второму коридорам. Возвратный активный ил подается по трубопроводу в первый коридор аэротенка.

На аэротенках установлено автоматическое управление подачей воздуха в зависимости от показаний датчиков концентрации растворенного кислорода в сточных водах. Для насыщения иловой смеси кислородом предусмотрена непрерывная подача воздуха в аэротенки. Требуемая концентрация растворенного кислорода - не менее 1,5 мг/дм^3. Максимальное количество воздуха подается в первый коридор аэротенка (регенератор) и в начало второго, куда поступают сточные воды с максимальным содержанием загрязняющих веществ, далее по длине аэротенка степень аэрации снижается. Интенсивность аэрации поддерживается 3-5 м^3/час на 1 м^2 зеркала при расходе воздуха в аэротенке 7000-12000 м^3/час.

В настоящее время на очистных сооружениях функционируют аэротенки в режиме традиционной аэробной биологической очистки от органических веществ по схеме нитрификации с регенерацией. В зоне нитрификации происходит окисление органических соединений и аммонийного азота. Аммонийный азот окисляется до нитритного на первой стадии нитрификации, вторая стадия нитрификации завершается образованием нитратов. Нитрификация аммонийного азота начинается в аэротенках только после практически полного окисления органических соединений, характеризуемых показателем БПК. Регенератором является 1-й коридор аэротенка, куда поступают возвратный ил и подается кислород в повышенных концентрациях. Сточные воды направляются в конец первого – начало второго коридора или распределяются между коридорами в требуемом соотношении. Для перемешивания потока и насыщения кислородом используются мелкопузырчатые дисковые аэраторы.

Смесь очищенных сточных вод и активного ила из аэротенков подается в распределительные чаши вторичных отстойников, представляющих собой железобетонный резервуары диаметром 40 м с уклоном днища от центра к

периферии, предназначенные для отделения активного ила от очищенной сточной воды. Во время движения жидкости ил оседает на дно, откуда забирается илоприемниками илососа и переправляется в иловую камеру (ИК), в которой происходит регулирование отвода активного ила в автоматическом режиме шибером с электрическим приводом.

Из ИК ил самотеком (или, при необходимости, с помощью насосов) подается в приемный резервуар иловой насосной станции (ИНС), объемом 500 м^3, откуда насосами через камеру переключения активного ила подается в первый коридор аэротенков. Избыточный активный ил (ИАИ) после ИК насосами ИНС перекачивается в илоуплотнитель либо на сгущение в цех механического обезвоживания осадка (ЦМОО), а фильтрат – в лотки после песколовок.

Осветленная вода собирается в лоток, расположенный по всей окружности отстойника и оборудованный гребенчатыми водосливами, откуда подается в центральную чашу сбросного канала. Далее вода поступает в лоток Паршаля, где замеряется расход и, затем отводится на этап ультрафиолетового обеззараживания и через рассеивающие выпуски (верхний и нижний) в реку Кама.

4.2. Биосорбционный метод очистки сточных вод с применением отхода ВПУ ТЭС

Ранее автором проведено исследование [202, 203], направленное на использование шлама ВПУ в качестве сорбционного материала в процессе биологической очистки сточных вод в аэротенках, работающих в режиме нитрификации. В модельном эксперименте использовали установку, воспроизводящую биологическую систему очистки сточных вод [299].

В эксперименте использовали шлам ВПУ, дозируемый в систему, который выступал в качестве адсорбционного материала. Концентрация активного ила составляла 2,8-3,8 г/дм^3. Воздушную аэрацию системы осуществляли насосом, концентрация растворенного кислорода составила 2 мг/дм^3. Дозу шлама ВПУ подбирали экспериментально [202, 203, 300].

Эффективность работы системы биосорбционной очистки оценивали по показателям $БПК_5$, ХПК, концентрация аммонийного азота, фосфатов [301]. Контроль осуществляли по холостому эксперименту, в котором протекала традиционная биологическая очистка активным илом.

Принципиальная схема работы установки представлена на рис. 4.3.

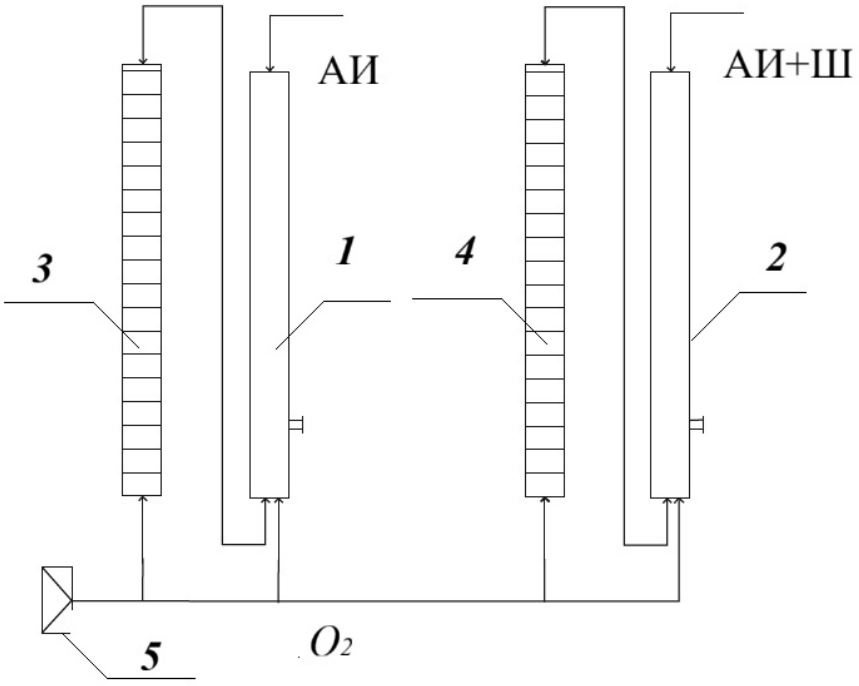


Рисунок 4.3. Принципиальная схема работы модельной установки
1, 2 – экспериментальный аэротенк; 3,4 – экспериментальный вторичный отстойник; 5 – насос, нагнетающий воздух.

Исходные показатели сточных вод, поступающих на очистку в экспериментальный аэротенк: ХПК = 335 мг O_2/дм^3 ; $БПК_5$ = 101 мг O_2/дм^3; $C_{NH_4^+} =$ 1,8 мг/дм^3; $C_{PO_4^{3-}} = 0{,}7$ мг/дм^3. Результаты представлены в таблице 4.1.

Экспериментально установлено, что наиболее эффективным является дозирование шлама ВПУ в количестве 0,6 г/дм^3 [202, 203, 302]. Дальнейшие эксперименты проведены с данной дозой.

Таблица 4.1. Результаты экспериментальных исследований биологической и биосорбционной очистки

Вводимая доза шлама, мг/дм^3	Показатель, загрязняющая примесь*			
	ХПК, мг O_2/дм^3	$БПК_5$, мг O_2/дм^3	$C_{NH_4^+}$, мг/дм^3	$C_{PO_4^{3-}}$, мг/дм^3
100	$\frac{116}{94}$	$\frac{28}{26}$	$\frac{0,57}{0,45}$	$\frac{0,51}{0,48}$
200	$\frac{112}{82}$	$\frac{34}{16}$	$\frac{0,52}{0,42}$	$\frac{0,50}{0,41}$
300	$\frac{105}{81}$	$\frac{33}{11}$	$\frac{0,48}{0,4}$	$\frac{0,41}{0,32}$
400	$\frac{114}{49}$	$\frac{32}{9,8}$	$\frac{0,52}{0,31}$	$\frac{0,38}{0,28}$
500	$\frac{116}{38}$	$\frac{26}{4,6}$	$\frac{0,54}{0,14}$	$\frac{0,45}{0,26}$
600	$\frac{117}{29}$	$\frac{24}{1,5}$	$\frac{0,54}{0,1}$	$\frac{0,41}{0,18}$
700	$\frac{112}{20}$	$\frac{34}{1,5}$	$\frac{0,45}{0,08}$	$\frac{0,45}{0,14}$
800	$\frac{109}{18}$	$\frac{25}{1,45}$	$\frac{0,54}{0,07}$	$\frac{0,49}{0,12}$
900	$\frac{111}{17}$	$\frac{23}{1,4}$	$\frac{0,32}{0,07}$	$\frac{0,42}{0,08}$
Норматив в водоем	30	2	0,5	0,2

* в делителе указаны значения при биологической очистке активным илом, в знаменателе – при биосорбционной очистке с шламом ВПУ.

Результаты исследования кинетических зависимостей снижения определяемых показателей и загрязняющих примесей представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Результаты исследования кинетических зависимостей снижения ХПК, $БПК_5$, концентрации NH_4^+, PO_4^{3-}

Значение показателя		Время проведения эксперимента, часов							Норматив в водоем
		0	1	2	3	4	6	12	
ХПК, мг O_2/дм^3	Биологич.	335	281	254	223	202	178	103	30
	Биосорбц.		99	29	28	28	28	28	
$БПК_5$, мг O_2/дм^3	Биологич.	101	76	62	50	43	38	23	2
	Биосорбц.		62	47	44	24	20	1,5	
NH_4^+, мг/дм^3	Биологич.	1,8	1,58	1,46	1,32	1,13	0,96	0,65	0,5
	Биосорбц.		0,87	0,5	0,26	0,2	0,17	0,09	
PO_4^{3-}, мг/дм^3	Биологич.	0,7	0,53	0,48	0,42	0,4	0,39	0,38	0,2
	Биосорбц.		0,36	0,25	0,18	0,16	0,15	0,14	

Как видно из таблицы 4.2 введение шлама ВПУ в систему биологической очистки [303, 304] в качестве адсорбционного материала способствует более интенсивному снижению показателей ХПК, $БПК_5$ и концентрации аммонийного азота, фосфатов по сравнению с традиционной биологической очисткой и требуемые значения очистки достигаются за меньшее время контакта [305, 306].

Наблюдаемое резкое снижение значения ХПК обусловлено процессом сорбции устойчивых к биологическому разложению соединений шламом ВПУ, так как в ходе биологической стадии очистки указанные соединения практически не удаляются из состава очищаемых сточных вод.

Значительная интенсивность снижения показателя $БПК_5$ обусловлена формированием биопленки вследствие фиксации активного ила на поверхности шлама ВПУ, что существенно повышает эффективность удаления органических веществ в начале процесса биосорбционной очистки. В результате проведения биосорбции наблюдается снижение $БПК_5$ почти на 98 % [202].

При биосорбции происходит параллельное протекание двух механизмов: адсорбционного связывания загрязнений шламом и последующего биохимического окисления активного ила. Резкое снижение концентрации загрязнений в первые часы контакта подтверждает преобладание физической сорбции, определяемой межмолекулярными взаимодействиями. Последующее замедленное снижение показателей является результатом их биодеградации, аналогично процессу классической биологической очистки. Кинетика указанных процессов демонстрирует превосходящую скорость адсорбционных реакций над биохимическими превращениями.

Введение шлама ВПУ оказывает положительный эффект на очистку от аммонийного азота. Процесс окисления NH_4^+ до NO_2^-, а затем до NO_3^- в присутствии нитрифицирующих бактерий:

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$$

При этом происходит подкисление среды, что замедляет процесс нитрификации в связи с чувствительностью нитрифицирующих бактерий к снижению pH.

Шлам, состоящий преимущественно из карбоната кальция, имеет слабощелочную реакцию среды (pH = 8,35) [203, 307]. Шлам ВПУ стабилизирует pH в оптимальном для бактерий диапазоне. Это предотвращает «закисление» системы и обеспечивает стабильную работу очистных сооружений и эффективное снижение аммонийного азота.

При введении шлама снижается содержание фосфатов предположительно за счет образования нерастворимых фосфатов кальция, которые создают дополнительную матрицу для иммобилизации фосфатаккумулирующих микроорганизмов (ФАО). Внеклеточные полимеры ФАО также повышают адгезию к поверхности $CaCO_3$, а шлам ВПУ выступает биоактивным материалом.

4.3. Влияние шлама ВПУ на седиментационные показатели активного ила

Седиментационные показатели активного ила являются ключевыми параметрами для оперативного управления работой очистных сооружений [308-310]. Неудовлетворительное осаждение активного ила во вторичных отстойниках приводит к выносу биомассы и ухудшению качества очистки [311]. Седиментационный анализ активного ила проводился по показателям: концентрация взвешенных веществ, иловый индекс. Эффективная работа БОС обеспечивается при иловом индексе, равном 60-90 см³/г; в случае повышения показателя активный ил становится рыхлым, характеризуется низкой минерализацией.

При микроскопировании активного ила исследован видовой состав, который показал присутствие *Zooglea ramigera.*

Для разложения трудноокисляемых и токсичных веществ, присутствующих в сточных водах, активный ил выделяет избыточное количество экзоферментов. В результате между бактериальными клетками ила накапливается избыточное количество коллоидного рыхлого вещества, которое значительно увеличивает общий объем хлопьев ила. Хлопья ила диспергируются, снижаются их седиментационные свойства [312].

Исследована зависимость изменения данных показателей от дозы шлама ВПУ (D) [313]. Экспериментально установленные значения илового индекса (I) и концентрации взвешенных веществ определяются после гравитационного осаждения во вторичных отстойниках в течение 2 ч [202]. Результаты представлены на рисунках 4.4 и 4.5.

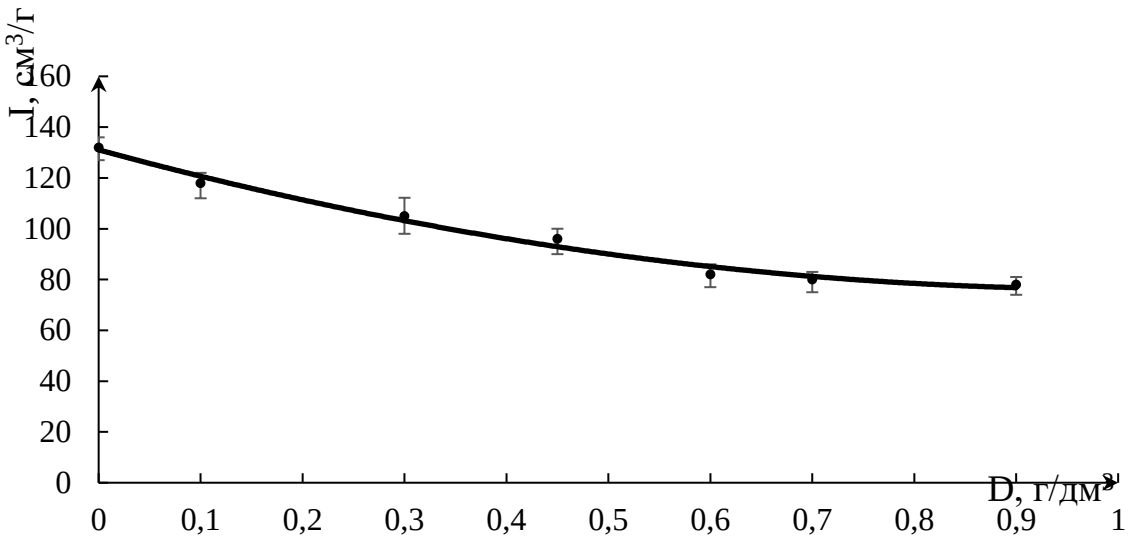


Рисунок 4.4. Седиментационная кривая изменения илового индекса (I) от дозы шлама ВПУ (D)

Количественная зависимость изменения значения илового индекса от дозы шлама ВПУ описывается аналитической зависимостью, полученной линеаризацией и применением метода наименьших квадратов:

$$\mathrm{I} = 130{,}2e^{-0{,}637\mathrm{D}}, \qquad (4.1)$$

где I – значение илового индекса, см^3/г; D – доза вводимого шлама, г/дм^3.

Относительная погрешность полученного аналитического выражения не превышает 5 %.

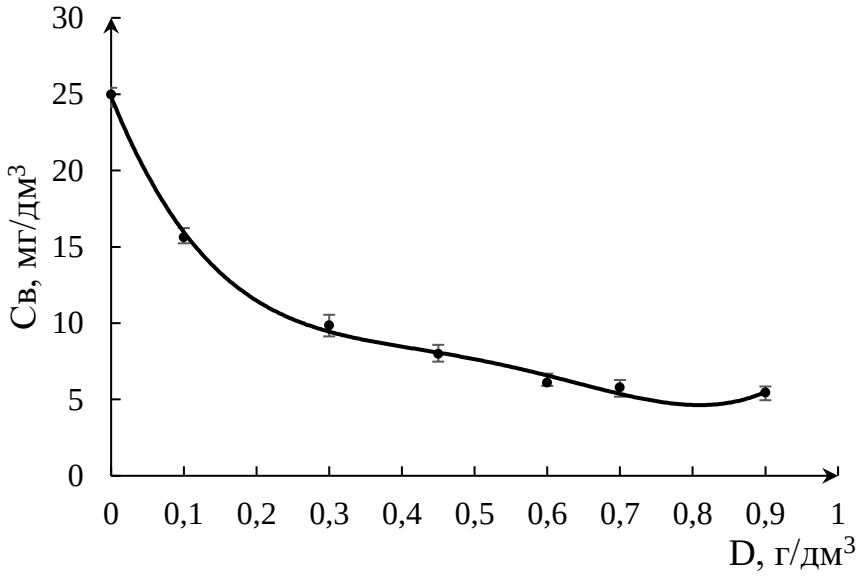


Рисунок 4.5. Зависимость изменения концентрации взвешенных веществ (Св) от дозы шлама ВПУ (D)

Получено аналитическое выражение изменения концентрации взвешенных веществ от дозы шлама ВПУ итерационным методом и методом наименьших квадратов:

$$C\text{в} = 19{,}8\text{e}^{-4{,}2\text{D}} + 5{,}3, \qquad (4.2)$$

где Cв – концентрация взвешенных веществ, мг/дм^3. Относительная погрешность не превышает 5,5 %.

Как видно из рис.4.5 и 4.6, значение илового индекса и концентрация взвешенных веществ снижаются. При введении шлама ВПУ в воду попадают ионы Ca^{2+}, особенно в условиях, характерных для аэротенков (слабокислая или нейтральная среда, присутствие CO_2).

Бактериальные клетки и окружающее их внеклеточное полимерное вещество (ВПВ), скрепляющее хлопья ила, характеризуются отрицательно заряженными функциональными группами:

- карбоксильной -COOH, присутствующей в экзополисахаридах ВПВ и в составе липидов клеточных стенок бактерий;

- фосфатной -PO_4^{3-}, депонированной в клеточных стенках бактерий активного ила и в составе фосфолипидов клеточных мембран.

При введении карбонатного шлама происходит электростатическое взаимодействие между Ca^{2+} и -COOH и -PO_4^{3-} по механизму:

$$2\text{R} - \text{COO}^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow (\text{R} - \text{COO})_2\text{Ca}$$

$$2\text{R} - \text{OPO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow (\text{R} - \text{OPO}_3)_2\text{Ca}$$

где R – органическая часть молекулы (бактериальная клетка или ВПВ).

Наиболее вероятно образование «кальциевого мостика», связывающего полимерные цепи ВПВ и бактериальные клетки. Введение шлама ВПУ нейтрализует отрицательные заряды на поверхности частиц активного ила за счет образования двойного электрического слоя вокруг коллоидных частиц [314].

Снижение сил электростатического отталкивания между коллоидными частицами позволяет частицам активного ила и шламу ВПУ образовывать более крупные, плотные и прочные хлопья, способствуя их агрегации.

Введение шлама ВПУ оказывает положительное влияние на структуру активного ила, так как катионы Ca^{2+} связываются с экзополисахаридами ВПВ и бактерий, уплотняя матрицу хлопьев, что снижает их гидрофильность и способность удерживать воду, что также снижает объем осадка.

Помимо этого шлам ВПУ, взаимодействуя с фосфатами сточных вод, образует нерастворимый фосфат кальция ($Ca_3(PO_4)_2$), который включается в хлопья активного ила, увеличивая их плотность.

Дозирование шлама ВПУ способствует формированию биологической пленки на его поверхности, что увеличивает плотность активного ила и улучшает его седиментационную способность, снижая значение илового индекса на 40 % и обеспечивая повышение эффективности удаления взвешенных частиц из сточных вод на 76,3 % за счет образования биопленки микроорганизмов активного ила, которая установлена микроскопированием.

Выводы по главе 4

Основная очередь городских очистных сооружений представлена механической, биологической очисткой сточных вод. Особое внимание уделено технологии биологической очистки сточных вод.

Для повышения эффективности работы БОС предлагается реализовать биосорбционную очистку сточных вод шламом ВПУ совместно с активным илом в аэротенках коридорного типа. Экспериментальные исследования свидетельствуют о снижении показателей ХПК, $БПК_5$, концентрации аммонийного азота, фосфатов при введении шлама ВПУ в систему биологической очистки. Экспериментально установлено, что наиболее эффективным является дозирование шлама ВПУ в количестве 0,6 г/дм^3.

На основе результатов экспериментальных исследований обоснована способность шлама ВПУ повышать седиментационные свойства активного ила за счет снижения значения илового индекса путем электростатического взаимодействия между Ca^{2+} и -COOH и $-PO_4^{3-}$.

При введении шлама ВПУ в количестве 0,6 г/дм^3 значение илового индекса снижается на 40 % и происходит повышение эффективности удаления

взвешенных частиц из сточных вод на 76,3 % за счет образования биопленки микроорганизмов активного ила на поверхности шлама ВПУ. Определены аналитические выражения, описывающие количественные зависимости изменения значения илового индекса, концентрации взвешенных веществ от дозы шлама ВПУ.

ГЛАВА 5. ДЕТОКСИКАЦИЯ ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА ШЛАМОМ ВПУ ТЭС ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

После проведения процесса биосорбционной очистки сточных вод необходимо проводить дальнейшую утилизацию образовавшегося смешанного осадка, состоящего из ИАИ, выносимого из вторичных отстойников и шлама ВПУ.

При этом проблема обезвреживания и утилизации ИАИ, образующегося на БОС, является одной из сложных задач, а технология обработки – наименее разработанной. Это связано с наличием в ИАИ тяжелых металлов (ТМ), таких как: цинк, медь, никель, кадмий и пр., поступающих на очистные сооружения со сточными водами промышленных предприятий, а также его бактериологической опасностью [315]. В ИАИ присутствуют основные формы бактериальных организмов, в т.ч. возбудители желудочно-кишечных и других заболеваний. Эти факторы зачастую ограничивают его применение в качестве вторичного материального ресурса, например, в качестве удобрений.

В главе 5 исследован процесс детоксикации ИАИ от ТМ при его обработке шламом ВПУ в различных условиях, а также проведена оценка его опасности, предложено научно-обоснованное решение для его детоксикации и представлена технология получения готового продукта.

5.1. Исследование процесса детоксикации избыточного активного ила от тяжелых металлов шламом ВПУ

На БОС, очищающие не только хозяйственно-бытовые, но и промышленные сточные воды, поступают остаточные концентрации ТМ, не обезвреженные на этапе ЛОС. Повышенные концентрации ионов ТМ способствуют нарушению нормальной работы систем БОС, так как при контакте с ТМ клетки гетеротрофных бактерий выделяют вязкий коллоидный гель (зооглейной структуры), сорбирующий ТМ. Также ТМ аккумулируются на клеточной стенке

микроорганизмов активного ила. Таким образом, ТМ оказывают комплексное негативное воздействие как на возвратный активный ил, так и на ИАИ, отводимый из системы очистных сооружений.

Важнейшим фактором для использования ИАИ в качестве почвогрунта является соблюдение всех требований к содержанию в нем токсичных веществ [141, 316]. Для использования ИАИ в качестве рекультиванта необходимо проводить его детоксикацию от тяжелых металлов (ТМ).

На основании общих требований, предъявляемых к осадкам сточных вод, применяемым в качестве органических или органоминеральных удобрений для рекультивации земель или размещения на полигонах [317], выделяют 2 группы рекультивантов.

К рекультивантам группы I относятся удобрения на основе осадков сточных вод, используемые для выращивания технических, кормовых, зерновых и сидеральных культур, в личном подсобном хозяйстве при выращивании рассады овощных и цветочных культур, которые соответствуют требованиям, устанавливаемым для многокомпонентных питательных грунтов [318]. Рекультиванты группы II – удобрения на основе осадков сточных вод, используемые под посадки лесохозяйственных культур вдоль дорог, в питомниках лесных и декоративных культур, цветоводстве, для окультуривания истощенных почв, рекультивации нарушенных земель и откосов автомобильных дорог, рекультивации свалок ТКО.

Для оценки качества ИАИ, отводимого с БОС, проведены анализы атомно-эмиссионным и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методами на содержание ТМ, результаты которых представлены в табл.5.1.

Как видно из таблицы 5.1, наблюдается превышение по концентрации всех исследуемых ТМ, кроме Pb, относительно нормативных значений по показателям I группы удобрений на основе осадков сточных вод. Установлено превышение содержания: Cu на 10,6 %; Zn – 279,8 %; Cd – 4,5 %; Ni – 5,2 %; Cr – 30,8 %. Для рекультивантов II группы превышение концентрации ТМ по отношению к нормативным значениям не обнаружено.

Таблица 5.1. Содержание ТМ в ИАИ и нормативные значения для рекультивантов

Показатель	Cu	Cd	Ni	Zn	Pb	Cr
Концентрация ТМ в ИАИ на воздушную сухую навеску, мг/кг	146,1±1,49	2,09±0,01	84,2±0,71	835,62±1,41	82,03±1,28	117,76±1,24
Группа удобрений I	132	2,0	80,0	220	130,0	90
Группа удобрений II	750	15,0	200,0	1750	250,0	500

Для использования ИАИ в качестве рекультиванта удобрений группы I требуется проведение его детоксикации от ТМ.

В экспериментальном исследовании проведен процесс детоксикации в присутствии шлама ВПУ в различных условиях. Для выбора эффективной дозы проводили оценку содержания цинка, так как именно этот ТМ значительно превышает нормативные значения в исходном ИАИ, от введенной дозы (D) шлама ВПУ при различных условиях (пневматическая аэрация и механическое перемешивание). Результаты представлены на рис.5.1.

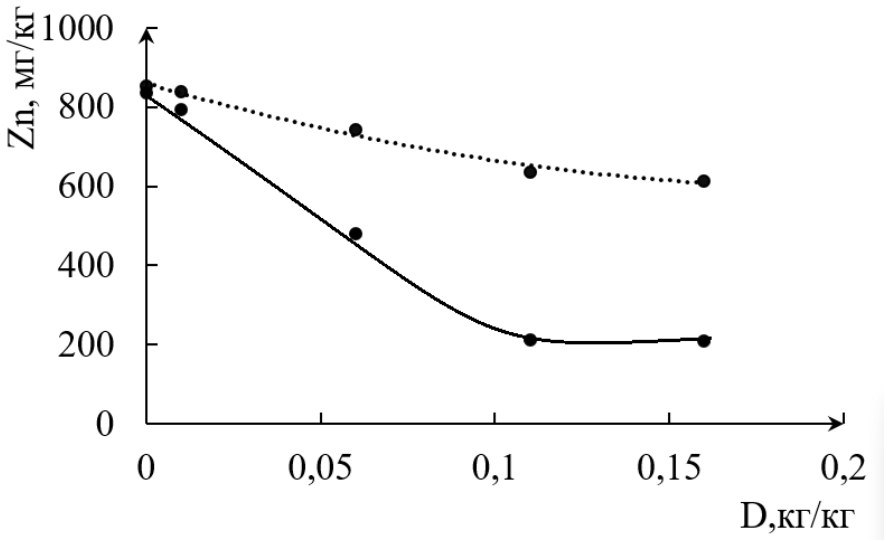


Рисунок 5.1. Изменение содержания Zn от введенной дозы (D) шлама ВПУ при: – пневматической аэрации; – – – механическом перемешивании.

Установлено, что при введении шлама ВПУ ТЭС в количестве 0,11 кг/кг процесс выходит на плато и далее при увеличении дозы шлама эффективность детоксикации не повышается.

В качестве контрольного образца использовали необработанную иловую суспензию (проба I). В иловую суспензию дозировали шлам ВПУ в количестве 0,11 кг/кг сухого вещества ИАИ и проводили процесс детоксикации в условиях пневматической аэрации (проба II); и при механическом перемешивании (проба III). Эксперимент проводили в течении 2 часов [319].

После проводили атомно-эмиссионный и масс-спектральный анализы остаточного количества ТМ в сухой навеске ИАИ, результаты содержания концентрации ТМ представлены в таблице 5.2.

При введении шлама ВПУ в количестве 0,11 кг/кг и проведении пневматической аэрации эффективность извлечения ТМ повышается: Cu на 44,5 %; Cd – 70,3 %; Ni – 47,6 %; Pb – 71,6 %; Zn – 74,7 %; Cr – 35,3 %. При механическом перемешивании эффективность извлечения ТМ повышается: Cu на 29,8 %; Cd – 27,7 %; Ni – 16,7 %; Pb – 25,6 %; Zn – 23,7 %; Cr – 21,7 %.

Таблица 5.2. Содержание ТМ в результате проведения детоксикации шламом ВПУ

$С_{ТМ}$, мг/ кг	Проба осадка		
	I	II	III
Cu	146,1±1,49	81,26±1,04	102,58±1,15
Cd	2,09±0,01	0,62±0,01	1,51±0,01
Ni	84,2±0,71	44,02±0,78	70,10±1,14
Pb	82,03±1,28	23,27±0,45	61,04±0,74
Zn	835,62±1,41	211,17±1,93	637,42±2,08
Cr	117,76±1,24	76,21±1,15	92,24±0,88

Пневматическая аэрация обеспечивает поддержание шлама ВПУ во взвешенном состоянии и равномерное распределение его по объему иловой суспензии, что приводит к увеличению площади контакта и отсутствию «слепых» зон по всему объему аппарата. При проведении механического перемешивания образуются зоны, в которых детоксикация происходит слабо или совсем отсутствует [320].

При подаче сжатого воздуха через хлопья АИ проходят дисперсные пузырьки воздуха, которые обтекают их, не вызывая их механического разрушения, приводящего к дефлокуляции. Также подача кислорода способствует поддержанию метаболизма ИАИ.

Введение шлама ВПУ при пневматической аэрации позволяет получить рекультивант, удовлетворяющий требованиям I группы. Механическое перемешивание в присутствии шлама ВПУ не позволяет достичь требуемых значений. Однако, в случае сброса сточных вод, при низких концентрациях загрязнений ТМ, возможно проводить и механическое перемешивание для их остаточной детоксикации.

Детоксикация активного ила шламом ВПУ при пневматической флотации протекает следующим образом. В надиловых водах присутствует углекислый

газ, являющий продуктом жизнедеятельности аэробных микроорганизмов, при растворении которого в воде:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$$

Шлам ВПУ, основным компонентов которого является карбонат кальция, является практически нерастворимым, однако в присутствии H_2CO_3 вступает в реакцию замещения с образованием более растворимого $Ca(HCO_3)_2$

$$H_2CO_3 + CaCO_3 = Ca(HCO_3)_2$$

При введении шлама ВПУ происходит перераспределение ТМ из биомассы ИАИ в надиловую воду и в минеральную часть шлама.

Ca^{2+} из бикарбоната кальция конкурирует с ТМ за сорбционные центры на поверхности клеток микроорганизмов ИАИ. ТМ, сорбированные клетками микроорганизмов ИАИ, начинают вытесняться Ca^{2+} в надиловую воду.

ТМ образуют комплексы с продуктами жизнедеятельности бактерий и ВПВ: лигандами (в составе экзополисахаридов), белками (через амино- и карбоксильные группы), пептидами, гумато- и фульватоподобными веществами. При введении шлама ВПУ образуются прочные комплексные соединения, являющиеся более стабильными, чем органические лиганды. Наиболее вероятно, что происходит осаждение в виде карбонатов, гидроксидов на поверхности шлама ВПУ. Также ТМ могут включаться в кристаллическую решетку частиц шлама ВПУ в $CaCO_3$ или $Ca(OH)_2$.

Помимо этого, на поверхности шлама ВПУ присутствуют набор функциональных групп гуминовых веществ (карбоксильные, гидроксильные и пр.), которые также обеспечивают образование устойчивых связей с металлами и формирование труднорастворимых комплексов. Комплексообразующая способность значительно возрастает при наличии вблизи карбоксильной группы $-NH_2$, - OH, >C=O, -COOH, -SH, >NH. Процесс взаимодействия гуминовых веществ с токсикантами способствует уменьшению концентрации металлов, что существенно снижает степень их биологической активности и потенциальную опасность [321, 322].

ТМ из биологически доступной формы частично переходят в инертную, прочно связанную минеральную форму в составе шлама ВПУ, а также частично выводятся в надиловую воду.

Эксперимент по определению концентрации ТМ в надиловой воде проводили в течении 3 ч. Для этого каждые 30 минут отбирали пробы надиловой воды и замеряли концентрации ТМ по методикам, представленным в главе 2. Результаты изменения концентрации ионов ТМ (Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{6+}, Cu^{2+}) в надиловой воде во времени представлены на рис.5.2.-5.5.

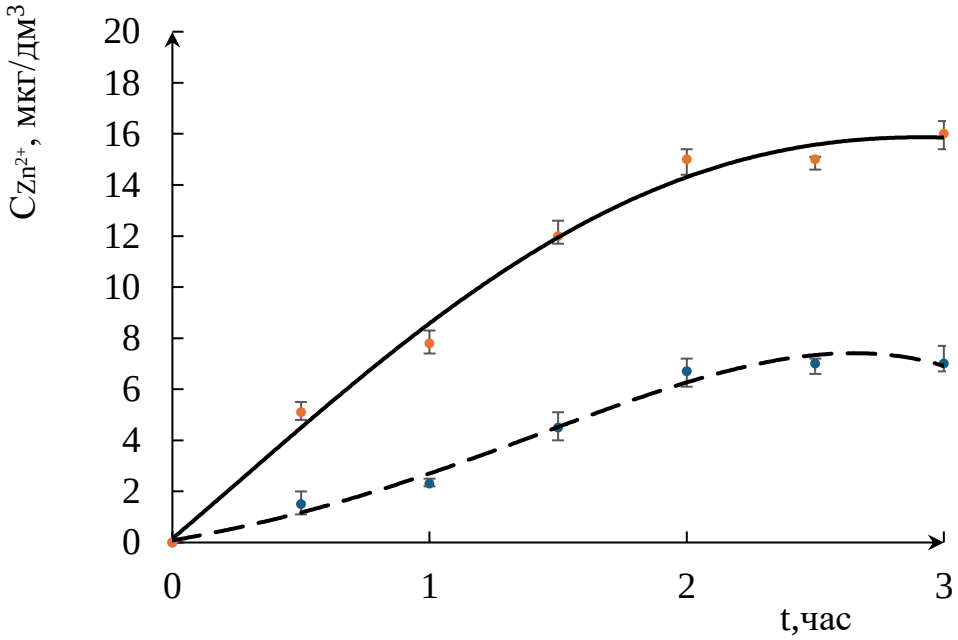


Рисунок 5.2. Кинетическая кривая изменения концентрации Zn^{2+} в надиловой воде при: – пневматической аэрации; – – – механическом перемешивании

На основании литературных источников [323-325] в надиловую воду поступают в значительном количестве Ni^{2+}, Zn^{2+}, так как комплексные соединения этих ТМ легко разрушаются шламом ВПУ с переходом в карбонатные/гидрокарбонатные формы и надиловую воду.

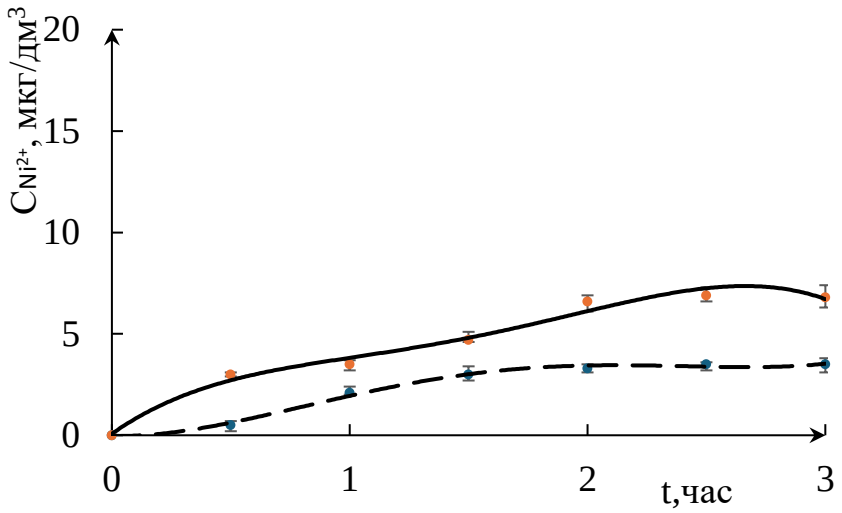


Рисунок 5.3. Кинетическая кривая изменения концентрации Ni^{2+} в надиловой воде при: – пневматической аэрации; – – – механическом перемешивании

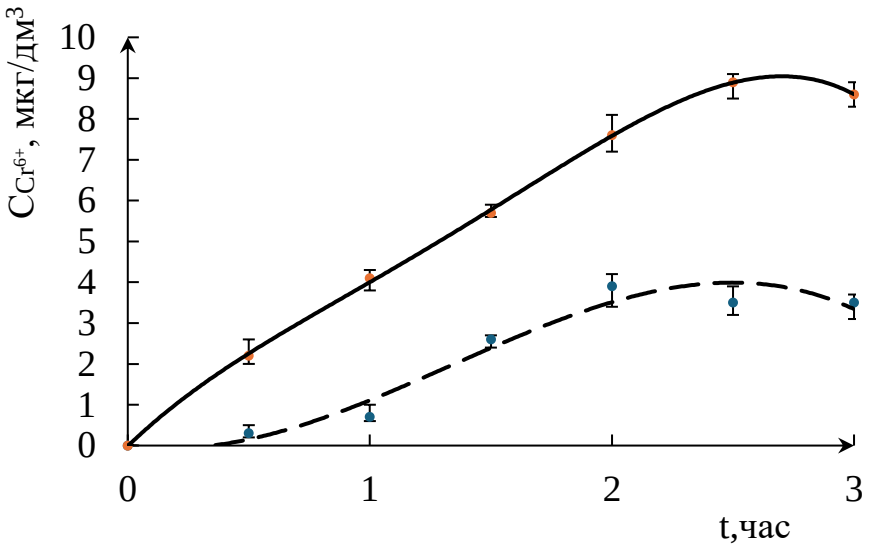


Рисунок 5.4. Кинетическая кривая изменения концентрации Cr^{6+} в надиловой воде при: – пневматической аэрации; – – – механическом перемешивании

Несмотря на образование слабой H_2CO_3, введение шлама ВПУ способствует повышению pH среды до слабощелочной (pH = 8,3). Ионы Cr^{6+} при изменении pH в сторону слабощелочной среды попадают в надиловую воду из-за разрушения нестабильных комплексов хрома с органическими веществами ИАИ.

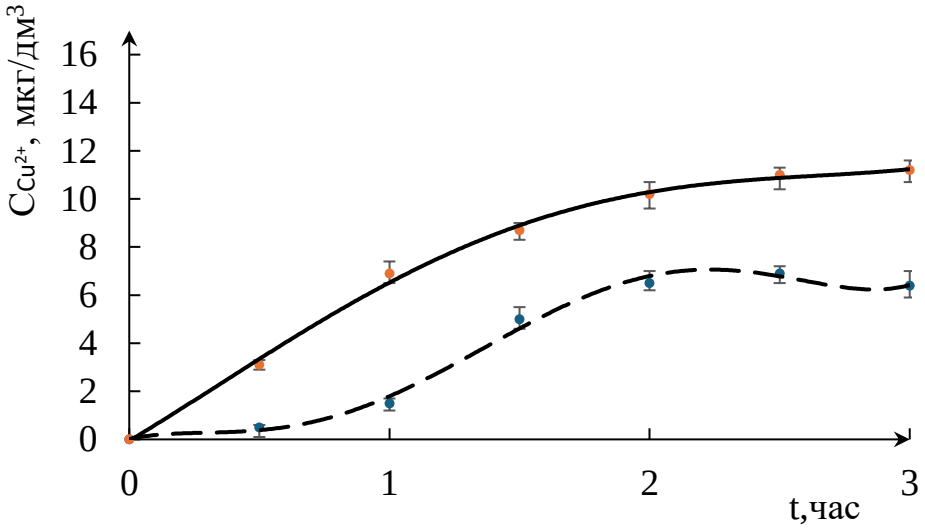


Рисунок 5.5. Кинетическая кривая изменения концентрации Cu^{2+}в надиловой воде при: – пневматической аэрации; – – – механическом перемешивании

Cu^{2+} также частично переходит в надиловую воду, так как под воздействием шлама ВПУ происходит разрушение комплексов меди с органическими веществами и перераспределение в другие растворимые формы (органические хелаты, коллоидные растворы, гидроксокомплексы). При этом происходит частичное осаждение меди в виде $Cu(OH)_2$.

Органические комплексы Cd^{2+}, Pb^{2+} разрушаются шламом ВПУ с последующим быстрым осаждением в виде $CdCO_3$ и $PbCO_3$. По этой причине в надиловой воде концентрация ионов Cd^{2+}, Pb^{2+} не определяется. Дополнительно ионы кадмия сорбируются на поверхности частиц шлама ВПУ и гидроксидов. Cr^{3+} легко гидролизуется и при pH = 8,3 практически полностью осаждается в виде $Cr(OH)_3$, а также сорбируется на осадке.

Смешанный осадок ИАИ с шламом ВПУ представляет рекультивант, в котором ТМ обезврежены и закреплены в минеральной матрице шлама либо частично выведены в надиловую воду.

После взаимодействия с введенной дозой шлама ВПУ отсутствовали негативные последствия для микрофлоры активного ила. При микроскопировании отсутствуют морфологические изменения, микроорганизмы остались жизнеспособными при постоянной численности. Коловратки сохраняли нормальную

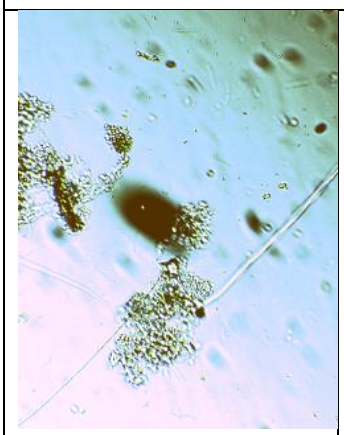
способность передвигаться и демонстрировали активность. Подвижные одноклеточные организмы (свободно плавающие инфузории, жгутиковые формы) также оставались подвижными. У большинства прикрепленных инфузорий наблюдались открытые перистомы, заметны колебания ворсинок-ресничек.

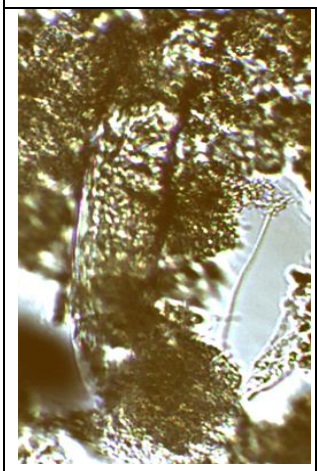
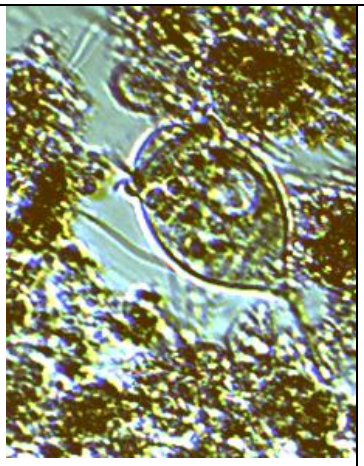
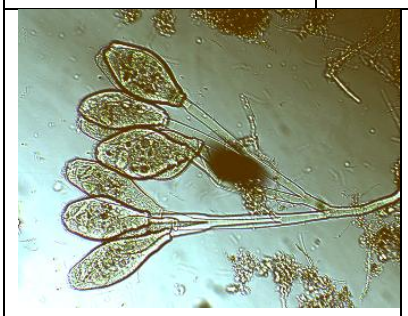
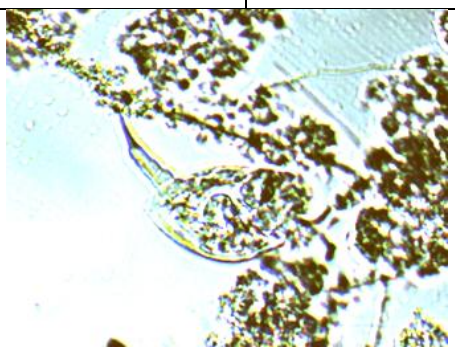
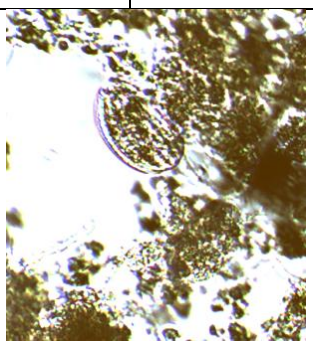
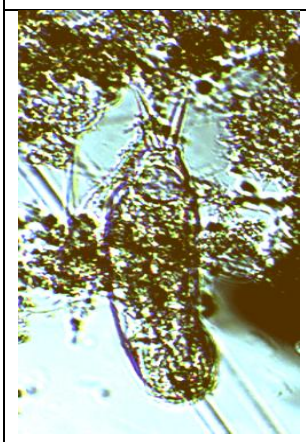
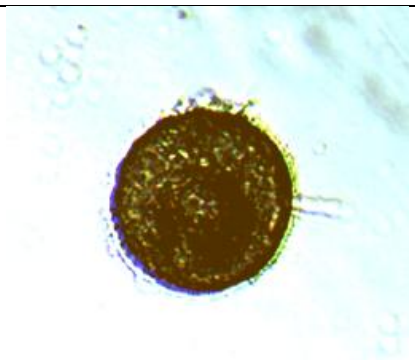
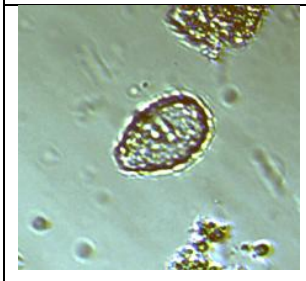
Таким образом, шлам ВПУ не оказывает негативного воздействия на состояние активного ила. Проведено микроскопирование активного ила с использованием бинокулярного микроскопа Motic BA310LED, в котором реализован стандартный выход ISO для фотографических изображений. Учет представителей фауны активного ила проводится при увеличении 10х / 0,25 и, при необходимости, при большем увеличении 20х / 0,40. Учету подлежали: животные, свободные бактерии, нитчатые бактерии, гифы грибов и своеобразные скопления бактерий (*Zooglea Ramigera*).

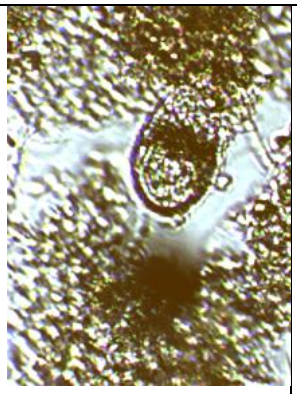
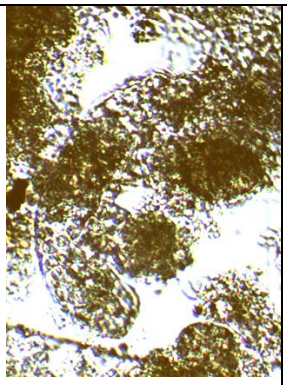
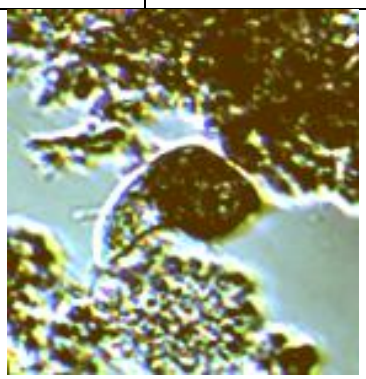
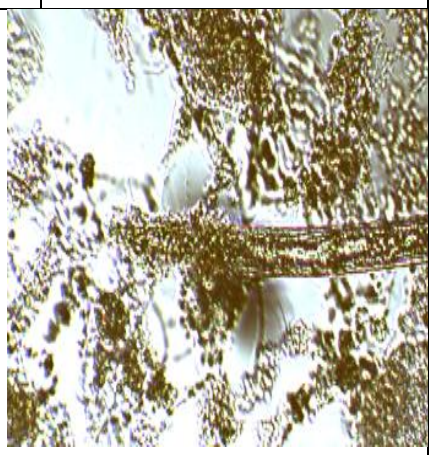
Условные баллы встречаемости организмов: 1 – единичное нахождение, 2 – мало, 3 – порядочно, 4 – много, 5 – в массе.

Видовой состав и количественный учет фауны активного ила представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3. Видовой состав и количественный учет фауны активного ила

Присутствуют в большом количестве (4 балла)		
		
Vorticella alba	*Aspidisca turrita*	*Oxytricha pellionella*

Присутствуют в умеренном количестве (3 балла)			
			
Rotaria	*Arcella vulgaris*	*Vorticella microstoma*	*Lepadella*
			
Carchesium	*Colurella*	*Euplotes affinis*	
Редко встречаются (2 балла)			
			
Cephalodella incila	*Centropyxis aculeate*	*Centropyxis SP*	
			
Difflugia	*Amoeba proteus*		

Единично (1 балл)			
			
Acineta grandis	*Trinema*	*Tardigrada*	*Litonotus*
			
Acineta foetida	*Peranema*	*Nematoda*	

Видовой состав, установленный микроскопированием, свидетельствует об удовлетворительном состоянии активного ила. Поэтому при необходимости детоксицированный осадок активного ила, обработанный шламом ВПУ, возможно направить в аэротенк на БОС для очистки сточных вод в качестве возвратного осадка или использовать в качестве вторичного материального ресурса.

5.2. Оценка санитарно-бактериологических и санитарно-токсикологических показателей детоксицированного избыточного активного ила

Для детоксицированного активного ила проведена количественная оценка бактерий группы кишечной палочки (БГКП), общего микробного числа (ОМЧ), патогенных микроорганизмов, жизнеспособных яиц гельминтов и цист

простейших, а также наличия в осадке жизнеспособных личинок и куколок синантропных мух.

Проведен анализ ИАИ после детоксикации шламом ВПУ путем прямого поверхностного посева разведения суспензии на поверхность среды Эндо для оценки количества БГКП. Посевы выращивали в термостате при температуре 37±1 °С в течение 24 ч.

Далее проводили идентификацию выросших микроорганизмов, которая проводится титрационным методом, и подсчет количества колиформных бактерий. Посев пробы осадка на среду Эндо представлен на рис. 5.6.

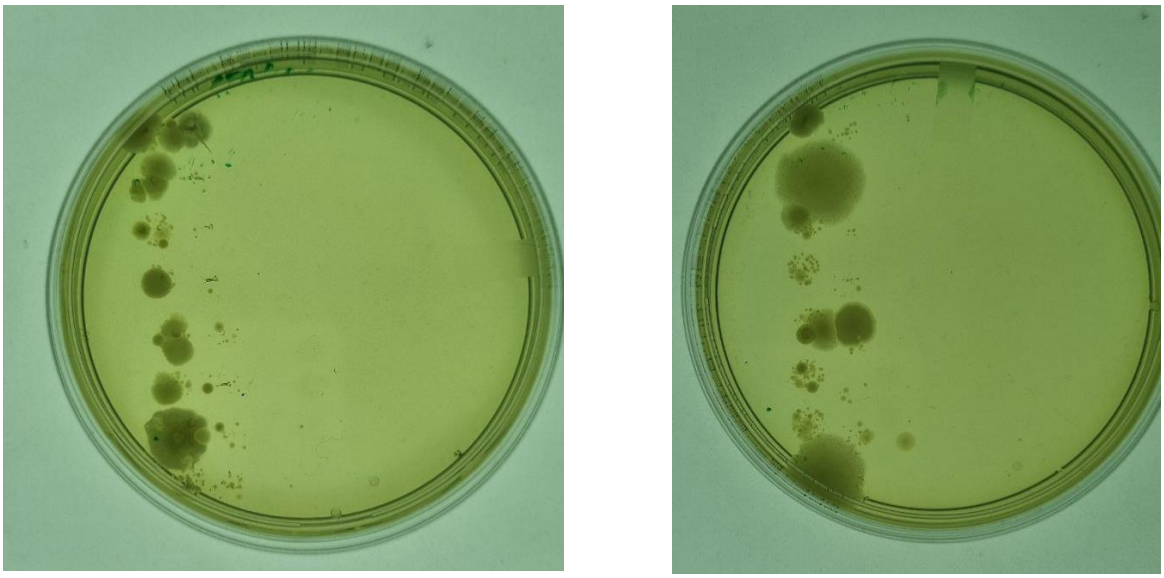


Рисунок 5.6. Посев проб осадка на среду Эндо

В результате получены значения остаточной жизнеспособности по ОМЧ и БГКП для проб осадка, обработанные и представленные с использованием программного обеспечения GraphPad Prism (рис.5.7. - 5.8).

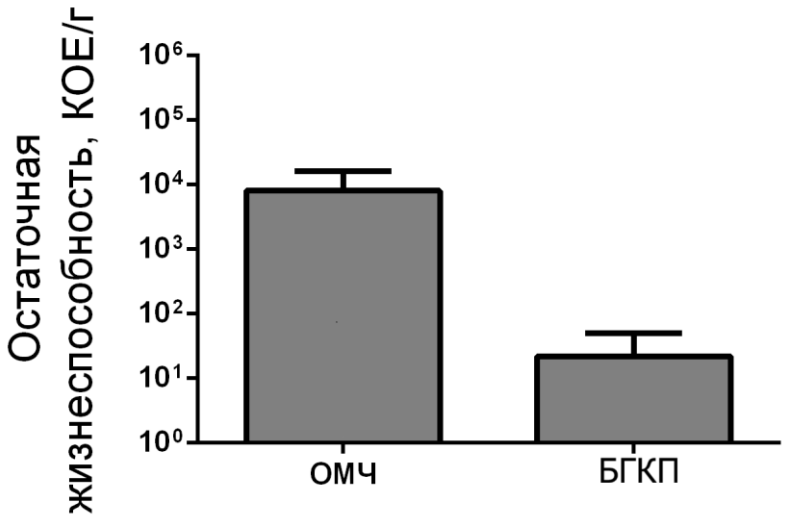


Рисунок 5.7. Значения остаточной жизнеспособности по ОМЧ и БГКП для пробы II

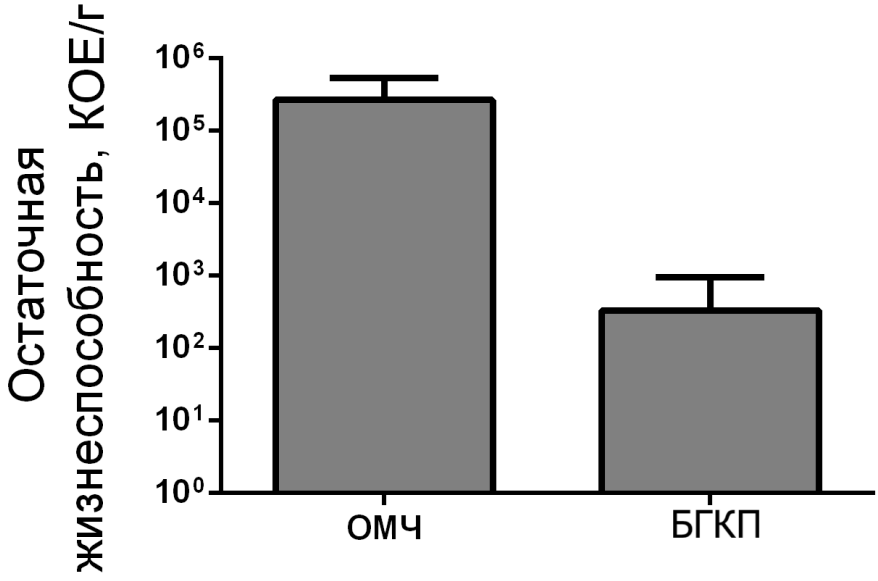


Рисунок 5.8. Значения остаточной жизнеспособности по ОМЧ и БГКП для пробы III

При микроскопировании отсутствовали патогенные микроорганизмы, яйца гельминтов и цисты кишечных патогенных простейших [326], жизнеспособные личинки и куколки синантропных мух [327].

Сравнительная оценка санитарно-бактериологических и санитарно-паразитологических показателей качества ИАИ с нормативными значениями для рекультивантов I и II группы осадков приведена в таблице 5.4.

Таблица 5.4. Сравнительная оценка санитарно-бактериологических и санитарно-паразитологических показателей качества ИАИ

Показатель	Нормативные значения для группы		Исследуемая проба	
	I	II	II	III
Бактерии группы кишечной палочки, клеток/г осадка	100	1000	90	450
Патогенные микроорганизмы, клеток/г	Отсутствует		Отсутствует	
Яйца геогельминтов и цисты кишечных патогенных простейших, экз./кг осадка	Отсутствует		Отсутствует	

Бактериологическая опасность ИАИ, обработанного шламом ВПУ, не обнаружена. ИАИ, обработанный шламом при пневматической аэрации, возможно использовать в качестве рекультиванта I группы, а осадок, детоксицированный шламом ВПУ при механическом перемешивании – как рекультивант II группы.

5.3. Технология детоксикации и переработки избыточного активного ила в качестве почвогрунта

В настоящее время после отведения на ООО «Челныводоканал» осадки сточных вод поступают на стабилизацию и дальнейшее обезвоживание и затем направляются на иловые поля для доосушки в естественных условиях. Принципиальная схема обработки ИАИ представлена на рис. 5.9.

ИАИ из резервуара циркуляционного активного ила 1 поступает на сгустители 2, где под действием гравитационной силы разделяется на сгущенный осадок и фильтрат. На всасывающих линиях насосов подачи осадка на обезвоживание установлены мацераторы, в которых происходит измельчение осадка, после чего он поступает на центрифуги 3, где происходит его разделение под действием центробежных сил на кек и фугат.

Отвод фильтрата со сгустителей осуществляется самотеком в резервуар фугата 4, откуда, совместно с фугатом от центрифуг, откачивается насосами в голову сооружений (в лоток после песколовок).

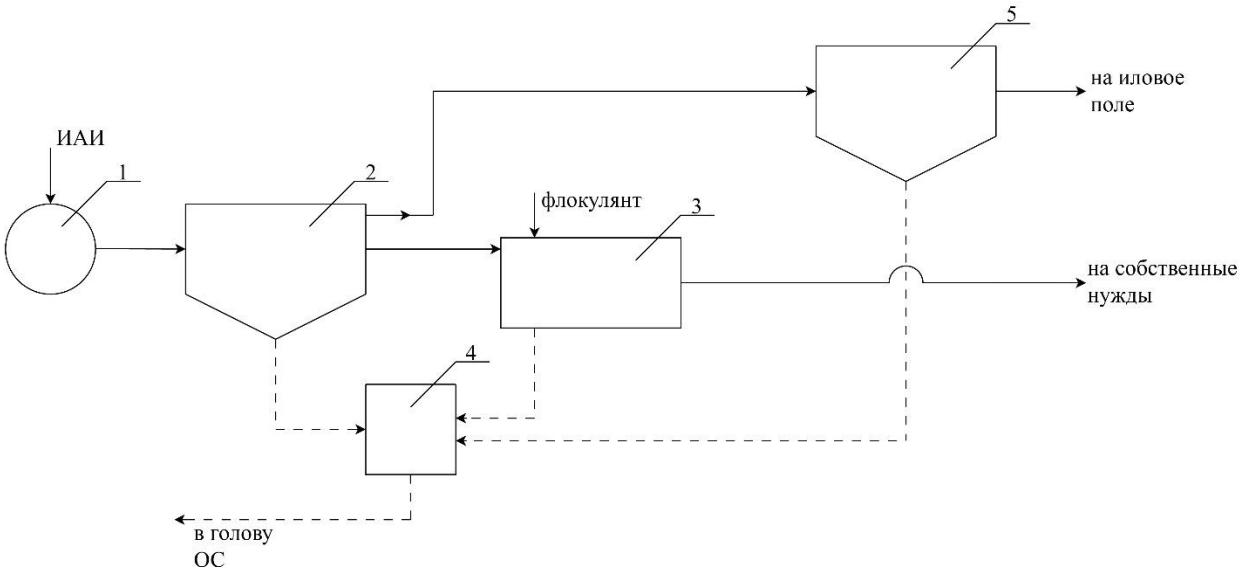


Рисунок 5.9. Технологическая схема обработки осадка

1 – резервуар циркуляционного активного ила; 2 – сгустители;

3 – центрифуги; 4 – резервуар фугата; 5 – илоуплотнитель; – ИАИ; --- фугат.

В центрифуги 3, помимо осадка, насосами из станций приготовления флокулянта для улучшения эффекта обезвоживания, подается растворенный и разбавленный до необходимой концентрации раствор катионного флокулянта.

Отвод кека осуществляется по трубопроводам насосами подачи густого шлама. В существующей системе механической обработки осадка имеется

бункер хранения негашеной извести и смеситель для обработки осадка с целью его обеззараживания и дезинвазии, однако, в настоящее время он не используется. Далее осадок выгружается и автотранспортом вывозится на площадки осушки, расположенные на иловых полях, для устранения неприятного запаха.

В случае остановки центрифуг ИАИ подается в илоуплотнитель 5. Под илоуплотнитель переоборудован первичный радиальный отстойник (D = 40 м). В центре илоуплотнителя размещена подвижная ферма, к которой прикреплены илоскребы, вращающиеся с *v* = 1-2 об/час. При перемешивании снижается вязкость активного ила и его электрокинетический потенциал, что способствует лучшему хлопьеобразованию и осаждению. Из приямка уплотненный ил 4-6 раз в сутки откачивается насосом. Отстоянная жидкость собирается в сборный лоток по диаметру илоуплотнителя, затем поступает для очистки в голову очистных сооружений.

Уплотненный ИАИ насосами перекачивается на иловые поля для сушки в естественных условиях. Иловые поля каскадного типа, с отстаиванием и поверхностным удалением иловой воды, представляют собой спланированные карты на естественном основании, огороженные со всех сторон земляными валиками и оборудованные системой отвода дренажных вод.

Иловые поля расположены на двух каскадах: каскад 1, состоящий из 26 карт (130 х 80 м), каскад 2, состоящий из 18 карт (140 х 80 м). Глубина карт составляет 2 м. После заполнения карт иловой площадки осадком и слива отделившейся иловой воды дальнейшее обезвоживание осадка осуществляется путем испарения с поверхности оставшейся влаги. Для отвода дренажных вод в валиках сопряженных карт устроены перепуски. С отдельных групп карт для отвода дренажных вод проложены трубопроводы, по которым отделившаяся иловая вода поступает в приемный резервуар насосной станции дренажных вод, откуда насосами перекачиваются в «голову» очистных сооружений.

Осадок сточных вод, полученный после цеха механической обработки осадка и выдержки с площадок осушки иловых полей, представляет собой

однородный по цвету (от буровато-коричневого до темно-коричневого), составу, влажности без резких запахов материал.

Контроль качества осадка проводится на каждую партию в количестве 1000 $м^3$ перед размещением на иловые карты. Показатели контроля качества осадка представлены в табл. 5.5.

Таблица 5.5. Показатели качества осадка, поступающего на механическую обработку

№ п/п	Контролируемые показатели	Норма или технологический показатель
1	Массовая доля сухого вещества, %	≥ 35-45
2	Массовая доля золы на сухое вещество, %	≥ 65-85
3	Водородный показатель вытяжки ед. pH	5,0-8,5
4	Свинец, мг/кг	500-1000
5	Кадмий, мг/кг	30-60
6	Никель, мг/кг	400-800
7	Хром, мг/кг	1000-2000
8	Цинк, мг/кг	3500-7000
9	Медь, мг/кг	750-1500
10	ХПК водной вытяжки, мг/$дм^3$	≤ 700
11	$БПК_5$ водной вытяжки, мг O_2/$дм^3$	≤ 500
12	Бактерии группы кишечной палочки, индекс	100-1000
13	Наличие патогенных микроорганизмов, кл/г	не допускается
14	Наличие жизнеспособных яиц и личинок гельминтов и цист кишечных патогенных простейших	не допускается
15	Наличие жизнеспособных личинок и куколок синантропных мух	не допускается
16	Запах	не допускается

Детоксикация ИАИ позволяет расширить возможности вторичного использования отхода.

По результатам исследований предлагается обеспечить подачу сжатого воздуха в смеситель для проведения аэрации ИАИ и шлама ВПУ. Предлагается проводить детоксикацию АИ в цеху на существующем оборудовании при его модернизации (рис 5.10).

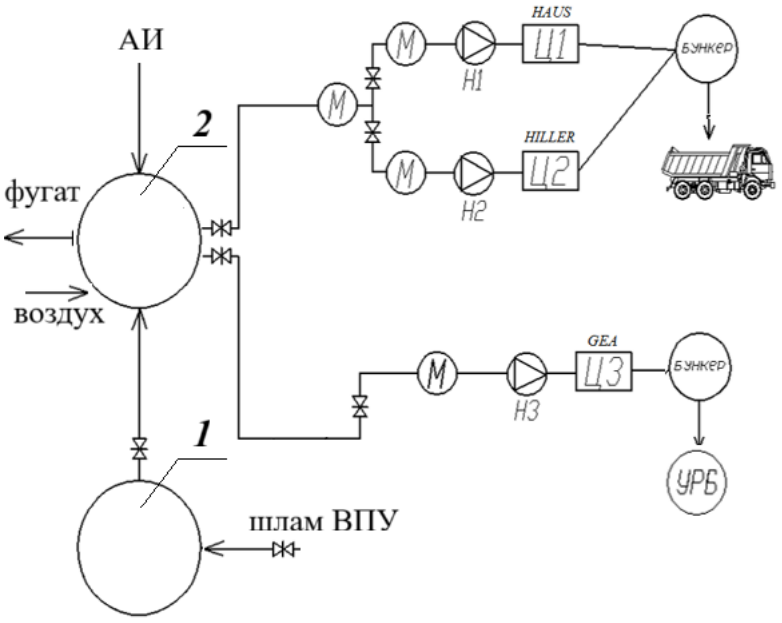


Рисунок 5.10. Технологическая схема детоксикации ИАИ шламом ВПУ

1 – бункер хранения шлама ВПУ; 2 – смеситель шлама ВПУ и ИАИ;

М – мацератор; Ц – центрифуга; Н – насос; УРБ – узел разгрузки бигбегов.

Подача шлама ВПУ осуществляется из бункера хранения 1. Сгуститель, задействованный в качестве смесителя 2, обеспечивает детоксикацию с возможностью подвода воздуха через систему пневматической аэрации (удельный расход воздуха 5 $м^3/м^2$; интенсивность аэрации 7,5 $м^3/(м^2 \cdot ч)$) путем установки перфорированных труб для реализации среднепузырчатой аэрации.

Надиловая вода отводится из ЦМОО и насосами подается на ЛОС в приемно-распределительную камеру 1. Обработанный осадок отводится на центрифуги, установленные в цехе механической осушки, и вывозится грузовым транспортом на собственные нужды предприятия либо поступает на упаковку в

биг-беги массой по 800-1000 кг в качестве почвогрунта для отгрузки потребителям.

5.4. Оценка класса опасности активного ила после его детоксикации шламом ВПУ ТЭС

На основании полученных данных проведена оценка класса опасности необработанного и детоксицированного ИАИ расчетным и экспериментальным путем.

Оценка класса опасности необработанного и детоксицированного ИАИ расчетным путем проведена на основании величины суммарного индекса опасности K, рассчитанного по сумме показателей степени опасности веществ, составляющих отход (K_i). Показатель степени опасности компонента отхода K_i рассчитывается по формуле:

$$K_i = {C_i}/{W_i} \tag{5.1}$$

где C_i – концентрация компонента отхода, мг/кг; W_i – коэффициент степени опасности компонента, рассчитываемый исходя из значения унифицированного относительного параметра опасности компонента отхода для окружающей среды Z_i, который рассчитывается по формуле:

$$Z_i = 4X_i/3 - 1/3, \tag{5.2}$$

где X_i – относительный параметр опасности компонента отхода, который определяется по формуле:

$$X_i = \frac{(\sum_{j=1}^{n} B_j) + B_{inf}}{n+1}, \tag{5.3}$$

где B_j – значение балла, соответствующее каждому оцененному первичному показателю опасности компонента отхода (Приложение 2); n – количество оцененных первичных показателей опасности компонента отхода; B_{inf} – значение балла, соответствующее показателю информационного обеспечения системы первичных показателей опасности компонента отхода (Приложение 2).

Коэффициент степени опасности компонента отхода для окружающей

среды (W_i) рассчитывается по одной из следующих формул:

$$lgW_i = 4 - 4/Z_i \text{ для } 1 < Z_i < 2; \quad (5.4)$$

$$lgW_i = Z_i \text{ для } 2 < Z_i < 4; \quad (5.5)$$

$$lgW_i = 2 + 4/(69 - Z_i) \text{ для } 2 < Z_i < 4. \quad (5.6)$$

Суммарный индекс опасности равен $K_{\text{сум}} = \sum_{i=1}^{n} K_i$, где n – количество компонентов отхода.

Результаты расчетного определения степени опасности исходного АИ и после детоксикации шламом ВПУ представлены в Приложении 3.

Установлено снижение суммарного индекса опасности *К* с 2,15 до 0,93 что свидетельствует о снижении антропогенной нагрузки, так как снижается вероятность миграции ТМ в грунтовые воды и почву. Снижение показателя *К* достигнуто за счет компонентов с высокой подвижностью и токсичностью (например, кадмия).

5.5. Оценка уровня токсикологической опасности отхода и надиловых вод на водных организмах

Для определения уровня токсикологической опасности отхода и надиловых вод проводили экотоксикологические исследования на водных организмах. В экспериментах применяли 2 тест-объекта для биотестирования: ракообразные *Daphnia magna Str.* и рыбы *Poecilla reticulata Pet.* Класс опасности отхода определяется по достоверному эффекту воздействия на гидробионты надиловых вод с учетом разведения. Пробу анализировали в 100, 30, 9, 3 и 1 %-ной концентрациях.

В экспериментальных исследованиях определяли значения острой летальной токсичности водной вытяжки обработанного осадка при различном разведении. Критерием острой летальной токсичности является гибель 50 % дафний и более в опыте по сравнению с контролем за 96 ч биотестирования.

Для определения острой токсичности исследуемых вод, водной вытяжки рассчитывали процент погибших в тестируемой воде тест-объектов (A, %) по сравнению с контролем по формуле:

$$\mathrm{A} = \frac{X_{\text{к}} - X_{\text{п}}}{X_{\text{к}}} \cdot 100\ \%, \qquad (5.7)$$

где $X_{\text{к}}$ – количество выживших дафний в контроле; $X_{\text{п}}$ – количество выживших дафний в исследуемой воде.

При $A < 50$ % исследуемая водная среда не оказывает острого токсического действия. Результаты биотестирования на ракообразных *Daphnia magna Str.* представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6. Результаты биотестирования на ракообразных *Daphnia magna Str*

Параметр		Количество выживших особей, шт			$A_{ср}$, %
Время, ч		96			
Номер опыта		1	2	3	
Контрольная		10	10	10	-
Проба в концентрации	1 %	9	10	10	3
	3 %	10	10	9	3
	9 %	8	9	10	10
	30 %	7	9	7	23,3
	100 %	6	8	8	26,6

Исследуемые надиловые воды не оказывают токсического действия на ракообразных *Daphnia magna Str.*

В таблице 5.7 представлены результаты исследований, проведенных на тест-объекте *Poecilla reticulata Pet.* Оценка также проводится по формуле (5.7), определяющей количество выживших тест-объектов.

Таблица 5.7. Результаты биотестирования на рыбах *Poecilla reticulata Pet.*

Параметр		Количество выживших особей, шт			A, %
Время, ч		96			
Номер опыта		1	2	3	
Контрольная		10	10	10	-
Проба	1 %	10	10	10	0
	3 %	10	10	10	0
	9 %	10	10	10	0
	30 %	10	10	9	3,3
	100 %	10	9	9	6,6

В случае, когда величина А составляет 50 % и более, анализируемая проба проявляет острую летальную токсичность. В результате экспериментальных экотоксикологических исследований на двух тест-объектах из разных систематических групп установлено, что отходы и надиловые воды не оказывают острого токсического действия.

Выводы по главе 5

Исследован процесс детоксикации ИАИ шламом ВПУ при условии пневматической аэрации и механического перемешивания. Установлено, что при введении шлама в количестве 0,11 кг/кг ИАИ происходит детоксикация осадка от ТМ со следующей эффективностью: при пневматической аэрации: Cu на 44,5 %; Cd – 70,3 %; Ni – 47,6 %; Pb – 71,6 %; Zn – 74,7 %; Cr – 35,3 %; при механическом перемешивании: Cu на 29,8 %; Cd – 27,7 %; Ni – 16,7 %; Pb – 25,6 %; Zn – 23,7 %; Cr – 21,7 %. Пневматическая аэрация способствует благоприятным условиям для обеспечения жизнедеятельности активного ила, что повышает эффективность детоксикации.

При введении шлама ВПУ происходит перераспределение ТМ из биомассы ИАИ в надиловую воду и в минеральную часть шлама. Шлам ВПУ является эффективным реагентом для детоксикации ИАИ, который создает

слабощелочную среду и способствует осаждению Pb, Cd в виде $CdCO_3$ и $PbCO_3$. Шлам ВПУ выступает материалом для соосаждения и адсорбции Cu, Zn, Ni, так как комплексные соединения этих ТМ легко разрушаются шламом ВПУ с переходом в карбонатные/гидрокарбонатные формы в растворе или в надилвую воду.

В присутствии шлама ВПУ также происходит осаждение Cr^{3+} в виде $Cr(OH)_3$, а также сорбция на поверхности материала. Cr^{6+} не осаждается, а попадает в надиловую воду.

Проведена оценка санитарно-бактериологических и санитарно-токсикологических показателей детоксицированного ИАИ, которая показала, что ИАИ, обработанный шламом ВПУ и перемешанный посредством пневматической аэрации возможно использовать в качестве рекультиванта I группы, а ИАИ, обработанный шламом ВПУ при механическом перемешивании – как рекультивант II группы.

В результате проведенной детоксикации ИАИ является экологически безопасным продуктом, который можно использовать в качестве почвогрунта, а также в качестве вторичного материального ресурса (в строительной индустрии и пр.). Также возможно проводить термическую утилизацию детоксицированного ИАИ, которая обеспечит минимизацию выбросов в окружающую среду.

Разработанные подходы обеспечивают трансформацию ИАИ в экологически безопасный продукт, не вызывающий загрязнение окружающей природной среды и являющийся целевым потребительским продуктом.

ГЛАВА 6. ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОПЛИВНЫХ РЕЦИКЛИНГ-ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА И ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ИАИ относится к группе гигрофильных органических субстратов, быстро загнивающих и по этой причине подлежащих обработке [328]. При загнивании органической части ИАИ происходит выделение неприятного запаха, при этом увеличивается количество коллоидных частиц, вследствие чего снижается водоотдача осадков [311].

Помимо высокой влажности ИАИ характеризуется также низкой влагоотдачей. Влага активного ила включает в себя свободную, коллоидно-связанную и гигроскопическую формы. Свободная влага не связана с твердыми частицами и легко удаляется сушкой на иловых площадках, фильтрацией или отжимом при небольших давлениях, обезвоживанием [329]. Коллоидно-связанная влага присутствует в активном иле за счет процессов загнивания его органической части, так как загнивание характеризуется повышенным образованием мелкодисперсных частиц. Коллоидно-связанная влага извлекается из осадков с большими энергозатратами, может быть удалена фильтрацией и центрифугированием при коагуляции. Полное удаление коллоидно-связанной влаги возможно только сушкой при повышенных температурах. Гигроскопическая (или химически связанная) влага не удаляется даже при термической сушке, а только путем сжигания осадка [51, 330].

В исследовании предлагается извлекать коллоидно-связанную влагу за счет предварительной обработки ИАИ шламом ВПУ ТЭС и дальнейшего их совместного центрифугирования.

В главе исследуется вопрос разработки экологически безопасной технологии, включающей предварительное обезвоживание и термическую утилизацию ИАИ с применением шлама ВПУ и очистку дымовых газов от твердых частиц.

6.1. Повышение влагоотдачи ИАИ с применением шлама ВПУ ТЭС

В настоящее время на ООО «Челныводоканал» массовый расход ИАИ составляет 17,06 т/сут по сухому веществу. Влажность ИАИ – 99,2 %. Многотоннажный осадкок БОС следует рассматривать как потенциальный энергетический ресурс. Однако, его использование требует предварительной обработки (обезвоживания).

Для эффективного обезвоживания проведено центрифугирование неуплотненного ИАИ и шлама ВПУ. Неуплотненный активный ил обладает лучшей влагоотдачей, потому что при снижении влажности путем уплотнения часть свободной влаги переходит в коллоидно-связанную. Уплотненный активный ил содержит также и наибольшее, по сравнению с другими видами осадков, количество твердых частиц малого размера. Мелкодисперсные фракции твердой фазы содержат большее количество связанной влаги, а более крупные частицы – меньшее.

В исследовании проведена оценка по показателю индекс центрифугирования [331], который показывает степень обезвоживания осадков в поле центробежных сил. Удовлетворительное обезвоживание осадков считается при значении индекса центрифугирования $I \leq$ 6-8. Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 6.1. Оценку влагоотдачи ИАИ проводили по значению индекса центрифугирования $I_{\text{ц}}$ (см^3/ г), рассчитываемого по формуле (6.1):

$$I_{\text{ц}} = \frac{V_y}{V_0 \cdot C}, \qquad (6.1)$$

где V_y и V_0 – объем уплотненного и исходного осадка, см^3; C – концентрация исходного осадка, г/см^3

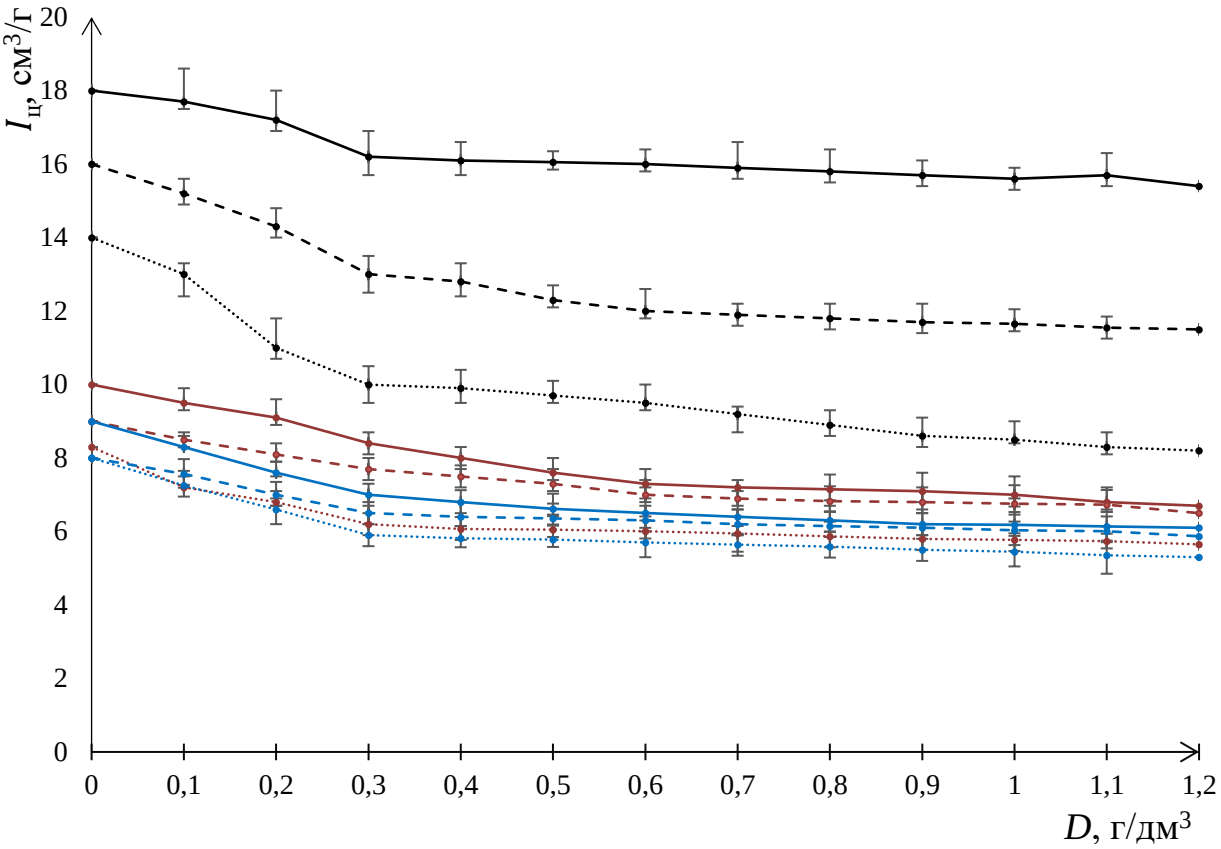


Рисунок 6.1. Зависимость значения индекса центрифугирования ($I_ц$) от вводимой дозы шлама (D):

— (черная) – 500 об/мин, — (оранжевая) – 1000 об/мин,

— (синяя) – 500 об/мин; — – 1 мин, - - - – 2 мин, ····· – 3 мин

На рис. 6.1 видно, что при увеличении дозируемого шлама ВПУ происходит снижение индекса центрифугирования $I_ц$, который позволяет провести оценку повышения эффективности задержания сухого вещества при предварительной обработке ИАИ шламом ВПУ. Центрифугирование ИАИ при предварительной обработке шламом ВПУ в количестве 0,6 г/дм^3 в течение 1 мин со скоростью 1000 об/с позволяет достичь требуемого индекса центрифугирования при наименьших энергозатратах [332].

При центрифугировании твердые частицы шлама ВПУ способствуют разрыву коллоидных систем и повышенному выходу гидратно-связанной влаги. Нарушается агрегативная устойчивость ИАИ, что способствует повышению влагоотдачи отхода.

Помимо этого, частицы ИАИ представляют собой амфотерный коллоид и, как и большинство микроорганизмов, имеют отрицательный заряд при значениях pH = 4-9 [333]. Введение шлама ВПУ изменяет pH до 8,3. Хлопья активного ила заряжены отрицательно, так как заряд полимерных веществ и микроорганизмов близок к нейтральному или небольшому отрицательному значению. При этом адсорбция ВПВ на микроорганизмах происходит за счет нейтральных групп и не связана с изменением заряда.

На поверхности шлама присутствуют катионы Ca^{2+}. Извлечение коллоидно-связанной влаги происходит с высокой эффективностью, так как при обработке шламом ВПУ происходит нейтрализация заряда и укрупнение частиц и, как следствие, повышение влагоотдающих свойств и снижение удельного сопротивления осадка.

В результате предварительной обработки шламом ВПУ ТЭС и дальнейшего центрифугирования изменяется структура осадка ИАИ. При отсутствии предварительной обработки шламом ВПУ активный ил прочно удерживает влагу и характеризуется низкой влагоотдающей способностью, в то время как при введении шлама ВПУ из ИАИ извлекается коллоидно-связанная влага, в результате образуется твердая фаза, которая легко отделяется от фугата после центрифугирования [334].

Для оценки влагоотдачи осадка также использовали экспресс-метод, разработанный Б.С. Ксенофонтовым [237], основанный на капиллярном поглощении влаги осадка фильтровальной бумагой, описанный в главе 2. Результаты представлены на рис. 6.2.

На рис. 6.2 видно, что максимальная высота столба жидкости H соответствует воде, так как она наиболее легко впитывается в фильтровальную бумагу. Связанная влага, присутствующая в ИАИ, впитывается менее интенсивно, за счет этого величина подъема столба жидкости ниже.

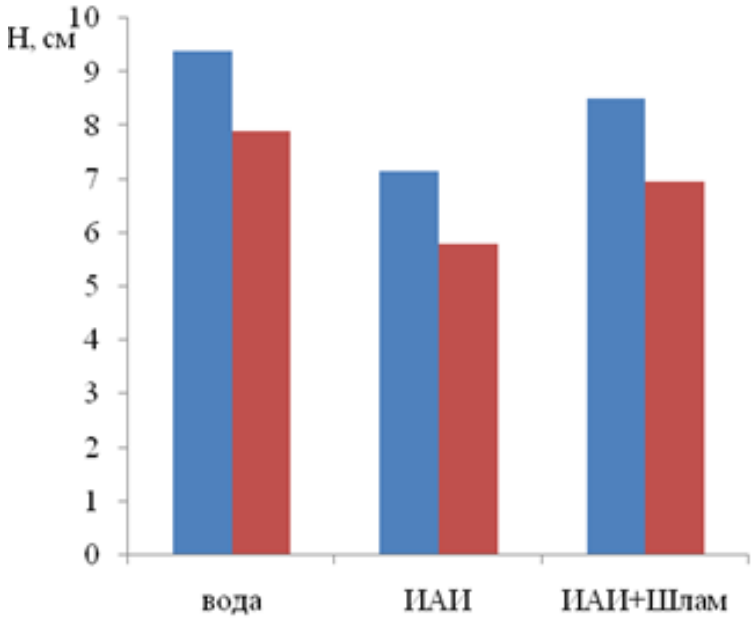


Рисунок 6.2. Эффективность водоотдачи суспензии ИАИ и шлама ВПУ на фильтре «синяя» (d = 2-3 мкм) и «белая» (d = 8-12 мкм) лента: 1 – H_2O; 2 – ИАИ; 3 – шлам ВПУ и ИАИ.

При введении шлама ВПУ получен более высокий подъем столба жидкости, что свидетельствует о повышении эффективности влагоотдачи ИАИ в присутствии шлама ВПУ за счет перехода связанной влаги гидратных оболочек частиц ила в свободную влагу.

Гигроскопическая или химически связанная влага, составляющая около 3-8 % от общей влаги, присутствующая в ИАИ, извлекается только при термической утилизации. После обезвоживания осадок направляли на термическую утилизацию.

6.2. Расчет осадительной центрифуги с применением шлама ВПУ ТЭС

Для обезвоживания осадка установлена осадительная центрифуга типа HAUS DDE 5342, расположенная в ЦМОО. Устройство центрифуги представлено на рис. 6.3.

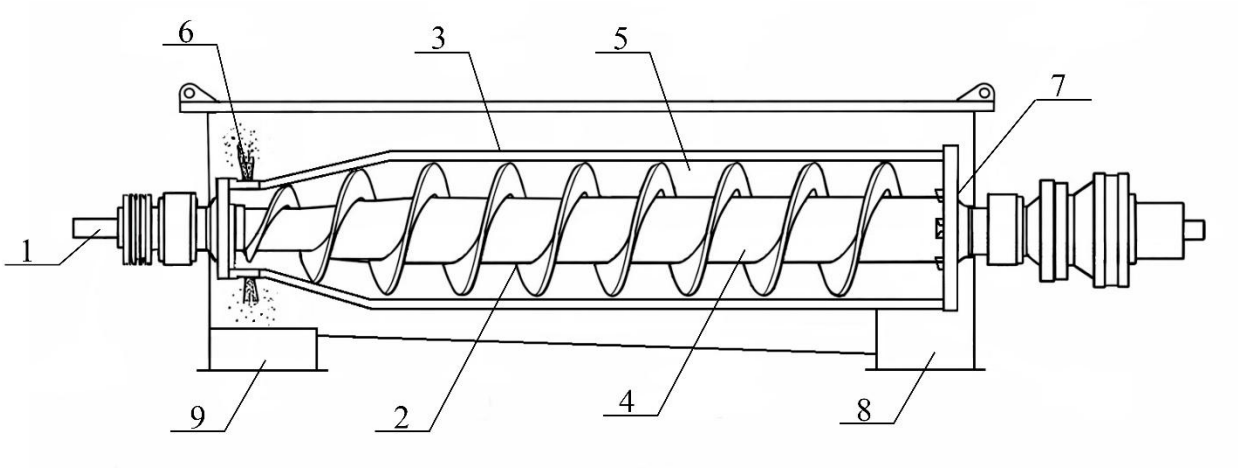


Рисунок 6.3. Устройство осадительной центрифуги:

1 – труба ввода; 2 – емкость подачи;3 – барабан; 4 – шнек; 5 – емкость сепарации; 6 – выгрузочные кольца твердой фазы; 7 – выгрузочные пластины твердой фазы; 8 – камера отвода жидкой фазы; 9 – камера отвода твердой фазы.

Произведен расчет центрифуги по следующим исходным данным:

Массовый расход шлама ВПУ по сухому веществу $M_{Ш} = 1,94$ т/сут; объемный расход шламовой пульпы $Q_{Ш} = 37,01$ м^3/сут;

Массовый расход ИАИ по сухому веществу $M_{И} = 17,06$ т/сут; влажность неуплотненного ИАИ $W_{И} = 99,2$ %; объемный расход иловой суспензии $Q_{И} = 2132,5$ м^3/сут.

Массовый расход обезвоженного осадка (кека) определяется по формуле:

$$М_к = (М_Ш + М_И) \cdot Э/100, \quad (6.2)$$

где Э – эффективность задержания центрифугами сухого вещества (60 % для сырых осадков). $М_к = 11,4$ т/сут.

Объемный расход кека:

$$Q_К = \frac{М_К}{\rho_К(1 - {W_к}/{100})}, \quad (6.3)$$

где $\rho_К$ – плотность кека, кг/м^3, $\rho_К = 1688$ кг/м^3; $W_к$ – влажность кека, %, $W_к = 52\%$; $Q_К = 12,98$ м^3/сут;

Объемный расход фугата:

$$Q_Ф = Q_Ш + Q_И - Q_К, \quad (6.4)$$

$Q_{Ф} = 2156{,}6$ м^3/сут.

Количество центрифуг для обезвоживания смеси шлама ВПУ и ИАИ:

$$n = \frac{Q_{Ш} + Q_{И}}{q_{Ц} \cdot 24}, \quad (6.5)$$

где $q_{Ц}$ – расчетная производительность центрифуги по исходному осадку, ($q_{Ц}$ = 40 м^3/ч для центрифуги HAUS DDE 5342).

Для обезвоживания осадка потребуется центрифуг $n \approx 3$ шт.

Фактическое время работы центрифуги составит:

$$T = \frac{Q_{Ш} + Q_{И}}{q_{Ц} \cdot n}, \quad (6.6)$$

Т =19,2 ч.

Результаты расчета центрифуги представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1. Результаты расчета работы центрифуги

Параметр	Значение
Массовый расход обезвоженного осадка после центрифуги, т/сут	11,4
Объемный расход фугата, м^3/сут	2156,6
Количество центрифуг, шт	3
Время работы центрифуг, ч	19,2

6.3. Разработка технологии подготовки ТРГ и исследование их характеристик

После предварительного обезвоживания в декантере (центрифуге) осадок влажностью 52 % направляется в ленточную сушилку для его осушки до 3% влажности. Материальный баланс процессов обезвоживания представлен в таблице 6.2.

Затем осушенный осадок направляется на формование топливных рециклинг гранул (ТРГ) диаметром 5-7 мм с применением связующих лигносульфоната технического (ЛСТ) и крахмала технического [335].

Таблица 6.2. Результаты расчета материального баланса процесса обезвоживания отходов

Отход	Исходный	Центрифугирование (W=52%)		Сушка (W=3,1%)	
	т/ч	т/ч	H_2O, т/ч	т/ч	H_2O, т/ч
ИАИ	88,875	1,481	87,394	0,734	0,747
Шлам ВПУ	0,197	0,164	0,033	0,081	0,083

Для получения ТРГ разработана технология обработки ИАИ и шлама ВПУ, представленная на рис.6.4.

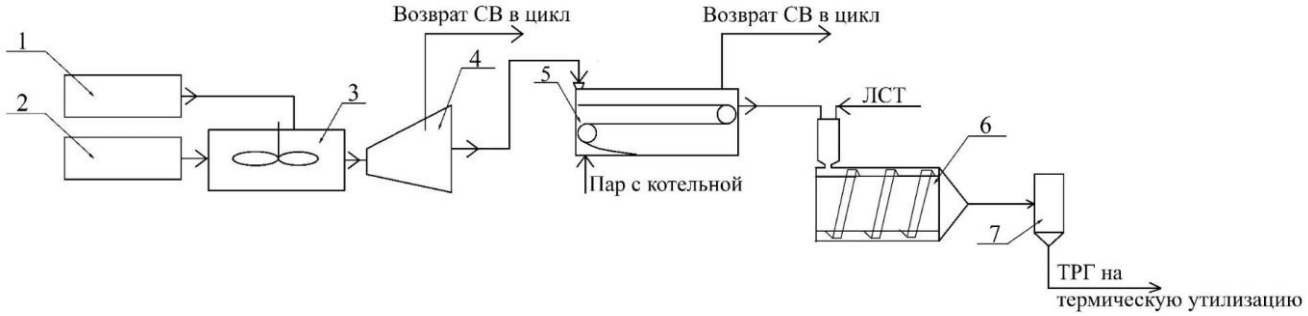


Рисунок 6.4. Технологическая схема подготовки ТРГ:
1 – бункер хранения шлама ВПУ; 2 – накопитель ИАИ; 3 – бункер перемешивания осадка; 4 – декантер; 5 – ленточная сушилка; 6 – экструдер; 7 – бункер хранения ТРГ.

Влажный шлам ВПУ из бункера хранения 1 поступает в бункер перемешивания осадка 3, куда также подается ИАИ из накопителя 2. Далее перемешанный осадок поступает на центрифугу (декантер) 4 типа HAUS DDE 5342, где происходит его обезвоживание до 52% влажности, после чего осадок направляется на ленточную сушилку 5 для более глубокого обезвоживания. В качестве сушильного агента используется пар с котельной, в результате жидкая фаза возвращается на БОС в аэротенк. После осушки осадок направляется на формование ТРГ в экструдер 6 типа ОГМ-1,5, предназначенный для

производства топливных гранул из сырья, трудно поддающегося гранулированию, с использованием связующего. Полученные ТРГ на основе ИАИ, шлама ВПУ и связующего в соотношении 9:1:3 (% масс.) представлены на рис. 6.5.

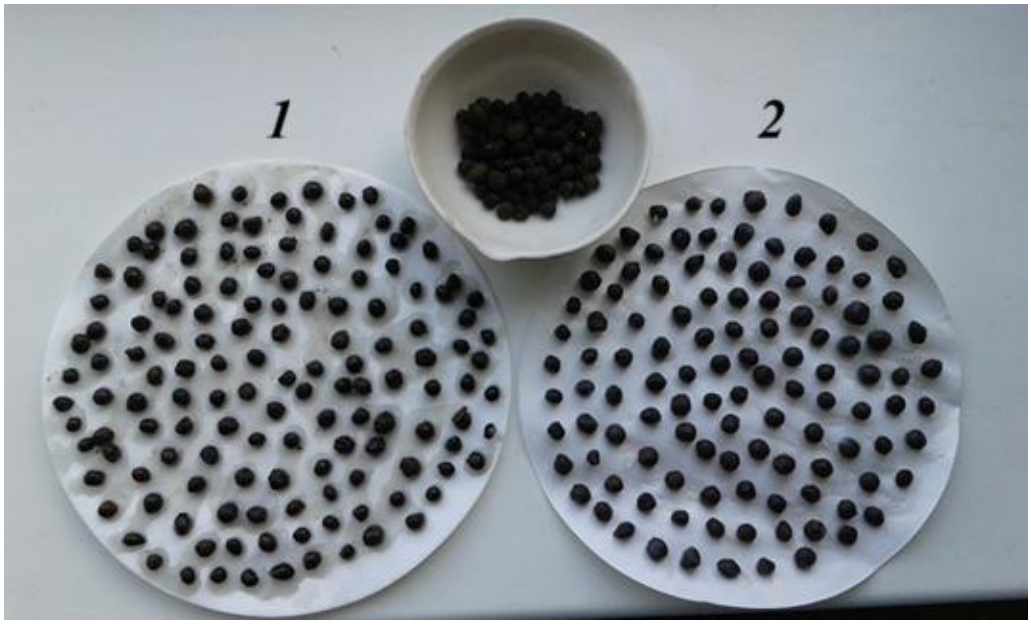


Рисунок 6.5. ТРГ: 1 – связующее ЛСТ; 2 – крахмал

ТРГ разрабатываются для удобного перемещения пневмотранспортными установками, а также для повышения точности дозирования топлива. Выбор связующих обусловлен их доступностью, экологической безопасностью, невысокой стоимостью, сцепляющими свойствами, низкой влажностью (не более 6 % и 10 % соответственно) и высокой теплотой сгорания (низшая теплота сгорания – 17,2 и 16,8 МДж/кг соответственно). Выбранные связующие являются взрыво- и пожаробезопасными [201].

Проведено определение технических характеристик и теплоты сгорания полученных ТРГ методами, описанными в главе 2. Результаты представлены в таблице 6.3.

Влажность ТРГ с ЛСТ – 3,7±0,1 % имеет более низкое значение по сравнению с влажностью ТРГ с крахмалом – 4,8±0,1 %. Помимо этого, ТРГ обладают более низкой зольностью 27,9±0,1 %, а также более высокой прочностью на истирание – 0,1±0,002 % (0,5±0,001 % ТРГ с крахмалом техническим) [336].

Таблица 6.3. Технические характеристики ТРГ

Образцы со связующими	Крахмал технический (22 % масс.)	ЛСТ (22 % масс.)
Влажность, %	4,8±0,1	3,7±0,1
Насыпная плотность, кг/м^3	828 ±0,5	788 ±0,5
Зольность, %	29,2±0,2	27,9±0,1
Цвет золы	серый	серо-коричневый
Прочность на истирание, %	0,5±0,001	0,1±0,002
Теплота сгорания, кДж/кг	11965	12732

По результатам исследований основной энергетической характеристикой ТРГ является теплота сгорания. Для термической переработки выбраны гранулы с ЛСТ, так как они имеют более высокое значение теплоты сограния, определенное на калориметрической бомбе – 12,73 МДж/кг (низшая) [337]. Полученное значение теплоты сгорания разработанных ТРГ сравнимо с теплотой сгорания торфа [338].

Так как теплота сгорания ТРГ, помимо внешнего балласта топлива (зольность, влажность), определяется соотношением основных элементов и зависит от содержания горючих составляющих [339, 340], то определен элементный анализ данного образца на содержание углерода, водорода, азота и серы (CHNS - анализ) на анализаторе EA 3000 EuroVector (погрешность результатов измерений составляет не более 0,2 %): C^p = 30,13 ± 0,03 %; H^p = 2,952 ± 0,006 %; S^p = 1,108 ± 0,005 %; N^p = 1,246 ± 0,008 %. Элементный состав ТРГ с применением ЛСТ на рабочую массу представлен в таблице 6.4.

Основными горючими элементами являются углерод (34,1 МДж/кг) и водород (120,5 МДж/кг). Сера, азот, содержащиеся в ТРГ, образуют токсичные оксиды серы и азота, которые необходимо извлекать из газовых выбросов после термической утилизации. При этом сера имеет более низкую теплоту сгорания

(9,3 МДж/кг), а азот содержится в ТРГ в виде органических соединений и снижает теплоту сгорания топлива [341].

Таблица 6.4. Состав ТРГ на рабочую массу, %

Значение, %	Показатель
W^p	3,7
A^p	27,9
C^p	30,1
H^p	2,9
S^p	1,1
N^p	1,2
O^p	33,1

Так как для формования ТРГ необходимо использовать ЛСТ в качестве связующего в количестве 22 % масс., то массовый расход ТРГ поступающих на термическую утилизацию, составит 1035 кг/ч.

Полученные результаты исследований указывают на наличие энергетического потенциала разработанных ТРГ, который можно преобразовать в тепловую энергию [342].

6.4. Подходы к термической утилизации ТРГ

После предварительной подготовки ТРГ направляются на термическую утилизацию [343]. Для этого могут быть использованы различные топливосжигающие установки: вращающиеся печи цементных производств или топки с «кипящим» слоем энергетических котлов [344, 345] после дооснащения их системой газоочистки. Предложенные технические решения могут быть реализованы, например, в котле типа КВ-Ф-23,26-150 НТКС (номинальной теплопроизводительностью 23,26 МВт), предназначенном для получения горячей воды давлением до 1,6 МПа и номинальной температурой до 150 °С, используемой в системах

отопления и горячего водоснабжения промышленного назначения и для технических целей. Подобные котлы изготавливаются отечественным производителем ОАО «Бийский котельный завод» и адаптированы для сжигания альтернативных видов топлив [346].

Сжигание ТРГ происходит в топке с «кипящим» слоем, который характеризуется эффектом псевдоожижения («кипения») за счет восходящего газового потока и интенсивного перемешивания частиц ТРГ [344]. Скорость псевдоожижения составляет около 5 м/с. Размер ТРГ в процессе выгорания снижается, мелкие частицы выносятся в объем топки, а далее, с падением скорости топочных газов, оседая на боковые экраны поверхностей нагрева, возвращаются в слой, что создает внутритопочную циркуляцию. Выбор топки с «кипящим» слоем так же обусловлен тем, что интенсивное кипение слоя способствует перемешиванию ТРГ, окислителя, а также продуктов сгорания, поэтому отсутствует необходимость дополнительного механического перемешивания гранул [347].

После сгорания ТРГ уходящие газы с температурой 850-900 °С отдают тепло поверхностям нагрева, в которые поступает: вода обратной линии теплосети, а также добавочная химически обессоленная деаэрированная вода. В результате на выходе из котла нагретая вода и направляется на подающую линию теплосети. Расчетная температура уходящих газов составляет 170 °С.

В случае использования ТРГ в качестве альтернативного топлива в цементном производстве возможна их термическая утилизация при сухом способе производства клинкера во вращающихся печах с циклонными теплообменниками. [348, 349].

Средние удельные расходы тепла на обжиг клинкера для подобной технологии составляют около 3300 МДж/т клинкера [350]. Тогда, за счет замещения традиционного топлива на ТРГ, при их массовом расходе 1035 т/ч, образуется более 3 т/ч клинкера.

Очистка газовых сред, образующихся после термической утилизации, обеспечивает экологическую безопасность при реализации данной технологии. В связи с тем, что ТРГ, являющиеся альтернативным топливом, обладают

достаточно высокой зольностью, задача очистки дымовых газов от дисперсных частиц требует особого внимания [351, 352].

Для эффективной очистки дымовых газов от загрязняющих веществ до нормативных значений, регламентированных ИТС НДТ 9-2025 «Утилизация и обезвреживание отходов термическими способами» [353], целесообразно выполнить предварительную их очистку от твердых частиц и охлаждение до температуры, предусмотренной регламентом работы установленного далее по тракту дымовых газов газоочистного оборудования. Для этого разработана технологическая схема предочистки и охлаждения дымовых газов, представленная на рис. 6.6.

Уходящие дымовые газы подаются на пленочный скруббер 1 для выделения твердых частиц и частичного охлаждения газов. Улавливание твердых дисперсных частиц: золы-уноса, непрореагировавшего шлама и продуктов химических реакций, а также частичное охлаждение газов осуществляется с применением высокоскоростного (10-40 м/с) контактного скруббера «мокрой» очистки газов 1 с нисходящим движением пленки воды и очищаемого газа [354]. После предварительной очистки и охлаждения дымовые газы направляются на дальнейшую доочистку от диоксида серы, оксидов азота и прочих загрязняющих веществ [355, 356].

Отвод загрязненной и нагретой водной суспензии, образующейся после очистки уходящих газов в скруббере 1, осуществляется в теплообменный аппарат 2, а затем – в комбинированный аппарат 3, оборудованный секцией тонкослойного отстаивания и флотационной секцией [357]. Отвод осевших продуктов осуществляется в бункер сбора дисперсной фазы 4. Дисперсная фаза подается на утилизацию в строительство.

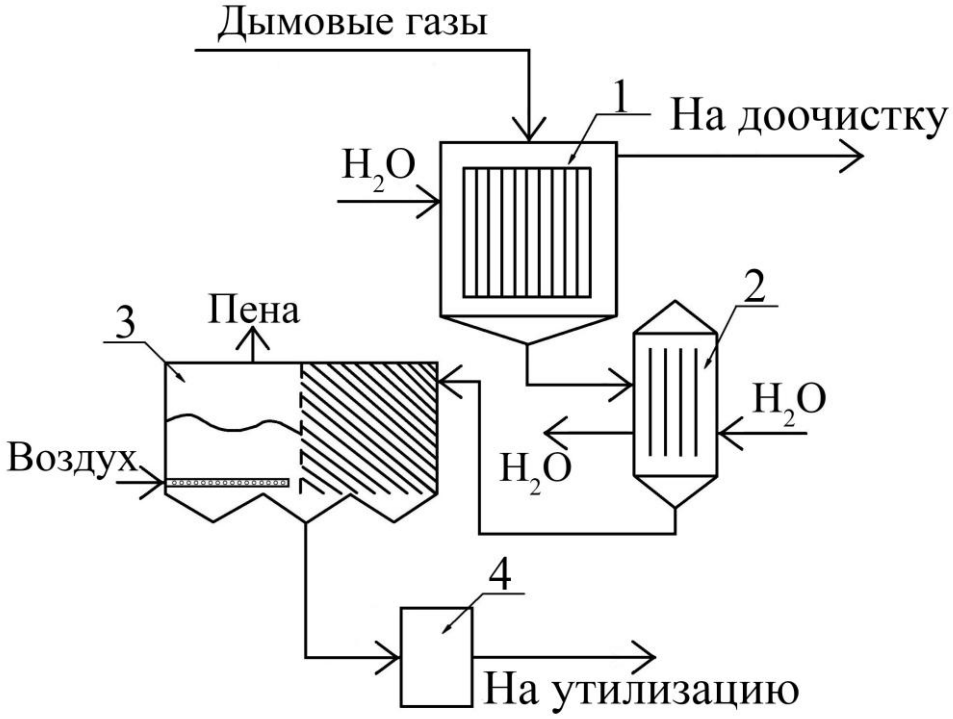


Рисунок 6.6. Технологическая схема предварительной золоочистки и охлаждения дымовых газов:
1 – скруббер очистки газов; 2 – теплообменник; 3 – аппарат разделения суспензии; 4 – бункер сбора дисперсной фазы.

При использовании ТРГ в топках с «кипящим» слоем или цементных печах происходит реакция термического разложения карбоната кальция при температуре 850-900 °С и дальнейшее связывание оксида серы в присутствии кислорода с образованием сульфита, а затем $CaSO_4$ с последующим его выносом, который используется для получения гипса.

В слое протекают следующие реакции:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 + 178{,}8 \text{ кДж/моль}$$

$$CaO + SO_2 + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CaSO_4 - 502 \text{ кДж/моль}.$$

Реакция с получением гипса является экзотермической.

Таким образом, реализуется очистка газовых выбросов, образующихся в топочных устройствах, от твердых частиц, образующихся при сжигании ТРГ и выносимых из топки в виде золы-уноса с уходящими газами [354], а также частичное удаление оксидов серы, которые связываются с образованием гипса.

Для оценки эффективности предочистки необходимо определить размеры уносимых с дымовыми газами твердых частиц.

6.5. Расчет максимального размера уносимых из топочного устройства частиц

Расчет максимального размера уносимых из топочного устройства частиц выполнен по методике теплового расчета топок [358], который основан на нормативном методе [359].

Основной показатель, определяемый в ходе расчета, является максимальный размер уносимых из кипящего слоя дисперсных частиц (диаметр витания δ_1, мм), который характеризует эффективность выгорания топлива в топках с «кипящим» слоем [360]. Максимальный размер уносимых частиц рассчитывается путем решения трансцендентного уравнения:

$$\delta_1 = \vartheta Ar/\left(\omega(18 + 0{,}61\sqrt{\mathrm{Ar}})\right) \quad (6.7)$$

где ϑ – кинематическая вязкость продуктов сгорания при температуре «кипящего» слоя, м^2/с; при t = 850 °С, ϑ = 1,45·10^{-4} м^2/с; ω – скорость псевдоожижения, м/с; для топки с «кипящим» слоем принимается равной ω = 5 м/с; Ar – число Архимеда, которое определяется по формуле:

$$\mathrm{Ar} = g\delta_1^3\rho_з/\vartheta^2\rho, \quad (6.8)$$

g = 9,81 м/с^2 – ускорение свободного падения; $\rho_з$ – плотность золы, образующейся при сжигании ТРГ, $\rho_з = 1500$ кг/м^3; ρ – плотность продуктов сгорания при температуре кипящего слоя, кг/м^3; ρ = 0,315 кг/м^3;

Решение трансцендентного уравнения показало, что при заданной скорости критерий Архимеда составит Ar = 9025, а максимальный размер уносимых частиц составляет $\delta_1 = 0{,}33$ мм.

6.6. Оценка качества предочистки дымовых газов и экологической безопасности золы, образующейся после сжигания ТРГ

Произведен расчет значения валовых выбросов твердых частиц, поступающих в уходящие газы [361], с использованием разработанной технологии предочистки. При объемном расходе дымовых газов равном 1,39 м^3/с и концентрации 0,06 кг/м^3 с дымовыми газами выносится 0,084 кг/с твердых частиц.

При ожидаемой эффективности работы скруббера «мокрой» очистки газов 98,5 % расход твердых веществ на выходе из системы предварительной очистки определяется как:

$$С_к = С_н(1 - Э). \quad (6.9)$$

После предварительной очистки газов от твердых частиц расход поступающей дисперсной фазы составляет 1,26 г/с концентрацией 0,9 г/м^3.

Результаты расчетов сведены в таблицу 6.5.

Таблица 6.5. Результаты расчета параметров процесса термической утилизации ТРГ в топливосжигающем устройстве

Показатель	Значение
Массовый расход ТРГ, поступающих на термическую утилизацию, т/сут	1035
Объемный расход дымовых газов при сжигании ТРГ, м^3/с	1,39
Удельный расход тепла на обжиг клинкера, МДж/кг клинкера	3,3
Максимальный размер уносимых частиц золы, мм	0,33
Массовый расход взвешенных частиц в очищенных газах, г/с	1,26

Разработанная система предварительной очистки дымовых газов позволяет существенно снизить концентрацию твердых частиц в газовом потоке, что способствует снижению износа последующего оборудования и повышает эксплуатационную надежность всей системы газоочистки.

Для оценки возможного вторичного использования образующейся в процессе термической утилизации золы проведено биотестирование водной

вытяжки золы после сжигания ТРГ по оценке ее токсичности на: водорослях хлорелла (*Chlorella vulgaris Beijer)* и дафниях (*Daphnia magna Straus*). При биотестировании с использованием водорослей значения отклонения (%) от контроля средней величины оптической плотности тест-культуры водоросли для 1, 3, 9, 27 и 81 кратного разбавления тестируемой воды составили соответственно +12, +8, +5, +3, +1. Все значения положительные, что означает незначительное угнетение роста, не достигающее критического порога в 20 %. Критерий токсичности не превышен ни при одном разбавлении, включая ее исходный неразбавленный вариант. При тестировании с использованием дафний водная вытяжка не оказывает острого токсического действия (процент погибших в тестируемой воде дафний равен 0), включая ее исходный неразбавленный вариант. На основании проведенного биотестирования установлено, что водная вытяжка золы нетоксична.

Выводы по главе 6

Предложен подход для обезвоживания ИАИ путем центрифугирования отхода совместно с шламом ВПУ. Дозирование шлама ВПУ способствуют разрыву коллоидных систем и повышенному выходу гидратно-связанной влаги ИАИ, а также нарушению агрегативной устойчивости ИАИ, что способствует повышению влагоотдачи отхода.

После центрифугирования путем окатывания со связующим – ЛСТ разработаны ТРГ (ИАИ, шлам ВПУ и ЛСТ в соотношении 9:1:3 (% масс.)), определены их технические характеристики и элементный состав. Низшая теплота сгорания ТРГ составляет 12,73 МДж/кг, что сравнимо с теплотой сгорания торфа.

ТРГ возможно использовать в качестве альтернативного топлива в топливосжигающих установках. Определен максимальный размер уносимых частиц, который составляет 0,33 мм. Разработана технология предварительной очистки дымовых газов от твердых частиц, обеспечивающая надежную работу последующего газоочистного оборудования. Представлена оценка выбросов и концентрации дисперсных частиц при использовании разработанной технологии предварительной газоочистки.

Применение метода термического обезвреживания ТРГ позволяет значительно снизить экологическую нагрузку на окружающую природную среду с одновременным повышением ресурсоэффективности производства, а также сократить использование природных видов органического топлива. Зола, образующаяся при термической утилизации ТРГ, не оказывает токсического действия на тест-объекты.

Достоинством предложенного подхода является решение двойной технико-экономической задачи: эффективная переработка отходов производств, ликвидация иловых полей, шламонакопителей и сопутствующих проблем, связанных со складированием многотоннажных отходов и отчуждением территорий, а также получение полезной энергии при условии эффективной очистки продуктов сгорания от твердых частиц.

ГЛАВА 7. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ВЫБОР ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ И СУСПЕНЗИИ ОТ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

В процессе термической утилизации ТРГ в газовые выбросы попадают дисперсные частицы, поэтому особое внимание уделено процессу улавливания частиц из газовых сред для обеспечения экологической безопасности. Для данной задачи предлагается использовать прямоточный высокоскоростной пленочный трубчатый аппарат «мокрой» очистки и охлаждения газов. Приведен алгоритм расчета эффективности газоочистки и результаты расчета конструктивных характеристик «мокрого» скруббера очистки и охлаждения газов.

В результате очистки газовых сред при контакте с водой образуется суспензия, состоящая из твердых дисперсных частиц и воды. Необходимо проводить разделение суспензии для дальнейшей утилизации твердой фазы и отведения очищенной воды.

Рассмотрены различные подходы к разделению суспензий. Предложен комбинированный аппарат разделения суспензии, состоящий из секции тонкослойного отстаивания и флотационной очистки. Разработан алгоритм и проведен расчет предлагаемого аппарата, представлена оценка эффективности сепарации частиц различного диаметра в каждой секции аппарата.

Представленные в главе 7 результаты и алгоритмы разработаны с использованием математических моделей и расчетных выражений, полученных проф. Лаптевым А.Г. и его учениками [362, 363], Башаровым М.М. [364], Лаптевой Е.А. [365].

Автором диссертации разработан алгоритм, выполнены расчеты аппаратов разделения аэрозольных систем и суспензий, разработаны конструкции аппаратов.

7.1. Конструкция и принцип работы скруббера «мокрой» очистки газов

Разделение аэрозольных систем может проводиться в различных аппаратах газоочистки: в аппаратах, работа которых основана на действии сил тяжести (пылеосадительные камеры; гравитационные сепараторы); аппаратах центробежного действия (циклоны); фильтрующего типа (тканевые, пористые фильтры); электрофильтрах. При очистке газа от дисперсных частиц могут применяться как «сухие», так и «мокрые» методы очистки, в которых основным агентом выступает вода [366-368]. Как показывают дальнейшие расчеты одним из рациональных способов газоочистки является применение высокоскоростного прямоточного скруббера с нисходящим движением пленки воды и очищаемого газа.

Высокоскоростные пленочные тепломассообменные аппараты, которые также применяются для охлаждения и «мокрой» очистки газов от дисперсной фазы (разделение аэрозольных систем), разработаны и исследованы академиками Н.Н. Семеновым, Р.И. Нигматулиным, Н.М. Жаворонковым, а также Н.Н. Куловым, Х.П. Холпановым, Н.А. Николаевым, Н.А. Войновым, И.З. Ароновым и многими другими. Преимуществом таких аппаратов является высокая эффективность процессов и небольшие габариты. Однако, подобные аппараты могут иметь повышенное гидравлическое сопротивление, особенно при закрученном движении фаз (вихревые контактные устройства).

Для очистки уходящих газов от дисперсной фазы предлагается использовать скруббер «мокрой» очистки газов. Скруббер «мокрой» очистки газов представляет высокоскоростной аппарат с контактными трубками с нисходящим движением пленки жидкости (воды) и очищаемого газа при осевом движении.

В случае, когда сила взаимодействия фаз за счет высокой скорости газа (более 6-8 м/с для системы воздух – вода при нормальных условиях) значительно выше силы тяжести для пленки, происходит совместное восходящее или нисходящее движение газа и жидкости в контактном устройстве, при этом явления переноса значительно интенсифицируются.

Выбор нисходящего осевого прямотока обусловлен меньшим гидравлическим сопротивлением и простотой конструкции, по сравнению с восходящим. Помимо этого, процесс отведения загрязненной жидкой фазы в таком аппарате является более рациональным.

Далее рассмотрен скруббер с нисходящим движением фаз (рис.7.1), который имеет меньшее гидравлическое сопротивление, чем с восходящим движением, характеризуется простой конструкцией, высокой эффективностью улавливания дисперсной фазы и теплообмена.

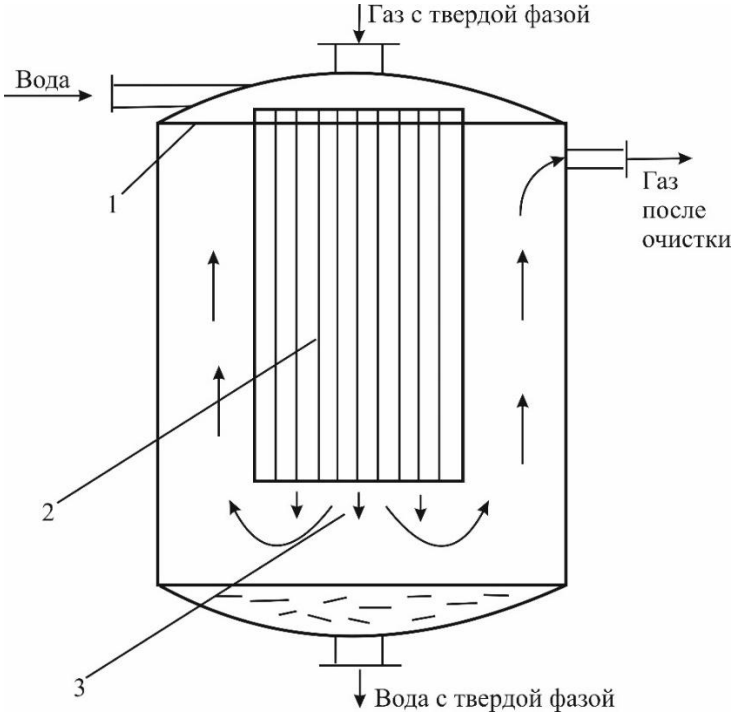


Рисунок 7.1. Схема прямоточного аппарата «мокрой» очистки и охлаждения газов:

1 – боковой штуцер; 2 – прямоточные элементы; 3 – инерционная зона

Газовый поток с дисперсной фазой поступает в аппарат через верхний патрубок, где также через боковой штуцер 1 подается вода, которая распределяется по поверхности вертикальных трубок 2 в виде нисходящей пленки и транспортируется газовым потоком в нижнюю часть 3, где за счет силы инерции оседает с уловленной дисперсной фазой в эллиптическом днище и далее выводится

через нижний патрубок. Очищенный газовый поток меняет свое направление движения на 180°, поднимается в верхнюю часть аппарата по кольцевому каналу и выводится через боковой штуцер.

Схема взаимодействия фаз представлена на рис. 7.2. Взаимодействие жидкой пленки и газовой фазы с дисперсными включениями осуществляется в прямотоке при осевом движении.

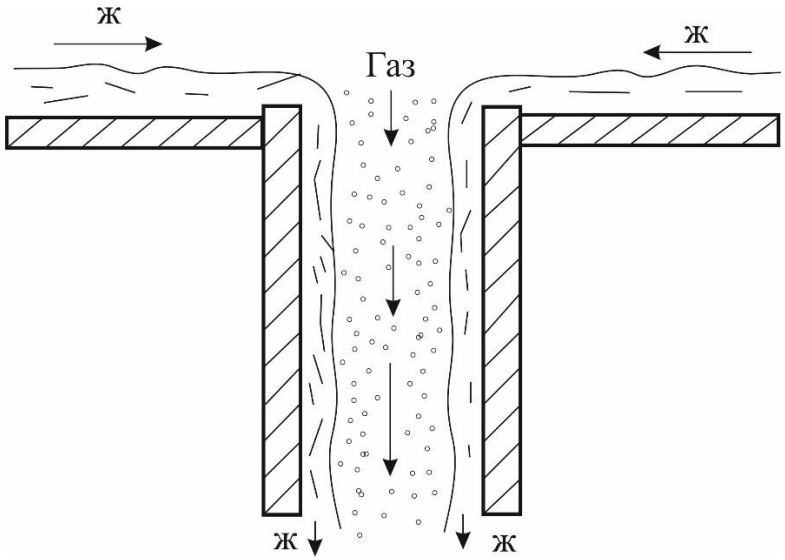


Рисунок 7.2. Схема взаимодействия фаз

В процессе очистки газовой фазы от дисперсных частиц происходит не только их переход в жидкую фазу, но и охлаждение поступающего газа и нагрев воды. Поэтому далее в математическом описании рассматриваются одновременно протекающие процессы осаждения дисперсных частиц на пленку воды и охлаждения уходящих газов.

7.2. Математическое описание процессов в скруббере «мокрой» очистки и охлаждения газов

Целью данного раздела является представление математических моделей и алгоритмов расчета эффективности совместно протекающих процессов тепломассообмена при охлаждении газов водой, а также сепарации дисперсной фазы в рассмотренном скруббере (рис. 7.1 и 7.2) с применением экспериментальных данных по гидравлическому сопротивлению высокоскоростного

газожидкостного взаимодействия фаз. Перенос и осаждение дисперсных частиц в газах происходит под действием различных механизмов, основными из которых являются: гравитационные силы, центробежные, зацепления, градиентный и турбулентный перенос. В зависимости от действующих сил в математическом описании эффективности сепарации применяются следующие критерии подобия: число Рейнольдса, число Стокса и число Фруда. При преобладающих механизмах градиентного и турбулентного переноса применяются математические модели и полуэмпирические выражения В.Н. Ужова, С. Соу, М.Е. Дейч, Е.П. Медникова, Р. Бусройда, А.Ю. Вараксина, Н.А. Войнова, G.A. Sehmel и др. исследователей.

Механизмы процессов сепарации аэрозолей и тепломассообмена при контактном охлаждении газов жидкой фазой значительно различаются.

Если основными механизмами переноса аэрозольных частиц являются градиентный и турбулентный (турбулентная миграция), то с увеличением скорости газа в контактном устройстве эффективность сепарации значительно повышается (например, в пленочных, насадочных и барботажных скрубберах), а эффективность тепло- и массообмена имеет иную зависимость, т.е. при повышении скорости газа (расхода) – снижается.

Это закономерности имеют как теоретическое, так и практическое обоснование, связанное отношением в числах единиц переноса коэффициента турбулентной миграции и коэффициентов тепло-массоотдачи к расходу (скорости) газа.

Поэтому, на основе применения математической модели, обоснованный выбор конструктивных и режимных характеристик пленочного скруббера очистки и охлаждения газовых выбросов, образующихся при термической утилизации отходов с рекуперацией теплоты, является актуальной задачей для обеспечения экологической безопасности производств.

Поток теплоты, Q, Вт, при непосредственном контакте фаз в трубчатом устройстве, согласно конденсационному охлаждению влажного газа, имеет вид:

$$Q = KF\Delta T_{\text{ср}} + I_{\text{п}}\beta_{\text{г}}\rho_{\text{г}}F\Delta x_{\text{ср}}, \qquad (7.1)$$

где K – коэффициент теплопередачи, Вт/(м^2·К); F – площадь поверхности контакта фаз, м^2; $\beta_г$ – коэффициент массоотдачи (переноса влаги), м/с; $\rho_г$ – плотность газа, кг/м^3; $\Delta T_{ср}$ – средняя движущая сила теплопередачи, К; $\Delta x_{ср}$ – средняя движущая сила массоотдачи, кг/кг; $\Delta x_{ср} = f(x, x^*)$, x – влагосодержание газа, кг/кг; x^* – влагосодержание на линии насыщения, кг/кг, при температуре жидкой фазы $T_ж$ и φ=100 % (φ – влагосодержание жидкости).

Конденсационное охлаждение газа (конденсация влаги на межфазной поверхности пленки воды) происходит с одновременным нагревом жидкости. Этот процесс заканчивается, когда средняя температура жидкости $T_ж$ достигает равенства с температурой точки росы газов $T_{рос}$.

Известно, что при охлаждении газа при контакте с жидкой фазой (водой) практически все сопротивление переносу теплоты и массы сосредоточено в газовой фазе, тогда $K = \alpha_г$, где $\alpha_г$ – коэффициент теплоотдачи в газовой фазе, Вт/(м^2·К).

Тогда, на основе применения аналогии Льюиса $\alpha_г/\beta_г = \rho_г c_{рг}$, где $c_{рг}$ – удельная теплоемкость газа, Дж/(кг·К), а также выражения для энтальпии газа $I_г = (c_{рг} + c_{рп}x)T_г + rx$, где $c_{рп}$ – удельная теплоемкость водяного пара, Дж/(кг·К); r – удельная теплота парообразования, Дж/кг, выражение (7.1) записывается в известной форме:

$$Q = G(I_{гн} - I_{гк}) = \beta_x F \Delta I_{г,ср}, \qquad (7.2)$$

где G – массовый расход газа, кг/с; β_x – коэффициент массоотдачи, отнесенный к разности влагосодержаний, кг/(м^2·с); $\beta_x = \rho_г \beta_г$; $I_{гн}$, $I_{гк}$ – начальное и конечное значения энтальпии газа, Дж/кг; $\Delta I_{г,ср}$ – средняя движущая сила тепломассопередачи в виде разности энтальпии в ядре потока и на линии насыщения, обычно записывается как среднелогарифмическая.

Согласно теории турбулентно-инерционного переноса и осаждения частиц (турбулентной миграции) на стенку канала (или межфазную поверхность пленки) поток массы частиц M (кг/с) имеет вид:

$$M = G(C_н - C_к) = u_t \rho_г F \Delta C_{ср}, \qquad (7.3)$$

где u_t – коэффициент скорости турбулентной миграции частиц, м/с; $C_н, C_к$ – начальная и конечная концентрация частиц, кг/кг; $\Delta C_{ср}$ – средняя движущая сила переноса частиц, кг/кг.

Коэффициент $u_t = j/C_\infty$ [371], где j – удельный поток массы частиц, кг/(м^2·с); C_∞ – средняя по сечению канала концентрация частиц, кг/м^3.

Из выражений (7.2) и (7.3) при заданном расходе газа G, начальной и требуемой конечной энтальпии газа, начальной и требуемой конечной концентрации частиц можно вычислить площадь межфазной поверхности F и при заданном внутреннем диаметре трубки d_o, определить длину трубки $H = F/[\pi(d_o - 2\delta_{пл})]$, м; где $\delta_{пл}$ – средняя толщина пленки, м.

Выражения (7.2) и (7.3) записаны для условия идеального вытеснения газа и жидкости, что не всегда соответствует реальной гидродинамической структуре потоков газовой и жидкой фаз.

Для определения реальной эффективности охлаждения и очистки газов от тонкодисперсной фазы ($d_ч < 20$ мкм) можно использовать различные подходы, математические модели и полуэмпирические выражения.

В настоящее время все больше используется численное моделирование, основанное на решении на ЭВМ системы дифференциальных уравнений в частных производных с граничными условиями различного рода и моделями турбулентности.

Система дифференциальных уравнений обычно содержит уравнения движения жидкой, газовой и дисперсной фаз, а при теплообмене уравнения теплопереноса в газовой фазе и пленке жидкости.

Причем режим движения газовой фазы при $Re_г > 10^4$ – турбулентный, а пленки жидкости – ламинарный волновой ($20 < Re_{пл} < 1200 \div 1600$) или турбулентный при $Re_{пл} > 1200 \div 1600$, где $Re_г = w_г d_э/\nu_г$ – число Рейнольдса для газовой фазы; $w_г$ – средняя скорость газа в трубке, м/с; $d_э$ – эквивалентный диаметр канала, $d_э = d_o - 2\delta_{пл}$, м.

Число Рейнольдса для пленки записывается в виде $\mathrm{Re}_{\text{пл}} = 4q_{\text{ж}}/v_{\text{ж}}$, где $q_{\text{ж}}$ – приведенный расход жидкости к периметру пленочного течения, м^3/(м·с); $v_{\text{ж}}$ – кинематический коэффициент вязкости жидкости, м^2/с.

Решение двумерной системы дифференциальных уравнений второго порядка в частных производных имеет некоторые трудности при назначении граничных условий четвертого рода, т.е. на межфазной поверхности пленки, связанные с выбором замыкающих соотношений и модели турбулентности. Кроме этого, при ламинарно-волновом течении пленки жидкости необходима информация об амплитуде и длине волны.

В связи с этим представляется целесообразным при решении инженерной задачи расчета пленочного аппарата для процесса совместного тепломассообмена и сепарации дисперсной фазы использовать одномерные дифференциальные уравнения переноса с эффективными коэффициентами турбулентной диффузии, теплопроводности и турбулентной диффузии частиц.

Причем, при применении модели Д. Тейлора с коэффициентами эффективной диффузии, будут косвенно учитываться явления переноса в поперечном направлении контактного устройства. Еще во второй половине XX века Д. Тейлор, а затем и Р. Арис показали, что двумерное уравнение конвективной диффузии можно свести к одномерному при применении некоторого коэффициента эффективной диффузии, который при турбулентном режиме движения сплошной среды записывается в виде уравнения $D_{\text{эф.г}} = bu_* R_{\text{э}}$, где u_* – динамическая скорость, м/с, которая связана с касательным напряжением трения $\tau_{\text{ст}}$ в форме $u_* = \sqrt{\tau_{\text{ст}}/\rho_{\text{г}}}$, где $\rho_{\text{г}}$ – плотность газа; $R_{\text{э}}$ – эквивалентный радиус канала, м; b – эмпирический коэффициент, для цилиндрического канала $b \approx 10{,}0$, тогда $D_{\text{эф.г}} = R_{\text{э}} b\sqrt{\tau_{\text{ст}}/\rho_{\text{г}}}$. На основе данного подхода система одномерных уравнений переноса теплоты, массы влаги и дисперсной фазы записывается в виде:

$$\rho_{\text{г}} w_{\text{г}} \frac{dI_{\text{г}}}{dz} = \lambda_{\text{эф.г}} \frac{d^2 T_{\text{г}}}{dz^2} + \beta_x a_v (I_{\text{г}} - I_{\text{г}}^*), \tag{7.4}$$

$$u_{\text{ж}} \rho_{\text{ж}} c_{\text{рж}} \frac{dT_{\text{ж}}}{dz} = \lambda_{\text{эф.ж}} \frac{d^2 T_{\text{ж}}}{dz^2} - \beta_x a_v (I_{\text{г}} - I_{\text{г}}^*), \tag{7.5}$$

$$w_{\text{г}} \frac{dx}{dz} = D_{\text{эф.г}} \frac{d^2x}{dz^2} + \beta_{\text{г}} a_v (x - x^*), \quad (7.6)$$

$$w_{\text{г}} \frac{dC_{\text{ч}}}{dz} = D_{\text{эф.ч}} \frac{d^2C_{\text{ч}}}{dz^2} + u_t a_v (C_{\text{ч}} - C_{\text{гр}}), \quad (7.7)$$

где z – вертикальная координата, м; $I_{\text{г}}$ – энтальпия газа, Дж/кг; $T_{\text{г}}$ – температура газа, °С; $I_{\text{г}}^*$ – энтальпия газа на линии насыщения, Дж/кг; т.е. при $T_{\text{ж}}$ и $\varphi = 100\ \%$, где φ – относительное влагосодержание; a_v – удельная межфазная поверхность, м^2/м^3; $a_v = 4/(d_o - 2\delta_{\text{пл}})$; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, кг/м^3; $c_{\text{рж}}$ – удельная теплоемкость жидкости, Дж/(кг·К); x – влагосодержание, кг/кг; x^* – влагосодержание на линии насыщения при $T_{\text{ж}}$ и $\varphi = 100\ \%$; β_x, $\beta_{\text{г}}$ – коэффициенты массоотдачи, кг/(м^2·с) и м/с; u_t – коэффициент скорости турбулентной миграции частиц, м/с; $C_{\text{ч}}$ – концентрация частиц, кг/кг; $C_{\text{гр}}$ – концентрация частиц на межфазной поверхности, принимается $C_{\text{гр}} = 0$, т.к. частица перешла в жидкую фазу и покинула газовую; $D_{\text{эф.г}}$ – эффективный коэффициент диффузии в газовой фазе, м^2/с; $D_{\text{эф.ч}}$ – эффективный коэффициент диффузии частиц, м^2/с; $\lambda_{\text{эф.г}}$ и $\lambda_{\text{эф.ж}}$ – эффективные коэффициенты теплопроводности в газовой и жидкой фазах, Вт/(м·К).

Граничные условия:

на входе: $T_{\text{г}} = T_{\text{г.вх}}; T_{\text{ж}} = T_{\text{ж.вх}};\ \text{x} = x_{\text{вх}}; \text{C}_{\text{ч}} = \text{C}_{\text{ч.вх}};$

на выходе: $\frac{dT_{\text{г}}}{dz} = 0; \frac{dT_{\text{ж}}}{dz} = 0;\ \frac{d\text{x}}{dz} = 0;\ \frac{d\text{C}_{\text{ч}}}{dz} = 0.$

Между эффективными коэффициентами известна связь [329-331]:

$$\lambda_{\text{эф.г}} = D_{\text{эф.г}} \rho_{\text{г}} c_{\text{рг}};\ \lambda_{\text{эф.ж}} = D_{\text{эф.ж}} \rho_{\text{ж}} c_{\text{рж}};$$

$$D_{\text{эф.ч}} = \frac{D_{\text{эф.г}}}{1 + \omega_E \tau_p}, \quad (7.8)$$

где ω_E – частота энергоемких пульсаций, с$^{-1}$; τ_p – время релаксации частиц, с.

Эффективный коэффициент диффузии в волновой пленке можно вычислить по известному выражению:

$$D_{\text{эф.ж}} = \nu_{\text{ж}} + 0{,}17 \cdot 10^{-4} \nu_{\text{ж}}^{1/6} (\text{Re}_{\text{пл}}^{0,5} - \text{Re}_{\text{вол}}^{0,5}), \quad (7.9)$$

где $\text{Re}_{\text{вол}} \approx 20$ – число Рейнольдса начала волнообразования пленки.

Коэффициент массоотдачи (число Шервуда) в газовой фазе получен на основе трехслойной модели турбулентного пограничного слоя в виде [330]:

$$Sh_{\text{г}} = \frac{\text{Re}_{\text{г}}\,\text{Sc}_{\text{г}}^{0,33}\sqrt{\xi_{\text{ор}}/8}}{6{,}52(\text{Re}_{\text{г}}^{0,125}\,\xi_{\text{ор}}^{0,5})^{-1} + 2{,}5\ln(\,0{,}0135\,\text{Re}_{\text{г}}^{0,125}\,\xi_{\text{ор}})}, \tag{7.10}$$

где $Sh_{\text{г}} = \beta_{\text{г}} d_{\text{э}}/D_{\text{г}}$ – число Шервуда; $\xi_{\text{ор}}$ – коэффициент гидравлического сопротивления орошаемого канала; $Sc_{\text{г}} = \nu_{\text{г}}/D_{\text{г}}$ – число Шмидта; $D_{\text{г}}$ – коэффициент молекулярной диффузии, м^2/с.

Коэффициент сопротивления находится при известном из эксперимента перепаде давления в канале по выражению Дарси-Вейсбаха, а динамическая скорость – из уравнения баланса сил по формулам:

$$\xi_{\text{ор}} = \frac{2 d_{\text{э}} \Delta P_{\text{г}}}{H \rho_{\text{г}} w_{\text{г}}^2}, u_* = w_{\text{г}}\sqrt{\xi_{\text{ор}}/8}. \tag{7.11}$$

Для расчета безразмерной скорости турбулентный миграции частиц ($u_t^+ = u_t/u_*$) применяются следующие нижеприведенные выражения:

$$\tau_p = \frac{d_{\text{ч}}^2 \rho_{\text{ч}}}{18 \rho_{\text{г}} \nu_{\text{г}}}, \tag{7.12}$$

где τ_p – время релаксации, с; $d_{\text{ч}}$ – диаметр частиц, м; $\rho_{\text{ч}}$ – плотность частиц, кг/м^3.

Безразмерное время релаксации:

$$\tau^+ = \frac{\tau_{\text{р}} u_*^2}{\nu_{\text{г}}}. \tag{7.13}$$

В работах [370, 362] приведены следующие формулы различных авторов для среднего значения $u_t^+ (u_t^+ = u_t/u_*)$:

1. Liu и Agarwal при $\tau^+ < 10$:

$$u_t^+ = 6 \cdot 10^{-4} (\tau^+)^2. \tag{7.14}$$

2. McCoy и Hanratty:

$$u_t^+ = 3{,}25 \cdot 10^{-4} (\tau^+)^2, \text{ при } \tau^+ \le 22{,}9, \tag{7.15}$$

$$u_t^+ = 0{,}17, \text{ при } \tau^+ \le 22{,}9. \tag{7.16}$$

3. Медникова, обобщающая большое количество экспериментальных данных [371]:

при $\mu_p^2\tau^+ \le 16{,}6$

$$u_t^+ = 7{,}25 \cdot 10^{-4}\left(\frac{\tau^+}{1+\omega_E\tau_p}\right)^2, \qquad (7.17)$$

при $\mu_p^2\tau^+ > 16{,}6$

$$u_t^+ = 0{,}2, \qquad (7.18)$$

где безразмерный параметр $\mu_p = 1/(1+\omega_E\tau_p)^{0{,}5}$; $\omega_E = u_*/(0{,}05d_э)$ – частота энергоемких пульсаций, с$^{-1}$; $d_э$ – эквивалентный диаметр канала, $d_э = d - 2\delta_{пл}$.

В приведенных выражениях не учитывается гравитационный и продольно-диффузионный механизмы переноса в виду их относительной малости.

В эмпирических формулах различных авторов установлена квадратичная зависимость $u_t^+ = \mathrm{A}(\tau^+)^2$ [362, 370, 371], где A – коэффициент пропорциональности, находится экспериментально, а τ^+ определяется по формуле (7.13).

Выражения (7.17) и (7.18) получены при скорости газа в трубках от 10 до 50 м/с. Результаты расчета эффективности сепарации аэрозольных частиц с применением u_t по (7.17) и (7.18) удовлетворительно сходятся с экспериментальными данными [362-365].

Из приведенных выше выражений следует, что скорость турбулентной миграции частиц $u_t = u_t^+ u_*$ существенно зависит от значения динамической скорости u_*, которую можно вычислить по формуле (7.11). Далее для расчета u_t применяются выражения (7.17) или (7.18).

Перепад давления для нисходящего высокоскоростного потока газа с пленкой жидкости исследован в многочисленных работах различных авторов (Н.Н. Кулова, Н.А. Николаева, В.А. Булкина, Н.А. Войнова и др.). Обобщенные результаты представлены в научных трудах [363, 370, 372, 373].

На рис.7.3 приведена зависимость $\Delta P_г/H$ от скорости газа при различной плотности орошения для гладких каналов.

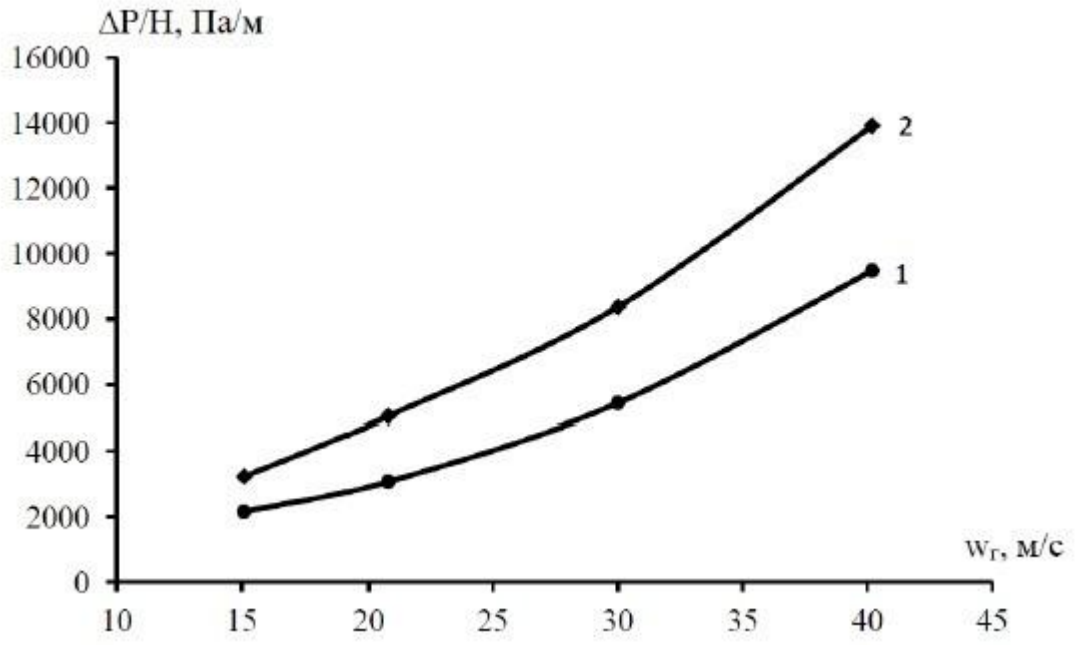


Рисунок 7.3. Удельный перепад давления в нисходящем осевом потоке.

1 – удельный расход воды 1,13 м^3/(м·ч); 2 – 2,39 м^3/(м·ч).

Точки экспериментальные данные Булкина [363, 374] для трубки d = 0,0168 м.

Начальная энтальпия газа $I_{н}$ зависит от температуры газа $T_{гн}$ и влагосодержания $x_{н}$ и находится по известному выражению $I_{н} = (c_{рг} + c_{рп}x_{н})T_{гн} + rx_{н}$. Таким образом, для расчета полей температур $T_{г}(z)$, $T_{ж}(z)$, влагосодержания $x(z)$ и концентрации частиц $C_{ч}(z)$ решается система уравнений (7.4)-(7.7) с применением зависимости $I_{г} = (c_{рг} + c_{рп}x)T_{г} + rx$. Причем, следует отметить, что на каждом шаге итераций в зависимости от полученных профилей $T_{г}(z)$ и $T_{ж}(z)$ уточняются теплофизические свойства газа и жидкости, то есть плотность, вязкость, коэффициент диффузии влаги, теплоемкость и значения $I_{г}^{*}$ и x^{*}.

Таким образом, коэффициенты эффективной диффузии в системе уравнений (7.4)-(7.7), а также коэффициенты массоотдачи и турбулентной миграции частиц в расчетных выражениях (7.8), (7.10) и (7.17) связаны с коэффициентом гидравлического сопротивления (7.11) (перепадом давления по рис. 7.3), который находится эксперимпентально. Кроме теплофизических свойств газа и

жидкости коэффициент $\xi_{ор}$ является единственной и необходимой информацией для расчета скруббера при высокоскоростном прямотоке фаз.

7.3. Алгоритм и результаты расчета скруббера «мокрой» очистки газов

Газовые выбросы после термической утилизации отходов после прохождения ряда технологических процессов имеют температуру $T_{гн} \approx 170$ °С и содержат тонкодисперсную фазу в виде остатков продуктов термической обработки.

Исходные данные для расчетов:

плотность частиц $\rho_ч = 1500$ кг/м^3;

теплоемкость $c_v = 1000$ Дж/(кг·°С);

концентрация золы в продуктах сгорания $C_{зл} = 0{,}07$ кг/кг;

влагосодержание $x_Н = 0{,}0168$ кг/кг.

Теплофизические свойства уходящих газов при температуре t = 170 °С; Р = 101,3 кПа: плотность газов $\rho_г = 0{,}81$ кг/м^3;

коэффициент динамической вязкости $\mu_г = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ м^2/с;

коэффициент кинематической вязкости $\nu_г = 2{,}94 \cdot 10^{-5}$ м^2/с.

Задача состоит в максимальной очистке газа от дисперсной фазы, которая происходит совместно с охлаждением газа при контакте с жидкой фазой (пленкой). Энтальпия газа на входе в скруббер составляет $I_{ГН} = 167$ кДж/кг, начальная температура охлаждающей воды может находится в пределах 20-25 °С в зависимости от условий замкнутого водооборота.

Для определения концентрации дисперсной фазы на выходе из аппарата $C_{чк}$, температуры газа $T_{гк}$, влагосодержания $x_К$ и температуры воды $T_{жк}$ численно решается система уравнений (7.4)-(7.7).

Для этого первоначально задаются:

1. Скорость газа в трубках скруббера (рис.7.1) в интервале $w_г$ = 20-40 м/с и массовый расход газа в одной трубке $G_о = w_г S_о \rho_г$, кг/с, где $S_о = \pi d_о^2 / 4$, м^2, при заданном внутреннем диаметре трубки $d_о$, м.

2. Задается удельный расход воды $q_ж$, м^3/ (м час) и находится массовый расход для одной трубки $L = q_ж \pi d_о \rho_ж / 3600$, кг/с;

3. По графической зависимости (рис. 7.3) находится удельный перепад давления $\Delta P/H$, Па/м.

4. Вычисляется коэффициент гидравлического сопротивления $\xi_{ор}$ и динамическая скорость u_* по выражениям (7.11);

5. Вычисляется число Шервуда (7.10) и коэффициент массоотдачи;

6. По формулам (7.12)-(7.18) рассчитывается коэффициент турбулентной миграции частиц u_t, м/с;

7. Далее вычисляем коэффициент эффективной диффузии газовой и жидкой фазы $D_{эф.г}$ и $D_{эф.ж}$, теплопроводности $\lambda_{эф.г}$ и коэффициент эффективной диффузии частиц $D_{эф.ч}$ (7.8), (7.9).

8. По заданным начальным термодинамическим параметрам газа и жидкости по справочным данным или известным зависимостям находятся энтальпии на входе $I_н$ и $I_н^*$ при $T_{жн}$ и φ = 100 %.

9. Затем численно решается система уравнений (7.4)-(7.7) и из решения следуют профили энтальпии $I_г(z)$, температур $T_г(z)$ и $T_ж(z)$, влагосодержания $x(z)$ и концентрации частиц $C_ч(z)$. При z = 0 устанавливаются значения данных величин на выходе из трубчатых контактных устройств. Если полученные значения удовлетворяют техническим условиям очистки и охлаждения газа, то расчет заканчивается определением числа трубок в скруббере $n = G/G_о$ и мощности на подачу газа $N_w = \Delta P_г G/\rho_г$, Вт.

Выполнены расчеты профилей температур, влагосодержания и концентрации частиц по высоте трубки при скорости газа $w_г$ = 20 м/с и 35 м/с с

удельным расходом воды $q_ж$ = 1,13 м^3/(м·ч). Внутренний диаметр трубки $d_о$ = 0,021 м; высота H = 1,0 м. Массовый расход газа при 20 м/с составляет $G_о$ = 6,23·10^{-3} кг/с; при 35 м/с составляет $G_о$ = 0,011 кг/с; массовый расход воды $L_о$= 0,0207 кг/с. $T_{жн}$ = 20 °С. При $w_г$ = 20 м/с получено $T_{гк}$ = 66,5 °С; $T_{жк}$ = 28,3 °С. При $w_г$ = 35 м/с, $T_{гк}$= 80 °С; $T_{жк}$ = 32,6 °С.

Расход газа, поступающий на охлаждение и очистку составляет G = 0,55 кг/с. Тогда при $G_о$= 6,23·10^{-3} кг/с число трубок будет $n = G/G_о$= 88 шт; при $G_о$= 0,011 кг/с n = 50 шт. При $w_г$ =20 м/с, $\Delta P_г$ = 2700 Па; при $w_г$ = 35 м/с, $\Delta P_г$ = 6100 Па. Соответственно мощность на подачу газа составит N_w =1,65 кВт и N_w = 3,73 кВт. Результаты расчетов для одной трубки аппарата сведены в таблицу 7.1 при $T_{гн}$ = 170 °С; $T_{жн}$ = 20 °С; длина трубок Н = 1 м.

Таблица 7.1. Результаты расчетов для одной трубки скруббера «мокрой» очистки газов

Параметр	Значение	
Скорость газа, м/с	20	35
Удельный расход воды в трубке, м^3/ (м^2 ч)	1,13	
Объемный расход воды, м^3/ч	6,55	3,72
Массовый расход газа в трубке, кг/с	6,23·10^{-3}	0,011
Температура газа на выходе из аппарата, °С	66,5	80
Температура воды на выходе из аппарата, °С	28,3	32,6
Число трубок, шт	88	50
Перепад давления, Па	2700	6100
Мощность на подачу газа, кВт	1,63	3,73

С точки зрения энергозатрат и температуры охлаждения газа наиболее предпочтительной является скорость газа в трубке $w_г$ = 20 м/с, однако, при этом

число трубок будет больше, чем при $w_г$ = 35 м/с и диаметр аппарата тоже. Диаметр внутреннего корпуса с трубками при n = 88 составит $D_{кв}$ = 0,4 м, диаметр наружного корпуса $D_{кн}$ = 1,15 м. Скорость газа в кольцевом сечении между корпусами (рис.7.1) принята $w_к$ =1,0 м/с, чтобы исключить унос дисперсной фазы из нижней части аппарата в верхнюю. При $q_ж = 1{,}13$ м^3/(м·ч) и n = 88 шт расход воды равен $1{,}82 \cdot 10^{-3}$ м^3/с или 6,56 м^3/ч.

Рассмотрен альтернативный вариант исполнения внутреннего корпуса взамен трубок с кольцами Рашига 25 мм. При этом перепад давления увеличился почти в 2 раза, что является нецелесообразным.

Расчет профиля концентрации аэрозольных частиц, полученный из решения уравнения (7.7), указывает на довольно высокую эффективность сепарации $\eta = (C_н - C_к)/C_н$, которая при $w_г$ = 20 м/с и $q_ж$ = 1,13 м^3/ (м час) и H = 1,0 м составляет для частиц с средним диаметром $d_ч$ = 3 мкм, η = 0,985 (98,5 %); для $d_ч$ = 2 мкм, η = 0,62 (62 %); для $d_ч$ = 1,5 мкм, η = 0,27 (27 %) и для $d_ч$ = 1 мкм, η = 0,06 (6 %). Получено, что при $d_ч$ > 3 мкм практически все частицы улавливаются жидкой фазой, то есть η = 0,985.

На рис. 7.4. приведена зависимость эффективности сепарации от диаметра частиц. Из решения уравнения (7.7) установлено, что как при увеличении как скорости газа, так и плотности орошения эффективность сепарации очень мелких частиц (1-2 мкм) значительно повышается, однако, при этом происходит и значительный рост гидравлического сопротивления орошаемого канала, и, следовательно, увеличение мощности на подачу газа. Поэтому целесообразно приводить процесс очистки газа в аппарате с прямотоком фаз при скорости газа в трубках $w_г$ = 20 м/с. При этом мощность на подачу газа с расходом G = 0,6 кг/с с учетом всех гидравлических сопротивлений аппарата (рис. 7.1) будет около N_w = 2 кВт.

Проведены исследования по очистке газов в вихревом сепараторе [375], однако, при разделении аэрозолей процесс характеризуется повышенными энергетическими затратами, которые в 3-4 раза превышают затраты при очистке газа в прямоточном осевои движении фаз.

По результатам расчетов предлагается отводить нагретую водную среду в водно-водяной теплообменный аппарат и использовать на собственные нужды предприятия.

После аппарата «мокрой» очистки газов для очистки загрязненной жидкой среды требуется установка аппарата, обеспечивающего разделение загрязненной воды (разделение суспензии).

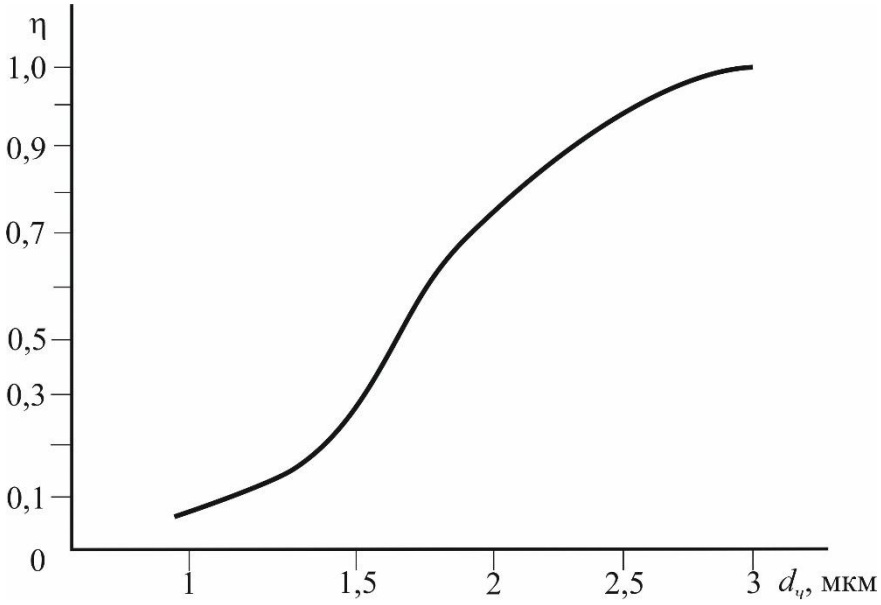


Рисунок 7.4. Зависимость эффективности сепарации от диаметра частиц при $w_г$ = 20 м/с, $q_ж$ = 1,13 м^3/ (м ч) и H = 1,0 м.

7.4. Математические модели разделения суспензий при различных режимах

В данном разделе для расчета комбинированного аппарата (раздел 7.5) рассматриваются процессы разделения суспензий ламинарном и турбулентном режимах в тонкослойнойном отстойнике, а также барботажном флотаторе.

Классическим подходом к процессу разделения гетерогенных сред является процесс отстаивания, который осуществляется под действием сил гравитации. К достоинствам процесса относится его экономичность и низкие энергетические затраты.

Различают различные режимы отстаивания в зависимости от числа $\mathrm{Re} = U_{\text{ос}} d_{\text{э}} / v_c$, где $U_{\text{ос}}$ – скорость осаждения, м/с; $d_{\text{э}}$ – эквивалентный диаметр частицы, м:

- ламинарный, $\mathrm{Re} < 1$;

- переходный, $1 < \mathrm{Re} < 500$;

- турбулентный, $Re < 500 - 800$.

Основой для расчета отстойников является определение необходимой поверхности осаждения, которая приближенно находится по формуле:

$$F_{\text{ос}} = V_{\text{осв}} / U'_{\text{ос}}, \qquad (7.19)$$

где $V_{\text{осв}}$ – объемный расход очищенной жидкости, м^3/с; $U'_{\text{ос}}$ – скорость осаждения с поправкой на коэффициент формы и стесненность, м/с.

Пустотелые отстойники (без внутренних устройств) характеризуются невысокой эффективностью, так как частицы разных размеров оседают с различной скоростью, то есть более мелкие частицы тормозят движение крупных. Также отстаивание мелкодисперсных примесей связано с длительностью процесса отстаивания (до нескольких суток), что экономически нецелесообразно.

Разделение суспензий в тонкослойных отстойниках. Перспективным направлением для разделения тонких суспензий является применение проточных тонкослойных отстойников, эффективность разделения гетерогенных сред в которых в несколько раз выше, чем у обычных отстойников [376-378].

Одними из первых конструкций многополочных отстойников были предложены в 1930-х годах И.Ф. Добряковым, В.А. Радцигом, Т. Compom, M, Szatay и др. Установлено, что для эффективного разделения число Рейнольдса для канала должно быть $\mathrm{Re} < 500$, а число Фруда $\mathrm{Fr} > 10^{-5}$. Это обеспечивается делением потока в отстойнике перегородками с расположением под различными углами. Перегородки делят весь поток на ряд элементарных потоков.

На рис. 7.5 показаны пластины тонкослойного модуля, а на рис. 7.6 – монтаж модулей в отстойнике [378], разработанный в ИВЦ «Инжехим» (г. Казань).

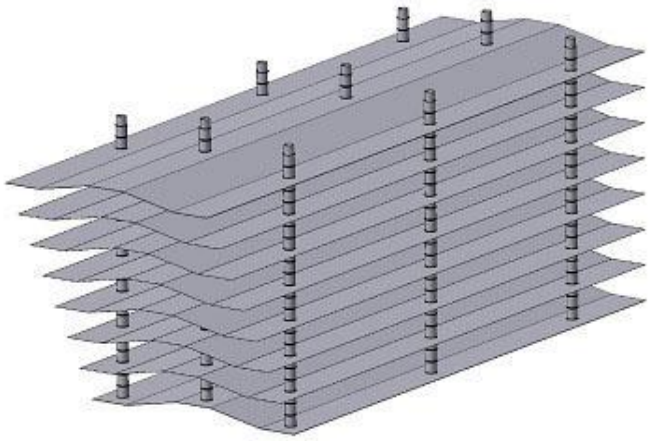


Рисунок 7.5. Сепарирующие тонкослойные элементы [378]

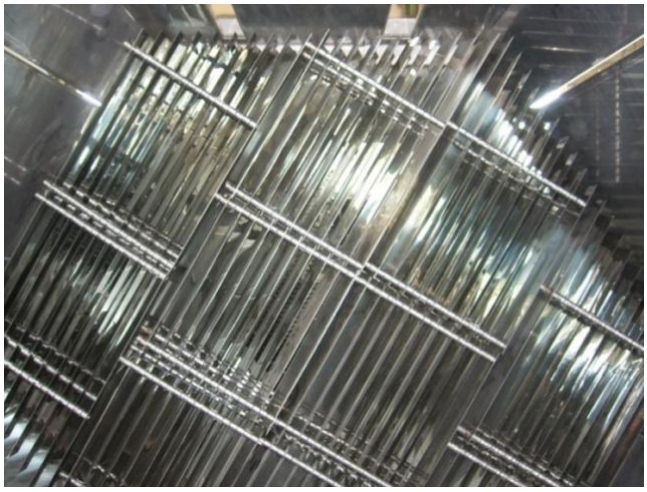


Рисунок 7.6. Сепарационный блок «Инжехим» [378]

Такие аппараты применяются для очистки природных и сточных вод, технологических жидкостей в различных отраслях промышленности. Наиболее эффективными являются пластинчатые модули, однако, применяются и трубчатые модули на установках с небольшой производительностью. Трубы в модулях (пакетах) выполняются диаметром от 12,5 до 100 мм и могут иметь различный профиль, в том числе и с закруткой потока.

Выбор математического описания разделения гетерогенной смеси зависит от определяющих механизмов явлений переноса дисперсной фазы, которые зависят от гидродинамического режима и конструкции аппарата.

Далее на основе анализа гидродинамических особенностей движения капель и твердых частиц в тонкослойных отстойниках и режимов их работы представлены математические модели и расчетные выражения для эффективности сепарации смесей с учетом различных механизмов переноса [377].

Эффективность сепарации гетерогенной смеси записывается в общем виде по концентрациям дисперсной фазы или по фракциям по размеру частиц и определяется по формуле:

$$\eta = (C_н - C_к)/C_н, \qquad (7.20)$$

где $C_н$, $C_к$ – концентрация на входе (начальная) и на выходе аппарата (массовая или объемная).

Разделительная эффективность аппарата зависит от многих факторов. В первую очередь, разделительная эффективность зависит от расхода смеси и полидисперсности частиц, их плотности и формы.

При ламинарном режиме течения гетерогенной смеси основным механизмом осаждения частиц является гравитационный и расчет аппарата в основном связан со скоростью осаждения (или всплытия) частиц. Большинство отстойников работают при ламинарном режиме.

Расстояние между пластинами 20-60 мм в зависимости от расхода сплошной среды с организацией ламинарного режима (для каналов прямоугольного сечения Re < 500; $Re = u_ж 2h/\nu_ж$, h – расстояние между пластинами, м).

Допущения к математической модели:

– расчет выполняется для частицы заданного размера, а учет полидисперсности выполняется пофракционно;

– учет формы частицы выполняется с помощью коэффициента формы по известным выражениям;

– учет стесненности движения частиц с концентрацией менее 5 %, ($\varphi < 0{,}05$) не выполняется, а при больших значениях концентрации

определяется с применением известных зависимостей, например, $\bar{u}_{\text{ос}} = u_{\text{ос}}(1-\varphi)^m$, где $\bar{u}_{\text{ос}}$ – скорость стесненного осаждения, м/с; $u_{\text{ос}}$ – скорость свободного осаждения, м/с; φ – объемная доля частиц, м^3/м^3; $m \approx 1{,}5$ – эмпирический коэффициент;

– при осаждении частицы не слипаются;

– осажденные частицы достигнув поверхности пластины не срываются обратно в поток;

– режим движения потока установившийся и ламинарный;

– градиент температуры поперек потока незначительный.

Перенос частиц к поверхности пластин происходит за счет силы тяжести, конвективного механизма (составляющей вектора скорости жидкости в поперечном направлении) и броуновской диффузии [379, 380].

Плотность потока частиц запишется в виде суммы:

$$j \approx \bar{u}_{\text{ос}} \Delta \text{C} + \bar{u}_{\text{к}} \Delta \text{C} + \frac{D_{\text{об}}}{h} \Delta C, \tag{7.21}$$

где j – плотность потока осаждающихся частиц, кг/м^{2}с; $\bar{u}_{\text{ос}}$ – средняя скорость гравитационного осаждения, м/с; $\bar{u}_{к}$ – средняя скорость конвективного переноса частиц к поверхности, м/с; $D_{\text{бр}}$ – коэффициент броуновской диффузии, м^2/с; ΔC – движущая сила процесса осаждения, т. е. разность концентраций в ядре потока и на стенке, кг/м^3.

Роль каждого механизма переноса зависит от размера и плотности частиц. Движущая сила $\Delta \text{C} = \text{C}_{\infty}$, так как, достигнув стенки пластины, частица, прилипнув к поверхности, покидает несущую жидкую фазу, и тогда $\text{C}_{\text{гр}} = 0$.

Дифференциальное уравнение переноса дисперсных частиц в плоскопараллельном канале без наклона пластин ($\alpha = 0°$) при $H >> d_{\text{э}}$ записывается в форме [377]:

$$u_{\text{ж}}(y) \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \left[D_{\text{об}}(y) \frac{\partial C}{\partial y} \right] - C u_{\text{ос}}(y) \right\}, \tag{7.22}$$

где H – длина канала, м; $d_{\text{э}}$ – эквивалентный диаметр канала ($d_{\text{э}} = 2h$), м; $u_{\text{ж}}(y)$ – скорость жидкой фазы, как функция координаты, м/с; z, y – продольная

и поперечная координаты, м; $D_{об}$ – коэффициент продольного (обратного) перемешивания, м^2/с; C – концентрация частиц, кг/м^3.

Граничные условия к уравнению (7.22):

– при $z = 0$ (вход в канал): $\mathrm{C} = \mathrm{C_н}$; $u_ж(y) = u_{нж}(y)$;

– при $y = h/2$(на оси симметрии): $\partial \mathrm{C}/\partial y = 0$; $u_ж(r) = u_{ж\max}$;

– при $y = 0$ (на стенке канала): $\partial \mathrm{C}/\partial y = 0$;

– при $z = \mathrm{H}$ (выход из канала): $\partial \mathrm{C}/\partial z = 0$.

При наклонном расположении пластин увеличивается длина пути осаждения и при $\alpha = 90°$ (вертикальное расположение) осаждение на поверхности пластины практически не происходит.

Для учета угла наклона пластин необходимо записать функцию зависимости поверхности осаждения от угла $F = f(F_0, \alpha)$, где F_0 – геометрическая площадь поверхности пластины, т. е. произведение ширины на длину. В упрощенной форме примем одномерную модель с межфазным объемным источником осаждающихся частиц с учетом угла наклона тонкослойного модуля. Тогда имеем:

$$u_{жср}\frac{dC}{dz} = D_э\frac{d^2C}{dz^2} + R_с, \tag{7.23}$$

где $D_э$ – коэффициент эффективной («тейлоровской») диффузии в ламинарном потоке, который учитывает продольную и броуновскую диффузию:

$$D_э = D_{бр} + \frac{u_{ср}^2 r^2}{48 D_{бр}}, \tag{7.24}$$

где r – радиус канала, $r = h/2$, м.

Источник осаждающихся частиц записывается в форме:

$$R_с = \frac{u_{ос} dF}{dV}\cos\alpha, \tag{7.25}$$

где dF – элемент площади поверхности канала (пластины), м^2; dV – элементарный (локальный) объем канала, м^3. $dF/dV = da_v$ – удельная поверхность площади канала в локальном объеме, м^2/м^3.

Оценка членов в уравнении (7.23) показывает, что основным механизмом осаждения частиц с размером более 3-4 мкм и с разностью плотностей

$\Delta\rho > 50$ кг/м^3 является гравитационный механизм. Тогда уравнение (7.23) получит формулу модели идеального вытеснения:

$$u_{\text{жср}} \frac{dC}{dz} = R_{\text{с}}, \tag{7.26}$$

с граничными условиями: при $z = 0$; $C = C_{\text{н}}$; $u_{\text{ср}} = Q_{\text{ж}}/S$; (выход смеси), при $z = \text{H}$; $dC/dz = 0$; (выход смеси), где $Q_{\text{ж}}$ – объемный расход жидкости в канале, м^3/с; S – площадь поперечного сечения канала, м^2.

Решение данного уравнения имеет известный вид:

$$\eta = 1 - \exp\left(-\cos\alpha \frac{F u_{\text{ос}}}{Q_{\text{ж}}}\right), \tag{7.27}$$

где $\eta = (\text{C}_{\text{н}} - \text{C}_{\text{к}})/\text{C}_{\text{н}}$ – эффективность сепарации (осаждения) частиц; $\text{C}_{\text{н}}, \text{C}_{\text{к}}$ – начальная и конечная концентрации частиц, кг/м^3.

Отсюда требуемая площадь поверхности осаждения с учетом угла наклона пластин при заданной эффективности $(\eta < 1)(\alpha < 90°)$ [347]:

$$F = \frac{Q_{\text{ж}}}{u_{\text{ос}} \cos\alpha} \ln\left(\frac{1}{1-\eta}\right). \tag{7.28}$$

Требуемую поверхность осаждения также можно получить из уравнения баланса:

$$Q_{\text{ж}}(\text{C}_{\text{н}} - \text{C}_{\text{к}}) = u_{\text{ос}} F \Delta\text{C} \cos\alpha. \tag{7.29}$$

Отсюда:

$$F = \frac{Q_{\text{ж}}(\text{C}_{\text{н}} - \text{C}_{\text{к}})}{u_{\text{ос}} \Delta\text{C} \cos\alpha}, \tag{7.30}$$

где $\Delta\text{C} = (\text{C}_{\text{н}} - C_{\text{к}})/\, ln(\, C_{\text{н}}/\text{C}_{\text{к}})$ – средняя движущая сила осаждения, кг/м^3; конечная концентрация $\text{C}_{\text{к}} = \text{C}_{\text{н}}(1 - \eta)$.

В результате имеем:

$$F = \frac{Q_{\text{ж}}}{u_{\text{ос}} \cos\alpha} ln\left(\frac{1}{1-\eta}\right). \tag{7.31}$$

Полученное выражение (7.31) аналогично выражению (7.28).

С учетом принятых допущений можно вычислить требуемую поверхность осаждения в плоскопараллельном канале тонкослойного модуля.

При ламинарном режиме движения жидкости между пластинами происходит практически идеальное вытеснение потока ($H >> h$). Известное решение уравнения (7.22) при $D_{об} = 0$ имеет вид [381]:

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{u_{ос}F}{V_{ж}}\right), \tag{7.32}$$

где $u_{ос}$ – средняя скорость осаждения капель, м/с; F – поверхность осаждения, м^2; $V_ж$ – объемный расход жидкости в канале между пластинами, м^3/с.

При $F = bH$, где b – ширина пластины, м; $V_ж = bhu_{ср}$ выражение (7.32) принимает форму:

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{u_{ос}H}{hu_{жср}}\right). \tag{7.33}$$

Полученное упрощенное выражение позволяет в явном виде вычислить эффективность сепарации частиц в секции тонкослойного отстаивания.

При повышенном расходе суспензии (Re > 500) ламинарный режим переходит в турбулентный и мелкие частицы суспензии подвергаются турбулентным пульсациям. При турбулентном режиме начинает проявляться поток массы частиц к стенке за счет турбулентной диффузии, а в случае закрученного потока смеси – за счет центробежного механизма.

Механизмы гравитационного, турбулентного и центробежного осаждения невзаимосвязаны и общую эффективность сепарации можно записать по известному правилу:

$$\eta = 1 - (1 - \eta_л)(1 - \eta_т)(1 - \eta_ц), \tag{7.34}$$

где нижние индексы л, т, ц – ламинарная, турбулентная и центробежная составляющие.

В аппаратах разделения смесей, как правило, преобладает один из механизмов осаждения частиц, однако, необходимо провести оценку скорости явлений переноса.

На частицу при спутном движении в канале действует ряд сил, связанных с гидродинамическими особенностями несущего потока, а также с размером, формой и плотностью частицы.

Известно, что если при движении однофазного потока в канале турбулентность начинает развиваться при $\mathrm{Re} = u_{\text{ср}} d_{\text{э}} / v_{\text{ж}} > 2300$, где $u_{\text{ср}}$ – средняя скорость среды, м/с; $d_{\text{э}}$ – эквивалентный диаметр канала, м^2; $v_{\text{ж}}$ – кинематический коэффициент вязкости, м^{2}с, то в двухфазных средах смена режима не такая однозначная.

В канале с двухфазными потоками смена режима может происходить $\mathrm{Re} < 2300$ из-за изменения формы и поверхности канала за счет осевшей дисперсной фазы, а также вихреобразования за счет движения частиц. При достижении некоторого критического значения числа $\mathrm{Re}_{\text{к.кр}}$ для частицы, где $\mathrm{Re}_{\text{к}} = u_{\text{к}} d_{\text{к}} / v_{\text{ж}}$, происходит отрыв внешнего потока с образованием в кормовой части вихрей (вихревого следа). Кроме этого, переход от ламинарного режима в отстойнике может произойти при повышении его производительности. Следовательно, в ряде случаев надо учитывать турбулентность в расчетах динамических отстойников.

Модель турбулентного переноса и осаждения частиц. По мере приближения частиц (капель) к поверхности стенки канала турбулентная диффузия затухает и в очень тонком подслое практически равна нулю. Как показывают оценки, толщина такого подслоя очень мала ($\delta_1 \sim (10^{-6} - 10^{-7})$, м), а размер капель (частиц) на порядок больше. Тогда, можно предположить, что в тонком подслое происходит инерционное движение частиц к стенке, аналогично тому, как принимается в миграционной турбулентно-инерционной модели в газах.

В форме закона Фика-Буссинеска плотность потока частиц к стенке:

$$j = D_{\text{тч}}(y) \frac{dC}{dy}, \tag{7.35}$$

где коэффициент турбулентной диффузии частиц принят в виде [371]:

$$D_{\text{тч}}(y) = \frac{D_{\text{т}}(y)}{1 + \omega_E \tau_p}, \tag{7.36}$$

где $D_{\text{т}}(\text{y})$ – коэффициент турбулентной диффузии в потоке, который зачастую равен $D_{\text{т}}(\text{y}) \approx v_{\text{т}}(\text{y})$, где $v_{\text{т}}(\text{y})$ – коэффициент турбулентной вязкости, м^2/с; $\omega_{\text{E}} = u_* / (0{,}1 R_{\text{э}})$ – частота энергоемких пульсаций, с$^{-1}$; u_* – динамическая скорость

(скорость касательного напряжения на стенке), м/с; $R_э$– эквивалентный радиус канала, м; τ_p – время релаксации частиц, с, который определяется как:

$$\tau_p = \frac{d_к^2|\Delta\rho|}{18\mu_c}, \tag{7.37}$$

где $\Delta\rho = \rho_с - \rho_ч$ – разность плотностей сплошной среды и частицы, кг/м^3.

Выражение для сопротивления турбулентного переноса частиц в пристенном слое от δ до δ_1, то есть в области затухания турбулентных пульсаций (несущих вихрей с частицами):

$$\frac{1}{\beta_d} = \int_{\delta_1}^{\delta} \frac{dy}{D_{тd}(y)}, \tag{7.38}$$

где β_d – средний коэффициент скорости переноса частиц, м/с (аналог коэффициента массоотдачи); δ – толщина пристенного слоя, м; δ_1 – толщина вязкого подслоя. Выражение (7.38) можно проинтегрировать при известной функции $D_{тч}(y)$.

Примем известную трехслойную модель турбулентного пограничного слоя [382]:

$$\frac{\nu_т(y)}{\nu_ж} = 0{,}01\chi^4(y^+)^4, y^+ < 5; \tag{7.39}$$

$$\frac{\nu_т(y)}{\nu_ж} = 0{,}02y^+ - 0{,}959, 5 \le \text{у}^+ \le 30; \tag{7.40}$$

$$\frac{\nu_т(y)}{\nu_ж} = 0{,}4y^+ - 1, \text{ при у}^+ > 30; \tag{7.41}$$

где $\text{у}^+ = \text{у}u_*/\nu_ж$ – безразмерная координата; $\chi = 0{,}4$ – контакта турбулентности. После интегрирования (7.38) с функциями (7.39) - (7.41) с учетом (7.36) получено [378], [383]:

$$\beta_d = \frac{u_*}{(1+\omega_E\tau_p)\left[R_1\, ln(R_2/R_1)+\frac{1}{\chi} ln(R_\delta/R_2)\right]}, \tag{7.42}$$

где $R_1 = u_*\delta_1/\nu_ж; R_2 = u_*\delta_2/\nu_ж ; R_\delta = u_*\delta/\nu_ж$ – безразмерные толщины пограничного слоя; $R_1 = 5, R_2 = 30$, а значение R_δ зависит от гидродинамики потока и приближенно $R_\delta = 0{,}25u_*R_э/\nu_ж$.

Следует отметить, что при наличии на поверхности канала осевших частиц, которые создают шероховатость, значения R_1 и R_2 принимают меньшие значения, чем на гладкой поверхности.

Значение динамической скорости в канале с шероховатой стенкой вычисляется на основе выражения баланса сил $u_* = u_ж\sqrt{\xi_ш/8}$, где $\xi_ш$– коэффициент гидравлического сопротивления канала.

На рис. 7.7 представлены зависимости турбулентной сепарации частиц от средней скорости потока в цилиндрическом канале [346].

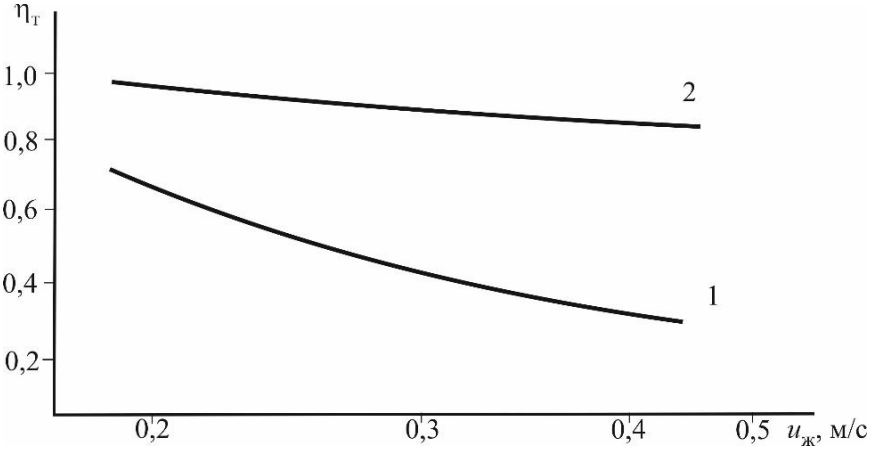


Рисунок 7.7. Зависимость эффективности турбулентной сепарации при осесимметричном движении суспензии в канале от средней скорости:
1 – диаметр частиц $d_ч$ =10 $^{-3}$, м; 2 – $d_ч$ =10 $^{-4}$, м; d =0,025, м; H = 1,0 м;
$\Delta\rho = 10^3$, кг/м^3.

Из расчетов следует, что эффективность сепарации частиц при $d_ч = 10^{-3}$ м (1 мкм) ниже в 1,5-2,5 раза, чем для частиц с размером на порядок меньше ($d_ч = 10^{-4}$ м) при одинаковой плотности. Это объясняется индексом инерционности частиц $\omega_E\tau_р$, который входит в выражение для β_d (7.42).

Чем больше размер частиц и, соответственно, $\omega_E\tau_р$, тем частица меньше увлекается турбулентными пульсациями среды (выражение для $D_{тч}$ (7.36)) и скорость турбулентного переноса снижается. Однако, на крупные частицы начинает действовать сила тяжести, поэтому общую эффективность сепарации однозначно оценить затруднительно.

Следует учитывать, что в турбулентном режиме скорость гравитационного осаждения снижается из-за турбулентного перешивания потока.

В канале для разделения суспензий может устанавливаться закручивающее устройство или сами стенки канала выполняться профилированными по винтовой линии (рис. 7.8) [383], что повышает эффективность процесса при плотности $\rho_{\text{ч}} > \rho_c$.

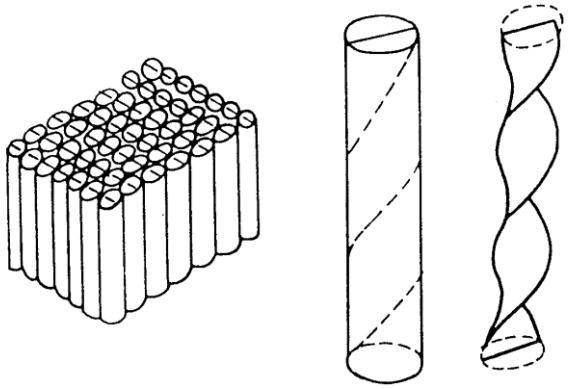


Рисунок 7.8. Трубчатый блок с элементами закрутки потока [383]

В закрученном потоке на капли и частицы имеет действие центробежная сила $F_{\text{ц}} = m_{\text{к}} V_\omega^2 / r$, где $m_{\text{к}}$ – масса капли (частицы), кг; V_ω – скорость вращения суспензии (эмульсии) относительно оси, м/с; r – радиус вращения, м. Скорость центробежного осаждения частиц (капель) записывается в известной форме:

$$u_{\text{ц}} = \tau_p \frac{V_\omega^2}{r}. \tag{7.43}$$

Эффективность центробежного разделения суспензии при идеальном вытеснении потока имеет вид:

$$\eta_{\text{ц}} = 1 - \exp\left(-\frac{u_{\text{ц}} F}{V_{\text{ж}}}\right). \tag{7.44}$$

Средняя скорость вращения суспензии относительно неподвижной оси определяется по $V_\omega = u_{\text{ж}} / cos\,\theta - u_{\text{ж}}$, где θ – угол закрутки потока. Очевидно, что при $cos\,\theta = 1$ имеем $V_\omega = 0$, т.е. осесимметричное движение без закрутки.

На рис. 7.9 приведены зависимости центробежной эффективности сепарации частиц от их диаметра при различной средней скорости суспензии с углом закрутки θ =45°.

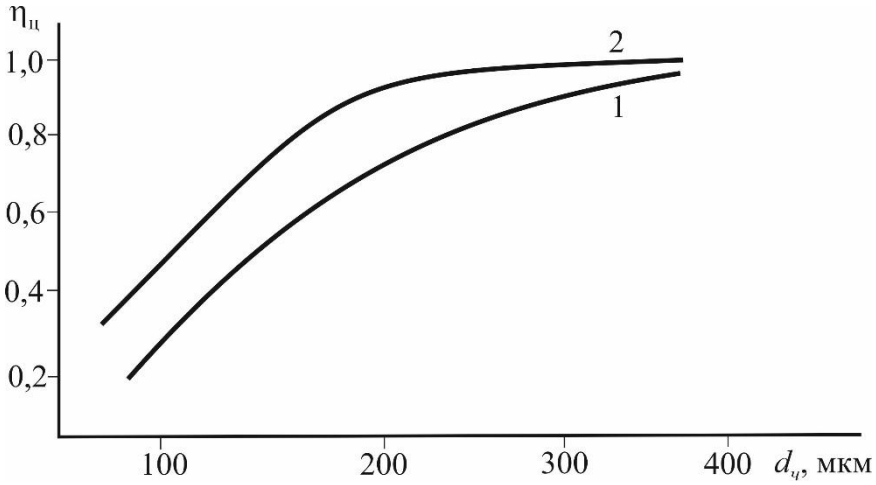


Рисунок 7.9. Зависимость эффективности центробежной сепарации твердых частиц ($\Delta\rho = 10^3$, кг/м^3) от их размера: 1– средняя скорость смеси $u_ж$ = 0,2 м/с; 2 – $u_ж$ = 0,4 м/с; d = 0,025м; H = 1,0 м; угол закрутки $\theta = 45$ °С.

При увеличении диаметра частиц и скорости потока повышается центробежная сила и эффективность увеличивается. При скорости $u_ж$ = 0,4 м/с и более для частиц $d_ч$ > 300 мкм эффективность сепарации составляет $\eta \approx 0{,}99$. Однако, аппараты с центробежной закруткой зачастую характеризуются высокими энергетическими затратами.

Математическое моделирование флотационной очистки суспензий. Флотационная эффективность очистки взвешенных гидрофобных дисперсных частиц зависит от интенсивности столкновения с поверхностью пузырька и последующей седиментацией. Флотация происходит за счет трех основных механизмов осаждения: зацепления, инерционного столкновения и турбулентной диффузии (миграции) частиц [363, 378, 384-387].

Каждый механизм осаждения имеет свое математическое описание и расчетные выражения интенсивности флотации. Расчет эффективности флотации в зависимости от размера частицы зачастую проводится пофракционно.

Для определения профиля концентрации частиц по длине флотационной секции можно использовать однопараметрическую диффузионную модель с объемным источником оседающих на пузырьки частиц. Это выражение имеет вид [376]:

$$u_{ж}\frac{dC}{dz} = D_{п}\frac{d^2C}{dz^2} + \frac{ja_v}{\rho_{ж}}, \qquad (7.45)$$

где $u_{ж}$ – средняя скорость жидкости (сплошной среды), м/с; C – концентрация частиц, кг/кг; z – продольная координата, м; a_v – удельная поверхность пузырей, м^2/м^3; j – удельный поток массы оседающих частиц на пузыри, кг/м^2·с; $D_{п}$ – коэффициент продольного (обратного) перемешивания, м^2/с; $\rho_{ж}$ – плотность сплошной среды, кг/м^3.

К уравнению (7.45) записываются граничные условия Данквертса.

Поток массы частиц вычисляется по соответствующим выражениям в зависимости от механизма флотации и связан с коэффициентом скорости переноса частиц и концентрацией.

Удельная поверхность пузырей ($a_v = 6\phi_{г}/d_{п}$) зависит от диаметра отверстий в трубах барботера и объемного расхода воздуха и вычисляется по известным полуэмпирическим выражениям, где $d_{п}$ – средний поверхностно-объемный диаметр пузырей, м; $\phi_{г}$ – среднее газосодержание слоя, м^3/м^3, которое определяется по формуле [370, 371]:

$$\varphi_{г} = 0{,}4\left(\frac{\rho_{г}}{\rho_{ж}}\right)^{0{,}15}\left(w_{г}\sqrt[4]{\frac{\rho_{ж}-\rho_{г}}{\sigma g}}\right)^{0{,}68}, \qquad (7.46)$$

где $w_{г}$ – скорость воздуха на полное сечение флотатора, м/с.

В упрощенной форме локальная эффективность инерционного осаждения капель на пузырек записывается по известному выражению [363]:

$$\eta_u = \left(\frac{St}{St + 0{,}35}\right)^2, \qquad (7.47)$$

где $St = 2Ur_{ч}^2|\Delta\rho|/(9R\mu_{ж})$ – число Стокса; U – средняя скорость всплытия пузырька, м/с; $r_{ч}$ – радиус частицы, м; R – радиус пузырька, м; $\mu_{ж}$ – коэффициент динамической вязкости сплошной среды, Па·с; $\Delta\rho$ – разность плотностей фаз, кг/м^3.

Как следует из выражения (7.47) эффективность осаждения существенно зависит от радиуса частицы и разности плотностей фаз. При уменьшении

радиуса частицы эффективность инерционного осаждения резко снижается. Отсюда следует, что для мелких частиц важным механизмом является скорость турбулентной миграции и осаждения частиц на поверхность пузырька. Всплывающие пузырьки образуют вихревой след и турбулизируют сплошную фазу, за счет турбулентных пульсаций происходит миграция частиц к поверхности пузырей и прилипание. Можно оценить размер частиц, не увлекаемых турбулентными пульсациями среды, по выражению [376]:

$$r_{\text{ч}} > 6{,}7\sqrt{\frac{R\mu_{\text{ж}}}{|\Delta\rho|u_*}}, \tag{7.48}$$

где u_* – динамическая скорость на поверхности пузырей в барботажном слое определяется по формуле [362]:

$$u_* = 2{,}2[v_{\text{ж}} g w_{\text{г}}(1-\varphi_{\text{г}})^2]^{0{,}25}, \tag{7.49}$$

где $w_{\text{г}}$– скорость газа на полное сечение флотатора, м/с, $v_{\text{ж}}$ – коэффициент кинематической вязкости жидкой фазы, м^2/с.

Для определения эффективности флотации частиц, которые полностью или с некоторой инерционностью увлекаются турбулентными пульсациями среды, из аппроксимации уравнения (7.45) в виде ячеечной модели получено выражение [373]:

$$\eta_{\text{т}} = 1 - \left(1 + \frac{6\beta_d \phi_{\text{г}} H}{d_{\text{п}} u_{\text{ж}}}\right)^{-1}, \tag{7.50}$$

где β_d – коэффициент средней скорости турбулентной миграции частиц, м/с; Н – длина секции флотатора, м; $d_{\text{п}}$ – диаметр пузыря, м.

Значение β_d вычисляется по формуле [362, 388]:

$$\beta_d = \frac{2{,}2\left[v_{\text{ж}} g w_{\text{Г}}(1-\varphi_{\text{Г}})^2\right]^{0{,}25}}{(1+\omega_E \tau_{\text{р}})\left[R_1 \ln(R_2/R_1) + 2{,}5\ln(R_\delta/R_2)\right]}, \tag{7.51}$$

где R_1, R_2, R_δ – безразмерные параметры пограничного слоя на пузырьке ($R_1 \approx 6{,}0$; $R_2 \approx 15$; $R_\delta \approx 25-35$).

Выражение (7.51) можно записать в упрощенном виде с погрешностью (±12 %):

$$\beta_d = 0{,}3\left[\nu_{\text{ж}} g w_{\text{Г}} (1-\varphi_{\text{Г}})^2\right]^{0{,}25} (1+\omega_E \tau_{\text{р}})^{-1}, \qquad (7.52)$$

где $\omega_E = u_* / 0{,}1R$ – частота энергоемких пульсаций, м/с; $\tau_p = 4r_{\text{ч}}^2 |\Delta\rho| / 18\mu_{\text{ж}}$ – время релаксации частицы, с.

Приведенные выражения (7.50) и (7.52) позволяют вычислять эффективность флотации в зависимости от механизмов осаждения частиц на пузырек.

Общая эффективность флотации находится по выражению:

$$\eta_{\text{фл}} = 1 - (1-\eta_{\text{т}})(1-\eta_u). \qquad (7.53)$$

7.5. Комбинированный аппарат разделения суспензий и результаты расчета

При очистке гетерогенной смеси в нескольких зонах (секциях) аппарата эффективность записывается по правилу:

$$\eta = 1 - \prod_{i=1}^{\text{n}} (1-\eta_i) = 1 - (1-\eta_1)(1-\eta_2)...(1-\eta_i)...(1-\eta_{\text{n}}), \qquad (7.54)$$

где η_i – эффективность очистки в i – ой секции; n – число секций.

На рис. 7.10 представлен разработанный комбинированный аппарат разделения суспензий [389]. Комбинированный аппарат содержит секцию тонкослойного отстаивания и секцию флотационной очистки.

В секции тонкослойного отстаивания расположены плоские параллельные пластины тонкослойного отстойника под углом 45°-60°, на которых осаждаются более крупные частицы суспензии. Во второй секции флотационной очистки удаляются преимущественно мелкие частицы, не осевшие в зоне гравитационного осаждения.

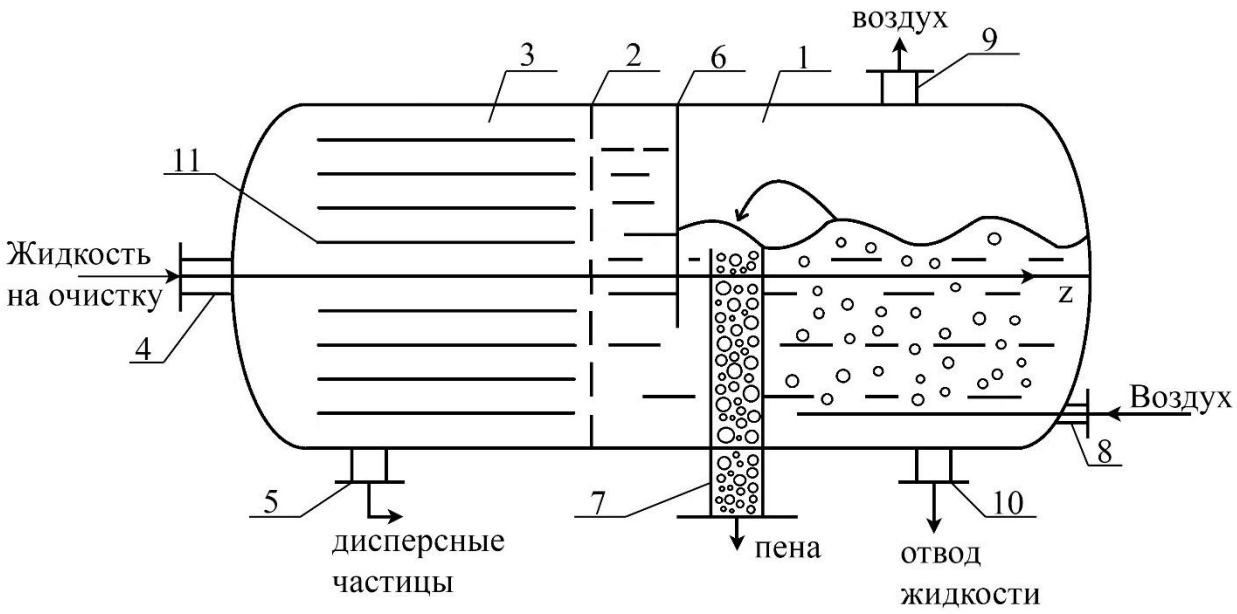


Рисунок 7.10. Принципиальная схема аппарата [348]

1 – секция флотации; 2 – перфорированная перегородка; 3 – секция тонкослойного отстаивания; 4,5 – патрубки для входа жидкости и вывода дисперсных частиц; 6 – перегородка; 7 – выход пены; 8 – вход воздуха; 9 – патрубок выхода воздуха; 10 – отвод очищенной жидкости; 11 – пластины Тонкослойного отстойника (ось z – направление движения жидкости).

Суммарная эффективность разделения достигается применением секции гравитационного осаждения в зоне тонкослойного отстаивания и барботажного флотатора. Расчет представленного аппарата проводили посекционно.

Исходные данные для расчета тонкослойной секции комбинированного аппарата:

плотность частиц $\rho_ч = 1500$ кг/м^3;

диаметр отстаиваемых частиц $d_ч \leq 330$ мкм;

плотность жидкости $\rho_ж = 1500$ кг/м^3; коэффициент динамической вязкости $\mu_ж = 0{,}001$ Па·с; коэффициент кинематической вязкости $\nu_ж = 0{,}000001$м^2/с;

расход жидкости $Q_ж = 0{,}00182$ м^3/с;

угол наклона пластины $\alpha = 45°$; расстояние между пластинами $h = 0{,}02$ м.

эффективность работы секции η_1 = 95 %.

Частицы, поступающие в секцию тонкослойного отстаивания, имеют различную дисперсность $d_ч$ = 1-330 мкм, поэтому, исходя из размеров частиц, проведена оценка критерия Рейнольдса частицы по формуле: $Re_ч = u_{ос} \cdot d_ч / \nu_ж$, где $u_{ос}$ – скорость осаждения частицы, м/с.

При значении $Re_ч < 1$ режим движения ламинарный, тогда скорость движения частицы рассчитывается по формуле Стокса, записанной в виде:

$$u_{ос} = \frac{1}{18} \frac{d_ч - d_ж}{\mu_ж} g d_ч^2, \quad (7.54)$$

где $\mu_ж$ – коэффициент динамической вязкости жидкости, Па·с; g – ускорение свободного падения, м^2/с;

При значении $Re_ч > 1$ режим движения переходный, тогда скорость движения частицы рассчитывается по формуле:

$$u_{ос} = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{(\rho_ч - \rho_ж)}{\rho_ж} g \frac{d_ч}{\xi}}, \quad (7.55)$$

где $\rho_ч$ – плотность частиц, кг/м^3; $\rho_ж$ – плотность жидкости, кг/м^3; ξ – коэффициент сопротивления, определяемый по формуле:

$$\xi = \frac{24}{Re_ч} + 4 Re_ч^{-1/3}. \quad (7.56)$$

По результатам расчетов установлено, что для частиц диаметром 165-330 мкм характерен переходный режим $Re_ч > 1$; а для частиц $d_ч$< 165 мкм – ламинарный [390].

В результате расчетов получили зависимость изменения скорости оседания частиц от их диаметра, представленную на рис. 7.11.

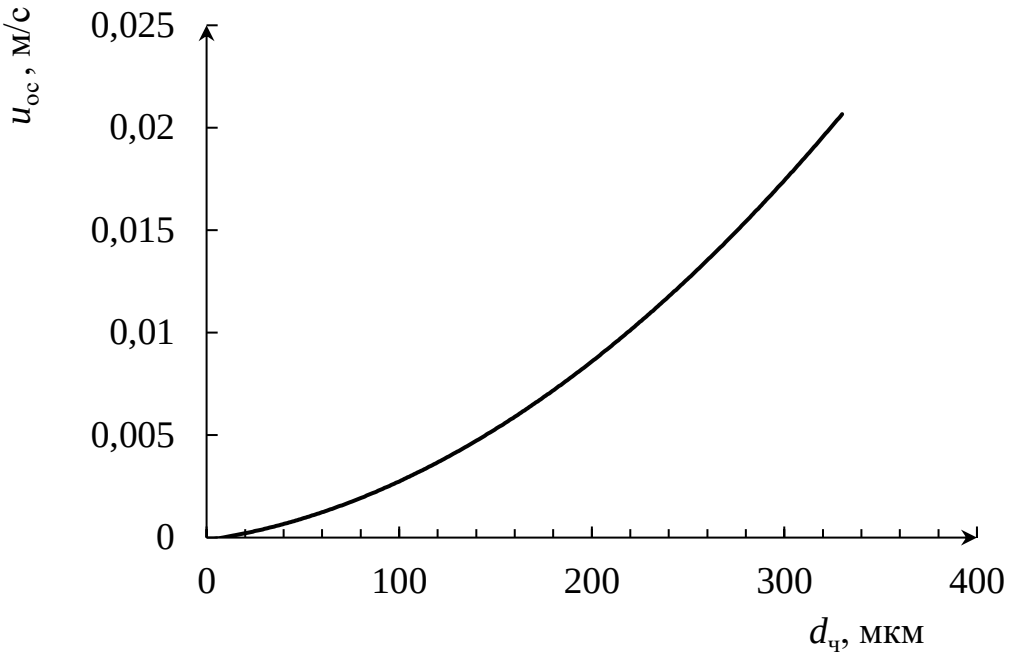


Рисунок 7.11. Зависимость скорости осаждения
от диаметра дисперсных частиц в секции тонкослойного отстаивания

Как видно из рис. 7.11, скорость осаждения частиц существенно снижается с уменьшением диаметра частиц.

Затем определили требуемую поверхность осаждения при заданной эффективности очистки 95 % по формуле (7.28). На основании расчета определено, что для осаждения частиц $d_{\text{ч}} < 15$ мкм требуется значительно увеличить поверхность осаждения (при $d_{\text{ч}} = 15$ мкм, $u_{\text{ос}} = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$ м/с; $F = 127{,}6$ м^2; при $d_{\text{ч}} = 10$ мкм, $u_{\text{ос}} = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$ м/с, $F = 286{,}5$ м^2 – происходит увеличение поверхности более чем в 2 раза), что является нецелесообразным. Поэтому дальнейшие расчеты ведутся с $F = 127{,}6$ м^2, с запасом $F = 150$ м^2.

Конструктивно принимаем отстойник диаметром $D = 1$ м, оборудованный тонкослойными элементами, расстояние между которыми составляет 0,02 м.

Удельная поверхность пластин определяется по формуле $a_\nu = F_0/V$, где F_0 – общая геометрическая площадь поверхности пластин, м^2; V – объем тонкослойного модуля, м^3. В объеме модуля 1 м^3 с шириной, высотой и длиной равными 1 м умещается n число пластин.

Тогда удельная поверхность пластин будет равна $a_v = 2 \times 1{,}0\text{м} \times 1{,}0\text{м} \times n/1$ м^3, м^2/м^3. В числителе множитель 2 учитывает поверхность пластины с двух сторон. Однако, при наклоне пластины осаждение частиц происходит только на одну поверхность, тогда удельная поверхность будет $a_v = 1/n - 1$, м^2/м^3. Учитывается, что длина и высота пластины равна 1 м, а объем – 1 м^3. При расстоянии между пластинами $h = 0{,}02$ м, имеем $a_v = 49$ м^2/м^3.

Длина аппарата определяется по формуле:

$$\text{H} = F/a_v S_{\text{от}}, \tag{7.57}$$

где $S_{\text{от}}$ – площадь поперечного сечения, м^2, $S_{\text{от}} = {\pi d^2}/{4} = 0{,}785$ м^2. Значение поверхности осаждения принимается с запасом для исключения выноса мелких частиц ($F = 150$ м^2), тогда длина H = 3,8 м.

Скорость течения жидкости определяется по формуле:

$$u_{\text{ж}} = Q_{\text{ж}}/S_{\text{от}}, \tag{7.58}$$

Тогда $u_{\text{ж}}$=0,0023 м/с. Время пребывания в аппарате определяется по формуле:

$$t_{\text{пр}} = \text{H}/u_{\text{ж}}\,. \tag{7.59}$$

Время пребывания в аппарате $t_{\text{пр}}$= 1661 с = 27,68 мин. Таким образом, в секции тонкослойного отстаивания происходит разделение суспензии при осаждении частиц диаметром 150 мкм. Для очистки загрязненных вод от частиц диаметром менее 150 мкм, необходимо задействовать флотационную секцию аппарата.

Исходные данные для расчета флотационной секции:

скорость газа (всплытия пузыря) U = 0,25 м/с; плотность воздуха, $\rho_{\text{г}}$ = 1,2 кг/м^3;

поверхностное натяжение воды σ = 0,072 Н/м; скорость движения жидкости w = 0,0023 м/с;

длина аппарата L = 1 м; высота аппарата H = 1 м; диаметр отверстия барботера $d_{\text{отв}}$ = 0,002м;

Диаметр пузыря определяется по формуле:

$$d_{\text{п}} = \sqrt{\frac{6V_{\text{г}}}{\pi U}}, \qquad (7.60)$$

где $V_{\text{г}}$ – объемный расход газа, м^3/с, с учетом, что площадь, занимаемая барботерами, составляет 10 %, $V_{\text{г}} = 6{,}3 \cdot 10^{-6}$ м^3/с; тогда $d_{\text{п}} = 0{,}0069$ м.

Полученный диаметр пузыря соотносится с зависимостью скорости всплытия пузырей от их диаметра, полученной Хаберманом и Мортоном [391].

В упрощенной форме локальная эффективность инерционного осаждения капель на пузырек рассчитывается по формуле (7.47) через число Стокса. Эффективность инерционного осаждения принимает низкие значения и составляет $\eta_{\text{и}}$ = 1,34 % при $d_{\text{ч}}$ = 150 мкм и далее значительно снижается (при $d_{\text{ч}}$ = 100 мкм $\eta_{\text{и}}$ = 0,3 %; при $d_{\text{ч}}$ = 50 мкм $\eta_{\text{и}}$ = 0,02 %; при $d_{\text{ч}}$ = 15 мкм $\eta_{\text{и}}$ = 0,0000017 %). При инерционном осаждении мелкие частицы не способны удержаться на поверхности пузыря.

Для мелких частиц важным механизмом является скорость турбулентной миграции и осаждения капель на поверхность пузырька. Всплывающие пузырьки образуют вихревой след и турбулизируют сплошную фазу, за счет турбулентных пульсаций происходит миграция частиц к поверхности пузырей и прилипание.

Для оценки эффективности очистки проводили расчет эффективности флотации для частиц, увлекаемых турбулентными пульсациями среды. Для этого рассчитывали коэффициент средней скорости турбулентной миграции частиц различного диаметра ($\leq$ 150 мкм) по формуле (7.52). В результате расчета $\varphi_{\text{г}} = 0{,}19$; динамическая скорость на поверхности пузырей в барботажном слое u_* = 0,0044 м/с; частота энергоемких пульсаций ω_{E} = 2097,2 с$^{-1}$.

Проведен расчет времени релаксации капель и значений коэффициента средней скорости турбулентной миграции, который зависит от диаметра частицы. В результате определены значения эффективности флотации частиц, увлекаемых турбулентными пульсациями, от диаметра частиц. Результаты расчета представлены на рис.7.12.

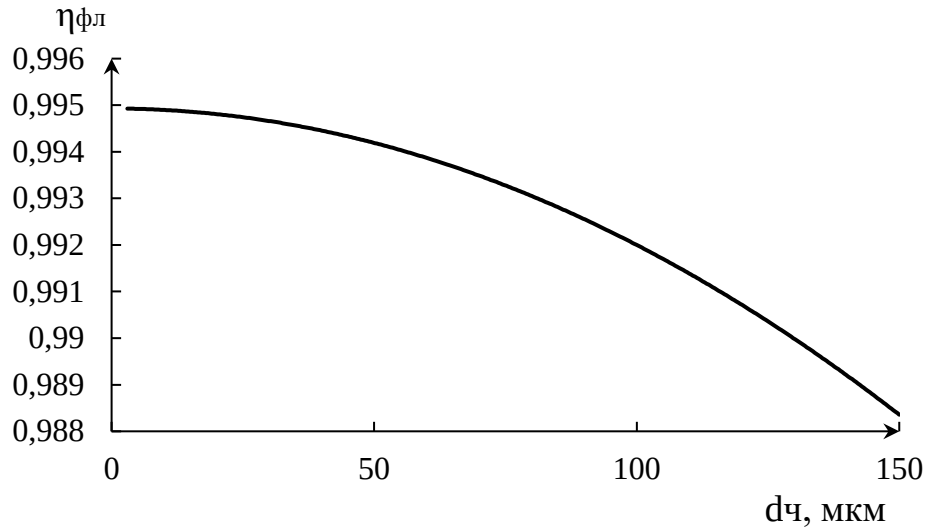


Рисунок 7.12. Зависимость изменения эффективности флотации от диаметра улавливаемых частиц при $d_{\text{п}} = 0{,}0069$ м.

Таким образом, флотация является эффективным решением для доочистки водных сред от дисперсной фазы. Эффективность процесса, рассчитанная по уравнению (7.53), составляет свыше 98,8 % при улавливании частиц размером 150 мкм, до 99,5 % при улавливании частиц размером до 1 мкм.

Общий перепад давления газа на барботаж, $\Delta P_{\text{общ}}$, определяется по формуле:

$$\Delta P_{\text{общ}} = \Delta P_{\text{сух}} + \Delta P_{\sigma} + \Delta P_{\text{ж}}, \tag{7.61}$$

где $\Delta P_{\text{ж}}$ – давление, необходимое на преодоление статического уровня жидкости, ΔP_{σ} – давление на преодоление сил поверхностного натяжения и $\Delta P_{\text{сух}}$ – давление на преодоление устойчивости к сухому барботеру. $\Delta P_{\text{г}}$ имеет наибольший вклад в уравнение и рассчитывается по формуле (7.61)

$$\Delta P_{\text{ж}} = \rho_{\text{ж}} g H_{\text{ж}}, \tag{7.62}$$

Давление на преодоление сил поверхностного натяжения ΔP_{σ} определяется по формуле:

$$\Delta P_{\sigma} = 4\sigma / d_0, \tag{7.63}$$

где d_0 – диаметр отверстий барботера.

Давление на преодоление устойчивости к сухому барботеру определяется по формуле:

$$\Delta P_{сух} = 1{,}8\frac{\rho_г w_0^2}{2}, \quad (7.64)$$

$\Delta P_ж = 9810$ Па; $\Delta P_\sigma = 144$ Па; $\Delta P_{сух}$ =0,04 Па. Тогда общий перепад давления газа составит $\Delta P_{общ} = 9954$ Па.

Время пребывания в аппарате определяется по формуле:

$$t_{пр} = \frac{H}{w}. \quad (7.65)$$

Время пребывания во флотаторе составит $t_{пр} = 435$ с = 7,3 мин.

Мощность на подачу газа рассчитывается по формуле:

$$N = \Delta P_ж \cdot V_ж, \quad (7.66)$$

$V_ж$ – объемный расход суспензии, м^3/с; N =2,48 кВт.

Результаты расчетов эффективности флотации согласуются с опытными данными, представленными в [392].

При исследовании процесса флотационной очистки значительную роль играет параметр скорости всплытия от диаметра пузыря. Хаберманом и Мортоном получены экспериментальные данные, на основании которых проводили расчет эффективности очистки от диаметра частиц при различных диаметрах и скоростях всплытия пузырей. Результаты расчетов представлены на рис. 7.13.

Как видно из рис. 7.10 для частиц диаметром до 150 мкм с увеличением диаметра пузыря снижается эффективность флотационной очистки.

Результаты расчетов комбинированного аппарата разделения суспензий представлены в таблице 7.2.

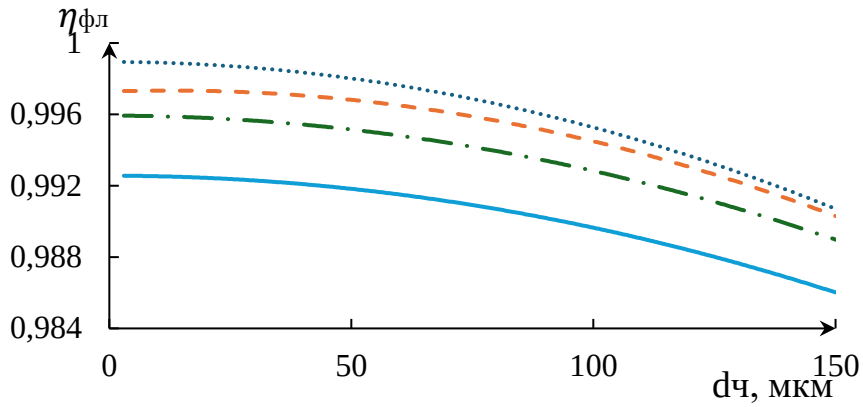


Рисунок 7.13. Зависимость изменения эффективности флотации от диаметра частиц при различных диаметрах $d_п$ и скоростях всплытия u пузырей:

⋯ $d_п$ = 0,001 м; u = 0,15 м/с; ---- $d_п$ = 0,002 м; u = 0,3 м/с;

- - - $d_п$ = 0,005 м; u = 0,22 м/с; - $d_п$ = 0,01 м; u = 0,24 м/с.

Таблица 7.2. Результаты расчетов комбинированного аппарата разделения суспензий

Параметр	Значение
Секция тонкослойного отстаивания	
Размер осаждаемых частиц, мкм	150-330
Поверхность осаждения, м^2	150
Удельная поверхность пластин, м^2/м^3	49
Скорость течения жидкости, м/с	0,0023
Время пребывания в аппарате, с	1661
Диаметр аппарата, м	1,0
Длина секции, м	3,8
Флотационная секция	
Средний диаметр пузыря, мм	6,9
Размер флотируемых частиц, мкм	3-150
Длина секции, м	1,0
Перепад давления на барботаж, Па	9954
Мощность на подачу газа, кВт	2,0
Время пребывания в аппарате, с	435

Выводы по главе 7

Проведено подробное исследование процесса очистки газовых выбросов, образующихся при термической утилизации отходов, от дисперсных частиц. Предлагается использовать прямоточный пленочный трубчатый аппарат «мокрой» очистки газов. Приведено математическое описание модели турбулентно-инерционного переноса и осаждения аэрозольных частиц из газов на межфазную поверхность пленки воды в прямоточном канале.

В результате выполненных методами математического моделирования исследований процессов сепарации дисперсной фазы и охлаждения газовых выбросов установлены режимные и конструктивные характеристики прямоточного высокоскоростного пленочного скруббера. Использована одномерная система дифференциальных уравнений тепломассообмена и переноса аэрозольных частиц. Вычислены температуры газа и жидкости и концентрация частиц на выходе аппарата. Установлена высокая эффективность сепарации для частиц более 2-3 мкм при скорости газа 20 м/с > 98,5 %.

Для очистки загрязненной суспензии после газоочистки в пленочном скруббере приведены выражения для определения эффективности сепарации суспензий с учетом различных механизмов осаждения, где основой информацией является гидравлическое сопротивление рабочей зоны аппарата. Полученные выражения могут применяться при модернизации промышленных аппаратов. На основе анализа гидродинамических особенностей движения твердых частиц представлены математические модели и расчетные выражения эффективности сепарации суспензий с учетом различных механизмов переноса.

Разработан и выполнены расчеты комбинированного аппарата очистки загрязненных суспензий, включающего секцию тонкослойного отстаивания и секцию барботажной флотации. В предлагаемом аппарате для частиц > 1 мкм эффективность сепарации дисперсной фазы и воды составляет $\eta \approx 0{,}99$.

ГЛАВА 8. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ПРЕДОТВРАЩЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕДА

Для оценки экономической эффективности предлагаемых технологий использован метод анализа затрат и выгод, который основан на сопоставлении ожидаемых доходов и издержек, связанных с реализацией технологий [393].

Оценка предотвращенного экологического вреда от внедряемых технологий в стоимостном выражении позволяет провести эколого-экономическое обоснование эффективности применения технологических решений.

На основании расчета себестоимости разработанных материалов проведено сопоставление полученных значений с рыночной стоимостью подобной продукции. Расчеты приведены в ценах на начало 2026 года.

8.1. Технико-экономическое обоснование и расчет предотвращенного экологического вреда при внедрении технологии адсорбционной очистки сточных вод

Для реализации предлагаемой технологии необходимо возвести цех производства ШМП, включающий: камеру сушильной ленты и гранулятор, а также бункер хранения ШМП, бункер сбора загрязненного ШМП, холодильник для регенерации отработанного материала. В таблице 7.1. приведены капитальные вложения для реализации технологии очистки сбросов с высоким содержанием АСПАВ с учетом базовых цен на проектные работы для строительства объектов водоснабжения и канализации [394, 395]. Средняя доля пусконаладочных работ в структуре капитальных затрат составляет около 5 %.

Таблица 8.1. Структура капитальных затрат для реализации технологии адсорбционной очистки

№	Капитальные затраты (CAPEX)	Стоимостное выражение, тыс. руб.
1.	Камера ленточной сушилки	1 000
2.	Гранулятор (экструдер)	2 500
3.	Бункер хранения ШМП	480
4.	Бункер сбора загрязненного ШМП	260
5.	Холодильник для регенерации ШМП	540
6.	Насосное оборудование	100
7.	Строительно-монтажные работы	430
8.	Пусконаладочные работы	250
9.	Транспортные расходы	150
Итого		5 710

8.1.1. Калькуляция себестоимости производства ШМП и очистки сточных вод

Калькуляция себестоимости производства ШМП производится по формуле:

$$С_{ШМП} = C^{р}_{ШМП}/М_{ШМП}, \quad (8.1)$$

где $C^{р}_{ШМП}$ – расчетная сумма затрат на производство ШМП, руб/кг; $М_{ШМП}$ – расчетная масса полезного отпуска ШМП, кг.

Расчет суммы затрат на производство ШМП осуществляется по формуле:

$$C^{р}_{ШМП} = С_{м} + С_{ээ} + С_{ао} + С_{от} + С_{сс} + С_{цр} \quad (8.2)$$

где: $С_{м}$ – затраты на закупку материала для окатывания гранул ШМП; $С_{ээ}$ – затраты на электроэнергию; $С_{ао}$ – затраты на амортизацию основных средств;

$С_р$ – затраты на ремонт и техническое обслуживание; $С_{от}$ – затраты на оплату труда работников; $С_{сс}$ – отчисления на социальные нужды; $С_{цр}$ – затраты на цеховые расходы.

Затраты на закупку материалов определяются по формуле:

$$С_м = \sum_{i=1}^{n} П_i Ц_i, \quad (8.3)$$

где $П_i$ – годовая потребность в материале i-го вида в натуральном выражении; $Ц_i$ – стоимость единицы материала i-го вида; n – количество применяемых материалов.

Годовая потребность в материалах определяется по формуле:

$$П_i = M_{ШМП} n, \quad (8.4)$$

где $M_{ШМП}$ – количество ШМП, загружаемого в аппарат, кг; n – количество задействованных аппаратов.

Стоимость 1 кг гранул ШМП складывается из стоимости материалов: шлама ВПУ и парафина. Оптовая стоимость технического парафина составляет 160 руб./кг (на начало 2026 года). При заданной потребности парафина (30 % масс.) затраты на материалы составят 48 руб./ кг материала. Затраты на загрузку смесителей материалом составят: $С_м = 26{,}78 \cdot 48 \cdot 6 \cdot 2 = 15425{,}28$ руб.

Затраты на электроэнергию $С_{ээ}$ определяются по формуле:

$$С_{ээ} = Т_м \cdot М, \quad (8.5)$$

где $Т_м$ – ставка тарифа за электрическую мощность, руб./кВт; М – присоединенная мощность, кВт.

При $Т_м = 2200$ руб./кВт работа 6 аппаратов мощностью 193,66 кВт требует 1161,96 кВт. Расчет проведен с учетом мощности сушильной ленты (1,1 кВт), а также экструдера (22 кВт). $С_{ээ}$ = 50 820 руб.

Расчет амортизационных отчислений на полное восстановление основных фондов проводится по формуле:

$$С_{ао} = Ф_i H_i, \quad (8.6)$$

где Φ_i – среднегодовая стоимость основных фондов i-го вида, руб; H_i – норма амортизации основных фондов *i*-го вида. Норма амортизационных отчислений на оборудование (при сроке эксплуатации оборудования 30 лет) составляет 10 % стоимости основных производственных фондов $\mathrm{C}_{\mathrm{ОПФ}}$.

$$H_i = 0{,}1\mathrm{C}_{\mathrm{ОПФ}}. \quad (8.7)$$

При учете капитальных затрат на установку камеры сушильной ленты и экструдера, затраты на амортизацию составят 350 000 руб.

При расчете затрат на ремонт и техническое обслуживание определяются затраты на проведение всех видов ремонтов и технического обслуживания оборудования. Затраты на техобслуживание и текущий ремонт составят 15 % стоимости основных фондов:

$$\mathrm{C}_{\mathrm{от}} = 0{,}15\ \mathrm{C}_{\mathrm{ОПФ}}, \quad (8.8)$$

$\mathrm{C}_{\mathrm{от}} = 525\ 000$ руб.

Расчет заработной платы работников $\mathrm{C}_{\mathrm{от}}$ складывается из основной и дополнительной заработной платы:

$$\mathrm{C}_{\mathrm{от}} = \sum_{i=1}^{n}\left(C_{\mathrm{осн}} + \mathrm{C}_{\mathrm{доп}}\right), \quad (8.9)$$

где $C_{\mathrm{осн}}, \mathrm{C}_{\mathrm{доп}}$ – фонд основной и дополнительной заработной платы рабочих *i*-профессии, *n* – количество профессий.

Фонд основной заработной платы состоит из размера заработной платы рабочих, рассчитанного по месячным тарифным ставкам. В фонд дополнительной заработной платы включены доплаты и надбавки по текущему премированию, вознаграждения по итогам работы за год.

При трудоустройстве 2 операторов среднегодовые расходы на заработную плату составят:

$$\mathrm{C}_{\mathrm{от}} = \sum_{i=1}^{2}(41\ 000 + 9\ 000) = 1200000\ \text{руб.}$$

Затраты на социальное страхование $С_{сс}$ определяются исходя из затрат на оплату труда работников, на которые начисляются страховые взносы $О_{сс}$, и размеров тарифов страховых взносов $Т_{сс}$ = 30 %:

$$С_{сс} = О_{сс} \cdot Т_{сс}, \quad (8.10)$$

$С_{сс} = 360\,000$ руб.

При расчете стоимости цеховых расходов определяются комплексные затраты, связанные с управлением и обслуживанием технологической стадии: содержание аппарата управления, транспортные расходы, страхование, налоги и прочие цеховые расходы:

$$С_{цр} = 0{,}05С_{ОПФ}. \quad (8.11)$$

Стоимость цеховых расходов составляет 5 % от стоимости основных фондов $С_{цр} = 110\,500$ руб. Ежегодные расходы по производству материала ШМП составят: $C^{р}_{ШМП} = 16541{,}25$ тыс. руб.

Себестоимость ШМП составляет: $С_{ШМП} = 16541{,}25/321{,}36 = 51{,}47$ руб./кг.

Калькуляция себестоимости очистки сточных вод проведена по методике [396]. Себестоимость 1 м^3 очищаемых сточных вод рассчитывается по формуле:

$$C_{св} = \frac{С^{р}_{св}}{V_{св}}, \quad (8.12)$$

где $C_{св}$ – себестоимость 1 м^3 сточных вод, руб/м^3; $С^{р}_{св}$ – расчетная сумма затрат на весь объем услуг, руб; $V_{св}$ – расчетный объем полезного отпуска сточных вод, м^3. При калькуляции расчетной суммы затрат на очистку сточных вод включаются те же статьи затрат, что и при расчете суммы затрат на производство, отнесенные к очистке сточных вод [396].

Полученные значения сведены в таблицу 8.2.

Таблица 8.2. Калькуляция себестоимости производства ШМП и очистки сточных вод

№	Наименование расходов	Ед. изм.	Производство ШМП	Очистка сточных вод ШМП
1	Материалы	тыс. руб.	15,425	7,712
2	Затраты на покупную электрическую энергию	тыс. руб.	50,82	2556,312
3	Расходы на оплату труда основного производственного персонала	тыс. руб.	1200	
3.1	среднемесячная оплата труда основного производственного персонала	тыс. руб.	50	
3.2	численность производственного персонала	ед.	2	
4	Отчисления на социальные нужды от расходов на оплату труда основного производственного персонала	тыс. руб.	360	
5	Амортизация основных средств производственного назначения	тыс. руб.	525	331,5
7	Ремонт и техническое обслуживание основных средств производственного назначения	тыс. руб.	350	221
8	Цеховые и общеэксплуатационные расходы	тыс. руб.	175	110,5
9	ИТОГО	тыс. руб.	16541,25	3227,024

10	Объемный расход сточных вод/ массовый расход ШМП	тыс.м^3/год; кг/год	321,36	852
11	Себестоимость очистки/ производства ШМП	руб./м^3; руб./кг	51,47	3,78

8.1.2. Расчет предотвращенного экологического вреда при внедрении технологии адсорбционной очистки сточных вод в аппарате постоянного объема с перемешиванием

Исчисление размера вреда, причиненного водному объекту сбросом АСПАВ в составе сточных вод, производится по формуле:

$$У_{ВОД} = К_{ПКУ} \cdot K_{дл} \cdot K_{Э} \cdot K_{И} \cdot \sum_{i=1}^{n} H_i \cdot M_i \cdot K_{ив}, \quad (8.13)$$

где: $У_{ВОД}$ – размер предотвращенного вреда водоему, тыс. руб.; $К_{ПКУ}$ – коэффициент, учитывающий природно-климатические условия в зависимости от времени года; $K_{дл}$ – коэффициент, учитывающий длительность негативного воздействия АСПАВ на водный объект при непринятии мер по его ликвидации; $K_{Э}$ – коэффициент, учитывающий экологическое состояние водных объектов (значения $К_{ПКУ}$, $K_{дл}$, $K_{Э}$ представлены в Приложении 4; $K_{И}$ – коэффициент индексации, учитывающий инфляционную составляющую экономического развития, принимается как интегральный индекс-дефлятор по отношению к 2007 году, который на соответствующий год определяется как произведение индексов-дефляторов по годам, на 2026 год $K_{И} = 104{,}4$; H_i – такса для исчисления размера вреда от сброса АСПАВ в водные объекты; для АСПАВ 1800,37 руб./т [397]; $K_{ив}$ – коэффициент, учитывающий интенсивность негативного АСПАВ, устанавливается в зависимости от превышения фактической концентрации АСПАВ при сбросе над установленным нормативом.

M_i – масса сброшенных АСПАВ в составе сточных вод, т, которая определяется по формуле:

$$\mathrm{M}_i = Q \cdot \left(C_{\phi i} - C_{\text{д}i}\right) \cdot T \cdot 10^{-6}, \quad (8.14)$$

где: i – АСПАВ, по которому исчисляется размер вреда; Q – расход сточных вод с превышением содержания АСПАВ, м^3/ч; $C_{\text{ф}}$ – средняя фактическая за период сброса концентрация АСПАВ в сточных водах, мг/дм^3; $C_{\text{д}}$ – концентрация АСПАВ, исходя из которой установлен предельно-допустимый или временно-согласованный норматив (лимит) сброса, мг/дм^3; T – продолжительность сброса сточных вод с повышенным содержанием АСПАВ, определяемая с момента обнаружения сброса до его прекращения, час; 10^{-6} – коэффициент пересчета массы вредного (загрязняющего) вещества из мг/л в т/м^3.

M_i =14,91 т.

Предотвращенный экологически вред водоему р. Кама от сброса сточных вод, загрязненных ПАВ в повышенной концентрации, составит $\text{У}_{\text{ВОД}} = 21{,}424$ млн руб./год.

8.1.3. Расчет экономических показателей при внедрении технологии адсорбционной очистки сточных вод в аппарате постоянного объема с перемешиванием

Структура ежегодных эксплуатационных затрат на реализацию технологии приведена в таблице 8.2. В расчете учтены показатели: срок эксплуатации оборудования n = 30 лет; ставка дисконтирования r = 19 %. Ставка дисконтирования определялась на основе кумулятивного метода (оценка доли рисков) и экспертного метода.

Прибыль от технологии очистки сточных вод, *GP*, определяется по формуле:

$$GP = \text{У}_{\text{ВОД}} - \text{С}_{\text{св}}^{\text{р}}, \quad (8.15)$$

$GP = 18\,197$ тыс. руб./год.

С учетом налога на прибыль 20 %, чистый денежный поток после налогообложения, *CF*, (экономическая эффективность) рассчитывается по формуле:

$$CF = GP - 0{,}2GP, \quad (8.16)$$

CF = 14 557,6 тыс. руб./год.

Простой срок окупаемости, *PP*, определяется по формуле:

$$PP = \frac{CAPEX}{CF}, \quad (8.17)$$

$PP = 0{,}5$ года.

Денежный доход, *PV*, при аннуитетных платежах на 30 лет (приведенная стоимость денежных потоков) рассчитывается по формуле:

$$PV = CF \cdot \frac{1 - (1 + r)^{-n}}{r}, \quad (8.18)$$

$PV = 14557{,}6 \cdot (1 - (1 + 0{,}19)^{-30}/0{,}19) = 76\,202$ тыс. руб.

Чистый приведенный доход, *NPV*, определяется по формуле:

$$NPV = PV - CAPEX, \quad (8.19)$$

$NPV = 70492$ тыс. руб.

Внутренняя норма доходности, *IRR*, определяется с учетом ставки дисконтирования, при которой NPV = 0, и рассчитывается по формуле:

$$-CAPEX + CF \cdot \frac{1 - (1 + IRR)^{-n}}{IRR} = 0; \quad (8.20)$$

$$\frac{1 - (1 + IRR)^{-30}}{IRR} = 0{,}39.$$

Тогда $IRR = 24{,}3$.

Определяется дисконтированный срок окупаемости, *DPP*, когда при минимальном времени осуществляется возврат вложенного капитала и соблюдается неравенство:

$$\sum_{k=1}^{DPP} \frac{\mathrm{CF}}{(1 + \mathrm{r})^{\mathrm{k}}} \geq \mathrm{CAPEX}, \quad (8.21)$$

DPP = 5,3 месяца.

Индекс доходности проекта, PI, показывающий, какова приведенная стоимость денежных потоков на 1 вложенный рубль, определяется по формуле:

$$\mathrm{PI} = \frac{\mathrm{PV}}{\mathrm{CAPEX}}, \quad (8.22)$$

$\mathrm{PI} = 13{,}34$.

Разработанная технология адсорбционной очистки сточных вод является рентабельной и экономически целесообразной.

8.2. Технико-экономическое обоснование и расчет предотвращенного экологического вреда при проведении детоксикации ИАИ шламом ВПУ

Для проведения детоксикации ИАИ необходимо осуществить модернизацию цеха механической осушки, который потребуется оснастить системой пневматической аэрации и установкой насосно-воздуходувной станции. Капитальные затраты, связанные с модернизацией, представлены в табл. 8.3.

Таблица 8.3. Структура капитальных затрат на проведение детоксикации ИАИ

№	Капитальные затраты (CAPEX)	Стоимостное выражение, тыс. руб.
1.	Система пневматической аэрации	60
2.	Насосно-воздуходувная станция	245
3.	Пусконаладочные работы	15
4	Строительно-монтажные работы	80
Итого		400

В соответствии с письмом Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации от 03.02.2015 № 2279-01/04 допускается размещение на площадках очистных сооружений установок по приготовлению почвогрунтов (смесей) с использованием обезвоженных и стабилизированных осадков сточных вод с добавлением других ингредиентов.

Наибольшую часть эксплуатационных затрат составят затраты на электроэнергию. Расчет проведен аналогично 8.1.1. Структура ежегодных эксплуатационных затрат на реализацию технологии приведена в таблице 8.4.

Затраты на реализацию технологии детоксикации ИАИ невысокие в связи с модернизацией существующего оборудования в ЦМОО.

Таблица 8.4. Эксплуатационные затраты на проведение детоксикации ИАИ

№	Эксплуатационные затраты (OPEX)	Формула расчета	Стоимостное выражение, тыс. руб.
1.	Электроэнергия	0,4 OPEX	40
2.	Амортизационные отчисления	0,35 OPEX	35
4.	Техническое обслуживание и текущий ремонт	0,2 OPEX	20
5.	Прочие расходы	0,05 OPEX	5
Итого		0,25 CAPEX	100

8.2.1. Расчет предотвращенного экологического вреда при проведении детоксикации ИАИ шламом ВПУ

Для оценки рентабельности предложенной технологии детоксикации АИ шламом ВПУ проведен расчет предотвращенного экологического вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды, по методике [398] при размещении ИАИ. Оценка проведена в стоимостном выражении по размеру вреда в результате порчи почв при их захламлении, которое обнаруживается при складировании на поверхности почвенного покрова отходов производства и потребления $У_{отх}$, руб, определяемого по формуле:

$$У_{отх} = \sum_{i=1}^{n} (M_i \cdot Т_{отх}) \cdot K_{и} \cdot K_{мпс}, \quad (8.23)$$

где: M_i – масса отходов с одинаковым классом опасности, т; n – количество видов отходов, сгруппированных по классам опасности в пределах одного участка, на котором выявлено несанкционированное размещение отходов производства и потребления. Расчет выполнен при реализации 100 тонн

детоксицированного ИАИ в качестве почвогрунта. $К_и$ – показатель, учитывающий категорию земель и вид разрешенного использования земельного участка, для земель населенных пунктов за исключением земельных участков, отнесенных в соответствии с градостроительными регламентами к производственным зонам, зонам инженерных и транспортных инфраструктур, зонам специального назначения, зонам военных объектов – 1,3;

$Т_{отх}$ – такса для исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды, в результате порчи почв при их захламлении, определяется согласно Приложению 5;

$К_{мпс}$ – показатель, учитывающий мощность плодородного слоя почвы. В случае отсутствия плодородного слоя почвы или факта отсутствия доказательств его наличия коэффициент $К_{мпс} = 1$.

$У_{отх} = 130$ тыс. руб./год.

8.2.2. Расчет экономических показателей при внедрении технологии детоксикации ИАИ для реализации в качестве потребительского продукта

При детоксикации ИАИ получают готовый потребительский продукт – плодородный грунт, упакованный в биг-бэги. Стоимость реализации $\geq$ 200 руб./т. При реализации 100 т отхода выручка составит 220 тыс. руб./год.

В расчете учтены показатели: срок эксплуатации технологии, при модернизации принимается равным n = 7 лет; ставка дисконтирования r = 19 %.

Общий доход до налогообложения за вычетом эксплуатационных затрат рассчитывается по (8.15) и составляет GP = 250 тыс. руб./год. Чистый денежный поток после налогообложения рассчитывается по формуле (8.16): CF = 200 тыс. руб./год. Простой срок окупаемости по (8.17) PP = 2 года 1 мес.

Денежный доход при аннуитетных платежах на 7 лет определяется по (8.18) и составит PV = 741,2 тыс. руб. Чистый приведенный доход по (8.19) составляет NPV = 331,2 тыс. руб./год. Внутренняя норма доходности

рассчитывается по (8.20) *IRR* = 45,2 %. Дисконтированный срок окупаемости DPP = 2 года 10 месяцев.

Индекс доходности технологии детоксикации составит PI = 1,81.

8.3. Технико-экономическое обоснование и расчет предотвращенного экологического вреда при проведении термической утилизации ТРГ

Для внедрения технологии утилизации ТРГ необходимо учесть затраты на возведение узла подготовки ТРГ и затраты на термическую утилизацию и очистку газовых сред.

Для получения ТРГ планируется использование гранулятора серии ОГМ-1,5, предназначенного специально для производства топливных гранул из сырья, трудно поддающегося гранулированию (опил, солома, барда, торф и пр.). Грануляторы ОГМ устойчивы к длительным нагрузкам, возникающим при производстве топливных гранул из трудно гранулируемого сырья.

Перечень капитальных затрат на закупку оборудования, необходимого для возведения и реконструкции существующих технологических систем, и его монтаж представлен в таблице 8.5.

Таблица 8.5. Капитальные затраты

№	Вид оборудования, услуг	Стоимость, тыс. руб.
1.	Накопительный резервуар для хранения шлама	200
2.	Бункер перемешивания осадка	380
3.	Камера ленточной сушилки	1 000
4.	Гранулятор (экструдер) типа ОГМ-1,5	2 500
5.	Бункер хранения ТРГ	180
6.	Вспомогательное оборудование	245
7.	Монтаж, наладка и ввод в эксплуатацию	620
8.	Скруббер «мокрой» очистки	850
9.	Теплообменный аппарат	500

10.	Комбинированный аппарат разделения суспензии	680
11.	Монтаж, наладка и ввод в эксплуатацию	930
Итого		8 085

8.3.1. Калькуляция себестоимости производства ТРГ

Калькуляция себестоимости производства ТРГ аналогична калькуляции себестоимости производства ШМП, приведенной в 8.1.1. и осуществлялась по формуле (8.1) Расчет суммы затрат на производство ТРГ проводили по формуле (8.2).

Стоимость 1 кг ТРГ определяется оптовой стоимостью ЛСТ, которая на начало 2026 года составляет около 28,5 руб./кг. При заданной потребности годовые затраты на материалы составят 54020 тыс. руб. В процессе эксплуатации технологии задействованы 4 оператора. Калькуляция себестоимости производства ТРГ представлена в табл. 8.6.

Таблица 8.6. Калькуляция себестоимости производства ТРГ

№	Наименование расходов	Ед. изм.	Производство ТРГ
1	Материалы	тыс. руб.	54020
2	Затраты на покупную электрическую энергию	тыс. руб.	-
3	Расходы на оплату труда основного производственного персонала	тыс. руб.	2400
3.1	среднемесячная оплата труда основного производственного персонала	тыс. руб.	50
3.2	численность производственного персонала	ед.	4
4	Отчисления на социальные нужды от расходов на оплату труда основного	тыс. руб.	720

	производственного персонала		
5	Амортизация основных средств производственного назначения	тыс. руб.	673
7	Ремонт и техническое обслуживание основных средств производственного назначения	тыс. руб.	1009
8	Цеховые и общеэксплуатационные расходы	тыс. руб.	460
9	ИТОГО	тыс. руб.	59282
10	Себестоимость производства	тыс. руб/т	7,16

Себестоимость производства ТРГ составляет 7,16 тыс. руб./т, что сопоставимо со стоимостью прочих альтернативных видов топлива (8-12 тыс. руб./т на начало 2026 года).

8.3.2. Расчет предотвращенного экологического вреда при проведении термической утилизации ТРГ

Исчисление размера вреда, причиненного атмосферному воздуху как компоненту природной среды в результате превышения установленных НДВ загрязняющих веществ в атмосферный воздух в период отсутствия неблагоприятных метеорологических условий [399], осуществляется по формуле (8.22):

$$\mathrm{В_{АВ}} = \sum_{i=1}^{n}\left(H_i M_i K_{\text{ин}} K_{\text{охр}}\right), \qquad (8.22),$$

где: $\mathrm{В_{АВ}}$ – размер вреда, причиненный атмосферному воздуху как компоненту природной среды в результате превышения установленных НДВ загрязняющих веществ в атмосферный воздух в период отсутствия неблагоприятных метеорологических условий, руб.;

M_i – масса выброса i-го загрязняющего вещества, учитываемая при исчислении размера вреда, причиненного атмосферному воздуху как компоненту природной среды осуществляется по формуле (8.23):

$$M_i = \left(\mathrm{С}_{\phi i} - C_{\text{н}i}\right) \cdot T_i \cdot 0{,}0036, \quad (8.23),$$

где: $\mathrm{С}_{\phi i}$ – фактическая величина i-го выброса загрязняющего вещества в атмосферный воздух, г/сек; $C_{\text{н}i}$ – величина норматива допустимого выброса i-го загрязняющего вещества в атмосферный воздух, г/сек;

T_i – продолжительность выброса i-го загрязняющего вещества свыше установленного норматива допустимого выброса загрязняющих веществ в атмосферный воздух, часы; 0,0036 – коэффициент пересчета граммов в тонны и секунд в часы.

H_i – такса для исчисления размера вреда при выбросе i-ого загрязняющего вещества в атмосферный воздух, руб./т, определяется по таблице согласно Приложению 6 [397] .

$K_{\text{охр}}$ – коэффициент особой охраны. Для территорий и объектов, не находящихся под особой охраной, в соответствии с законодательством Российской Федерации об особо охраняемых природных территориях, о природных лечебных ресурсах, лечебно-оздоровительных местностях и курортах, о территориях традиционного природопользования коренных малочисленных народов Севера, Сибири и Дальнего Востока Российской Федерации, об охране озера Байкал, а также водным и лесным законодательством, принимается равным 1;

$K_{\text{ин}}$ – коэффициент, учитывающий фактическое изменение потребительских цен на товары и услуги в Российской Федерации. Определяется как произведение коэффициентов, рассчитанных на основе индексов потребительских цен на все товары и услуги по Российской Федерации (месяц в процентах к предыдущему месяцу), публикуемых Федеральной службой государственной статистики на своем официальном сайте в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет». $K_{\text{ин}} = 0{,}25$.

i – загрязняющее вещество, по которому исчисляется размер вреда; n - количество наименований загрязняющих веществ, по которым исчисляется размер вреда.

Результаты расчета предотвращенного вреда атмосфере представлены в таблице 8.7.

Таблиц 8.7. Результаты расчета предотвращенного экологического вреда атмосфере при внедрении предлагаемой технологии

Значение	Взв. вещества
$С_{фi}$, г/сек	84
$С_{нi}$, г/сек	1,26
M_i, т/час	2382,91
H_i, руб. /т	55,27
$K_{охр}$	1
$K_{ин}$	0,25
$В_{АВ}$, тыс. руб./год	12017,95

Исчисление в стоимостной форме размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды по методике [398], учитывает размер вреда в результате порчи почв при их захламлении, возникшего при складировании на поверхности почвы или в почвенной толще отходов производства и потребления $У_{отх}$, который рассчитывается по формуле:

$$У_{отх} = \sum_{i=1}^{n} (M_i \cdot Т_{отх}) \cdot K_{и} \cdot K_{мпс}, \quad (8.24)$$

где: $У_{отх}$ – размер вреда, руб.; M_i – масса отходов с одинаковым классом опасности, т; n – количество видов отходов, сгруппированных по классам опасности в пределах одного участка, на котором выявлено несанкционированное размещение отходов производства и потребления; $K_{и}$ – показатель, учитывающий категорию земель и вид разрешенного использования земельного участка, для земель населенных пунктов за исключением земельных участков, отнесенных в соответствии с градостроительными регламентами к производственным зонам,

зонам инженерных и транспортных инфраструктур, зонам специального назначения, зонам военных объектов - 1,3;

$Т_{отх}$ – такса для исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды, в результате порчи почв при их захламлении, определяется согласно Приложению 3. Для отходов V класса опасности составляет 26,12 руб./т;

$К_{мпс}$ – показатель, учитывающий мощность плодородного слоя почвы. В случае отсутствия плодородного слоя почвы (или недоказанности его наличия) коэффициент $К_{мпс} = 1$.

Тогда $У_{отх} = 323{,}72$ тыс. руб./год.

Суммарный предотвращенный экологический вред почвам в стоимостной оценке при внедрении технологии термической утилизации ТРГ совместно с технологией детоксикации ИАИ приближенно составит 453,7 тыс. руб./год.

8.3.3. Расчет экономических показателей при внедрении технологии термической утилизации ТРГ

В расчете учтены показатели: срок эксплуатации технологии принимается равным n = 30 лет; ставка дисконтирования r =19 % (определена с помощью метода экспертных оценок).

Прибыль от реализации технологии очистки составит GP = 10 724,67 тыс. руб. Тогда прибыль за вычетом налога CF = 8579,73 тыс. руб./год.

Простой срок окупаемости $PP \approx 11{,}5$ месяцев.

Приведенная стоимость денежных потоков: PV = 44 910 тыс. руб. Чистый приведенный доход составляет NPV = 36 825 тыс. руб. При внутренней норме доходности IRR = 106 определяется дисконтированный срок окупаемости, который составляет DPP = 1 год 2 месяца.

Индекс доходности предлагаемой технологии PI = 5,55.

Предлагаемая технология термической утилизации является экономически целесообразной.

Выводы по главе 8

Разработанные технологии адсорбционной очистки сточных вод ШМП, детоксикации ИАИ и термической утилизации ТРГ являются экономическими целесообразными.

Технико-экономическая оценка технологии адсорбционной очистки сточных вод ШМП показала, что данное решение является рентабельным. Себестоимость очистки сточных вод от АСПАВ ШМП составляет 3,78 руб./кг. Себестоимость разработанного ШМП – 51,47 руб./кг. Срок окупаемости – 0,5 года. Экономический эффект от предлагаемой технологии составит 14557,7 тыс. руб./год. Индекс доходности технологии адсорбционной очистки сточных вод ШМП – 13,34.

Предотвращенный экологически вред водоему р. Кама от сброса сточных вод, загрязненных ПАВ повышенной концентрации, составит 21,4 млн руб./год.

Обоснована экономическая эффективность технологии детоксикации ИАИ путем модернизации цеха механической осушки. При реализации 100 т отхода выручка от детоксицированного ИАИ как почвогрунта составит 220 тыс. руб./год. Срок окупаемости технологии – 2 года 1 месяц. Экономический эффект от предлагаемой технологии составляет 200 тыс. руб./год.

Проведена оценка рентабельности технологии термической утилизации ТРГ, которая показала, что данная технология является целесообразной, срок окупаемости составит 1 год 2 месяца.

Суммарный предотвращенный экологический вред воздуху в стоимостной оценке при внедрении технологии термической утилизации ТРГ составит 12,02 млн руб./год. Себестоимость ТРГ – 7,16 тыс.руб./т. Экономический эффект от внедрения данной технологии составит 8579,73 тыс. руб./год.

Предотвращенный экологический вред, причиненный почвам как объекту охраны окружающей среды, составляет около 453,7 тыс. руб./год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации согласно поставленным цели и задачам разработаны научно-технические и технологические решения системы комплексной утилизации отходов энергетики и жилищно-коммунального хозяйства для повышения экологической безопасности и эффективности при их использовании в качестве вторичных материальных ресурсов.

1. На основе изотерм адсорбции научно обоснован способ очистки сточных вод от АСПАВ в статических условиях гранулированным сорбционным материалом на основе шлама ВПУ ТЭС, модифицированного парафином (ШМП), полученном введением нагретого до 65 °С парафина в количестве 30 % масс. в шлам ВПУ с последующим охлаждением до температуры 25 °С, при сбросах загрязненных сточных вод с концентрацией ≤45 мг/дм^3;

2. Экспериментально установлен механизм физической сорбции АСПАВ из сточных вод на основании термодинамических характеристик процесса адсорбции ЛСН ШМП: энтальпия процесса адсорбции -14,46 кДж/моль, что свидетельствует об экзотермичности процесса; отрицательное значение стандартной энергии Гиббса -8,67 кДж/моль, свидетельствующее о самопроизвольном протекании процесса адсорбции. Исследованы кинетические характеристики процесса адсорбции. Энергия активации адсорбции составляет 7,64 кДж/моль. Рассчитаны константы адсорбционного равновесия по модели Ленгмюра, наиболее точно описывающее процесс. Характеристическая свободная энергия адсорбции ЛСН ШМП составляет 6,65 кДж/моль.

3. Исследована и экспериментально подтверждена возможность доочистки сточных вод от АСПАВ (при концентрации ≤ 3 мг/дм^3) при пропускании сточных вод через неподвижный слой ШМП, динамическая сорбционная емкость которого составляет 5,91 мг/г, коэффициент защитного действия 220,2 ч/м, до значений НДС.

4. На основе результатов экспериментальных исследований научно обоснована способность шлама ВПУ повышать седиментационные свойства

активного ила за счет снижения значения илового индекса путем электростатического взаимодействия между Ca^{2+} и -COOH и $-PO_4^{3-}$. Определена доза шлама ВПУ 0,6 мг/дм^3, способствующая снижению показателя илового индекса на 40 % и получена аналитическая зависимость. Исследована и экспериментально подтверждена закономерность, связывающая дозу вводимого шлама 0,6 мг/дм^3 с концентрацией взвешенных веществ, которая снижается на 76,3 %.

5. На основании атомно-эмиссионного и масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой методов анализа обоснован механизм процесса детоксикации ИАИ от ионов ТМ при дозировании шлама ВПУ в количестве 0,11 кг/кг при проведении пневматической аэрации, позволяющий повысить эффективность детоксикации ТМ: Cu на 44,5 %; Cd – на 70,3 %; Ni – на 47,6 %; Pb – на 71,6 %; Zn – на 74,7 %; Cr – на 35,3 %, с получением рекультиванта многокомпонентных питательных грунтов. Проведена оценка санитарно-бактериологических и санитарно-токсикологических показателей детоксицированного ИАИ, которая показала, что ИАИ, обработанный шламом ВПУ при различных условиях, возможно использовать в качестве рекультиванта I и II группы. В результате проведенной детоксикации ИАИ является экологически безопасным продуктом, который можно использовать в качестве почвогрунта, а также в качестве вторичного материального ресурса.

6. Исследован процесс обезвоживания ИАИ путем центрифугирования отхода совместно с шламом ВПУ. Дозирование шлама ВПУ в количестве 0,6 г/дм^3 способствует разрыву коллоидных систем и повышенному выходу гидратно-связанной влаги ИАИ, а также нарушению агрегативной устойчивости ИАИ, что способствует повышению влагоотдачи.

7. Научно обоснована возможность термической утилизации ИАИ, совместно со шламом ВПУ и ЛСТ путем изготовления ТРГ, теплота сгорания которых составляет 12,73 МДж/кг, в соотношении 9:1:3 (% масс.) в топливосжигающих установках: вращающихся печах цементных производств или топках с «кипящим» слоем энергетических котлов. Определен максимальный размер уносимых взвешенных частиц, который составляет 0,33 мм. Разработана

экологически безопасная система очистки дымовых газов, позволяющая проводить предварительную очистку от взвешенных частиц.

8. Представлена математическая модель и разработан алгоритм расчета эффективности скруббера «мокрой» очистки запыленных газов с сепарационной эффективностью более 98,5 % при диаметре частиц более 3 мкм при условии охлаждения очищаемого газа. Для разделения суспензии, образующейся после очистки газовых сред, разработан комбинированный аппарат, состоящий из тонкослойной и флотационной секций и алгоритм расчета эффективности разделения загрязненных дисперсными частицами жидких сред эффективностью 99 % при диаметре частиц более 3 мкм.

9. Разработанные технологии, вовлекающие отходы производства как вторичные материальные и энергетические ресурсы, являются экономически целесообразными. Срок окупаемости предлагаемых технологий не превышает 2,5 года. Себестоимость очистки сточных вод от АСПАВ ШМП составляет 3,78 руб./кг. Себестоимость ШМП – 51,47 руб./кг; ТРГ – 7,16 тыс. руб./т.

10. Предотвращенный экологический вред: водоему р. Кама от сброса сточных вод, загрязненных АСПАВ в повышенной концентрации, составит 21,4 млн руб./год; причиненный воздуху в стоимостной оценке при внедрении технологии термической утилизации ТРГ составит 12,02 млн руб./год; почвам – 453,7 тыс. руб./год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Указ Президента Российской Федерации от 07.05.2024 № 309 «О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года и на перспективу до 2036 года». – URL: http://publication.pravo.gov.ru/document/0001202405070001.

2. Марфенин, Н. Н. Устойчивое развитие человечества / Н. Н. Марфенин. – Москва : Изд-во МГУ, 2006. – 624 с.

3. Астафьева, О. Е. Основы природопользования / О. Е. Астафьева, А. А. Авраменко, А. В. Питрюк. –2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Издательство Юрайт, 2026. – 376 с.

4. Почекаева, Е. И. Окружающая среда и человек : учеб. пособие / Е. И. Почекаева ; под ред. Ю. В. Новикова. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2012. – 556 с.

5. Угай, С. М. Управление экологической безопасностью урбанизированных территорий на основе принципов техносферной совместимости: диссертация ... доктора технических наук : 05.14.04 / Угай Сергей Михайлович. – Владивосток, 2023. – 349 с.

6. Основы природопользования и энергоресурсосбережения / В. В. Денисов, И. А. Денисова, Т. И. Дрововозова, А. П. Москаленко ; под ред. В. В. Денисова. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 408 с.

7. Исхакова, Р. Я. Разработка сорбционных материалов для очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ с применением различных связующих / Р. Я. Исхакова // Безопасность труда в промышленности. – 2025. – № 8. – С. 45-51.

8. Федеральная служба государственной статистики. – URL: https://rosstat.gov.ru/folder/313/document/243443.

9. Указ Президента Российской Федерации от 19.04.2017 № 176 «О Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до

2025 года». – URL: http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201704200002.

10. Федеральный закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ (ред. от 26.12.2024) «Об отходах производства и потребления». – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_19109.

11. Экологические проблемы мегаполисов и промышленных агломераций / М. А. Пашкевич [и др.] ; Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет). – Санкт-Петербург, 2010. – 202 с.

12. Инженерная экология и экологический менеджмент / М. В. Буторин, П. В. Воробьев, А. П. Дмитриева [и др.] ; под ред. Н. И. Иванова, И. М. Фадина. – Москва : Логос, 2003. – 528 с.

13. Качор, О. Л. Экологическая безопасность / О. Л. Качор, В. В. Трусова. – Иркутск : ИРНИТУ, 2021. – 176 с.

14. ГОСТ Р 71783-2024. Ресурсосбережение. Промышленный симбиоз. – Москва: Российский институт стандартизации, 2024. – 16 с.

15. Милютин, А. Г. Экология. Основы геоэкологии / А. Г. Милютин, Н. К. Андросова, И. С. Калинин, А. К. Порцевский. – Москва : Юрайт, 2013. – 542 с.

16. Zhang, Z. et al. Insight into the impact of industrial waste co-disposal with MSW on groundwater contamination at the open solid waste dumping sites / Zhicheng Zhang, Dandan Zhou, Jian He, Ying He, Changqi Yu, Yuyang Long, Dongsheng Shen, Jun Yao, Hui Chen // Chemosphere. – 2023. – Vol. 344. – P. 140429.

17. Серов, Г. П. Техногенная и экологическая безопасность в практике деятельности предприятий: теория и практика / Г. П. Серов, С. Г. Серов. – Москва : Ось-89, 2007. – 511 с.

18. Бобович, Б. Б. Переработка промышленных отходов / Б. Б. Бобович. – Москва : СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 445 с.

19. X. Peng, Y. Jiang, Z. Chen et al. Recycling municipal, agricultural and industrial waste into energy, fertilizers, food and construction materials, and economic feasibility: a review / Peng X., Jiang Y., Chen Z., Wu W., Almatrafi E., Zhu

Yin, Wang H., Zhang C., Song B., Zeng G.// Environmental Chemistry Letters. – 2023. – Vol. 21. – P. 765–801.

20. Колесников, Е. Ю. Техносферная безопасность. Инженерные решения / Е. Ю. Колесников. – Санкт-Петербург : Лань, 2024. – 540 с.

21. Liang G., Qu Z. Insight into Pyrometallurgical Recovery of Platinum Group Metals from Spent Industrial Catalyst: Co-disposal of Industrial Wastes / Guangbing Liang, Zhenping Qu // ACS ES&T Engineering. – 2023. – Vol. 3, iss. 10. – P. 1532–1546.

22. Niu Y., Wen L., Guo X., Hui S. Co-disposal and reutilization of municipal solid waste and its hazardous incineration fly ash / Yanqing Niu, Liping Wen, Xin Guo, Shi'en Hui // Environment International. – 2022. – Vol. 166 (August). – P. 107346.

23. Srivastava A. N., Chakma S. Bioavailability reduction of heavy metals through dual mode anaerobic Co-landfilling of municipal solid waste and industrial organic sludge / Abhishek N. Srivastava, Sumedha Chakma // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 439 (July). – P. 135725.

24. Lin T., Liao Y., Dai T., Ma X. Investigation on co-disposal technology of sludge and municipal solid waste based on numerical simulation / Tianle Lin, Yali Liao, Tao Dai, Xiao Ma // Fuel. – 2023. – Vol. 343 (July). – P. 127882.

25. Сорокин, А. Ф. Энергетика – Экология – Безопасность: монография / А. Ф. Сорокин, И. Г. Мельцаев, А. Ю. Мурзин ; Иван. гос. энергет. ун-т. – Иваново : ИГЭУ, 2011. – 288 с.

26. Kuo P.-C., Illathukandy B., Kung C.-H., Chang J.-S., Wu W. Process simulation development of a clean waste-to-energy conversion power plant: Thermodynamic and environmental assessment / Po-Chih Kuo, Biju Illathukandy, Chi-Hsiu Kung, Jo-Shu Chang, Wei Wu // Journal of Cleaner Production. – 2021. – Vol. 315. – P. 128156.

27. Тимонин, А. С. Инженерно-экологический справочник. Том 3 / А. С. Тимонин. – Калуга: Изд-во Бочкаревой, 2003. – 1024 с.

28. Glushkov D., Kuznetsov G., Paushkina K. Switching Coal-Fired Thermal Power Plant to Composite Fuel for Recovering Industrial and Municipal Waste: Combustion Characteristics, Emissions, and Economic Effect / D. Glushkov, G. Kuznetsov, K. Paushkina // Energies. – 2020. – Vol. 13, iss. 1. – P. 259.

29. Потапкина, Е. Н. Рациональное использование водных ресурсов при работе ТЭС : монография / Е. Н. Потапкина. – Москва : АР-Консалт, 2018. – 66 с.

30. Пугач, Л. И. Энергетика и экология / Л. И. Пугач. – Новосибирск: НГТУ, 2003. – 502 с.

31. Копылов, А. С. Водоподготовка в энергетике / А. С. Копылов, В. Л. Лавыгин, В. Ф. Очков. – Москва : Издательский дом МЭИ, 2016. – 309 с.

32. Громов, С. Л. Водоподготовка в энергетике / С. Л. Громов, Е. К. Долгов, К. А. Орлов, В. Ф. Очков ; под ред. В. Ф. Очкова. – Москва : Издательство МЭИ, 2021. – 576 с.

33. Stănciulescu D., Zaharia C. Process water treatment in a thermal power plant: characteristics and sediment/sludge disposal / Daniela Stănciulescu, Carmen Zaharia // Environmental Engineering and Management Journal. – 2020. – Vol. 19, no. 2. – P. 255–267.

34. Колесников, Е. Ю. Оценка техногенного воздействия на окружающую среду / Е. Ю. Колесников. – Санкт-Петербург: Лань, 2025. – 93 с.

35. Власова, А. Ю. Ресурсосберегающая технология утилизации высокоминерализованных кислых и жестких отходов ионитных водоподготовительных установок ТЭС : диссертация ... кандидата технических наук : 05.14.14 / Власова Алена Юрьевна. – Казань, 2018. – 171 с.

36. Ильина, Л. А. Экологические и экономические аспекты использования в производстве строительных материалов отходов топливно-энергетического комплекса и их классификация / Л. А. Ильина, В. З. Абдрахимов // Экологические системы и приборы. – 2020. – № 8. – С. 28–44.

37. Медяник, Ю. В. Исследование свойств смешанных цементов с наполнителем из шламовых отходов теплоэлектростанций / Ю. В. Медяник //

Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – № 2 (32). – С. 249–255.

38. Старостина, И. В. Использование кремнеземсодержащих промышленных отходов в технологии композиционных гипсовых вяжущих / И. В. Старостина, Р. О. Ефремов, Е. В. Порожнюк, Ю. Л. Старостина, И. Г. Шайхиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – № 13. – С. 304–311.

39. Богданов, А. Н. Оценка эффективности карбонатсодержащей добавки в глинистое сырье для создания лицевой керамики / А. Н. Богданов, Л. А. Абдрахманова, А. С. Гордеев // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2013. – № 2 (24). – С. 215–220.

40. Виноградов, В. Н. Обобщение опытов предварительной очистки воды на ТЭС / В. Н. Виноградов, А. В. Жадан, Б. А. Смирнов, О. В. Смирнов, В. К. Аван, Е. А. Карпычев // Вестник Ивановского государственного энергетического университета. – 2011. – Вып. 1. – С. 1–8.

41. Зверева, Э. Р. Изучение влияния карбонатной присадки на реологические свойства нефтяного котельного топлива / Э. Р. Зверева, А. В. Дмитриев, А. И. Назаров, Ф. И. Бурганова, А. Э. Гурьянова, В. П. Плотникова, Л. О. Зверев // Промышленная энергетика. – 2021. – № 7. – С. 22–26.

42. Небольсин, А. Н. Известкование почв, загрязненных тяжелыми металлами / А. Н. Небольсин, З. П. Небольсина, Ю. В. Алексеев, Л. В. Яковлева // Агрохимия. – 2004. – № 3. – С. 48–54.

43. Ковшик, И. Г. Соя в Амурской области. Агротехника выращивания в современных условиях: монография / И. Г. Ковшик, А. В. Науменко. – Благовещенск : Деловое Приамурье, 2018. – 248 с.

44. Золотова, Е. С. Использование минеральных отходов промышленности в сельском хозяйстве / Е. С. Золотова // Ежегодник-2018 : труды Института геологии и геохимии УрО РАН. – 2019. – Вып. 166. – С. 170–172.

45. Демина, Т. Я. Проблема утилизации отходов химических производств / Т. Я. Демина, Л. Р. Шаяхметова // Экология и промышленность России. – 2008. – № 3. – С. 29–31.

46. Николаева, Л. А. Адсорбционная очистка газовых выбросов от сероводорода гранулированным карбонатным шламом / Л. А. Николаева, А. Н. Хуснутдинов // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. – 2019. – № 3 (73). – С. 37–47.

47. Николаева, Л. А. Усовершенствованный метод очистки отходящих газов химических предприятий от диоксида серы / Л. А. Николаева, Э. М. Хуснутдинова. – Казань : КГЭУ, 2023. – 87 с.

48. Николаева, Л. А. Исследование процесса обессоливания концентрата установок обратного осмоса отходом энергетики / Л. А. Николаева, Э. Р. Зайнуллина // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2022. – Т. 24, № 2. – С. 186–195.

49. Николаева, Л. А. Очистка сточных вод промышленных предприятий от фенолов модифицированными сорбционными материалами / Л. А. Николаева, Н. Е. Айкенова // Вестник Научного центра ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности. – 2022. – № 1. – С. 93–101.

50. Корпачев, В. П. Водные ресурсы и основы водного хозяйства / В. П. Корпачев, И. В. Бабкина, А. И. Пережилин, А. А. Андрияс. – 3-е изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 320 с.

51. Павлинова, И. И., Баженов, В.И. Водоснабжение и водоотведение. 6-е изд., пер. и доп. Учебник и практикум для вузов / И. И. Павлинова, В. И. Баженов. – Москва: Издательство Юрайт, 2026. – 462 с.

52. Гогина, Е. С. Ресурсосберегающие технологии промышленного водоснабжения и водоотведения / Е. С. Гогина, А. Д. Гуринович, Е. А. Урецкий. – Москва: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2012. – 310 с.

53. Соколов, Л. И. Основы промышленного водоснабжения и водоотведения : в 3 т. Т. 2 : Водоотведение и очистка сточных вод на промышленных предприятиях / Л. И. Соколов. – Вологда : ВоГУ, 2015. – 216 с.

54. Ильин, В. И. Технологические процессы и способы очистки производственных сточных вод / В. И. Ильин. – Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – 103 с.

55. Попов, О. Н. Системы водоснабжения и водоотведения : в 2 ч. / О. Н. Попов, А. Н. Грибков ; Тамбовский государственный технический университет. – Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2024. – 97 с.

56. Святченко, А. В. Очистка поликомпонентных сточных вод с использованием реагентов на основе лигноцеллюлозных отходов и пыли электродуговых сталеплавильных печей: диссертация ... кандидата технических наук : 05.23.04 / Святченко Алексей Валерьевич. – Белгород, 2023. – 174 с.

57. Новикова, О. К. Канализационные сети / О. К. Новикова. – Гомель: БелГУ, 2021. – 179 с.

58. Абросимов, А. А. Экология переработки углеводородных систем / А. А. Абросимов. – Москва: Химия, 2002. – 608 с.

59. Шачнева, Е. Ю. Поверхностно-активные вещества в объектах окружающей среды / Е. Ю. Шачнева. – Москва: Lambert Academic Publishing, 2013. – 64 с.

60. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге ; под ред. Л. П. Зайченко. – Санкт-Петербург: Профессия, 2004. – 240 с.

61. Кадыров, А. А. Поверхностно-активные вещества (получение, свойства, применение) / А. А. Кадыров, Н. А. Кадыров. – Ташкент: ТашГТУ, 2015. – 116 с.

62. Русанов, А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Русанов, А. К. Щекин. – Санкт-Петербург: Лань, 2016. – 612 с.

63. Paulino R. et al. Critical review of adsorption and biodegradation mechanisms for removal of biogenic taste and odour compounds in granular and biological activated carbon contactors / R. Paulino, B. Tamburic, R. M. Stuetz, A. Zamyadi, N.

Crosbie, R. K. Henderson // Journal of Water Process Engineering. – 2023. – Vol. 52. – P. 103518.

64. Cserháti T., Forgács E., Oros G. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants / T. Cserháti, E. Forgács, G. Oros // Environment International. – 2002. – Vol. 28, iss. 5. – P. 337–348.

65. Kim S.-H., Yun Y., An S. A study on synergistic antibacterial activity of cosmetic ingredients / S.-H. Kim, Y. Yun, S. An // Journal of the Society of Cosmetic Scientists of Korea. – 2018. – Vol. 44, № 1. – P. 1–11.

66. Palmer M., Hatley H. The role of surfactants in wastewater treatment: Impact, removal and future techniques: A critical review / M. Palmer, H. Hatley // Water Research. – 2018. – Vol. 147. – P. 60–72.

67. Terechova E. L., Zhang G., Chen J., Sosnina N. A., Yang F. Combined chemical coagulation–flocculation/ultraviolet photolysis treatment for anionic surfactants in laundry wastewater / E. L. Terechova, Guoquan Zhang, Jie Chen, N. A. Sosnina, Fenglin Yang // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2014. – Vol. 2, iss. 4. – P. 2111–2119.

68. Aloui F., Kchaou S., Sayadi S. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability / Fathi Aloui, Sonia Kchaou, Sami Sayadi // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 164, iss. 1. – P. 353–359.

69. Ксенофонтов, Б. С. Очистка сточных вод предприятий пищевой промышленности от поверхностно-активных веществ и жиров флотацией / Б. С. Ксенофонтов, А. С. Козодаев, Р. А. Таранов, М. В. Иванов, Е. В. Петрова, А. А. Балина, М. С. Виноградов, Д. В. Сазонов // Экология и промышленность России. – 2013. – № 11. – С. 4–7.

70. Siyal A. A., Shamsuddin M. R., Low A., Rabat N. E. A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater / Ahmer Ali Siyal, Muhammad Rashid Shamsuddin, Aaron Low, Nurul Ekmi Rabat // Journal of Environmental Management. – 2020. – Vol. 254. – P. 109797.

71. Ильина, Е. Б. Адсорбция / Е. Б. Ильина, Е. Е. Мареичева ; под ред. П. Г. Бабаевского. – Москва: МАИ, 2022. – 110 с. – ISBN 978-5-4316-0967-1.

72. Шумяцкий, Ю. И. Адсорбционные процессы / Ю. И. Шумяцкий. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005. – 164 с.

73. Дударев, В. И. Адсорбция ионов никеля (II) из водных растворов углеродными адсорбентами / В. И. Дударев, Н. В. Иринчинова, Е. Г. Филатова // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60, № 1. – С. 75–81.

74. Гаврилова, Н. Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с.

75. Каграманов, Г. Г. Процессы химической технологии в системах с твердой фазой / Г. Г. Каграманов, А. В. Клинов, И. П. Анашкин. – Санкт-Петербург: Лань, 2025. – 240 с. – ISBN 978-5-507-52586-7.

76. Цивадзе, А. Ю. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах / А. Ю. Цивадзе. – Москва: Граница, 2011. – 496 с.

77. Lee W., Yoon S., Choe J. K., Lee M., Choi Y. Anionic surfactant modification of activated carbon for enhancing adsorption of ammonium ion from aqueous solution / W. Lee, S. Yoon, J. K. Choe, M. Lee, Y. Choi // Science of The Total Environment. – 2018. – Vol. 639. – P. 1432–1439.

78. Долбня, И. В. Разработка сорбента с магнитными свойствами на основе гальваношлама для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов / И. В. Долбня, Е. А. Татаринцева, Е. А. Бухарова, Л. Н. Ольшанская // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2018. – № 4. – С. 42–44.

79. Кошкина, Л. Ю. Исследование процесса очистки сточных вод от неионогенных ПАВ в угольных биосорберах: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 03.02.08 (05.23.04) / Кошкина Людмила Юрьевна. – Казань: КГТУ, 2000. – 18 с.

80. Kulkarni D., Jaspal D., Itankar N. Methods and Composites for Surfactant Removal From Wastewater: A Review / D. Kulkarni, D. Jaspal, N. Itankar //

Water, Air & Soil Pollution. – 2025. – Vol. 236. – P. 655. – URL: https://doi.org/10.1007/s11270-025-08302-6.

81. Кангина, О. А. Адсорбция анионных поверхностно-активных веществ на активированных углях, полученных из лигнина и модифицированных сульфатом целлюлозы / О. А. Кангина, М. Г. Чернышева, Г. А. Бадун, А. В. Лишай, Н. Г. Цыганкова, Т. А. Савицкая, Д. Д. Гриншпан // Коллоидный журнал. – 2024. – Т. 86, № 1. – С. 37-47.

82. Heidarinejad Z. et al. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review / Z. Heidarinejad, M. H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, M. Sillanpää // Environmental Chemistry Letters. – 2020. – Vol. 18, iss. 2. – P. 393–415.

83. Иванец, М. Г. Адсорбция додецилсульфата натрия на модифицированных угольных адсорбентах / М. Г. Иванец, Т. А. Савицкая, Т. Н. Невар, Д. Д. Гриншпан // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86, № 11. – С. 1835–1839.

84. Лурье, Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1984. – 448 с.

85. Ягодовский, В. Д. Адсорбция / В. Д. Ягодовский; под ред. Е. Э. Григорьева. – Москва: Лаборатория знаний, 2016. – 216 с.

86. Патент 2847286 Российская Федерация, МПК C02F 1/52, C02F 103/36. Способ обезвреживания кислых сточных вод производства терефталевой кислоты / Б. С. Жирнов, Ф. Р. Опарина, Д. В. Балыкова, А. В. Сусликов, А. Е. Еременко ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет». – № 2024136188 ; заявл. 02.12.2024; опубл. 02.10.2025, Бюл. № 28. – 12 с.

87. Хорошавин, Л. Б. Основные технологии переработки промышленных и твердых коммунальных отходов / Л. Б. Хорошавин, В. А. Беляков, Е. А. Свалов; под ред. А. С. Носкова; Уральский федеральный ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 220 с.

88. Shreya, Verma A. K., Dash A. K., Bhunia P., Dash R. R. Removal of surfactants in greywater using low-cost natural adsorbents: A review / Shreya,

Akshaya Kumar Verma, Aditya Kishore Dash, Puspendu Bhunia, Rajesh Roshan Dash // Surfaces and Interfaces. – 2021. – Vol. 27. – P. 101532.

89. Jena G., Dutta K., Daverey A. Surfactants in water and wastewater (grey-water): Environmental toxicity and treatment options / G. Jena, K. Dutta, A. Daverey // Chemosphere. – 2023. – Vol. 341. – P. 140082. – URL: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140082.

90. Сапронова, Ж. А. Сорбционная очистка сточных вод от СПАВ отходом производства сахарной промышленности – сатурационным осадком : монография / Ж. А. Сапронова, С. В. Свергузова, Г. И. Тарасова, Р. О. Фетисов ; Министерство образования и науки РФ, Белгородский государственный технологический университет. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. – 113 с.

91. Adak A., Bandyopadhyay M., Pal A. Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: a case study / A. Adak, M. Bandyopadhyay, A. Pal // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2005. – Vol. 254, iss. 1–3. – P. 165–171.

92. Патент 2106898 Российская Федерация, МПК C02F 1/40, C02F 1/28, C02F 103/00. Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов, ПАВ и органических загрязнителей / Е. Е. Сироткина, В. Г. Иванов, О. В. Глазков, Е. А. Глазкова; патентообладатель Институт химии нефти СО РАН. – № 96108419/25; заявл. 25.04.1996; опубл. 20.03.1998, Бюл. № 8. – 8 с.

93. Сапронова, Ж. А. Сорбционное извлечение лаурилсульфата натрия из водных сред с помощью отхода сахарной промышленности / Ж. А. Сапронова, Р. О. Фетисов, И. Г. Шайхиев, С. В. Свергузова // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 3. – С. 163–165.

94. Фетисов, Р. О. Сорбционная очистка сточных вод от СПАВ отходом производства сахарной промышленности – сатурационным осадком: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 03.02.08 / Фетисов Роман Олегович. – Уфа, 2015. – 20 с.

95. Передерий, М. А. Получение углеродных сорбентов из некоторых видов биомассы / М. А. Передерий // Химия твердого топлива. – 2008. – № 4. – С. 30-36.

96. Соловьева, Е. А. Очистка городских сточных вод, обработка и биологическая трансформация осадка: монография / Е. А. Соловьева, А. С. Бабенко. – Москва: Инфра-Инженерия, 2019. – 140 с.

97. Poblete I. B. S., Araujo O. d. Q. F., de Medeiros J. L. Sewage-water treatment and sewage-sludge management with power production as bioenergy with carbon capture system: a review / I. B. S. Poblete, O. d. Q. F. Araujo, J. L. de Medeiros // Processes. – 2022. – Vol. 10, iss. 4. – P. 788. – URL: https://doi.org/10.3390/pr10040788.

98. Исаева, А. М. Обработка и утилизация осадков сточных вод / А. М. Исаева. – 2-е изд., перераб. и доп. – Пенза : ПГУАС, 2013. – 128 с.

99. Пахненко, Е. П. Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения: монография / Е. П. Пахненко. – Москва: Росинформагротех, 2007. – 311 с.

100. Ксенофонтов, Б. С. Биологическая очистка сточных вод / Б. С. Ксенофонтов. – Москва : НИЦ ИНФРА-М, 2024. – 255 с.

101. Cardete M. A., Mata-Álvarez J., Dosta J., Nieto-Sánchez R. Effect of the mixed liquor parameters on sludge settling for a petrochemical activated sludge system including an aerobic selector / M. A. Cardete, J. Mata-Álvarez, J. Dosta, R. Nieto-Sánchez // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2018. – Vol. 6, iss. 1. – P. 1062-1071.

102. Яковлев, С. В. Биохимические процессы в очистке сточных вод / С. В. Яковлев, Т. А. Карюхина. – Москва: Стройиздат, 1980. – 200 с.

103. Сидорова, Л. П. Очистка сточных и промышленных сточных вод. Ч. II. Биохимическая очистка. Активный ил. Оборудование: электронное текстовое издание / Л. П. Сидорова, А. Н. Снигирева. – Екатеринбург, 2017. – 125 с.

104. Gulshin I., Gorina E. Single-sludge system of advanced low-oxygen wastewater treatment with nitrogen compounds removal / I. Gulshin, E. Gorina //

Water and Ecology. – 2019. – Vol. 24, no. 4. – P. 9–19. – URL: http://dx.doi.org/10.23968/2305-3488.2019.24.4.9-19.

105. Anikin Yu. V. Modern Materials and Technologies of Industrial Wastewater Treatment / Yu. V. Anikin // Russian Journal of Construction Science and Technology. – 2018. – Vol. 4, no. 2. – P. 22–26. – URL: https://doi.org/10.15826/B978-5-7996-3081-2.03.

106. Xia J.et al. Enhanced Dewatering of Activated Sludge by Skeleton-Assisted Flocculation Process / Jiahua Xia, Ting Rao, Juan Ji, Bijuan He, Ankang Liu, Yongjun Sun // International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2022. – Vol. 19, no. 11. – P. 6540. – URL: https://doi.org/10.3390/ijerph19116540.

107. Дремичева, Е. С. Проблемы загрязнения водоемов нефтесодержащими сточными водами промышленных предприятий и варианты их решения / Е. С. Дремичева // Химическая безопасность. – 2021. – Т. 5, № 2. – С. 66–77. – URL: https://doi.org/10.25514/CHS.2021.2.20003.

108. Jiang Y., Gao F., Zhang N., Li J., Xu M., Jiang Y. Dehydration Performance of Municipal Sludge and Its Dewatering Conditioning Methods: A Review / Yanfeng Jiang, Fuyan Gao, Ning Zhang, Jianxin Li, Meijuan Xu, Yuejun Jiang // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2023. – Vol. 62, iss. 29.

109. Ksenofontov B. S., Kapitonova S. N., Vasilieva Ya. S., Zhigalova A. A. Engineering problems of dehydration and disposal of sewage sludge / B. S. Ksenofontov, S. N. Kapitonova, Ya. S. Vasilieva, A. A. Zhigalova // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – Vol. 864. – P. 012040. – URL: https://doi.org/10.1088/1755-1315/864/1/012040.

110. Воронов, Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод / Ю. В. Воронов, С. В. Яковлев. – Москва: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 704 с.

111. Валиев, В. С. Способы утилизации осадков городских сточных вод / В. С. Валиев, Д. В. Иванов, Р. Р. Шагидуллин // Российский журнал прикладной экологии. – 2020. – № 4. – С. 52-63.

112. Туровский, И. С. Осадки сточных вод. Обезвоживание и обеззараживание / И. С. Туровский. – Москва, 2008. – 376 с.

113. Насыров, И. А. Проблемы утилизации иловых осадков очистных сооружений / И. А. Насыров, Г. В. Маврин, И. Г. Шайхиев // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 19. – С. 257-259.

114. Ксенофонтов, Б. С. Технологические основы обработки осадков сточных вод с использованием комбинированной техники и технологий : монография / Б. С. Ксенофонтов. – Москва: НИЦ ИНФРА-М, 2024. – 362 с.

115. Лавриненко, А. А. Гравитационное обезвоживание отходов флотации коксующихся углей с применением флокулянтов / А. А. Лавриненко, Г. Ю. Гольберг, О. Г. Лусинян // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 11. – С. 5–13.

116. Qi Y., Wang W., Yang Z., Hao Y. Enhancing activated sludge dewatering performance: Impact of alum dosage on dehydration characteristics and microstructure / Y. Qi, W. Wang, Z. Yang, Y. Hao // Drying Technology. – 2024. – Vol. 42, no. 15. – P. 2232–2240.

117. Xiao T., Wang H., Wang X., Wu H., Yuan S., Dai X., Dong B. New strategy of drinking water sludge as conditioner to enhance waste activated sludge dewaterability: Collaborative disposal / Tingting Xiao, Hui Wang, Xiankai Wang, Haibin Wu, Shijie Yuan, Xiaohu Dai, Bin Dong // Water Research. – 2023. – Vol. 233. – P. 119761.

118. Патент 2247082 Российская Федерация, МПК C02F 11/00. Способ разделения твердой и жидкой фаз водонасыщенного техногенного шлама / В. М. Кнатько, М. В. Кнатько, Н. В. Владимирская, Е. В. Щербакова, Е. И. Горбенко ; заявитель и патентообладатель не указаны. – № 2003111183/15; заявл. 14.04.2003; опубл. 27.02.2005, Бюл. № 6. – 12 с.

119. Xia J., Rao T., Ji J., He B., Liu A., Sun Y. Enhanced Dewatering of Activated Sludge by Skeleton-Assisted Flocculation Process / Jiahua Xia, Ting Rao, Juan Ji, Bijuan He, Ankang Liu, Yongjun Sun // International Journal of Environmental

Research and Public Health. – 2022. – Vol. 19, no. 11. – P. 6540. – URL: https://doi.org/10.3390/ijerph19116540.

120. Патент 2782605 Российская Федерация, МПК C02F 11/12. Способ переработки избыточного активного ила / Н. П. Хрипач, С. Н. Жегулин, Е. Г. Камнев; № 2022107562; заявл. 22.03.2022; опубл. 31.10.2022, Бюл. № 31. – 10 с.

121. Патент 2848278 Российская Федерация, МПК B03B 9/00. Способы и системы обезвоживания хвостов / Д. Осборн, Дж. Грэхем, Дж. Орр, Джеймс С. Фишер. – № 2023108429; заявл. 07.09.2021; конвенц. приоритет 08.09.2020, US 63/075,592; опубл. 16.10.2025, Бюл. № 29. – 15 с.

122. Патент 2821251 Российская Федерация, МПК C02F 11/12. Способ обезвоживания илового осадка и устройство для его осуществления / И. В. Веженков, Г. С. Ержанов, А. С. Вахивский; патентообладатели И. В. Веженков, Г. С. Ержанов, А. С. Вахивский. – № 2023130409; заявл. 22.11.2023; опубл. 18.06.2024, Бюл. № 17. – 12 с.

123. Ignatenko A. V. Analysis of waste waters toxicity and detoxication during their biological treatment / Arkadiy V. Ignatenko // Chemical Safety Science. – 2022. – Vol. 6, iss. 1. – P. 21–46.

124. Голиков, А. П. География мирового водопотребления: состояние, динамика, перспективы / А. П. Голиков, Н. А. Казанова // Journal of Economics and International Relations. – 2018. – С. 17–25.

125. Geng H., Xu Y., Zheng L., Gong H., Dai L., Dai X. An overview of removing heavy metals from sewage sludge: achievements and perspectives / H. Geng, Y. Xu, L. Zheng, H. Gong, L. Dai, X. Dai // Environmental Pollution. – 2020. – Vol. 266. – P. 115375.

126. Ghorpade A., Ahammed M. M. Water treatment sludge for removal of heavy metals from electroplating wastewater / A. Ghorpade, M. M. Ahammed // Environmental Engineering Research. – 2018. – Vol. 23, no. 1. – P. 92–98. – URL: https://doi.org/10.4491/eer.2017.065.

127. Park S., Oh S. Detoxification and bioaugmentation potential for acetaminophen and its derivatives using Ensifer sp. isolated from activated sludge /

Sangeun Park, Seungdae Oh // Chemosphere. – 2020. – Vol. 260. – P. 127532. – URL: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127532.

128. Горелова, О. М. Исследования по утилизации избыточного активного ила / О. М. Горелова, К. Ю. Титова // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4, т. 1. – С. 114-118.

129. Jin M., Liu H., Deng H., Xiao H., Lu G., Yao H. Arsenic chemistry in municipal sewage sludge dewatering, thermal drying, and steam gasification: Effects of Fenton-CaO conditioning / Minghao Jin, Huan Liu, Hongping Deng, Han Xiao, Geng Lu, Hong Yao // Water Research. – 2022. – Vol. 213. – P. 118140.

130. Xia L., Dong Z., Tan C., Yao P., Huhan S., Zhang H., Guo L., Jin P., Liao H., Gao Y. Improved heavy metal fractionation of dewatered activated sludge via sequential physical extraction (SPE) / Longfei Xia, Zhengzhong Dong, Chen Tan, Peiru Yao, Shuangfei Huhan, Huan Zhang, Langming Guo, Pengkang Jin, Hongjian Liao, Yaohuan Gao // Talanta. – 2026. – Vol. 298, part A. – P. 128856.

131. Rott E., Pittmann T., Wasielewski S., Kugele A., Minke R. Detoxification of Pesticide-Containing Wastewater with FeIII, Activated Carbon and Fenton Reagent and Its Control Using Three Standardized Bacterial Inhibition Tests / E. Rott, T. Pittmann, S. Wasielewski, A. Kugele, R. Minke // Water. – 2017. – Vol. 9. – P. 969. – URL: https://doi.org/10.3390/w9120969.

132. Jin M., Liu H., Deng H., Xiao H., Lu G., Yao H. Arsenic chemistry in municipal sewage sludge dewatering, thermal drying, and steam gasification: Effects of Fenton-CaO conditioning / Minghao Jin, Huan Liu, Hongping Deng, Han Xiao, Geng Lu, Hong Yao // Water Research. – 2022. – Vol. 213. – P. 118140.

133. Liu J., Xie C., Xie W., Zhang X., Chang K., Sun J., Kuo J., Xie W., Liu C., Sun S., Buyukada M., Evrendilek F. Arsenic partitioning behavior during sludge co-combustion: thermodynamic equilibrium simulation / J. Liu, C. Xie, W. Xie [и др.] // Waste and Biomass Valorization. – 2019. – Vol. 10, no. 8. – P. 2297–2307.

134. Song B., Yuan K., Wei Y., Chen D., Meng F., Cao Q., Song M., Liu H. In-furnace control of arsenic vapor emissions using Fe_2O_3 microspheres with good

sintering resistance / B. Song, K. Yuan, Y. Wei // Environmental Science & Technology. – 2021. – Vol. 55, iss. 13. – P. 8613-8621.

135. Zhang L., Chen Y., Ma C., Liu L., Pan J., Li B., Wu X., Wang Q. Improving heavy metals removal, dewaterability and pathogen removal of waste activated sludge using enhanced chemical leaching / Liguo Zhang, Ying Chen, Caixia Ma // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 271. – P. 122512.

136. Патент 2220923 Российская Федерация, МПК C02F 11/00, C02F 101/20. Способ переработки избыточного активного ила, содержащего тяжелые металлы / И. В. Зыкова, В. П. Панов, Т. Г. Макашова, Н. Е. Панова; заявитель и патентообладатель не указаны. – № 2002108789/15; заявл. 05.04.2002 ; опубл. 10.01.2004, Бюл. № 1. – 10 с.

137. Ma D., Su M., Qian J., Wang Q., Meng F., Ge X., Ye Y., Song C. Heavy metal removal from sewage sludge under citric acid and electroosmotic leaching processes / D. Ma, M. Su, J. Qian // Separation and Purification Technology. – 2020. – Vol. 242. – P. 116820.

138. Wang X., Chen J., Yan X., Wang X., Zhang J., Huang J., Zhao J. Heavy metal chemical extraction from industrial and municipal mixed sludge by ultrasound-assisted citric acid / X. Wang, J. Chen, X. Yan // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – Vol. 27. – P. 368–372.

139. Li S., Li R., Tang Y., Chen G. Microwave-induced heavy metals removal from dewatered biosolids for cost-effective composting / S. Li, R. Li, Y. Tang, G. Chen // Journal of Cleaner Production. – 2019. – Vol. 241. – P. 118342.

140. Патент 2321553 Российская Федерация, МПК C02F 11/00. Способ удаления и обезвреживания иловых осадков сточных вод и технологическая линия для его осуществления / В. М. Кнатько, Е. В. Щербакова, М. В. Кнатько ; патентообладатели Ф. В. Кармазинов, А. И. Дюк, А. Н. Беляев, М. В. Кнатько. – № 2006107788/15; заявл. 13.03.2006; опубл. 10.04.2008, Бюл. № 10. – 14 с.

141. ИТС 10-2019. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Очистка сточных вод с использованием систем

водоотведения поселений, городских округов. – Москва : Бюро НДТ, 2019. – 412 с.

142. Быкова, М. В. Комплексная утилизация осадков городских сточных вод с получением техногенного почвогрунта / М. В. Быкова, Д. М. Малюхин, Д. О. Нагорнов, А. А. Дука // Записки Горного института. – 2024. – Т. 267. – С. 453–465.

143. Tarayre C., De Clercq L., Charlier R., Michels E., Meers E., Camargo-Valero M., Delvigne F. New perspectives for the design of sustainable bioprocesses for phosphorus recovery from waste / C. Tarayre, L. De Clercq, R. Charlier // Bioresource Technology. – 2016. – Vol. 206. – P. 264–274.

144. Zeng J., Chen D., Zhu J., Long C., Qing T., Feng B. Phosphate recovery using activated sludge cyanophycin: Adsorption mechanism and utilization as nitrogen-phosphorus fertilizer / Jinyu Zeng, Duoduo Chen, Jing Zhu // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 476. – P. 14660.

145. Hidaka T., Nalamura M., Oritate F., Nishimura F. Utilization of high solid waste activated sludge from small facilities by anaerobic digestion and application as fertilizer / Taira Hidaka, Masato Nalamura, Fumiko Oritate, Fumitake Nishimura // Water Science and Technology. – 2019. – Vol. 80, no. 12. – P. 2320–2327.

146. Игнатенко, А. В. Анализ токсичности и детоксикации сточных вод в процессе их биологической очистки / А. В. Игнатенко // Химическая безопасность. – 2021. – Т. 5, № 1. – С. 64–80.

147. Патент 2212391 Российская Федерация, МПК C05F 9/00. Способ компостирования органических и органоминеральных веществ и отходов / А. И. Шульгин, А. А. Шульгин; заявитель и патентообладатель не указаны. – № 2001133115/13; заявл. 11.12.2001; опубл. 20.09.2003, Бюл. № 26. – 12 с.

148. Чулкова, И. Л. Применение осадков сточных вод в производстве бетона / И. Л. Чулкова, О. Е. Смирнова, А. В. Красова // Вестник СибАДИ. – 2021. – Т. 18, № 5. – С. 566–575.

149. Pimenov A. T., Smirnova O. E., Ottochko S. Y. Use of metallurgical slags in mortar production / A. T. Pimenov, O. E. Smirnova, S. Y. Ottochko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 365. – P. 012023.

150. Литвинова, Т. Е. Получение легкого золобетона как перспективное направление утилизации техногенных продуктов (на примере отходов водоотведения) / Т. Е. Литвинова, Д. В. Сучков // Записки Горного института. – 2023. – Т. 264. – С. 906–918.

151. Чернова, К. С. Изучение влияния автолизатов активного ила метантенков на прочностные характеристики строительных материалов / К. С. Чернова, М. М. Баурина, Н. Б. Градова // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33, № 5 (215). – С. 47–48. – URL: https://doi.org/10.2166/wst.2020.050.

152. Старостина, И. В. Утилизация осадков нейтрализации сточных вод в производстве керамического кирпича / И. В. Старостина, М. М. Симонов, М. Ю. Федорина // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12-10. – С. 2120–2124.

153. Chu H. C., Chen K. M. Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass / H. C. Chu, K. M. Chen // Process Biochemistry. – 2002. – Vol. 37, iss. 6. – P. 595–600.

154. Hamdi Mihciokur M., Oguz M. Removal of oxytetracycline and determining its biosorption properties on aerobic granular sludge / Merve Hamdi Mihciokur, Merve Oguz // Environmental Toxicology and Pharmacology. – 2016. – Vol. 46. – P. 174–182.

155. Собгайда, Н. А. Утилизация отработанного избыточного активного ила / Н. А. Собгайда, А. Б. Солодкова // Международный журнал экологических проблем. – 2015. – Т. 1, № 1. – С. 64–74.

156. Москвичева, Е. В. Совершенствование технологии очистки городских сточных вод с использованием сорбента на основе избыточного активного ила / Е. В. Москвичева, А. А. Войтюк, Э. П. Доскина, Д. О. Игнаткина, Ю. Ю. Юрьев, Д. В. Щитов // Инженерный вестник Дона. – 2015. – № 2–2 (36). – С. 2-28.

157. Li J., Cao L., Li B., Huang H., Yu W., Sun C. Utilization of activated sludge and shell wastes for the preparation of Ca-loaded biochar for phosphate removal and recovery / Jing Li, Lu Cao, Bing Li, Haiming Huang, Wei Yu, Cairui Sun// Journal of Cleaner Production. – 2023. – Vol. 382. – P. 135395.

158. Chen L., Huang J. J., Hua B., Droste R., Ali S., Zhao W. Effect of steel slag in recycling waste activated sludge to produce anaerobic granular sludge / Lu Chen, Jinhui Jeanne Huang, Binbin Hua, Ronald Droste, Salman Ali, Weixin Zhao // Chemosphere. – 2020. – Vol. 257. – P. 127291.

159. Liu C. Enhancement of dewaterability and heavy metals solubilization of waste activated sludge conditioned by natural vanadium-titanium magnetite-activated peroxymonosulfate oxidation with rice husk / Changgeng Liu // Chemical Engineering Journal. – 2019. – Vol. 359. – P. 217–224.

160. Arcos-Hernandez M. V., Pratt S., Laycock B., Johansson P., Werker A., Lant P. A. Waste Activated Sludge as Biomass for Production of Commercial-Grade Polyhydroxyalkanoate (PHA) / M. V. Arcos-Hernandez, S. Pratt, B. Laycock, P. Johansson, A. Werker, P. A. Lant // Waste and Biomass Valorization. – 2013. – Vol. 4. – P. 117–127.

161. Fu Q., Wang D., Li X., Yang Q., Xu Q., Ni B.-J. Towards hydrogen production from waste activated sludge: Principles, challenges and perspectives / Qizi Fu, Dongbo Wang, Xiaoming Li, Qi Yang, Qiuxiang Xu, Bing-Jie Ni // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2021. – Vol. 135. – P. 110283.

162. Yusoff M. Z. M., Hu A., Feng C., Maeda T., Shirai Y., Hassan M. A., Yu C.-P. Influence of pretreated activated sludge for electricity generation in microbial fuel cell application / Mohd Zulkhairi Mohd Yusoff, Anyi Hu, Cuijie Feng, Toshinari Maeda, Yoshihito Shirai, Mohd Ali Hassan, Chang-Ping Yu // Bioresource Technology. – 2013. – Vol. 145. – P. 90–96.

163. Rashid N., Cui Y.-F., Rehman M. S. U., Han J.-I. Enhanced electricity generation by using algae biomass and activated sludge in microbial fuel cell / Naim Rashid, Yu-Feng Cui, Muhammad Saif Ur Rehman, Jong-In Han // Science of The Total Environment. – 2013. – Vol. 456–457. – P. 91–94.

164. Stom D. I., Zhdanova G. O., Saksonov M. N., Barbora L., Xie B., Gorbunova J. O., Fialkov V. A., Kupchinsky A. B., Beschkov V. N. Application of biofuel cells in state assessment of activated sludge from treatment plants / D. I. Stom, G. O. Zhdanova, M. N. Saksonov // Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. – 2019. – Vol. 9, no. 3. – P. 477–488.

165. Villamil J. A., Diaz E., de la Rubia M. A., Mohedano A. F. Potential Use of Waste Activated Sludge Hydrothermally Treated as a Renewable Fuel or Activated Carbon Precursor / J. A. Villamil, E. Diaz, M. A. de la Rubia, A. F. Mohedano // Molecules. – 2020. – Vol. 25, no. 15. – P. 3534. – URL: https://doi.org/10.3390/molecules25153534.

166. Gao X., Chen H., Wei L., Pan P., Zhang K., Wu L. Performance assessment of a hydrothermal treatment-based sewage sludge-to-electricity system integrated with a coal-fired power plant / Xin Gao, Heng Chen, Lai Wei, Peiyuan Pan, Kai Zhang, Lining Wu // Energy Conversion and Management. – 2024. – Vol. 300. – P. 117957.

167. Ушаков, А. Г. Твердое композиционное топливо на основе отходов угольных предприятий и избыточного активного ила / А. Г. Ушаков, Е. С. Ушакова, Г. В. Ушаков // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2014. – № 3 (202). – С. 70-79.

168. Цыбина, Анна Валерьевна. Утилизация осадков городских сточных вод разных сроков хранения: диссертация ... кандидата технических наук: 05.23.04 / Цыбина Анна Валерьевна. – Пермь, 2024. – 133 с.

169. Agarwal M., Tardio J., Mohan S. V. Pyrolysis of activated sludge: Energy analysis and its technical feasibility / Manu Agarwal, James Tardio, S. Venkata Mohan // Bioresource Technology. – 2015. – Vol. 178. – P. 70–75. – URL: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.134.

170. Килина, А. П. Подходы к решению задачи поиска эффективных методов утилизации иловых осадков, позволяющих снизить негативное воздействие на компоненты геосферы / А. П. Килина, А. В. Цыбина // Химия. Экология. Урбанистика. – 2019. – Т. 1. – С. 127-131.

171. Буренков, С. В. Термическая утилизация иловых осадков сточных вод методом быстрого пиролиза в сетчатом реакторе / С. В. Буренков, А. Н. Грачев, С. А. Забелкин // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 22. – С. 40-43.

172. Патент 2008138293 Российская Федерация, МПК C02F 11/10. Способ переработки осадков сточных вод, избыточного активного ила и нефтешламов / Я. И. Вайсман, И. С. Глушанкова, М. С. Дьяков, Л. В. Рудакова, И. С. Гуляева, В. А. Батракова; заявитель ГОУ ВПО «Пермский государственный технический университет». – № 2008138293/15; заявл. 25.09.2008; опубл. 27.03.2010, Бюл. № 9. – 12 с.

173. Хорева, Полина Викторовна. Повышение эффективности термической переработки осадков сточных вод: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.23.04 / Хорева Полина Викторовна. – Москва, 2022. – 20 с.

174. Копец, Юрий Витальевич. Повышение эффективности утилизации твердых коммунальных отходов на примере Луганской Народной Республики: диссертация ... кандидата технических наук : 05.23.04 / Копец Юрий Витальевич. – Волгоград, 2023. – 138 с.

175. Биоэнергетика в Российской Федерации. Дорожная карта на 2019-2030 гг. – Москва, 2019. – 28 с.

176. Batistella L., Silva V., Suzin R. C., Virmond E., Althoff C. A., Moreira R. F. P. M., José H. J. Gaseous emissions from sewage sludge combustion in a moving bed combustor / L. Batistella, V. Silva, R. C. Suzin // Waste Management. – 2015. – Vol. 46. – P. 430-439.

177. Дмитриев, А. В. Улавливание частиц из дымовых газов прямоугольными сепараторами / А. В. Дмитриев, В. Э. Зинуров, О. С. Дмитриева, В. Л. Нгуен // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 15. – С. 78-80.

178. Касимова, Б. Р. Разработка математической модели электрофильтра с вращающимся осадительным электродом / Б. Р. Касимова, А. А. Баубек, А. К.

Кусатаева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2013. – Т. 322, № 2. – С. 147-150.

179. Самойлова, Е. Э. Совершенствование технологии очистки газовых выбросов производства асфальтобетонных смесей / Е. Э. Самойлова, Т. Д. Лысикова // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2023. – № 5 (163). – С. 98-102.

180. Turgunov A. A., Egamberdiev E. A., Rashidov R. F., Kholmurodov A. A., Ergash D. J. Mechanical cleaning of industrial exhaust gases by wet method / A. A. Turgunov, E. A. Egamberdiev, R. F. Rashidov, A. A. Kholmurodov, D. J. Ergash // Technical Science and Innovation. – 2025. – № 1. – P. 26-30.

181. Jiang G. P., Zhang Z. G., Jin Z. L., Zhao T. The Pilot Plant Design and Operation Scheme Research on Treatment of Fluoride Flue Gas by Wet Absorption in Electrolytic Aluminium Industry / Guo Ping Jiang, Zheng Guo Zhang, Zhi Liang Jin, Tao Zhao // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 997. – P. 633-637.

182. Тугов, А. Н. Современные технологии термической переработки твердых коммунальных отходов и перспективы их реализации в России/ А. Н. Тугов // Теплоэнергетика. – 2021. – Т. 1. – С. 3-20.

183. Шейх, А. А. Анализ влияния процесса переработки отходов строительства на величину загрязнения атмосферного воздуха / А. А. Шейх // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2022. – № 5 (157). – С. 56-61.

184. Бахронов, Х. Ш. Ход развития аппаратов для очистки газов от пыли / Х. Ш. Бахронов, С. У. Ганиева // Journal of Advances in Engineering Technology. – 2022. – Vol. 2, № 6. – С. 33–38.

185. Innocentini M. D. M., Lovero F. G., Ferreira A. S., Das T. K., Tronville P. Environmental and economic issues concerning the use of wet scrubbers coupled to bagasse-fired boilers: a case study in the Brazilian sugarcane industry / Murilo Daniel de Mello Innocentini, Federico Giovanni Lovero, Ariana Silva Ferreira, Tapas K. Das, Paolo Tronville // Clean Technologies and Environmental Policy. – 2021. – Vol. 23. – P. 2319–2335.

186. Samarskaya N., Lysova E., Paramonova O., Yudina N. Ensuring the Environmental Safety of Coal-fired Power Plants for the Flue Gases Purification / N. Samarskaya, E. Lysova, O. Paramonova, N. Yudina // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2020. – Vol. 459. – P. 022074.

187. Karimov I., Ziyaev A. Device for wet cleaning of dusty gases / I. Karimov, A. Ziyaev // Universum: технические науки: электронный научный журнал. – 2023. – № 10 (115). – URL: https://7universum.com/ru/tech/archive/item/16133.

188. Havryliv R., Kostiv I., Maystruk V. Using the Computational Fluid Dynamic to the Wet Scrubbing Process Modeling / R. Havryliv, I. Kostiv, V. Maystruk // 11th International Conference on Advanced Computer Information Technologies (ACIT), Deggendorf, Germany. –2021. – P. 204–207.

189. Afanasenko V., Rubtsov A., Kulakov P., Boev E., Mukhametzyanov Z. Design of vortex apparatus for gas cleaning and investigation of its efficiency / Vitaly Afanasenko, Alexey Rubtsov, Peter Kulakov, Evgeniy Boev, Zinur Mukhametzyanov // AIP Conference Proceedings. – 2024. – Vol. 3102. – P. 040004. – P. 1-7.

190. Кошкарев, С. А. Оценка эффективности аппарата мокрой очистки обеспыливания выбросов печей обжига керамзита / С. А. Кошкарев, В. Н. Азаров // Инженерно-строительный журнал. – 2015. – № 2. – С. 18-32.

191. Белоусов, А. С. Гидродинамика процессов с неоднородными структурами закрученных гетерогенных потоков в вихревых аппаратах : автореферат дис. ... доктора технических наук: 05.17.08 / Белоусов Александр Сергеевич. – Москва, 2010. – 32 с.

192. Xia D., Zhang F.-S. A novel dry cleaning system for contaminated waste plastic purification in gas-solid media / Dong Xia, Fu-Shen Zhang // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 171. – P. 1472-1480.

193. Liu Z., Zhang C.-C., Zhang F.-S., Han S.-L., Yang D.-E. Dry cleaning of food-grade plastics on a gas-solid biphase fluidized bed: Efficiency, assessment and mechanism / Ziyang Liu, Cong-Cong Zhang, Fu-Shen Zhang, Shi-Lei Han, Dai-En Yang // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2025. – Vol. 13, iss. 5. – P. 115174.

194. Grossmann I. E., Harjunkoski I. Process Systems Engineering: Academic and Industrial Perspectives / I. E. Grossmann, I. Harjunkoski // Computers & Chemical Engineering. – 2019. – Vol. 126, no. 12. – P. 474–484. – DOI: 10.1016/j.compchemeng.2019.04.028.

195. Тимербаев, А. С. Численное моделирование процесса разделения водонефтяных эмульсий в центробежном сепараторе / А. С. Тимербаев, Л. В. Таранова // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9. – С. 547-551.

196. Захаров, М. К. Сравнение способов энергосбережения при ректификации жидких смесей / М. К. Захаров, Ю. А. Писаренко, О. И. Сычева // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64, вып. 1. – С. 85-92.

197. Li X., Xu H., Liu J., Zhang J., Li J., Gui Z. Cyclonic state microbubble flotation column in oil-in-water emulsion separation / Xiaobing Li, Hongxiang Xu, Jiongtian Liu, Jian Zhang, Jig Li, Zhaolong Gui // Separation and Purification Technology. – 2016. – Vol. 165. – P. 101-106.

198. Zinurov V., Sharipov I., Dmitrieva O., Madyshev I. The experimental study of increasing the efficiency of emulsion separation / Vadim Zinurov, Ilnar Sharipov, Oksana Dmitrieva, Ilnur Madyshev // E3S Web of Conferences : KTTI-2019. – 2020. – Vol. 157. – P. 06001. – URL: https://doi.org/10.1051/e3sconf/202015706001.

199. Kwon G., Kota A. K., Li Y., Sohani A., Mabry J. M., Tuteja A. On-Demand Separation of Oil-Water Mixtures / Gibum Kwon, Arun K. Kota, Yongxin Li, Ameya Sohani, Joseph M. Mabry, Anish Tuteja // Advanced Materials. – 2012. – Vol. 24, iss. 27. – P. 3666-3671.

200. Zhou W., Zhang Y., Du S., Chen X., Qi K., Wu T., Li J., Cui S., He J. Superwettable Amidoximed Polyacrylonitrile-Based Nanofibrous Nonwovens for Rapid and Highly Efficient Separation of Oil/Water Emulsions / Weitao Zhou, Yimin Zhang, Shan Du, Xiangxiang Chen, Kun Qi, Ting Wu, Jingliang Li, Shizhong Cui, Jianxin He // ACS Applied Polymer Materials. – 2021. – Vol. 3, iss. 6. – P. 3093-3102.

201. Исхакова, Р. Я. Обработка избыточного активного ила отходом энергетики для получения рекультиванта/ Р. Я. Исхакова // Актуальные аспекты

и перспективы развития современной биотехнологии: сборник докладов II Международной научной конференции. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2026. – С. 282-286.

202. Исхакова, Р. Я. Очистка сточных вод предприятий химической промышленности карбонатным шламом: диссертация …. канд. техн. наук. Исхакова Регина Яновна. 03.02.08 Экология. – Казань, 2014. – 138 с.

203. Николаева, Л. А. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод модифицированным карбонатным шламом: диссертация ... доктора технических наук: 03.02.08 / Николаева Лариса Андреевна. – Казань, 2016. – 267 с.

204. Николаева, Л. А. Оценка возможности использования карбонатного шлама для очистки карстового озера Большое Голубое / Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова // Теоретическая и прикладная экология. – 2022. – № 1. – С. 109-114.

205. ГОСТ 23683-2021. Парафины нефтяные твердые. Технические условия: межгосударственный стандарт. – Москва: Стандартинформ, 2021. – 27 с.

206. ГОСТ 21179-2000. Воск пчелиный. Технические условия: межгосударственный стандарт. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2000. – 18 с.

207. ГОСТ 13078-81. Стекло натриевое жидкое. Технические условия : межгосударственный стандарт. – Москва: ФГУП «Стандартинформ», 1981. – 15 с.

208. ГОСТ 7699-78. Крахмал картофельный. Технические условия : межгосударственный стандарт. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 12 с.

209. ТУ 2455-002-00281039-2000. Лигносульфонаты технические. Технические условия, 2000. – 15 с.

210. ГОСТ 7697-82. Крахмал кукурузный. Технические условия: межгосударственный стандарт. – Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1993. – 7 с.

211. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Shchukina E. S. Obtaining granular sorbent based on titanium phosphate / L. G. Gerasimova, M. V. Maslova, E. S.

Shchukina // International Journal of Applied and Fundamental Research. – 2019. – № 7. – P. 112-117.

212. ГОСТ 3306-88. Сетки с квадратными ячейками из стальной рифленой проволоки. Технические условия: межгосударственный стандарт. – Москва: Стандартинформ, 1988. – 7 с.

213. ГОСТ 21290-2018. Брикеты угольные. Метод определения водопоглощения: межгосударственный стандарт. – Москва: Стандартинформ, 2021. – 10 с.

214. ГОСТ Р 55959-2014. Уголь активированный. Стандартный метод определения насыпной плотности: национальный стандарт Российской Федерации. – Введ. 2015-01-01. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 7 с.

215. ГОСТ 33034-2014. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Растворимость в воде: межгосударственный стандарт. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 15 с.

216. ГОСТ 6217-74. Уголь активированный древесный дробленый. Технические условия: межгосударственный стандарт. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1974. – 8 с.

217. ГОСТ 4453-74. Уголь активированный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия: межгосударственный стандарт. – Москва: Издательство стандартов, 1974. – 23 с.

218. ПНД Ф 14.1:2.4.15-95. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ в питьевых, природных и сточных водах экстракционно-фотометрическим методом. – Изд. 2011 г. – Москва: ФБУ «ФЦАО», 2011. – 18 с.

219. ПНД Ф 14.1:2:4.158-2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Госкомэкология России, 2004. – 25 с.

220. ГОСТ 17219-71 Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1971. – 14 с.

221. Экспериментальные методы в очистке сточных вод : монография / М. ван Лосдрехт, П. Х. Нильсен, К. Лопес-Васкес; под ред. М. ван Лосдрехта. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2020. – 346 с.

222. ПНД Ф 14.1:2.100-97. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом. – Москва, 2004. – 10 с.

223. РД 52.24.420-2006. Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2006. – 14 с.

224. ПНД Ф 14.1:2.248-07. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций ортофосфатов, полифосфатов и фосфора общего в питьевых и сточных водах фотометрическим методом. – Москва, 2007. – 11 с.

225. ГОСТ 29304-92. Нитрат аммония технический. Метод определения содержания аммонийного азота (титриметрический) после дистилляции: межгосударственный стандарт. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 6 с.

226. ГОСТ 31954-2012. Вода питьевая. Методы определения жесткости: межгосударственный стандарт. – Москва : Стандартинформ, 2018. – 18 с.

227. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа : межгосударственный стандарт. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1972. – 8 с.

228. ГОСТ Р 55684-2013. Вода питьевая. Метод определения перманганатной окисляемости : национальный стандарт Российской Федерации. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 20 с.

229. РД 52.24.432-2005. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдокремниевой кислоты. – Ростов-на-Дону, 2005. – 28 с.

230. ПНД Ф 14.1:2:4.52-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации ионов хрома в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом. – Изд. 2021 г. – Москва: ФБУ «ФЦАО», 2021. – 16 с.

231. ПНД Ф 14.1:2.46-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации никеля в природных и сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом. – Москва, 2013. – 21 с.

232. ПНД Ф 14.1:2:4.48-96. Методика измерений массовой концентрации ионов меди в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца. – Москва: ФБУ «ФЦАО», 2011. – 15 с.

233. ГОСТ 18293-72. Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра: межгосударственный стандарт. – Москва: Стандартинформ, 2017. – 12 с.

234. Фауна аэротенков: атлас / под ред. Л. А. Кутиковой. – Ленинград: Наука, 1984. – 264 с.

235. ФР 1.31.2008.04399. Гидрохимические методы контроля. Методика выполнения измерений дозы ила по объему и расчет илового индекса. Методика определения зольности активного ила. – Москва: АКВАРОС, 2008. – 24 с.

236. ПНД Ф 14.1:2:4.254-09. Методика измерений массовых концентраций взвешенных и прокаленных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом. – Москва: ФБУ «ФЦАО», 2017. – 14 с.

237. Ксенофонтов, Б. С. Усовершенствование способа экспресс-контроля водоотдающих свойств осадков сточных вод / Б. С. Ксенофонтов, Д. В. Сазонов // Сантехника. – 2014. – № 2. – С. 44-46.

238. ГОСТ 11022-95. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности: межгосударственный стандарт. – Минск: ФГУП «Стандартинформ», 1995. – 14 с.

239. ГОСТ 21289-2018. Брикеты угольные. Методы определения механической прочности: межгосударственный стандарт.– Москва : Стандартинформ, 2020. – 12 с.

240. ГОСТ 33106-2014 (EN 14918:2009). Биотопливо твердое. Определение теплоты сгорания: межгосударственный стандарт. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 49 с.

241. ФР.1.31.2017.26932. Определение элементного состава почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методами (НСАМ 499-АЭС/МС): методика анализа. – Черноголовка: АСИЦ ИПТМ РАН, 2025. – 45 с.

242. Методы микробиологического контроля территории: методические рекомендации. – Москва, 2025. – 21 с.

243. МУ 2.1.7.730-99. Методические указания по санитарно-микробиологическому исследованию почвы. – Москва: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 1999. – 15 с.

244. Приказ Министерства природных ресурсов Российской Федерации от 15 июня 2001 г. № 511 «Об утверждении Критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды». – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_32792/.

245. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 31 марта 2025 г. № 158 «Об утверждении критериев отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду».

246. ФР 1.39.2007.03222. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. – Москва: АКВАРОС, 2007. – 18 с.

247. ГОСТ Р 57163-2016. Определение токсичности по выживаемости односуточной молоди рыб *Poecilia reticulata Peters* в пресной и морской воде : национальный стандарт Российской Федерации. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 31 с.

248. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04. Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла *(Chlorella vulgaris Beijer)* для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из

грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления. – Москва: ФБУ «ФЦАО», 2014. – 38 с.

249. Исхакова, Р. Я. Очистка сточных вод, содержащих смазочно-охлаждающие вещества, с применением шлама энергетики в качестве реагента / Р. Я. Исхакова, Д. И. Черникова // Безопасность труда в промышленности. – 2025. – № 5. – С. 75-81.

250. Ma K., Cui L., Dong Y., Wang T., Da C., Hirasaki G. J., Biswal S. L. Adsorption of cationic and anionic surfactants on natural and synthetic carbonate materials / K. Ma, L. Cui, Y. Dong // Journal of Colloid and Interface Science. – 2013. – Vol. 408, no. 10. – P. 164-172.

251. Полевой, Л. А. Новые гидрофобные нефтесорбенты на основе кремнийорганических аэрогелей / Л. А. Полевой, Д. А. Санджиева, А. Е. Баранчиков, А. Д. Гайзуллин, Б. В. Убушаева, В. К. Иванов, В. М. Бузник, А. Г. Дедов // Теоретические основы химической технологии. – 2024. – Т. 58, № 1. – С. 103-111.

252. Исхакова, Р. Я. Разработка сорбционных материалов для очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ с применением различных связующих / Р. Я. Исхакова // Безопасность труда в промышленности. – 2025. – № 8. – С. 45-51.

253. Николаева, Л. А. Оценка возможности обезжелезивания возвратного производственного конденсата ТЭС гранулированным карбонатным шламом / Л. А. Николаева // Теплоэнергетика. – 2022. – № 1. – С. 85-90.

254. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Ч. Джайлс, Б. Инграм, Дж. Клюни; под ред. Г. Парфита, К. Рочестера; пер. с англ. – Москва: Мир, 1986. – 488 с.

255. Giles C. H., Smith D., Huitson A. A. General treatment and adsorption isotherm. I. Theoretical / C. H. Giles, D. Smith, A. A. Huitson // Journal of Colloid and Interface Science. – 1974. – Vol. 476, no. 3. – P. 755-765.

256. Исхакова, Р. Я. Извлечение поверхностно-активных веществ с применением сорбционных материалов на основе отхода энергетики / Р. Я.

Исхакова, А. Г. Лаптев // Теоретические основы химической технологии. – 2025. – Т. 59, № 3. – С. 34-43.

257. Исхакова, Р. Я. Исследование процесса сорбционной очистки сточных вод от анионных ПАВ модифицированным отходом энергетики / Р. Я. Исхакова // Коллоидная химия: инновации и решения для химической технологии, экологии и промышленности сборник статей международной научно-технической конференции. – Термез: ТГПИ, 2025. – С. 528-540.

258. Siyal A. A., Rashid Shamsuddin M., Rabat N. E., Zulfiqar M., Ayoub M., Azizli K. A. Removal of anionic surfactant sodium dodecylbenzenesulfonate from water using fly ash adsorbent / A. A. Siyal, M. Rashid Shamsuddin, N. E. Rabat [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 458, iss. 1. – P. 012043.

259. Khan M. N., Zareen U. Sand sorption process for the removal of sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant) from water / M. N. Khan, U. Zareen // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – Vol. 133. – P. 269-275.

260. Solińska A., Marchewka J., Sitarz M., Bajda T. Infrared spectroscopy: the key to elucidating the sorption mechanism of surfactants, dyes and pharmaceuticals on mineral composite material / A. Solińska, J. Marchewka, M. Sitarz, T. Bajda // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2023. – Vol. 299. – P. 122758. – URL: https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122758.

261. Mkilima T., Zharkenov Y., Utepbergenova L., Abduova A., Sarypbekova N., Smagulova E., Abdukalikova G., Kamidulla F., Zhumadilov I. Harnessing graphene oxide-enhanced composite metal-organic frameworks for efficient wastewater treatment / T. Mkilima, Y. Zharkenov, L. Utepbergenova // Water Cycle. – 2024. – Vol. 5. – P. 86–98. – URL: https://doi.org/10.1016/j.watcyc.2024.02.005.

262. Zou M., Zhang H., Miyamoto N., Kano N., Okawa H. Adsorption of an Anionic Surfactant (Sodium Dodecyl Sulfate) from an Aqueous Solution by Modified Cellulose with Quaternary Ammonium / M. Zou, H. Zhang, N. Miyamoto [et al.] // Polymers. – 2022. – Vol. 14, iss. 7. – P. 1473. – URL: https://doi.org/10.3390/polym14071473.

263. Valizadeh S., Younesi H., Bahramifar N. Highly mesoporous K2CO3 and KOH/activated carbon for SDBS removal from water samples: Batch and fixed-bed column adsorption process / S. Valizadeh, H. Younesi, N. Bahramifar // Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. – 2016. – Vol. 6. – P. 1-13. – URL: https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.06.005.

264. Mishra S., Kanungo S. Adsorption of sodium dodecyl benzenesulfonate onto coal / S. Mishra, S. Kanungo // Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. – Vol. 267. – P. 42-48.

265. Bautista-Toledo M., Méndez-Díaz J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Ferro-García M. Adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate on activated carbons: effects of solution chemistry and presence of bacteria / M. Bautista-Toledo, J. Méndez-Díaz, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, M. Ferro-García // Journal of Colloid and Interface Science. – 2008. – Vol. 317. – P. 11-17.

266. Баннова, Е. А. Изучение способа получения гидрофобного сорбента на основе модифицированного торфа / Е. А. Баннова, Н. К. Китаева, С. М. Мерков, М. В. Мучкина, Е. П. Залозная, П. Н. Мартынов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, вып. 1. – С. 60-68.

267. Tagavifar M., Jang S. H., Sharma H., Wang D., Chang L. Y., Mohanty K., Pope G. A. Effect of pH on adsorption of anionic surfactants on limestone: Experimental study and surface complexation modeling / M. Tagavifar, S. H. Jang, H. Sharma // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2018. – Vol. 538, no. 2. – P. 549-558.

268. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025689728 Российская Федерация. Программа расчета констант изотермы адсорбции Ленгмюра / Р. Я. Исхакова, А. Р. Исхаков; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет». – № 2025688123; заявл. 17.10.2025; опубл. 30.10.2025. – 1 с.

269. Israelachvili J. N. Intermolecular and surface forces / Jacob N. Israelachvili. – 3rd ed. – San Diego: Academic Press, 2011. – 674 p.

270. Rangappa H. S., Herath I., Lin C., Ch S. Industrial waste-based adsorbents as a new trend for removal of water-borne emerging contaminants / Rangappa H. S., Herath I., Lin C., Ch S. // Environ Pollution. – 2024. – Vol. 15, iss. 343. – P. 123140.

271. Nikolaeva L. A., Iskhakova R. Y., Mansurov D. R. Removal of Anionic Synthetic Surfactants from Petrochemical Enterprises Wastewater Using Carbonate Sludge / L. A. Nikolaeva, R. Y. Iskhakova, D. R. Mansurov // Chemical and Petroleum Engineering. – 2021. – Vol. 57, no. 5–6. – P. 493-498.

272. Толмачев, А. М. Термодинамика адсорбции газов, паров и растворов: монография / А. М. Толмачев. – Москва : Изд-во МГУ, 2008. – 154 с.

273. Дубинин, М. М. Адсорбция в микропорах / М. М. Дубинин. – Москва: Наука, 1983. – 186 с.

274. Исхакова, Р. Я. Исследование механизма адсорбционной очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ модифицированным отходом энергетики для снижения антропогенного воздействия на окружающую среду / Р. Я. Исхакова, Л. А. Николаева // Теоретическая и прикладная экология. – 2026. – № 2. – С. 145-155. – DOI 10.25750/1995-4301-2026-2-145-155.

275. Anirudhan T. S., Radhakrishnan P. G. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell / T. S. Anirudhan, P. G. Radhakrishnan // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2008. – Vol. 40, iss. 4. – P. 702-709.

276. Исхакова, Р. Я. Разработка технологии доочистки сточных вод от поверхностно-активных веществ / Р. Я. Исхакова, Л. А. Николаева // Экология и промышленность России. – 2025. – Т. 29, № 11. – С. 4-9.

277. Лукин, В. Д. Циклические адсорбционные процессы: Теория и расчет / В. Д. Лукин, А. В. Новосельский. – Ленинград: Химия, 1989. – 256 с.

278. Corpuz A. G., Pal P., Banat F. Effect of temperature and use of regenerated surfactants on the removal of oil from water using colloidal gas aphrons / Aiza Gay Corpuz, Priyabrata Pal, Fawzi Banat // Separation and Purification Technology. – 2019. – Vol. 227. – 15 November. – Art. 115678.

279. Лебедев, П.Д. Теплообменные, сушильные и холодильные установки / П.Д. Лебедев. – Москва: Энергия, 1972. – 321 с.

280. Остриков, А. Н. Расчет и проектирование сушильных аппаратов / А. Н. Остриков, М. И. Слюсарев, Е. Ю. Желтоухова. – Санкт-Петербург: Лань, 2016. – 352 с.

281. Беляев, В. М. Расчет и конструирование основного оборудования отрасли / В. М. Беляев, В. М. Миронов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 288 с.

282. АТК 24.201.17-90. Альбом типовых конструкций. Мешалки. Типы, параметры, конструкция, основные размеры и технические требования. Москва, 1991. – 34 с.

283. Павлов, К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: учебное пособие для вузов / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков; под ред. П. Г. Романкова. – 10-е изд., перераб. и доп. – Ленинград: Химия, 1987. – 576 с.

284. Исхакова, Р. Я. Адсорбционная очистка сточных вод промышленных предприятий от анионных поверхностно-активных веществ в динамических условиях с применением отхода энергетики// Р. Я. Исхакова, А. И. Салимов // Современные проблемы гражданской защиты. – 2026. – № 2 (59). – С. 159-167. – DOI 10.48612/ntp/nth2-zuv2-emb2.

285. Сорбционная способность промышленных отходов и каменных углей / А. В. Агарков, А. А. Козлитин, В. В. Лебедева, О. Н. Щербакова // Научный вестник НИИГД «Респиратор». – 2019. – № 3 (56). – С. 46-55.

286. Короткова, Т. Г. Кинетические кривые сорбции нефтепродуктов прокаленным сорбентом из золошлаковых отходов энергетики / Т. Г. Короткова, С. А. Бушумов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2023. – Т. 13, № 1. – С. 142-151.

287. Контактные насадки промышленных тепломассообменных аппаратов : монография / А. М. Каган, А. Г. Лаптев, А. С. Пушнов, М. И. Фарахов ; под ред. А. Г. Лаптева. – Казань : Отечество, 2013. – 454 с.

288. Розен, А. М. Масштабный переход в химической технологии / А. М. Розен. – Москва : Химия, 1980. – 320 с.

289. Костанян, А. Е. О масштабном переходе в химических технологиях / А. Е. Костанян, В. В. Белова // Химическая технология. – 2016. – № 3. – С. 118-122.

290. Маслова, М. В. Кинетика сорбции катионов кадмия и кобальта сорбентом на основе фосфата титана / М. В. Маслова, П. Е. Евстропова // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 10. – С. 1585-1590.

291. Глазков, С. С. Адсорбционные процессы в условиях изотермической пропитки древесины растворами олигомеров / С. С. Глазков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, вып. 3. – С. 454-464.

292. Процессы и аппараты производства древесных плит и пластиков / А. Н. Обливин, Н. С. Прокофьев, А. К. Воскресенский. – Москва: Экология, 1991. – 448 с.

293. Романков, П. Г. Массообменные процессы химической технологии / П. Г. Романков, В. Ф. Фролов, О. М. Флисюк. – 2-е изд., стереотип. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2017. – 440 с.

294. Комиссаров, Ю. А. Процессы и аппараты химической технологии / Ю. А. Комиссаров, Л. С. Гордеев, Д. П. Вент. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Издательство Юрайт, 2024. – 1242 с.

295. Nikolaeva L. A., Iskhakova R. Y. Adsorption of industrial wastewater from oil products with application of mathematical modeling / L. A. Nikolaeva, R. Y. Iskhakova // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: International Scientific and Practical Conference on Engineering Systems – 2018. – Kazan: Institute of Physics Publishing, 2019. – Vol. 288. – P. 012017.

296. Nikolaeva L. A., Iskhakova R. Y. Mathematical Modeling of Wastewater Treatment by Adsorption of Petroleum Products / L. A. Nikolaeva, R. Y. Iskhakova // Chemical and Petroleum Engineering. – 2019. – Vol. 55, no. 1–2. – P. 68–75.

297. Лаптев, А. Г. Моделирование очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ сорбционными материалами на основе отходов установок

водоподготовки / А. Г. Лаптев, Р. Я. Исхакова // Вестник Технологического университета. – 2025. – Т. 28, № 5. – С. 110-115.

298. Очистка сточных вод от анионных синтетических поверхностно-активных веществ с использованием отхода энергетики в качестве вторичного материального ресурса / Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова, А. В. Травникова, А. И. Нургалиев // Вестник Научного центра ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности. – 2023. – № 1. – С. 120-128.

299. Nikolaeva L. A., Laptev A. G., Iskhakova R. Y. Improving the efficiency of wastewater biological treatment at chemical plants / L. A. Nikolaeva, A. G. Laptev, R. Y. Iskhakova // Water Resources. – 2018. – Vol. 45, no. 2. – P. 231-237.

300. Iskhakova R. Y., Nikolaeva L. A. Enhancement of biological treatment of petrochemical industry wastewater / R. Y. Iskhakova, L. A. Nikolaeva // Водоснабжение и санитарная техника. – 2016. – № 11. – С. 50-55.

301. Nikolaeva L. A., Laptev A. G., Iskhakova R. Ya. Wastewater treatment of industrial enterprises using carbonate sludge / L. A. Nikolaeva, A. G. Laptev, R. Ya. Iskhakova // Nature Environment and Pollution Technology. – 2015. – Vol. 14, No. 4. – P. 947-950.

302. Патент № 2443636 C1 Российская Федерация, МПК C02F 3/00, C02F 1/28, B01J 20/24. Применение шлама, образующегося на водоподготовительной установке ТЭС, в качестве сорбента при биологической очистке сточных вод : № 2010122769/10: заявл. 03.06.2010: опубл. 27.02.2012 / Л. А. Николаева, А. В. Сотников, Р. Я. Недзвецкая; заявитель ФГБОУ ВО «КГЭУ». – Бюл. № 6. – 8 с.

303. Патент на полезную модель № 115777 U1 Российская Федерация, МПК C02F 9/14. Система биологической очистки сточных вод промышленных предприятий: № 2011144998/05: заявл. 07.11.2011: опубл. 10.05.2012 / Л. А. Николаева, Р. Я. Недзвецкая; заявитель ФГБОУ ВО «КГЭУ». – Бюл. № 13. – 12 с.

304. Патент № 2606989 C1 Российская Федерация, МПК C02F 3/02, C02F 1/28. Устройство адсорбционно-биологической очистки сточных вод промышленных предприятий: № 2015118805: заявл. 19.05.2015: опубл. 10.01.2017 / Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова; заявитель ФГБОУ ВО «КГЭУ». – Бюл. № 1. – 10 с.

305. Nikolaeva L. A., Iskhakova R. Y. Integrated Wastewater Treatment for a GRES / L. A. Nikolaeva, R. Y. Iskhakova // Thermal Engineering. – 2019. – Vol. 66, no. 8. – P. 587-592.

306. Николаева, Л. А. Экологические аспекты утилизации твердых промышленных отходов / Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова. – Казань : КГЭУ, 2015. – 120 с

307. Исхакова, Р. Я. Утилизация осадков биологической очистки сточных вод муниципальных предприятий / Р. Я. Исхакова, А. И. Нургалиев // Экологические проблемы промышленных городов: сборник научных трудов XI Международной научно-практической конференции. – Саратов: ООО «Амирит», 2023. – С. 30–32.

308. Cardete M. A., Mata-Álvarez J., Dosta J., Nieto-Sánchez R. Effect of the mixed liquor parameters on sludge settling for a petrochemical activated sludge system including an aerobic selector / M. A. Cardete, J. Mata-Álvarez, J. Dosta, R. Nieto-Sánchez // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2018. – Vol. 6, iss. 1. – P. 1062–1071.

309. Умирова, Н. Р. Вопросы очистки сточных вод тепловых электрических станций Узбекистана и Монголии / Н. Р. Умирова, А. Даваахуу, Ю. А. Морыганова, И. С. Никитина, И. А. Бураков, И. Г. Ахметова // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2025. – Т. 27, № 2. – С. 164-176.

310. Зятина, В. И. Интенсификация процесса разделения концентрированных иловых смесей во взвешенном слое: диссертация ... кандидата технических наук : 05.23.04 / Зятина Валентина Ивановна. – Макеевка, 2016. – 180 с.

311. Жмур, Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н. С. Жмур. – Москва : АКВАРОС, 2003. – 512 с

312. ПНД Ф СБ 14.1.92-96. Методическое руководство по гидробиологическому контролю нитчатых микроорганизмов активного ила: методы санитарно-биологического контроля. – Москва, 1996. – 25 с.

313. Исхакова, Р. Я. Биосорбционная очистка сточных вод и детоксикация избыточного активного ила / Р. Я. Исхакова // Инженерный вестник Дона. – 2025. – № 11. – С. 23–31.

314. Исхакова, Р. Я. Возможность применения отхода водоподготовки при предварительной адсорбционной очистке сточных вод промышленных предприятий / Р. Я. Исхакова, Л. А. Николаева // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием. – Казань: КНИТУ, 2021. – С. 206-211.

315. Игнатенко, А. В. Анализ биологической очистки сточных вод и детоксикации активного ила очистных сооружений / А. В. Игнатенко // Химическая безопасность. – 2022. – Т. 6, № 1. – С. 21-46.

316. Потапова, А.Ю. Проблемы накопления осадков сточных вод на территории канализационных очистных сооружений / А. Ю. Потапова, О.А. Бархатова // Известия Иркутского государственного университета. Серия Науки о Земле. 2024. Т.48. С. 57-73.

317. ГОСТ Р 59748-2021. Технические принципы обработки осадков сточных вод. Общие требования: национальный стандарт Российской Федерации.– Москва: Стандартинформ, 2021. – 20 с.

318. ГОСТ Р 53381-2009. Почвы и грунты. Грунты питательные. Технические условия: национальный стандарт Российской Федерации. – Москва: ФГУП «Стандартинформ», 2009. – 15 с.

319. Исхакова, Р. Я. Обезвреживание избыточного активного ила шламом энергетики / Р. Я. Исхакова, Д. И. Черникова // Безопасность труда в промышленности. – 2026. – № 2. – С. 7-12.

320. Исхакова, Р. Я. Обезвреживание активного ила биологических очистных сооружений отходом энергетики / Р. Я. Исхакова, Д. И. Черникова // Актуальные аспекты и перспективы развития современной биотехнологии : сборник докладов II Международной научной конференции. – Белгород : БГТУ им. В. Г. Шухова, 2025. – С. 261–263.

321. Kaschl A., Chen Y. Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice / A. Kaschl, Y. Chen // NATO Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences. – 2005. – Vol. 52. – P. 83–115.

322. Акатова, Е. В. Детоксицирующая способность гуминовых веществ торфов различного происхождения по отношению к ионам тяжелых металлов / Е. В. Акатова, Е. Д. Дмитриева, К. В. Сюндюкова, М. М. Леонтьева, Е. Н. Музафаров // Химия растительного сырья. – 2017. – № 1. – С. 119–127. – DOI: 10.14258/jcprm.2017011382.

323. Kowalik R., Gawdzik J., Bąk-Patyna P., Ramiączek P., Jurišević N. Risk Analysis of Heavy Metals Migration from Sewage Sludge of Wastewater Treatment Plants / R. Kowalik, J. Gawdzik, P. Bąk-Patyna // International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2022. – Vol. 19, iss. 18. – P. 11829. – URL: https://doi.org/10.3390/ijerph191811829.

324. Mahlangu D., Mphahlele K., De Paola F., Mthombeni N. H. Microalgae-Mediated Biosorption for Effective Heavy Metals Removal from Wastewater: A Review / D. Mahlangu, K. Mphahlele, F. De Paola, N. H. Mthombeni // Water. – 2024. – Vol. 16, iss. 5. – P. 718. – URL: https://doi.org/10.3390/w16050718.

325. Зыкова, И. В. Влияние природы реагентов на детоксикацию аэробностабилизированных осадков биологических очистных сооружений от тяжелых металлов / И. В. Зыкова, В. А. Исаков // Теоретическая и прикладная экология. – 2025. – № 2. – С. 159-166.

326. МУК 4.2.2661-10. Методы санитарно-паразитологических исследований: методические указания. – Москва: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011. – 63 с.

327. МУК 3.2.2601-10. Энтомологические методы исследования почвы населенных мест на наличие преимагинальных стадий синантропных мух: методические указания. – Москва: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. – 12 с.

328. Jumasheva K., Syrlybekkyzy S., Serikbayeva A., Nurbayeva F., Kolesnikov A., Bessimbayeva Zh., Uisimbayeva Zh. World experience in the use of excess

sewage sludge / K. Jumasheva, S. Syrlybekkyzy, A. Serikbayeva // Acta Innovations. – 2023. – № 50. – P. 18–28.

329. Qi Y., Wang W., Yang Z., Hao Y. Enhancing activated sludge dewatering performance: Impact of alum dosage on dehydration characteristics and microstructure / Y. Qi, W. Wang, Z. Yang, Y. Hao // Drying Technology. – 2024. – Vol. 42, no. 15. – P. 2232-2240.

330. Hao Z., Yang B., Jahng D. Combustion characteristics of biodried sewage sludge / Zongdi Hao, Benqin Yang, Deokjin Jahng // Waste Management. – 2018. – Vol. 72. – P. 296-305.

331. Троц, Е. С. Оценка эффективности обезвоживания шлам-лигнина методом центрифугирования / Е. С. Троц, К. Б. Воронцов // Nauka-rastudent.ru. – 2015. – № 06 (18).

332. Исхакова, Р. Я. Обезвоживание и экологически безопасная термическая переработка избыточного активного ила / Р. Я. Исхакова, А. И. Нургалиев // Безопасность техногенных и природных систем. – 2024. – Т. 8, № 2. – С. 26-36.

333. Kopp J., Dichtl N. Prediction of full-scale de-watering results by determining the water distribution of sewage sludges / J. Kopp, N. Dichtl // Water Science & Technology. – 2001. – Vol. 43, no. 9. – P. 135-143.

334. Энерго- и ресурсосбережение при использовании избыточного активного ила в качестве альтернативного топлива / Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова, Г. М. Зарипова, А. Р. Исхаков // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2017. – № 13-15(225-227). – С. 134-143. – DOI 10.15518/isjaee.2017.13-15.134-143.

335. Патент 2633762 Российская Федерация, МПК C10L 5/48, C10L 5/14, C10L 5/40. Способ получения топливных гранул / Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова, Г. М. Зарипова; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет». – № 2016149026; заявл. 13.12.2016; опубл. 18.10.2017, Бюл. № 29. – 12 с.

336. Iskhakova R., Soloveva O., Iskhakov A., Nurgaliev A. Possibility of utilizing waste activated sludge as a renewable energy source / R. Iskhakova, O. Soloveva, A. Iskhakov, A. Nurgaliev // E3S Web of Conferences. – 2024. – Vol. 480. – P. 02027. – URL: https://doi.org/10.1051/e3sconf/202448002027.

337. Nikolaeva L. A., Iskhakova R. Ya. The waste-to-energy technology of the energy sector / L. A. Nikolaeva, R. Ya. Iskhakova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 1089, no. 1. – P. 012041. – URL: https://doi.org/10.1088/1757-899X/1089/1/012041.

338. Лебедев, В. М. Тепловой расчет котельных агрегатов средней паропроизводительности: учебное пособие / В. М. Лебедев, С. В. Приходько. – Санкт-Петербург: Лань, 2024. – 212 с. – ISBN 978-5-507-47682-4.

339. Девисилов, В. А. Теория горения и взрыва / В. А. Девисилов, Т. И. Дроздова, С. С. Тимофеева; под общ. ред. В. А. Девисилова. – Москва : ФОРУМ, 2012. – 352 с.

340. Лепешкин, О. М. Теория горения и взрыва / О. М. Лепешкин, А. С. Доронин. – Санкт-Петербург, 2023. – 165 с.

341. Тугов, А. Н. Энергетическая утилизация твердых коммунальных отходов : монография / А. Н. Тугов. – Москва : Издательство МЭИ, 2021. – 196 с.

342. Исхакова Р.Я. Комплексная переработка отходов водоснабжения и водоотведения промышленных и коммунальных предприятий. Монография. Казань: Вестфалика, 2026. – 96 с.

343. Патент 2831578 Российская Федерация, МПК C02F 11/18, B09B 3/40. Система термической переработки осадков биологической очистки сточных вод / Р. Я. Исхакова, Л. А. Николаева; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет». – № 2024111427; заявл. 25.04.2024 ; опубл. 09.12.2024, Бюл. № 34. – 14 с.

344. Рябов, Георгий Александрович. Научное обоснование использования технологии сжигания твердых топлив в циркулирующем кипящем слое : диссертация ... доктора технических наук : 05.14.04 / Рябов Георгий Александрович. – Москва, 2016. – 291 с.

345. Шолохова, Светлана Анатольевна. Кинетика окисления сульфидного цинкового концентрата применительно к обжиговым печам кипящего слоя : диссертация ... кандидата технических наук : 05.16.02 / Шолохова Светлана Анатольевна. – Екатеринбург, 2020. – 145 с.

346. Котлы водогрейные. КВ-Ф-23,26-150 НТКС (КВ-Ф-20-150) и КВ-Ф-35-150 НТКС (КВ-Ф-30-150). Техническое предложение. Бийск: ООО «ЭСД-БиКЗ». – 14 с.

347. Рябов, Г. А. Обзор результатов зарубежных и отечественных исследований в области использования технологии сжигания твердых топлив в циркулирующем кипящем слое / Г. А. Рябов // Теплоэнергетика. – 2021. – № 2. – С. 41–60.

348. Гусев, Б. В. Технология портландцемента и его разновидностей / Б. В. Гусев, Ю. Р. Кривобородов, С. М. Самченко. – Москва : МИСИ-МГСУ, Ай Пи Ар Медиа, ЭБС АСВ, 2024. – 113 с.

349. Таймасов, Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов / Б.Т. Таймасов, В.К. Классен: учебник. 2-е изд., доп. Шимкент –Белгород. – 2017. – 448 с.

350. ИТС 6-2024. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство цемента (утвержден приказом Росстандарта от 16.09.2024 № 2231) – 2024. –250 с.

351. Катин, В. Д. Проблемы повышения эффективности очистки дымовых газов от твердых частиц при сжигании топлива в котлах предприятий теплоэнергетики и железнодорожного транспорта и пути их решения / В. Д. Катин, В. Ю. Косыгин, А. А. Журавлев. – Хабаровск : Тихоокеанский государственный университет, 2023. – 172 с.

352. Нгуен Ву Линь. Очистка газовых выбросов угольных ТЭС от мелкодисперсных частиц в прямоугольных сепараторах : диссертация ... кандидата технических наук : 05.14.14 / Нгуен Ву Линь. – Казань, 2021. – 140 с.

353. ИТС 9-2025. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Утилизация и обезвреживание отходов

термическими способами (утвержден приказом Росстандарта от 22 декабря 2025 года № 2822) – 2025.

354. Исхакова, Р. Я. Совершенствование метода очистки газовых выбросов при термической утилизации осадков и отходов промышленных предприятий / Р. Я. Исхакова, А. Г. Лаптев // Современные проблемы гражданской защиты. – 2025. – № 4 (57). – С. 138–147.

355. Николаева, Л. А. Адсорбционная очистка газовых выбросов отходом производства от оксидов азота / Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова // Наука и техника в газовой промышленности. – 2023. – № 1 (93). – С. 99–106.

356. Халид Хамед, Э. Э. Снижение вредных выбросов, включая парниковые газы, при кислородном сжигании твердого топлива в циркулирующем кипящем слое : диссертация … кандидата технических наук : 05.17.07 / Халид Хамед Эльшейх Эльхаг, 2020. – 118 с.

357. Лаптев, А. Г. Моделирование эффективности разделения эмульсий в комбинированном аппарате / А. Г. Лаптев, Е. А. Лаптева, Р. Я. Исхакова // Математические методы в технологиях и технике. – 2021. – № 12. – С. 33–37.

358. Мунц, В. А. Тепловой расчет топок со стационарным низкотемпературным кипящим слоем / В. А. Мунц, А. П. Баскаков // Теплоэнергетика. – 1990. – № 1. – С. 74-77.

359. Ковенский, В. И. Условия эффективного сжигания твердого топлива в топках кипящего слоя / В. И. Ковенский // Теплоэнергетика. – 2012. – № 8. – С. 34-38.

360. Ведрученко, В. Р. Утилизация осадков сточных вод и отходов энергетики в строительные материалы / В. Р. Ведрученко, А. Ю. Финиченко, В. К. Гаак, М. В. Глухова // Наука, инновации, общество в современных условиях : монография / под общ. ред. Г. Ю. Гуляева. – Москва: МЦНС «Наука и просвещение», 2022. – Гл. 8. – С. 137–148.

361. Методика определения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу при сжигании топлива в котлах производительностью менее 30 тонн пара в час или менее 20 Гкал в час. Москва, 1999. – 65 с.

362. Лаптев, А. Г. Математические модели и методы расчетов тепломассообменных и сепарационных процессов в двухфазных средах: монография / А. Г. Лаптев, М. М. Башаров, Е. А. Лаптева. – 2-е изд., испр. – Старый Оскол: ТНТ, 2025. – 288 с.

363. Лаптев, А. Г. Гидромеханические процессы в аппаратах химической технологии: учебно-справочное пособие / А. Г. Лаптев. – Санкт-Петербург: Лань, 2024. – 592 с.

364. Башаров, М. М. Энергоресурсоэффективная модернизация тепломассообменных аппаратов и установок в нефтегазохимическом комплексе : диссертация ... доктора технических наук : 05.17.08 / Башаров Марат Миннахматович. - Казань, 2019. - 378 с.

365. Латева Е.А. Эффективность разделения гомогенных и гетерогенных смесей в модернизованных аппаратах газожидкостного контакта: диссертация ... доктора технических наук : 2.6.13 / Лаптева Елена Анатольевна. - Казань, 2025. – 520 с.

366. Тыскинеева, Ирина Евгеньевна. Разработка метода снижения негативного воздействия энергетических комплексов на окружающую среду и обоснование применения технологии кипящего слоя: диссертация ... кандидата технических наук: 05.14.01 / Тыскинеева Ирина Евгеньевна. – Улан-Удэ, 2018. – 160 с.

367. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – 11-е изд., стер. – Москва : Альянс, 2025. – 753 с.

368. Ветошкин, А. Г. Процессы и аппараты пылеочистки / А. Г. Ветошкин. – Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2005. – 210 с.

369. Швыдкий, В. С. Очистка газов : справочное издание / В. С. Швыдкий, М. Г. Ладыгичев. – Москва: Теплотехник, 2005. – 640 с.

370. Сугак, Е. В. Очистка газовых выбросов в аппаратах с интенсивными гидродинамическими режимами / Е. В. Сугак, Н. А. Войнов, Н. А. Николаев. – 2-е изд. – Казань: Отечество, 2009. – 224 с.

371. Медников, Е. П. Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей / Е. П. Медников. – Москва: Наука, 1980. – 378 с.

372. Лаптев, А. Г. Математическая модель тепломассообмена и сепарации аэрозолей в осевых и закрученных дисперсно-кольцевых потоках газа и жидкости / А. Г. Лаптев, Е. А. Лаптева // Инженерно-физический журнал. – 2025. – Т. 98, № 4. – С. 1105–1114.

373. Лаптев, А. Г. Определение эффективности конденсационного охлаждения газа в прямоточном высокоскоростном пленочном скруббере / А. Г. Лаптев, В. А. Клочкова // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 11. – С. 164–169.

374. Лаптев, А. Г. Математическая модель тепломассообмена и сепарации аэрозолей в осевых и закрученных дисперсно-кольцевых потоках газа и жидкости / А. Г. Лаптев, Е. А. Лаптева // Инженерно-физический журнал. – 2025. – Т. 98, № 4. – С. 1105–1114.

375. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023615021 Российская Федерация. Программа расчета эффективности вихревого сепаратора: № 2023613639; заявл. 20.02.2023; опубл. 09.03.2023 / А. Г. Лаптев, Е. А. Лаптева, Р. Я. Исхакова; заявитель ФГБОУ ВО «КГЭУ».

376. Лаптев, А. Г. Определение эффективности комбинированного аппарата разделения эмульсий / А. Г. Лаптев, Е. А. Лаптева, Р. Я. Исхакова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2022. – Т. 65, № 5. – С. 112–120.

377. Лаптев, А. Г. Определение поверхности осаждения дисперсной фазы в тонкослойном отстойнике / А. Г. Лаптев, Р. Я. Исхакова // Вестник Научного центра ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности. – 2022. – № 2. – С. 86–92.

378. Лаптев, А. Г. Эффективность тепломассообмена и разделения гетерогенных сред в аппаратах нефтегазохимического комплекса: монография / А. Г. Лаптев, М. М. Башаров. – Казань: Центр инновационных технологий, 2016. – 344 с.

379. Kwon G., Kota A. K., Li Y., Sohani A., Mabry J. M., Tuteja A. On-Demand Separation of Oil-Water Mixtures / Gibum Kwon, Arun K. Kota, Yongxin Li, Ameya Sohani, Joseph M. Mabry, Anish Tuteja // Advanced Materials. – 2012. – Vol. 24, iss. 27. – P. 3666–3671.

380. Wang S., Qin W., Dai Y. Separation of Oil Phase from Dilute Oil/Water Emulsion in Confined Space Apparatus / Shuo Wang, Wei Qin, Youyuan Dai // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2012. – Vol. 20, iss. 2. – P. 239-245.

381. Лаптев, А. Г. Математические модели разделения гетерогенных сред в тонкослойных отстойниках при различных режимах / А. Г. Лаптев, М. М. Башаров, Р. Я. Исхакова // Вода: химия и экология. – 2023. – № 7. – С. 39-49.

382. Репик, Е. У. Турбулентный пограничный слой. Методика результатов и экспериментальных исследований / Е. У. Репик, Ю. П. Соседко. – Москва: Физматлит, 2007. – 312 с.

383. Лаптев, А. Г. Модели и эффективность процессов межфазного переноса. Ч. 1: Гидромеханические процессы / А. Г. Лаптев, М. М. Башаров, Е. А. Лаптева, Т. М. Фарахов; под ред. А. Г. Лаптева. – Казань: Центр инновационных технологий, 2017. – 392 с.

384. Адельшин, А. Б. Очистка нефтепромысловых сточных вод с использованием центробежных аппаратов / А. Б. Адельшин, А. А. Адельшина, Б. М. Гришин, М. В. Бикунова // Водоснабжение и санитарная техника. – 2015. – № 2. – С. 29–35.

385. Кутателадзе, С. С. Гидравлика газожидкостных систем / С. С. Кутателадзе, М. А. Стырикович. – Москва: Энергия, 1976. – 296 с.

386. Соколов, В. Н. Газожидкостные реакторы / В. Н. Соколов, И. В. Доманский. – Ленинград: Машиностроение, 1976. – 216 с.

387. Лаптев, А. Г. Модель определения эффективности очистки жидкостей флотацией / А. Г. Лаптев, А. Х. Шакирова, М. М. Башаров // Энергосбережение и водоподготовка. – 2013. – № 5(85). – С. 25-28.

388. Лаптева, Е. А. Гидродинамика барботажных аппаратов : монография / Е. А. Лаптева, А. Г. Лаптев. – Казань: Центр инновационных технологий, 2017. – 192 с.

389. Патент на полезную модель 206192 U1 Российская Федерация, МПК C02F 9/00. Комбинированный аппарат разделения эмульсий / А. Г. Лаптев, Е. А. Лаптева, Р. Я. Исхакова; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет». – № 2021111546; заявл. 22.04.2021; опубл. 30.08.2021, Бюл. № 25. – 12 с.

390. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022613417 Российская Федерация. Расчет тонкослойного отстойника / А. Г. Лаптев, Е. А. Лаптева, Р. Я. Исхакова; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет». – № 2022612471; заявл. 25.02.2022; опубл. 14.03.2022. – 1 с.

391. Haberman W. L., Morton R. K. An experimental study of bubbles moving in liquids / W. L. Haberman, R. K. Morton // Proceedings of the American Society of Civil Engineers. – 1954. – Vol. 80. – Separate 387. – 25 p.

392. Puget F. P., Melo M. V., Massarani G. Modelling of the dispersed air flotation process applied to dairy wastewater treatment / F. P. Puget, M. V. Melo, G. Massarani // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2004. – Vol. 21, no. 2. – P. 229-237.

393. Экономическая эффективность технических решений: учебное пособие / С. Г. Баранчикова; под общ. ред. И. В. Ершовой. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 140 с.

394. Справочник базовых цен на проектные работы для строительства. Объекты водоснабжения и канализации. – Москва, 2008. – 58 с.

395. ГОСТ Р 70953-2023. Канализационные очистные сооружения. Строительство и реконструкция. Основные технические решения. Требования к разработке, структуре и содержанию в целях обеспечения оптимальных капитальных затрат и эксплуатационных показателей: национальный стандарт Российской Федерации. – Москва: Российский институт стандартизации, 2023. – 40 с.

396. Методические рекомендации по финансовому обоснованию цен на воду и отведение запасов. – Москва, 2000. – 51 с.

397. Распоряжение Правительства РФ от 10.07.2025 № 1852-р «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду». – 23 с.

398. Методика исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды: утверждена Приказом Минприроды России от 08.07.2010 № 238 (с изменениями на 18.11.2021). – 24 с.

399. Методика исчисления размера вреда, причиненного атмосферному воздуху как компоненту природной среды: утверждена Приказом Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 28.01.2021 № 59. – 15 с.

Приложение 1

Рекомендуемые типы мешалок
в зависимости от назначения аппарата

Назначение аппарата	Рекомендуемый тип аппарата	Рекомендуемый тип мешалок	Гидродинамический режим
Смешивание взаиморастворимых жидкостей, в том числе при наличии химической реакции	Без отражательных перегородок	Трехлопастная, шестилопастная, лопастная, клетьевая, эмалированные турбинная открытая лопастная и трехлопастная с наклонными лопастями	Турбулентный
Смешивание взаиморастворимых жидкостей, в том числе при наличии химической реакции	С циркуляционной трубой	Трехлопастная, шестилопастная, винтовая с постоянным шагом винтовой линии	Ламинарный
	С циркуляционной трубой или без нее	Ленточная, шнековая, рамная, ленточная со скребками, якорная эмалированная	
Перемешивание дисперсий в системе твердая–жидкая фазы, в том числе для растворения или проведения реакции	С отражательными перегородками или без них	Шестилопастная, лопастная, клетьевая, лопастная эмалированная и трехлопастная эмалированная с наклонными лопастями	Турбулентный
	С циркуляционной трубой	Трехлопастная, шестилопастная, винтовая с постоянным шагом винтовой линии	Ламинарный
	С циркуляционной трубой или без нее	Ленточная, шнековая, ленточная со скребками, якорная эмалированная	
Перемешивание	С отражательными	Турбинная открытая	

дисперсий в системе жидкость – жидкость (несмешивающиеся между собой жидкости), в том числе для интенсификации массообмена при наличии химической реакции	перегородками	и закрытая, шестилопастная, клетьевая	Турбулентный
	С отражателями	Трехлопастная эмалированная	
	С циркуляционной трубой	Трехлопастная, шестилопасная, винтовая с постоянным шагом винтовой линии	Ламинарный
	С циркуляцион ной трубой или без нее	Ленточная, шнековая, ленточная со скребками, якорная эмалированная	
Перемешивание дисперсий в системе жидкость – жидкость, в том числе для интенсификации массообмена при наличии химической реакции	С отражательными перегородками	Турбинная открытая и закрытая, клетьевая	Турбулентный
	С отражателями	Трехлопастная, эмалированная	
	С циркуляционной трубой	Трехлопастная, шестилопастная, винтовая с постоянным шагом винтовой линии	Ламинарный
	С циркуляционной трубой	Шнековая	
	Без циркуляционной трубы	Якорная эмалированная, ленточная со скребками	
Перемешивание дисперсий в системе жидкость – жидкость (несмешивающиеся между собой жидкости), в том числе для интенсификации мас-сообмена при наличии химической реакции	С отражательными перегородками	Трехлопастная, шестилопастная, лопастная, клетьевая, турбинная открытая, винтовая с постоянным шагом винтовой линии	Турбулентный при наличии разрыва сплошности, вызванного кавитацией

Приложение 2

Первичные показатели опасности компонента отхода

N п/п	Первичные показатели опасности компонента отхода	Значения, интервалы и характеристики первичных показателей опасности компонента отхода для окружающей среды			
1	$ПДК_{п}$ (Предельно допустимая концентрация вещества в почве), мг/кг	< 1	1–10	10,1–100	> 100
2	Класс опасности в почве	1	2	3	не установлен
3	$ПДК_{в}$ (Предельно допустимая концентрация вещества в воде водных объектов, используемых для целей питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения), мг/дм^3	< 0,01	0,01 – 0,1	0,11 – 1	> 1
4	Класс опасности в воде водных объектов, используемых для целей питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения	1	2	3	4
5	$ПДК_{рх}$ (Предельно допустимая концентрация вещества в воде водных объектов рыбохозяйственного значения), мг/дм^3	<0,001	0,001 – 0,01	0,011 – 0,1	> 0,1
6	Класс опасности в воде водных объектов рыбохозяйственного значения	1	2	3	4
7	$ПДК_{мр}$ (Предельно допустимая концентрация вещества среднесуточная в атмосферном воздухе населенных мест), мг/м^3	< 0,01	0,01 – 0,1	0,11 – 1	> 1
8	Класс опасности в атмосферном воздухе	1	2	3	4
9	$ПДК_{пп}$ (Предельно допустимая концентрация вещества в пищевых продуктах), мг/кг	< 0,01	0,01 – 1	1,1 – 10	> 10

10	LD_{50} (Средняя смертельная доза компонента в миллиграммах действующего вещества на 1 кг живого веса, вызывающая гибель 50 % подопытных животных при однократном пероральном введении в унифицированных условиях), мг/кг	< 15	15 – 150	151 – 5000	> 5000
	Присваиваемый балл (B_i)	1	2	3	4

Значения баллов информационного обеспечения системы первичных показателей опасности

Диапазоны изменения показателя информационного обеспечения (n / 12)	Балл (B_{inf})
< 0,5 (n < 6)	1
0,5 - 0,7 (n = 6 - 8)	2
0,71 - 0,9 (n = 9 - 10)	3
> 0,9 (n ≥ 11)	4

Приложение 3

Расчет показателей степени опасности ИАИ до и после детоксикации

№	Показа-тели опасности	Концентрация компонента отхода, мг/кг											
		Pb = 82		Cd = 2,09		Ni = 84		Cu = 146		Zn = 835		Cr = 117	
		Значе-ние	Балл	Значе-ние	Балл	Значе-ние	Балл	Значе-ние	Балл	Значе-ние	Балл	Значе-ние	Балл
1	$ПДК_п$, мг/кг	32	3	-	-	4	2	3	2	23	3	6	2
2	$ПДК_в$, мг/дм^3	0,03	2	0,001	1	0,1	2	1	3	5	4	0,5	3
3	$ПДК_{рх}$, мг/дм^3	0,06	3	0,05	3	0,01	2	0,001	2	0,01	2	0,07	3
4	$ПДК_{мр}$, мг/м^3	0,003	1	0,0003	1	0,001	1	0,002	1	0,02	2	0,0015	1
5	Класс опти в почве	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2
6	Класс опти в воде рыб хоз	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3

7	Класс опти в атм. воздухе	2	2	1	1	2	2	2	2	4	4	1	1
8	LD_{50}, мг/кг	217	3	150	2	500	3	43	2	47	2	150	2
9	B_{inf}	2	2		2		2		2		2		2
X_i			2,1111		1,625		2,1111		2,11		2,56		2,111
Z_i			2,4815		1,833		2,4815		2,48		3,07		2,481
lgW_i			2,4815		1,818		2,4815		2,48		3,07		2,481
W_i			303,03		65,79		303,03		303		1186		303
K_i, до детоксикации			0,2706		0,032		0,2772		0,48		0,7		0,386
K_i, после детоксикации			0,0795		0,009		0,145		0,267		0,178		0,251

Приложение 4

Коэффициент, учитывающий время года причинения вреда (*К*ПКУ)

N п/п	Месяцы	Коэффициент*
1	Декабрь, январь, февраль	1,15
2	Март, апрель, май	1,25
3	Июнь, июль, август	1,10
4	Сентябрь, октябрь, ноябрь	1,15

* При половодьях и паводках принимается коэффициент 1,05.

Коэффициенты, учитывающие длительность воздействия вредных (загрязняющих) веществ на водный объект при непринятии мер по его ликвидации ($К_{дл}$)

Время непринятия мер по ликвидации загрязнений*, час	Значение коэффициента, $К_{дл}$
До 6 включительно	1,1
Более 6 до 12 включительно	1,2
-"- 13 до 18 -"-	1,3
-"- 19 до 24 -"-	1,4
-"- 25 до 30 -"-	1,5
-"- 31 до 36 -"-	1,6
-"- 37 до 48 -"-	1,7
-"- 49 до 60 -"-	1,8
-"- 61 до 72 -"-	1,9
-"- 73 до 84 -"-	2,0
-"- 85 до 96 -"-	2,1
-"- 97 до 108 -"-	2,2
-"- 109 до 120 -"-	2,3
-"- 121 до 132 -"-	2,4
-"- 133 до 144 -"-	2,5
-"- 145 до 156 -"-	2,6
-"- 157 до 168 -"-	2,7
-"- 169 до 180 -"-	2,8

-"- 181 до 192 -"-	2,9
-"- 193 до 204 -"-	3,0
-"- 205 до 216 -"-	3,1
-"- 217 до 228 -"-	3,2
-"- 229 до 240 -"-	3,3
-"- 241 до 250 -"-	3,5
-"- 251 до 300 -"-	3,6
-"- 301 до 400 -"-	3,7
-"- 401 до 500 -"-	4,0
Более 500	5,0

* Время непринятия мер по ликвидации загрязнения водного объекта рассчитывается как разница между временем начала ликвидации загрязнения и временем окончания сброса вредных (загрязняющих веществ).

Коэффициенты, учитывающие экологические факторы (состояние водных объектов) *(Кэ)*

N	Наименование водных объектов* п/п (бассейны рек, озер и морей)	Значение
1.	Нева	1,51
2.	Неман	1,21
3.	Реки бассейнов Ладожского и Онежского озер и озера Ильмень и указанные озера	2,10
4.	Прочие реки бассейна Балтийского моря	1,18
5.	Северная Двина	1,36
6.	Прочие реки бассейна Белого моря	1,16
7.	Печора	1,37
8.	Прочие реки бассейна Баренцева моря	1,22
9.	Волга	1,41
10.	Терек	1,55
11.	Урал	1,60
12.	Сулак, Самур	1,45
13.	Прочие реки Каспийского моря	1,39
14.	Дон	1,29
15.	Кубань	2,20
16.	Прочие реки Азовского моря	1,64
17.	Днепр	1,33

18.	Прочие реки Черного моря	1,95
19.	Обь	1,22
20.	Енисей	1,36
21.	Прочие реки Карского моря	1,23
22.	Лена	1,27
23.	Прочие реки моря Лаптевых	1,18
24.	Бассейн озера Байкал и озеро Байкал	2,80
25.	Реки бассейна Восточно-Сибирского моря	1,15
26.	Реки бассейнов Чукотского и Берингова морей	1,2
27.	Амур	1,27
28.	Прочие реки Охотского и Японского морей	1,32
29.	Прочие реки Тихого океана	1,20
30.	Озера	1,80
31.	Азовское, Каспийское	
	до 10 км (от береговой линии)	1,25
	более 10 км	1,1
32.	Черное	
	до 10 км (от береговой линии)	1,15
	более 10 км	1,05
33.	Балтийское, Белое, Баренцево, Японское	
	до 10 км (от береговой линии)	1,05

	более 10 км	0,95
34.	Карское, Охотское, Берингово, Тихий океан	
	до 10 км (от береговой линии)	1,02
	более 10 км	0,9
35.	Лаптевых, Восточно-Сибирское, Чукотское	
	до 10 км (от береговой линии)	1,0
	более 10 км	0,85
36.	Другие водные объекты**	

* - для водных объектов, не включенных в настоящий перечень, применяется коэффициент, учитывающий экологические факторы (состояние водных объектов), установленный для водного объекта, к которому относится конкретный водный объект.

** - коэффициент, учитывающий экологические факторы (состояние водных объектов), установленный для водного объекта увеличивается в случаях причинения вреда относящимся к его бассейну:

водным объектам, содержащим природные лечебные ресурсы, и особо охраняемым водным объектам, родникам - в 1,5 раза;

болотам, ручьям, прудам - в 1,3 раза;

каналам магистральным и межхозяйственным - в 1,2 раза;

ледникам и снежникам - в 1,4 раза.

Таксы для исчисления размера вреда от загрязнения водных объектов органическими и неорганическими вредными (загрязняющими) веществами (H_i)

N п/п	Вещества с $ПДК_{р/х}$ в интервале	H_i, тыс. руб./т
1.	Более 40 мг/л	6
2.	5,0 - 39,9 мг/л	12
3.	2,0 - 4,9 мг/л	170
4.	0,2 - 1,9 мг/л	280
5.	0,06 - 0,19 мг/л	510
6.	0,02 - 0,05 мг/л	670
7.	0,006 - 0,019 мг/л	4350
8.	0,003 - 0,005 мг/л	4 800
9.	0,001 - 0,002 мг/л	12100
10.	Менее 0,001 мг/л	196 000
11.	Взвешенные вещества	45

Приложение 5

Ставки платы для исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды

Вид отхода	Ставка, руб./ т
Отходы I класса опасности (чрезвычайно опасные)	7011,99
Отходы II класса опасности (высокоопасные)	3005,2
Отходы III класса опасности (умеренно опасные)	2003,77
Отходы IV класса опасности (малоопасные) (за исключением твердых коммунальных отходов IV класса опасности (малоопасные)	1001,43
Отходы V класса опасности (практически неопасные):	
добывающей промышленности	1,66
перерабатывающей промышленности	60,55
прочие	26,12

Приложение 6

Ставка платы для исчисления размера вреда, причиненного атмосферному воздуху

Наименование загрязняющего вещества	Ставка платы за одну тонну загрязняющих веществ
I. Ставки платы за выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух стационарными источниками	
Азота диоксид	209,59
Азота оксид	141,19
Азотная кислота (по молекуле HNO_3)	55,27
Аммиак	209,59
Аммиачная селитра	30,2
Барий и его соли /в пересчете на барий/	1673,23
Барий карбонат (барий углекислый) /в пересчете на барий	2013,46
Бенз(а)пирен	8264182,74
Бериллий и его соединения /в пересчете на бериллий	201131,57
Борная кислота	415,25
Ванадия пяти оксид	4132,57
Взвешенные частицы PM_{10}	141,19
Взвешенные частицы $PM_{2,5}$	275,42
Взвешенные вещества (разнородные по составу твердые частицы, содержащиеся в выбросах загрязняющих веществ и не поименованные в настоящем разделе)	55,27
Водород бромистый	84,71
Водород мышьяковистый	4132,57

Водород фосфористый	8264,99
Водород цианистый	826,57
Гексафторид серы	0,45
Диалюминий триоксид /в пересчете на алюминий	668,63
Дижелезо триоксид (железа оксид; железо сесквиоксид) /в пересчете на железо	209,59
Динатрий сульфат (натрий сернокислый; динатриевая соль серной кислоты; динатрий сернокислый)	204,04
Диоксины (полихлорированные дибензо-n-диоксины и дибензофураны) /в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордибензо-1,4-диоксин/	20234000000
Диэтилртуть /в пересчете на ртуть	27548,59
Железа трихлорид /в пересчете на железо	2068,25
Зола твердого топлива	22,8
Зола ТЭС мазутная /в пересчете на ванадий/	3343,14
Кадмий и его соединения /в пересчете на кадмий	22286,54
Калий хлорид	204,04
Кальций оксид	29,4
Натрий гидроксид	2753,64
Натрий хлорид	53,8
Кислота терефталевая	8264,99
Кобальт и его соединения/в пересчете на кобальт	6686,28
Никель, оксид никеля /в пересчете на никель	8264,99
Никель растворимые соли /в пересчете на никель	41320,85
Магний оксид (окись магния)	68,55
Марганец и его соединения	8264,99
Медь и ее соединения /в пересчете на медь	8264,99
Метан	163,08
Метилмеркаптан (метантиол)	82641,85

Этилмеркаптан	206604,54
Мышьяк и его соединения /в пересчете на мышьяк/, кроме водорода мышьяковистого	2753,64
Озон (трехатомный кислород)	275,42
Пыль абразивная (корунд белый, монокорунд)	209,59
Пыль аминопластов	209,59
Пыль асбестосодержащая (с содержанием хризотиласбеста до 10 %) (по асбесту)	141,19
Пыль каменного угля	92,11
Пыль неорганическая	165,35
Пыль фенопластов резольного типа	209,59
Ртуть и ее соединения /в пересчете на ртуть	27548,59
Свинец и его соединения, кроме тетраэтилсвинца /в пересчете на свинец	27548,59
Сероводород	1036,16
Сероуглерод	1653
Серная кислота (по молекуле H_2SO_4)	68,55
Серы диоксид	68,55
Смолистые вещества (возгоны пека) в составе электролизной пыли выбросов производства алюминия	275,42
Теллура диоксид /в пересчете на теллур	16529,97
Тетраэтилсвинец	206604,54
Титана диоксид	29,4
Углерод (пигмент черный или углеродсодержащий аэрозоль (сажа))	209,59
Углерода оксид	2,42
Фосген	2753,64
Фосфорный ангидрид	165,35
Фториды газообразные /в пересчете на фтор	1653

Фториды твердые	274,22
Фтористый водород, растворимые фториды	826,57
Хлор	274,22
Хлор диоксид	2753,64
Хлористый водород /по молекуле HCl	45,15
Хром /в пересчете на хром (VI) оксид	5507,27
Цинк оксид /в пересчете на цинк	204,04
Цинк сульфат /в пересчете на цинк	1036,16

Приложение 7

ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ТАТНЕФТЬ» имени В.Д. Шашина
(ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина)

TATNEFT

В.Д. Шашин исемендәге «ТАТНЕФТЬ» АЧЫК АКЦИОНЕРЛЫК ҖӘМГЫЯТЕ
(В.Д. Шашин исемендәге «Татнефть»АAҖ)

ул. Ленина, 75, г. Альметьевск,
Республика Татарстан, 423450

Ленин ур., 75, Әлмәт шәһәре,
Татарстан Республикасы, 423450

Телеграф: Альметьевск, Татарстан, «Татнефть»; телетайп 724149 RADUG RU
Телефон:справочная 37-11-11; факс: (8553) 30-78-00, 31-86-46; канцелярия 45-64-92 e-mail tnr@tatneft.ru

«17» 03 2026 г. № 1143-Пр.Пред(002)

На №_____от_____

АКТ

Диссертация Исхаковой Регины Яновны на соискание ученой степени доктора технических наук, выполненная в ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», представляет научную ценность и практическую значимость, так как в исследовании предложено комплексное решение проблемы повышения экологической безопасности и энерго-ресурсоэффективности промышленных и жилищно-коммунальных предприятий.

Подход, представленный в исследовании, включает разработку методов ликвидации накопленного вреда окружающей среде, а также совершенствования методов и технологий снижения негативного воздействия антропогенной хозяйственной деятельности на окружающую среду. Особую ценность представляет вовлечение отходов производства и жилищно-коммунального сектора: избыточного активного ила, образующегося на этапе биологической очистки сточных вод, и шлама осветлителей тепловых электрических станций в качестве вторичных материальных и энергетических ресурсов.

Предложенные в диссертации Исхаковой Регины Яновны решения обладают высокой степенью актуальности, практической инновационностью и могут быть учтены при разработке и совершенствовании природоохранных мероприятий, обеспечивая возможность дальнейшего снижения негативного воздействия на окружающую среду.

Начальник отдела охраны окружающей среды и экологической безопасности П.Н. Кубарев

Общество с ограниченной ответственностью
«Газпром трансгаз Казань»
(ООО «Газпром трансгаз Казань»)

ул. Аделя Кутуя, д. 41, Казань,
Республика Татарстан, Российская Федерация, 420073
тел.: +7 (843) 288-22-30, факс: +7 (843) 288-22-34
e-mail: info@tattg.gazprom.ru, www.kazan-tr.gazprom.ru
ОКПО 00154364, ОГРН 1021603624921, ИНН 1600000036, КПП 166001001

«Газпром трансгаз Казан»
җаваплылыгы чикләнгән җәмгыяте
(«Газпром трансгаз Казан» ҖЧҖ)

Гадел Кутуй ур., 41 йорт, Казан,
Татарстан Республикасы, Россия Федерациясе, 420073
тел.: +7 (843) 288-22-30, факс: +7 (843) 288-22-34
e-mail: info@tattg.gazprom.ru, www.kazan-tr.gazprom.ru
ОКПО 00154364, ОГРН 1021603624921, ИНН 1600000036, КПП 166001001

_____ № _____

на № _____ от _____

Справка

Исследование, представленное в диссертации Исхаковой Регины Яновны на соискание ученой степени доктора технических наук (ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»), обладает практической значимостью для ООО «Газпром трансгаз Казань», так как в работе предложены и научно обоснованы современные подходы к решению проблем обеспечения безопасности в сфере экологии, с учетом соблюдения принципов энергоресурсосбережения для производственных предприятий.

Подход к обезвреживанию и охлаждению уходящих газов от дисперсных частиц с применением пленочного высокоскоростного скруббера очистки запыленных газов с сепарационной эффективностью 98,5%, а также комбинированного аппарата разделения суспензии, образующихся в скруббере, состоящего из тонкослойной и флотационной секций, в котором для частиц диаметром более 1 мкм эффективность сепарации дисперсной фазы составляет 99%, представляет интерес для предприятий нефтегазовой и энергетической отраслей промышленности.

Представленные в диссертации Исхаковой Регины Яновны технологические и технические решения позволяют обеспечить превентивные действия по недопущению негативных воздействий на окружающую среду, ликвидировать накопленный вред, соответствуют принципам ресурсосбережения и определяют направления для совершенствования природоохранной деятельности, обеспечивая возможность дальнейшего снижения негативного воздействия на окружающую среду.

Начальник ОООС **Е.Н. Гончарь**

Е.Н. Гончарь
288-21-31

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
ЧЕЛНЫВОДОКАНАЛ

Хлебный проезд, 27, город Набережные Челны, Республика Татарстан, Российская Федерация, 423800, а/я 1166,
тел. (8552) 53-44-50, факс 53-44-60
ОГРН 1141650021534

Ректору ФГБОУ ВО «Казанского государственного энергетического университета»
Э.Ю.Абдуллазянову

от 22.05.2023 г. № 92-113-15-3299
на № _____ от _____

О сотрудничестве

Уважаемый Эдвард Юнусович !

ООО «ЧЕЛНЫВОДОКАНАЛ» имеет заинтересованность в исследованиях, проводимых на кафедре «Инженерная экология и безопасность труда» ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» к.т.н., доцентом Исхаковой Региной Яновной

В настоящее время на ООО «ЧЕЛНЫВОДОКАНАЛ» существует проблема накопления различных отходов производства. К таким отходам относится избыточный активный ил, образующийся на этапе биологической очистки сточных вод, который отводится на иловые поля для сушки в естественных условиях. При этом на ООО «ЧВК» образуется порядка 14 600 тонн осадка по сухому весу ежегодно (при исходной влажности 98% осадка в целом образуется 730 000 тонн). Складирование избыточного активного ила приводит к распространению неблагоприятного газовоздушного фона и увеличению антропогенной нагрузки на окружающую природную среду.

Исследования, проводимые на кафедре «Инженерная экология и безопасность труда» ФГБОУ ВО «КГЭУ» кандидатом технических наук, доцентом Исхаковой Региной Яновной, ведутся в области разработки энергоресурсосберегающих технологий, позволяющих минимизировать антропогенное воздействие на окружающую природную среду, утилизировать избыточный активный ил, получать дополнительную тепловую и электрическую энергию.

Под руководством Исхаковой Р.Я. на конкурс «Студенческий стартап» (очередь III) в рамках федерального проекта «Платформа университетского технологического предпринимательства» заявлен проект студентки гр. ХТ-2-21 Ибатуллиной Дианы Эльсовны «Комплексная энергоресурсосберегающая технология утилизации осадков сточных вод», который представляет собой универсальное решение проблемы накопления избыточного активного ила путем его обезвоживания и сжигания в печах с псевдоожиженным слоем с получением тепловой и электрической энергии.

Исследования, проводимые Исхаковой Р.Я. на кафедре «Инженерная экология и безопасность труда» ФГБОУ ВО «КГЭУ», а также заявка Ибатуллиной Д.Э., являются перспективными и представляют интерес для ООО «ЧЕЛНЫВОДОКАНАЛ» с точки зрения дальнейшего сотрудничества.

Заместитель генерального директора
по производству Нугуманов Джамиль Хафизович

ЧЕЛНЫ ВОДОКАНАЛ ИНН 1650297657

главный энергетик
Фаттахов А.Ф.
Тел.:53-44-58

алабуга
ОСОБАЯ ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЗОНА

АО «Особая Экономическая Зона
Промышленно-производственного типа
«Алабуга»
423600, Республика Татарстан,
район Елабужский, г. Елабуга, а/я 125
Тел.: (85557) 5-90-05, факс: (85557) 5-90-04
e-mail: post@sezalabuga.ru
www.alabuga.ru
ОКПО 95427882, ОГРН 1061674037259
ИНН 1646019914, КПП 164601001

От 01.04.26 № 53-04/10661
На № _____ от _____

Ректору
ФГБОУ ВО «КГЭУ»
Абдуллазянову Э. Ю.
420066 г. Казань
ул.Красносельская, 51
Тел.: +7 (843) 519-42-02
e-mail: kgeu@kgeu.ru

О результатах диссертационного исследования

Уважаемый Эдвард Юнусович!

Результаты, представленные в диссертационном исследовании Исхаковой Регины Яновны, на соискание ученой степени доктора технических наук, имеют научную значимость и представляют практическую ценность в рамках реализации проекта индустриальный парк «Этилен-600», в частности при проектировании и модернизации очистных сооружений в деятельности АО «Особая Экономическая Зона Промышленно-производственного типа «Алабуга».

В диссертации Исхаковой Р.Я. решается проблема повышения экологической безопасности и энерго- и ресурсосбережения при эксплуатации объектов промышленного и коммунального хозяйства. В третьей главе диссертации приведены результаты исследований по повышению эффективности очистки сточных вод от анионных синтетических поверхностно-активных веществ (АСПАВ) гранулированным сорбционным материалом на основе шлама энергетики тепловых электрических станций со связующим парафином в аппаратах-смесителях при сбросах загрязненных сточных вод с повышенной концентрацией и доочистки сточных вод от остаточных концентраций АСПАВ в адсорбере до значений нормативов допустимых сбросов в водные объекты, которые являются значимыми и обеспечивают необходимую степень обезвреживания сточных вод.

Полученные результаты опубликованы в изданиях из перечня ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и журналах, индексируемых в Scopus, Web of Science:

1. Разработка сорбционных материалов для очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ с применением различных связующих / Р. Я. Исхакова // Безопасность труда в промышленности. – 2025. – № 8. – С. 45-51.

2. Removal of Anionic Synthetic Surfactants from Petrochemical Enterprises Wastewater Using Carbonate Sludge / L. A. Nikolaeva, R. Y. Iskhakova, D. R. Mansurov // Chemical and Petroleum Engineering. – 2021. – Vol. 57, No. 5-6. – P. 493-498.

Научные подходы, концепции и научно-практические решения, представленные **в диссертации Исхаковой Регины Яновны**, позволяют снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду и повысить энерго- ресурсоэффективность производства.

С Уважением,
Руководитель проекта ИП «Этилен-600»
Службы развития новых площадок
АО «ОЭЗ ППТ «Алабуга» И.В. Колчин

Исполнитель:
Черникова Д.И.
Тел.: 8-927-440-23-37
E-mail: DChernikova@alabuga.ru

ТАТЭНЕРГО

Справка

Научные исследования Исхаковой Регины Яновны, доцента кафедры «Инженерная экология и безопасность труда» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», посвящены актуальному вопросу утилизации шлама химической водоподготовки тепловых электроцентралей.

Эксплуатация и реконструкция действующих шламоотвалов связана с выведением территорий из промышленного и сельскохозяйственного оборота и финансовыми издержками. Поэтому подходы, реализующие эффективную утилизацию шлама водоподготовки в качестве вторичного материального ресурса, обладают научной и практической ценностью.

Результаты, представленные в диссертации Исхаковой Регины Яновны, на соискание ученой степени доктора технических наук, обеспечивают экологически безопасное обращение шлама химической водоподготовки и совершенствование методов снижения негативного воздействия антропогенной хозяйственной деятельности на окружающую среду.

Начальник ПЛХЦ КТЭЦ-2 КТЭЦ-2 ХЦ Белянина Ю.А.

ООО «Завод «Современная Автоматика»
420075, РТ, г. Казань, ул. Дорожная (КИНДЕРИ), д. 3, помещ. 1А
ИНН/КПП: 1659155953/166001001
Тел: +7 (843) 204-15-25
www.sovav.ru
info@sovav.ru

Современная Автоматика

СПРАВКА

Результаты, представленные **в диссертационном исследовании Исхаковой Регины Яновны**, выполненном в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», на соискание ученой степени доктора технических наук, обладают научной новизной и практической ценностью.

Разработанные подходы к очистке сточных вод являются эффективными решениями, обеспечивающими снижение негативного воздействия на окружающую среду, и позволяют рассматривать предложенные технологии адсорбционной очистки сточных вод как перспективные методы при проектировании и модернизации систем очистных сооружений.

Особый интерес представляет экологически безопасная технология термической утилизации топливных гранул, полученных на основе осадка сточных вод - избыточного активного ила и отходов производства. В диссертации решается двойная эколого-экономическая задачи: эффективная переработка отходов, ликвидация иловых полей, шламонакопителей и сопутствующих проблем, связанных со складированием многотоннажных отходов и отчуждением территорий, а также получение полезной энергии с применением экологически безопасного способа термического обезвреживания при условии эффективной очистки продуктов сгорания.

Материалы диссертации Исхаковой Регины Яновны, представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, могут быть использованы при проектировании систем очистки сточных вод и утилизации отходов производства в практической деятельности ООО «Завод «Современная Автоматика».

Директор
ООО «Завод «Современная Автоматика» А.З. Сайфутдинов

М.П.

ЭКОЛАЙН

ИНН 5190045704/КПП 519001001/
ОГРН 1155190002934/ОКПО 21030838
Сайт: https://i-ecoline.ru

Исх. 260/Э от 06.06.2026 г.

АКТ

Материалы диссертации Исхаковой Регины Яновны, представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, используются в практической деятельности ООО «Эколайн», в частности используется разработанный в диссертации подход к детоксикации избыточного активного ила и получения целевого продукта – рекультиванта, в том числе в процессе экологического проектирования.

По материалам исследования рекомендована к внедреню технология, включающая обработку избыточного активного ила шламом водоподготовки в количестве 0,11 кг/кг при пневматической аэрации и механическом перемешивании в смесителях и последующее их обезвоживание на центрифугах, которая обеспечивает получение экологически безопасного продукта - рекультиванта многокомпонентных питательных грунтов. Полученный материал используется для окультуривания истощенных почв, рекультивации полигона твердых коммунальных отходов, рекультивации нарушенных земель и откосов автомобильных дорог.

Выводы и основные положения диссертации Исхаковой Р.Я. используются в практической работе ООО «Эколайн» и способствуют увеличению прибыли компании.

Генеральный директор
ООО «Эколайн» И.Ю. Новикова

Общество с ограниченной ответственностью «Эколайн» г. Мурманск