

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «КГЭУ»)

Л.А. НИКОЛАЕВА

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА
ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД
МОДИФИЦИРОВАННЫМ КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ

МОНОГРАФИЯ

Казань, 2019

УДК 628.5:621.311.22
ББК 38.76:31.277
Н63

Рецензенты:

д-р техн. наук, доцент, заведующий кафедрой инженерная экология
ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ» *И.Г. Шайхиев;*

д-р биол. наук, профессор, заведующий кафедрой инженерной экологии
и рационального природопользования ФГБОУ ВО КГЭУ,
эксперт федерального реестра экспертов Министерства
образования и науки РФ *Р.Я. Дыганова*

Печатается по решению Научно-технического совета КГЭУ

Н63 **Николаева Л.А.**

Адсорбционная очистка промышленных сточных вод
модифицированным карбонатным шламом: монография /
Л.А. Николаева. – Казань: КГЭУ, 2019. – 196 с.

ISBN 978-5-89873-541-8

В монографии представлены фундаментальные и прикладные исследования по возможности использования карбонатного шлама водоподготовки теплоэлектростанций в технологиях адсорбционной очистки сточных вод промышленных предприятий топливно-энергетического комплекса. Приведены результаты экспериментов по изучению процесса адсорбции загрязнений промышленных сточных вод карбонатным шламом и модифицированными сорбционными материалами, разработанными на его основе. В монографии обобщены научные исследования, проводимые аспирантами, магистрантами кафедры «Технология воды и топлива» ФГБОУ ВО «КГЭУ» за 2008–2016 гг. под руководством автора.

Предназначена для научных и инженерно-технических работников энергетической и химической отраслей, аспирантов, студентов технических направлений подготовки: 20.03.01 Техносферная безопасность; 20.04.01 Техносферная безопасность; 20.06.01 Техносферная безопасность; 13.03.01 Теплоэнергетика и теплотехника; 13.04.01 Теплоэнергетика и теплотехника.

УДК 628.5:621.311.22

ББК 38.76:31.277

ISBN 978-5-89873-541-8

© Николаева Л.А., 2019

© Казанский государственный
энергетический университет, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Очистка сточных вод промышленных предприятий	6
1.1. Методы очистки сточных вод промышленными отходами	6
1.2. Адсорбционная очистка сточных вод	12
1.3. Адсорбция как метод очистки жидких сред от поллютантов	24
1.4. Использование отходов промышленности при очистке сточных вод	34
1.5. Методы модифицирования промышленных отходов	36
ГЛАВА 2. Адсорбционная очистка сточных вод предприятий химической и нефтехимической отраслей промышленности от нефтепродуктов модифицированным карбонатным шламом	44
2.1. Характеристика сточных вод ПАО «Нижекамскнефтехим»	44
2.2. Образование и обезвоживание шлама ХВО на ТЭС	47
2.3. Общетехнические и физико-химические характеристики исходного карбонатного шлама	49
2.4. Разработка сорбционного материала для очистки сточных вод от нефтепродуктов	54
2.5. Использование мелкодисперсного гидрофобного сорбционного материала для ликвидации разливов нефтепродуктов с поверхности водных объектов	86
2.6. Определение токсичности гранулированного гидрофобного сорбционного материала методом биотестирования	89
2.7. Утилизация отработанных сорбционных материалов	90
ГЛАВА 3. Экспериментальное исследование адсорбционно-биологической очистки сточных вод карбонатным шламом	94
3.1. Модельная лабораторная установка адсорбционно-биологической очистки сточных вод Казанского завода синтетического каучука ..	94
3.2. Физико-химические и технологические показатели качества осветленной воды вторичных отстойников	107
3.3. Кинетические закономерности адсорбционно-биологической очистки сточных вод карбонатным шламом	113
3.4. Определение токсичности шлама методом биотестирования	119
3.5. Модернизация технологической схемы очистки сточных вод первой линии Казанского завода синтетического каучука	122

ГЛАВА 4. Результаты расчета адсорбционного фильтра с загрузкой разработанного сорбционного материала	128
Описание схемы установки по очистке сточных вод ПАО	
4.1 «Нижекамскнефтехим» от нефтепродуктов	128
4.2. Расчет адсорбционного фильтра с загрузкой «СМ-5»	131
ГЛАВА 5. Математическое моделирование процесса адсорбции ..	136
ГЛАВА 6. Расчет экологического и экономического эффекта при использовании предложенных технологий очистки сточных вод...	144
6.1. Расчет капитальных затрат производственного оборудования, инструментов и приспособлений при производстве сорбционного материала «СМ-5»	144
6.2. Расчет себестоимости изготовления сорбционного материала «СМ-5»	146
6.3. Расчет себестоимости очистки СВ от НП на адсорбционных фильтрах с загрузкой разработанного сорбционного материала ...	148
6.4. Расчет предотвращенного экологического ущерба при использовании в адсорбционных фильтрах гранул «СМ-5» и при внедрении адсорбционно-биологической технологии очистки сточных вод карбонатным шламом	150
6.5. Расчет экономического эффекта адсорбционно-биологической технологии очистки сточных вод карбонатным шламом	153
Заключение	158
Библиографический список	160
Приложение 1. Численное решение математической модели процесса адсорбционной очистки сточных вод шламом ХВО	182
Приложение 2. Расчет коэффициента относительной эколого-экономической опасности загрязняющих веществ	189
Приложение 3. Статистическая обработка данных главы 3	191
Приложение 4. Регрессионный анализ экспериментальных данных главы 5	193

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ведущими отраслями производственного сектора Республики Татарстан являются химическая и нефтехимическая промышленности, на объектах которых образуется значительное количество сточных вод. Повышение требований к значениям нормативно-допустимого сброса (НДС) сточных вод требует более эффективных и экологических способов их очистки. Существующие подходы к их очистке не всегда позволяют производить снижение концентрации загрязняющих веществ до необходимой степени, поэтому применение новых технологий, особенно основанных на использовании отходов производства в качестве вторичных материальных ресурсов, является актуальной задачей.

Для снижения антропогенного воздействия на водные объекты различными загрязнениями промышленных предприятий применяются разнообразные методы очистки сточных вод (СВ). Одним из таких методов очистки СВ от растворенных нефтепродуктов (НП) является адсорбция на активных углях различных марок. Во многих технологиях без этого метода невозможно выдержать санитарные требования по сбросу сточных вод в открытые водоемы или на основании требований к качеству использованной воды создать замкнутую систему водного хозяйства промышленных предприятий. Промышленно-выпускаемые сорбенты характеризуются высокой стоимостью, достигающей несколько сотен тысяч рублей за тонну.

Существует много работ, посвященных изучению адсорбционной очистки СВ отходами производства. Имеются результаты различных исследований процесса адсорбции, предложены различные технологии очистки СВ на предприятиях химической и нефтехимической отраслей промышленности. Значительный интерес представляют исследования, направленные на изучение механизмов адсорбции на различных материалах, чему в литературе уделяется недостаточно внимания. В монографии впервые предложено использовать для очистки сточных вод карбонатный шлам химводоподготовки природной воды как один из наиболее доступных материалов, являющийся многотоннажным отходом энергетики.

ГЛАВА 1. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

1.1. Методы очистки сточных вод промышленных предприятий

В Российской Федерации остро стоит вопрос очистки сточных вод промышленных предприятий. Уровень загрязнения рек, озер, морей и океанов с каждым годом возрастает, при этом особую и едва ли не самую серьезную роль в загрязнении водных объектов играет сброс отработанных промышленных вод, так как они загрязняют более 1/3 всего речного стока [1]. По этой причине одним из приоритетных вопросов улучшения экологической среды является необходимость повышения степени очистки сточных вод от загрязнений, сбрасываемых в поверхностные воды. В естественных условиях химический состав вод регулируется природными процессами, поддерживается равновесие между поступлением химических веществ в воду и очисткой воды. Однако антропогенный фактор обуславливает попадание в гидросферу огромного количества сточных вод, содержащих отходы промышленности, что, в конечном счете, наносит существенный вред экологии.

В производственных процессах вода по праву может считаться универсальным веществом: она выступает в качестве теплоносителя и охладителя, выполняет функцию транспорта, применяется как реакционная среда.

Существуют разнообразные классификации сточных вод. В зависимости от происхождения, вида и качественной характеристики примесей сточные воды подразделяют на бытовые (хозяйственно-фекальные), производственные (промышленные) и ливневые (атмосферные) [2].

Хозяйственно-фекальные сточные воды представляют собой стоки от душевых кабин, санузлов и прочих бытовых и непроизводственных участков, располагаемых на территории предприятий.

Ливневые сточные воды состоят из талых и дождевых вод, находящихся на территории предприятия.

К производственным сточным водам относятся воды, участвующие непосредственно в технологических процессах производства или при добыче полезных ископаемых.

В сточных водах растворенные примеси классифицируют на минеральные и органические [3]. Очистка от минеральных и органических растворенных примесей реализуется физико-химическими методами, к которым относятся коагуляция, флотация, ионный обмен, электродиализ, электрокоагуляция экстракция, вымораживание, дистилляция, обратный осмос, адсорбция [2].

Под *коагуляцией* понимают физико-химический процесс укрупнения коллоидных частиц и образования грубодисперсной фазы с последующим ее осаждением из воды. На стадии коагуляции происходит снижение окисляемости, а также содержания взвешенных и коллоидных веществ. После дозирования коагулянт образует в воде хлопья, которые адсорбируют на своей поверхности коллоиды и выделяются в виде осадка [4]. В практике осветления исходной воды в качестве коагулянтов обычно используют соли, содержащие многозарядные катионы, в основном соли алюминия, железа. В результате образуются укрупненные агрегаты, которые оседают и могут быть легко отфильтрованы.

Процесс коагуляции воды сульфатом алюминия $Al_2(SO_4)_3$ проводится при $pH = 5,5-7,5$ и дозе коагулянта $0,5-1,2$ ммоль/дм³. При $pH > 8$ совмещаются процессы коагуляции и известкования, в качестве коагулянта используется семиводный сульфат двухвалентного железа с дозой $0,25-1,0$ ммоль/дм³.

Процесс коагуляции имеет скрытую и явную стадии. На скрытой стадии происходит формирование коллоидных гидроксидов $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$ и образование микрохлопьев. Именно на этой стадии коагуляции вода очищается от первичных примесей. На второй стадии процесса образуются хлопья (флокулы) размером 1–3 мм, которые, обладая высокой сорбционной способностью, могут дополнительно извлекать примеси воды. При организации процесса коагуляции с использованием гидролизующихся коагулянтов необходим учет основных факторов, определяющих оптимальное осуществление технологии. Оптимальная доза коагулянта, то есть то его минимальное количество, которое обеспечивает максимальное снижение концентрации коллоидных и грубодисперсных примесей в обрабатываемой воде, определяется, главным образом, качественным и количественным составом коллоидных и растворенных примесей, их физическими и физико-химическими свойствами.

В настоящее время теоретические разработки не дают возможности точного расчетного выбора необходимой дозы коагулянта, что связано, с одной стороны, с отсутствием количественных характеристик различных по составу коллоидных примесей в водах различных типов, с другой стороны, с необходимостью учитывать при расчетах сложность совокупного механизма формирования коагулированной взвеси, когда физические процессы гетерокоагуляции сопровождаются химическими взаимодействиями, такими как хемосорбция, образование малорастворимых гидрокомплексов, их полимеризация и кристаллизация,

усложняемые влиянием кинетических факторов. Поэтому оптимальные дозы коагулянта устанавливаются опытным путем для каждого источника водоснабжения в характерные периоды года [5].

Для интенсификации процесса коагуляции в воду дополнительно вводят флокулянты, наиболее распространенным из которых является полиакриламид. Флокулянты способствуют укрупнению осадка и ускоряют процесс слипания осаждаемых коллоидных и взвешенных частиц [6].

Флотация представляет собой процесс, который основан на разности удельных масс взвешенных частиц (или капель жидкости) и жидкости, в которой они суспензированы. Флотация осуществима в том случае, если примеси способны образовывать комплекс «частица-воздух» с плотностью, меньшей плотности воды. В результате действия сил всплывания, гравитации и сопротивления комплексы «частица-воздух» флотируют и образуют концентрированный слой на свободной поверхности жидкости, откуда этот слой затем удаляется. Плотность примесей обычно больше плотности воды, поэтому для осуществления флотации нужно, чтобы адгезия микропузырьков воздуха и частиц была выше смачивающего действия воды на частицы. Взаимное закрепление пузырьков и частиц в водной среде основано на физико-химическом взаимодействии трех фаз (вода, вещество частицы и газа) и в большинстве случаев определяется явлениями смачивания. В связи с тем, что газы являются гидрофобными веществами, в жидкой среде они могут активно взаимодействовать лишь с гидрофобными поверхностями других дисперсных примесей. Чем выше степень гидрофобности извлекаемых примесей, тем больше вероятность их закрепления на пузырьках. Гидрофильные поверхности веществ с пузырьками газа не взаимодействуют.

Флотационная очистка сточных вод технологически и экономически эффективна при извлечении примесей, обладающих природной гидрофобностью (нефть, нефтепродукты, углеводородные жидкости, жиры, мыла, синтетические моющие средства и др.). При отсутствии природной гидрофобности у примесей сточных вод флотация возможна лишь с применением специальных флотореагентов, регулирующих степень гидрофобности поверхностей извлекаемых частиц [7].

Ионный обмен является процессом извлечения из воды одних ионов и замены их другими. Процесс осуществляется с помощью ионообменных веществ – нерастворимых в воде гранулированных веществ, имеющих в составе кислотные и основные группы, способные обмениваться положительными или отрицательными ионами. В качестве ионообменных

материалов, называемых часто смолами, используются природные или синтетические вещества. В технологии очистки воды ионный обмен обычно используют с целью умягчения воды [8].

Из электрохимических методов очистки сточных вод (особенно стоков гальванического производства) наибольшее распространение получил *электрокоагуляционный метод*, применяемый для очистки сточных вод от взвешенных частиц и коллоидно-дисперсных систем, ионов цветных металлов. Метод электрокоагуляции основан на растворении анода и дальнейшего гидролиза перешедших в раствор ионов металла. Образующиеся при этом гидроксиды металлов обладают повышенной активностью и сорбционной способностью, это обеспечивает эффективную коагуляцию дисперсных примесей с участием продуктов электролиза. Образовавшиеся хлопьевидные структуры флоатируются на поверхность жидкости пузырьками образовавшегося при электролизе газа или выносятся из электрокоагуляционного аппарата потоком обрабатываемой сточной воды с последующим отстаиванием или фильтрованием [7].

Электродиализ – это процесс непрерывной сепарации ионов солей, осуществляемый в многокамерном мембранном аппарате (электродиализаторе) под действием постоянного тока, направленного перпендикулярно плоскости мембран. Процесс очистки сточных вод в данном случае основан на разделении ионизированных веществ под действием электродвижущей силы, создаваемой в растворе по обе стороны мембран. Используются неактивные (пористые) мембраны и активные (ионообменные). Пористые мембраны механически пропускают компоненты раствора за счет наличия в них определенного размера физических пор. Ионообменные мембраны подразделяются на анионообменные и катионообменные и, соответственно, могут пропускать только анионы или катионы [9]. В практике очистки сточных вод электродиализ в основном используется для обессоливания и опреснения воды.

Принцип *экстракционного метода* очистки производственных сточных вод состоит в том, что при смешении взаиморастворимых жидкостей происходит избирательное поглощение одного или нескольких компонентов из одной жидкости при помощи другой. Движущей силой процесса экстракции является разность химических потенциалов распределяемого вещества в воде и экстрагенте. Переход вещества из одной фазы в другую будет продолжаться до момента выравнивания этих потенциалов, т.е. до наступления равновесия [10]. После достижения

равновесия концентрация извлекаемого вещества в органической фазе во много раз превышает концентрацию в водной фазе. Сконцентрированное таким образом в органическом растворителе вещество далее отделяется от него и может быть утилизировано в технологическом процессе производства либо являться дополнительным товарным продуктом. Экстрагент после отделения от извлеченного вещества вновь используется для экстракционной очистки сточной воды [11].

Данный метод очистки применяется для очистки производственных сточных вод от фенолов, масел, органических кислот, ионов металлов и других веществ. При их относительно высоком содержании, что позволяет компенсировать затраты на извлечение. Исходя из промышленного опыта эксплуатации экстракторов, применение метода целесообразно при концентрации загрязнителей в количестве 2 г/л и более. Наиболее широко методы экстракции применяются для очистки сточных вод предприятий по термической переработке твердых топлив (каменного и бурых углей, сланцев, торфа), содержащих значительное количество фенолов.

Концентрирование примесей *вымораживанием* основано на том, что при замерзании части водного раствора растворенные компоненты остаются в жидкой фазе. Этот метод пригоден для очистки сточных вод от веществ, обладающих достаточной растворимостью в воде при низких температурах, и в особенности гидрофильных веществ, трудно-извлекаемых из воды другими методами. Основными факторами, определяющими эффективность процесса вымораживания, являются скорость нарастания льда, возможность отвода веществ из зоны раствора, прилегающей к намерзшему льду, и структура получаемого льда. Метод вымораживания эффективен при работе с малыми концентрациями (1–10 мг/л). К преимуществам метода относятся незначительные потери летучих соединений, отсутствие загрязнения применяемыми реактивами, значительно меньшая опасность изменения компонентного состава исследуемой смеси вследствие протекания каких-либо превращений определяемых веществ [12].

Дистилляция (выпаривание) представляет собой процесс концентрирования растворов за счет удаления части растворителя. При этом растворитель удаляется частично, чтобы раствор не потерял свою текучесть. При дистилляции сточные воды находятся при температуре кипения, и происходит фазовый переход сточной воды и летучих органических веществ в пар, а минеральные и органические соли остаются в кубе.

Гиперфильтрация (обратный осмос) реализуется разделением растворов путем фильтрования их через мембраны, поры которых размером около 1 нм пропускают молекулы воды, задерживая гидратированные ионы солей или молекулы недиссоциированных соединений. Поскольку мембраны являются основным элементом обратноосмотических установок, их характеристики определяющим образом влияют на качество, количество и стоимость опресненной воды или других разделяемых смесей [13].

Практика использования показала, что как бытовые, так и промышленные установки обратного осмоса задерживают в обратноосмотической системе молекулы свободного хлора, механические частицы, токсичные органические вещества. Такое оборудование позволяет удалять также тяжелые металлы и одноклеточные микроорганизмы. В результате обратноосмотические установки значительно улучшают и органолептические показатели: вкус, цвет, запах воды.

По сравнению с другими методами очистки гиперфильтрация требует малых энергозатрат: установки для очистки конструктивно просты и компактны, легко автоматизируются; фильтрат имеет высокую степень чистоты и может быть использован в оборотных системах водоснабжения, а сконцентрированные примеси сточных вод легко утилизируются или уничтожаются.

Также перспективным на современном этапе развития технологий очистки стоков является сорбция. В широком понимании сорбция представляет собой процесс поглощения веществ из той или иной среды с помощью других веществ, называемых сорбентами. Различают три разновидности сорбции: адсорбцию, абсорбцию и хемосорбцию. Однако при очистке сточных вод промышленных предприятий наибольшее распространение получил метод адсорбции.

Адсорбция есть процесс изменения концентрации вещества на границе раздела фаз, при котором сорбируемое вещество располагается на поверхности сорбента. Адсорбция представляет собой один из самых эффективных методов очистки сточных вод от растворенных соединений.

При адсорбции молекулы растворенного вещества из жидкости под действием силового поля поверхности переходят на поверхность сорбента. Сила, с которой удерживается извлеченное из воды вещество на поверхности сорбента, определяется разностью двух сил межмолекулярного взаимодействия: молекул извлекаемого растворенного вещества с молекулами (атомами) поверхности сорбента и молекул растворенного вещества с молекулами воды в растворе вследствие гидратации. Чем больше энергия гидратации поверхности молекул извлекаемого вещества, тем слабее адсорбируется вещество из раствора [14].

1.2. Адсорбционная очистка сточных вод

Адсорбцию используют для обезвреживания сточных вод от фенолов, гербицидов, пестицидов, ароматических нитросоединений, ПАВ, красителей и др. Достоинствами метода являются высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, а также рекуперации этих веществ. Адсорбционный метод прост, эффективен и сравнительно экономичен [11].

Процессы адсорбции могут осуществляться в статическом или динамическом вариантах. В статических условиях обрабатываемая вода интенсивно перемешивается с сорбентом в течение определенного времени, а затем отделяется от него отстаиванием или фильтрацией. Последующим введением в отделяемую воду новых порций сорбента можно достичь практически любой заданной степени очистки или концентрации извлекаемого компонента.

Основой расчета подобных адсорбционных аппаратов статического режима с перемешивающими устройствами является балансовое уравнение:

$$ma + QC = QC_0, \quad (1.1)$$

где m – масса однократно введенного сорбента; a – удельная адсорбция; Q – объем обрабатываемой воды; C_0 и C – исходная и равновесная концентрации примеси, соответственно.

Обычно используется многоступенчатый вариант адсорбции, так как в этом случае степень очистки повышается, и снижается расход адсорбента. Еще более экономично противоточное использование адсорбента, когда «чистый» адсорбент вводится только один раз на последней ступени.

Динамический вариант адсорбции в сравнении со статическим имеет большие технологические, эксплуатационные и экономические преимущества: более полно используется обменная емкость адсорбента, уменьшается количество его регенераций, упрощается аппаратное оформление процесса и его автоматизация. Адсорбционная очистка в данном варианте может осуществляться в аппаратах периодического или непрерывного действия, с движущимся или стационарным слоем сорбента, а также с псевдооживленным (кипящим) слоем активного угля.

При стационарном слое сорбента воду пропускают до проскока извлекаемого соединения в фильтрат. После этого фильтрацию прекращают, выпускают воду из сорбента, а его регенерируют различным способом. Графически выраженная зависимость концентрации адсорбируемого

вещества в фильтрате от продолжительности адсорбции или объема фильтрата называется выходной кривой динамической адсорбции.

Для инженерных расчетов при динамической адсорбции из водных растворов часто используют формулу, предложенную Н.А. Шиловым, для адсорбции газов и паров:

$$T = KH - t, \quad (1.2)$$

где T – время защитного действия фильтра, ч; H – высота слоя сорбента, м; K – коэффициент защитного действия, ч/м; t – потеря времени защитного действия, ч/м.

Адсорберы с движущейся загрузкой применяют на станциях небольшой производительности при малом содержании взвешенных веществ в исходной воде. На крупных станциях применяют открытые угольные фильтры с высотой загрузки 1–2 м и крупностью зерен 0,8–5 мм.

При наличии в сточных водах взвешенных веществ целесообразно использовать аппараты периодического или непрерывного действия с псевдооживленным слоем активного угля. Аппараты с псевдооживленным слоем применяют при использовании мелкозернистого (0,25–0,3 мм) и пылевого (40 мкм) сорбента для адсорбции труднофильтруемых сточных вод. В псевдооживленном слое частицы сорбента в меньшей степени заиливаются взвешенными веществами, содержащимися в воде. Скорость потока воды при псевдооживлении угольной крупки обычно составляет 7–15 м³/(м²·ч).

Одним из важных вопросов в процессе эксплуатации адсорбционных аппаратов является регенерация адсорбента. Адсорбционная очистка может быть регенеративной (извлеченные вещества утилизируются) или деструктивной (извлеченные вещества уничтожаются или меняют свое состояние и свойства). В зависимости от этого различаются и способы регенерации адсорбентов.

Для удаления с поверхности адсорбентов органических веществ обычно используют вытеснительную десорбцию, смещение равновесного состояния системы с помощью изменения концентрации адсорбата и температуры, перевод молекул, например слабых электролитов, в ионную форму.

При деструктивной регенерации используют окисление химическими реагентами или термическую деструкцию. Легколетучие органические вещества удаляют высокотемпературной десорбцией в парогазовой фазе воздухом (120–140 °С), паром (200–300 °С) или дымовыми газами (300–500 °С). В случае жидкофазной десорбции используют различные

органические растворители, которые затем отгоняют острым водяным паром или инертными растворителями. При химической регенерации органические соединения удаляют промывкой адсорбата растворами кислот или щелочей.

В любом случае выбор варианта регенерации должен быть обоснован и с экономической точки зрения, с учетом, по возможности, большего срока службы адсорбента [15].

Адсорбенты, применяемые для очистки производственных сточных вод, должны обладать высокой адсорбционной способностью, инертностью по отношению к адсорбату и растворителю (воде), механической прочностью, способностью к регенерации и низкой стоимостью.

Адсорбенты характеризуются размером пор и удельной поверхностью. Различают микропоры (до 3–7 нм), мезопоры (до 200 нм) и макропоры. В микропорах адсорбция протекает в основном за счет капиллярной конденсации, в мезопорах происходит моно- или полимолекулярная адсорбция, макропоры выполняют преимущественно транспортные функции [10].

Существует общепринятая классификация сорбентов, в соответствии с которой по их природе, происхождению и свойствам материалы разделяют на:

- активированные угли;
- ионообменные смолы;
- неорганические сорбенты (природные материалы и отходы производства) [16].

Активные угли являются универсальными адсорбентами по отношению к примесям воды не только благодаря развитой поверхности, но и вследствие ее гидрофобности. Молекулярная адсорбция из водных растворов обычно представляет собой адсорбцию смесей всех компонентов раствора, включая и растворитель. Следовательно, одним из условий эффективной очистки сточных вод от растворенных примесей (органических веществ или газов) является слабое взаимодействие адсорбентов с молекулами воды при высокой энергии взаимодействия с молекулами извлекаемых примесей. Этому требованию в наибольшей степени удовлетворяют активные угли.

Как известно, адсорбционная активность углей связана с их сильно развитой поверхностью и пористостью. Удельная поверхность углей составляет $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, что достигается комплексной обработкой исходного сырья, включающей карбонизацию при 500–900 °С ископаемых или древесных углей, торфа с последующей активацией и специальной обработкой.

Поверхность углерода электрически нейтральна, по этой причине адсорбция происходит в основном за счет дисперсионного взаимодействия.

Активированные угли, предназначенные для очистки промышленных сточных вод, должны быть относительно крупнопористыми, чтобы их поверхность была доступна для молекул сложных веществ. Они должны обладать небольшой удерживающей способностью при регенерации, а также легко смачиваться водой. Объем микропор – 0,3–0,6 см³/г.

Величина удельной поверхности и эффективность адсорбции определяются микропорами, так как молекулы растворенных адсорбируемых веществ имеют размер пор менее 10 А. Полное заполнение микропор соответствует поглотительной способности углей – их важнейшей технологической характеристике. Переходные мезо- и макропоры выполняют роль транспортных каналов.

В зависимости от назначения используют различные марки углей, например: осветляющие древесные угли марок АБ, МД, АР-3, газовые угли АГ-2, СКТ, БАУ, КАД. Используют также угли, полученные из промышленных отходов, осадков и шламов. Активные угли, используемые для очистки природных и сточных вод, должны удовлетворять следующим требованиям:

- должны быть относительно крупнопористы, чтобы их поверхность была доступна для сложных молекул;
- обладать небольшой удерживающей способностью в случае регенерации адсорбированных компонентов;
- смачиваться и плохо истираться;
- иметь определенный гранулированный состав, а также обладать минимальной каталитической активностью к различным реакциям;
- выдерживать относительно большое количество регенераций [3].

Также в качестве адсорбентов применяют пористые природные материалы или отходы производства: золу, коксовую мелочь, торф. Такие сорбенты обладают худшими характеристиками, но меньшей стоимостью. Эти сорбенты не регенерируют, что дополнительно удешевляет процесс.

В настоящее время изыскиваются различные пути очистки сточных вод с использованием новых сорбентов. В последние годы для очистки водных сред все чаще находят применение неуглеродные сорбенты естественного и искусственного происхождения. Выбор данных сорбентов обусловлен их достаточно высокой активностью и избирательностью.

В работе [17] предложен метод очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов, основанный на использовании шлака, образующегося в ходе комплексной обработки стали на Оскольском электрометаллургическом комбинате. Данный материал имеет сложный химический состав и характеризуется высокоразвитой поверхностью, наличием большого количества микротрещин, пор и активных центров, обуславливающих сорбционные свойства шлака. С увеличением количества добавляемого шлака эффективность очистки возрастает, что объясняется ростом и увеличением количества активных центров. Эффективность очистки от ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} достигалась до 99,5 %, от ионов Zn^{2+} – до 97,5 % при добавке шлака 0,7 г/л и исходной концентрации модельных растворов 30 мг/л.

Близким к вышеупомянутому методу очистки сточных вод является способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов сатурационным отходом сахарной промышленности – дефекатом [18]. Дефекат представляет собой тонкодисперсную систему, содержащую частицы CaCO_3 с примесью органических веществ, ранее содержавшихся в сахарной свекле. При термической обработке дефеката в определенных условиях органические вещества обугливаются, и тонкий слой углерода покрывает частицы карбоната кальция. Полученное вещество обладает инертными свойствами. При добавлении термически модифицированного дефеката к модельным растворам, содержащим ионы никеля, меди, железа двух- и трехвалентного, происходит очистка раствора от исследуемых ионов в среднем на 98 %.

Сорбент – отход сельского хозяйства, полученный термообработкой лузги зерен риса в высокочастотной плазме при давлении ниже атмосферного, используется для очистки сточных вод от органических примесей, солей металлов и нефтепродуктов [19]. Данный сорбент представляет собой пористую матрицу с распределенной в ней кремнеоксидной составляющей с размерами пор 5–30 мкм, на поверхности которых содержится порошок оксида кремния с размером частиц 50–250 нм. Сорбционная емкость полученного сорбента составляет 24–45 г/г. Механизмы адсорбционных и капиллярных явлений сорбента связаны с размерами пор матрицы и присутствием на поверхности и в порах слоя порошка оксида кремния. Исследования свойств и структуры подложки и нанесенного порошка оксида кремния показали, что повышение адсорбции на сорбенте происходит на сильно развитой структуре подложки за счет образования на поверхности и в порах активированных порошком адсорбционных слоев.

Аналогичный сорбент на растительной основе получают из шрота – отхода процесса переработки семян подсолнечника на растительное масло экстракцией. Шрот обрабатывают раствором NaCl с концентрацией 8–10 г/л при температуре 30–35 °С, затем осуществляют промывку водой, сушку и измельчение до размера частиц ≤ 3 мм. Предложенный способ позволяет повысить степень очистки по кадмию с 75 до 98,9 %, очистить водные растворы от меди со степенью очистки 91 %, от аммиака – 44 %, от метиленовой сини – 80 %. Способ позволяет получить эффективный сорбент для очистки растворов от различных загрязнителей, являющий отходом производства [20].

В качестве альтернативного неорганического сорбента для очистки сточных вод может рассматриваться синтезированный сорбент со структурой гидроталькита на основе совместно осажденных гидроксидов магния и алюминия с использованием золя. Для синтеза совместно осажденных гидроксидов магния и алюминия применяются растворы хлоридов магния и алюминия, смешанные в соотношении 4:1. Полученную смесь при интенсивном перемешивании добавляют к раствору гидроксида натрия. Значение рН поддерживается в интервале 9,6–10. Осадок выдерживают в маточном растворе в течение 24 ч, затем отмывают дистиллированной водой методом декантации до отрицательной реакции на ионы Cl^- как в растворе, так и в самом осадке. Затем осадок отжимают и подвергают гранулированию, помещая пастообразный материал в формы и высушивают при температуре 120 °С. Данный сорбент способен поглощать катионы хрома (VI) и цианидные комплексные анионы железа (II) и (III) за счет обмена как с поверхностными, так и межслоевыми OH^- группами совместно с осажденным гидроксидом [21].

Материалом для решения экологических проблем также являются шунгитовые породы Карелии, которые проявляют сорбционную активность в процессе очистки сточных вод от нефтепродуктов, фенолов, компонентов реакции разложения гептида [22]. Однако сорбционная активность породы может снижаться вследствие ее загрязнения. Эффективным способом улучшения сорбционных свойств является термическая обработка.

При нагреве в течение 17 мин отмечается существенное увеличение удельной поверхности (в 3 раза) по сравнению с исходной.

Одним из возможных путей увеличения эффективности технологий очистки сточных вод является использование новых нанодисперсных сорбентов, выполняющих функции сорбентов-соосаждителей токсичных компонентов. Их основа – природные высокодисперсные алюмосиликаты,

поверхность которых модифицирована веществами неорганической и органической природы [23]. Технология обработки воды с помощью нанодисперсных сорбентов включает в себя несколько этапов. На первом этапе создается 5 %-ная суспензия из сухого мелкоизмельченного модифицированного порошка алюмосиликата и воды. В суспензии под действием модификаторов и затворенной воды происходит самопроизвольное диспергирование частиц до мельчайших размеров и формирование единой гелевой структуры. Второй этап – дозирование нанодисперсного сорбента в поток обрабатываемой воды. Равномерное распределение наносорбента в объеме обрабатываемой воды инициирует стадии адсорбции образования малорастворимых соединений на поверхности частиц. Заключительным этапом является активная взаимная гетерокоагуляция наночастиц с компонентами коллоидной степени дисперсности (взвешенные вещества, нефтепродукты, гуминовые и фульвокислоты и т.д.). Образовавшиеся крупные хлопья с загрязняющими компонентами легко удаляются из системы отстаиванием [24].

При очистке водных сред от тяжелых металлов, нефтепродуктов, органических загрязнений возможно применение гранулированного наносорбента, предназначенного для использования в качестве фильтрующей и сорбционной засыпки, способной заменить активированный уголь [25]. Для получения гранулированного наносорбента необходимо провести смешивание бентонитовой глины (10–40 мас. %), терморасширенного углерода (10–60 мас. %) и глауконита (10–50 мас. %) с последующим добавлением воды до образования пластической массы, гранулирование массы, термическую обработку полученных гранул с последующим их охлаждением, при этом термическая обработка включает сушку гранул инфракрасным излучением при температуре 70–150 °С и СВЧ-нагрев гранул, предварительно помещенных в замкнутый термоизолирующий объем из кварцевой керамики, до температуры не более 1000 °С.

В работе [26] рассматривается возможность использования синтетического (пенополиуретана) и природных сорбентов (цеолита, вермикулита), а также фитосорбента из отходов растительного сырья (стержней початков кукурузы) для очистки сточных вод мясоперерабатывающих предприятий от жира и белка. В работе установлено, что цеолит и вермикулит эффективны по отношению к белку, пенополиуретан – по отношению к жиру, а фитосорбент – как по отношению к жиру, так и белку. К преимуществам последнего относятся: низкая стоимость материала, высокое содержание, помимо белка и жира, других биологически ценных компонентов, а также отсутствие затрат на регенерацию. Полученные

результаты позволяют рекомендовать сорбент на основе стержней початков кукурузы для извлечения из производственных сточных вод мясоперерабатывающих предприятий белка и жира.

Также к природным сорбентам относят перлит – горную породу вулканического происхождения. Для увеличения пористости материала необходимо проводить искусственную гидрофобизацию перлита, которая проходит в два этапа: вспучивание и непосредственно гидрофобизация. Искусственно гидрофобизированный перлит может быть использован в различных областях: в промышленности для очистки сточных вод от органических примесей, на морском и речном транспорте для очистки вод судов от нефтепродуктов и для очистки поверхностных вод от плавающих нефтепродуктов [27]. Степень очистки от нефтепродуктов может быть доведена до 100 % при отсутствии каких-либо вредных выделений в окружающую среду и без применения дополнительных реагентов. Отработанный сорбент можно применять в промышленном или автодорожном строительстве.

Высокой сорбционной способностью обладают каолинит или монтмориллонит с крупностью частиц больше 0,16 мм, обрабатываемые раствором органосилоксановых жидкостей в толуоле концентрацией 0,98–3,96 моль/дм³ при нагреве до температуры 98–100 °С в течение 2–8 ч. В качестве органосилоксановых жидкостей используют гексаметилдисилоксан, октаметилтетрасилоксан, метилфенилциклотрисилоксан. Обработанные природные алюмосиликаты используются для извлечения нефтепродуктов, а также органических примесей из сточных вод [28].

Для очистки промышленных стоков от техногенных загрязнителей (тяжелых металлов, нефтепродуктов, органики, пестицидов, радионуклидов и т.д.) используется сорбент на основе природного глауконита [29]. После предварительного нагрева и просеивания глауконитового песка производят магнитную сепарацию до получения магнитной фракции, содержащей не менее 95 % глауконита, а затем помол магнитной фракции до получения размеров частиц глауконита от 1 до 100 мкм, смешивание молотой магнитной фракции с водой до образования пластической массы с влажностью не менее 28 %, гранулирование массы. Гранулы подсушивают при температуре окружающего воздуха не ниже 20 °С, дробят, просеивают, выделяют гранулы с размером от 0,8 до 100 мм, обжигают, охлаждают и производят фасовку. При применении данного способа происходит повышение эффективности адсорбции и увеличение емкости гранулированного сорбента.

В качестве высокоэффективного сорбента естественного происхождения для очистки сточных вод рассматривается торф. В данном методе [30] для очистки стоков предлагается применять фракцию высушенного торфа с частицами 0,3–0,5 мм. Перед подачей материала в аэротенк его измельчают, просушивают в потоке горячего воздуха, просеивают. Введение торфа при оптимальной концентрации – 01–0,02 г/дм³ интенсифицирует процесс биохимического окисления. Торф оказывает ингибирующее влияние на рост активного ила, снижает иловый индекс, улучшает седиментационную характеристику активного ила. Применение ископаемого в качестве сорбента позволяет повысить степень очистки сточных вод по концентрации поверхностно-активных веществ (ПАВ) от 35 до 59 %, по нефтепродуктам от 17 до 31 %, по химическому потреблению кислорода (ХПК) от 20 до 43 %.

Проблема борьбы с разливами нефти и нефтепродуктов при авариях в настоящее время является актуальной во всем мире. По причине этого существует значительное количество сорбентов, способных поглощать нефтепродукты из вод. Предложено изобретение [31], относящееся к изготовлению сорбентов с повышенной фиксирующей способностью к эмульгированным в воде нефти и нефтепродуктам. Для его получения смешивают 60–70 мас. % нефтехимических шламов и 30–40 мас. % осадков биологической очистки сточных вод, взятых в виде обводненных материалов. Смесь подают в печь, нагретую до 320–400 °С, слоем толщиной 2–8 см, выдерживают при этой температуре 150–240 мин. Прокаленный продукт охлаждают и измельчают с выделением фракции 0,1–1 мм. Обработка воды, содержащей эмульгированную нефть, полученным углеродминеральным сорбентом приводит к ее очистке на 93,4–97,1 %. Деэмульгированную от нефтепродуктов воду направляют на сооружения биологической очистки.

Использование производственных отходов для очистки сточных вод является новым актуальным направлением. В большинстве случаев очистка сточных вод промышленных предприятий осуществляется в недостаточном объеме, и в то же время крупнотоннажные отходы производства не вовлекаются в процессы переработки и вторичного использования. Это имеет место в связи с отсутствием спланированных технологий их утилизации, неоднородностью и непостоянством состава, а также незапланированными воздействиями разнообразных сторонних факторов на эти системы.

Наибольший интерес вызывают сорбенты, являющиеся отходами различных производств, так как при их использовании решаются сразу две задачи: очистка загрязненной воды и утилизация отходов. В качестве

поглотителей нефтепродуктов широко используют отходы деревообрабатывающей и целлюлозной промышленности, растительные отходы костры, пакли, мха и лишайника [32]. Также для сорбции нефти можно использовать рисовую лузгу [33].

В работе [34] предлагается использовать в качестве сорбента отходы деревообрабатывающей промышленности – стружку и опилки, при введении которых эффективность очистки вод составляет 88–94 %. Подобный эффект достигается за счет их пористой структуры, гидрофильности и невысокой плавучести. В последующем отработанные сорбенты рекомендуется использовать в качестве топлива по причине их высокой горючести.

Зарубежный опыт очистки сточных вод с помощью отходов производства. Анализ литературных источников иностранных авторов показывает, что за рубежом промышленные отходы рассматриваются в качестве экономически выгодных и эффективных сорбентов для очистки сточных вод.

В работе [35] изучены сорбционные свойства смеси, состоящей из конвертерного шлака и угольной золы, для удаления фосфатов и других загрязняющих веществ. Первоначально эксперименты были проведены отдельно для каждого из материалов. При проведении опытов исследовалась адсорбционная емкость отходов, рН растворов, время контакта и начальные концентрации фосфатов. Полученные данные наилучшим образом описываются уравнением Ленгмюра, а максимальный потенциал адсорбции конвертерного шлака и угольной золы составляет 2,417 и 0,398 мг/г, соответственно. Было установлено, что влияние исходного рН на удаление фосфатов было более значительно в случае использования угольной золы, а не конвертерного шлака, в то время как скорость удаления фосфатов при введении конвертерного шлака уменьшается с увеличением начальной концентрации фосфатов. Впоследствии смесь из двух отходов пропусклась через две автономные колонки (в первой колонке соотношение конвертерного шлака к угольной золе составило 1:5; во второй колонке – 1:3) с целью удаления фосфора и других загрязняющих веществ из стоков в течение одиннадцати месяцев. Результаты показали, что средняя эффективность удаления общего фосфора, растворенного фосфора, ХПК и аммонийного азота в первой колонке составила 44 %, 56 %, 31 % и 67 %, а во второй колонке – 42 %, 54 %, 24 % и 57 %, соответственно. Из полученных результатов был сделан вывод, что первая колонка имела более высокую эффективность очистки сточных вод, и оптимальное соотношение конвертерного шлака к угольной золе составляет 1:5.

Проводилось сравнение сорбционных способностей летучей золы ТЭС, золы кирпичных печей и активированного угля по снижению химического потребления кислорода (ХПК) бытовых сточных вод [36]. Лабораторные эксперименты осуществлялись с учетом влияния времени обработки, дозы адсорбента, рН среды, начального значения ХПК, скорости перемешивания и размера частиц адсорбентов. При начальном значении ХПК, равном 1080 мг/дм^3 , максимальное снижение показателя достигает для золы уноса – 87,84 %, кирпичной золы – 83,22 %, а активированного угля – 99,35 %. Данные показатели были получены при условии обработки сточных вод активированным углем в течение 180 мин, золой ТЭС – 250 мин и кирпичной золой – 300 мин. Доза адсорбента была равна соответственно 40 г/дм^3 , 60 г/дм^3 и 45 г/дм^3 , скорость перемешивания была постоянной и поддерживалась на уровне 600 об/мин. Несмотря на то, что адсорбционная способность золы в отношении снижения ХПК ниже, чем у активированного угля, низкая стоимость материала может сделать данный способ привлекательным вариантом при очистке бытовых сточных вод.

Особо актуальны исследования, направленные на определение степени эффективности извлечения металлов промышленными отходами.

В статье [37] рассматривается удаление Cu^{2+} из воды с помощью адсорбента, изготовленного из отходов целлюлозно-бумажной промышленности (макулатурные отходы и прочие шламы ЦБК). Результаты экспериментов показали, что существует возможность получения высококачественных микропористых адсорбентов из шлама целлюлозно-бумажного комбината и мезопористых материалов из отходов макулатуры. Адсорбционные материалы были использованы для удаления Cu^{2+} из воды в кислой среде. Во время очистки воды выщелачивание тяжелых металлов из адсорбентов не проводилось, тем не менее наблюдалось выщелачивание кальция и магния. Конечное значение рН значительно увеличивается после обработки воды адсорбентами, вероятно, в связи с повышенным содержанием CaCO_3 . В целом высокая эффективность удаления Cu^{2+} была достигнута с помощью адсорбента из макулатурных остатков. Этот результат был достигнут в связи с обнаружением необходимого диаметра пор, высокого количества CaCO_3 и интенсивного обмена кальцием и магнием.

Красный шлам – твердый отход, остающийся после производства глинозема, использовался для удаления Ni(II) из моделируемых сточных вод. При начальной концентрации Ni(II) , равной 400 мг/дм^3 , было

достигнуто максимальное снижение концентрации металла до 160 мг/дм^3 при $\text{pH}=9,0$, что также могло произойти за счет его осаждения [38].

Также в статьях [39, 40] изучена способность шлама, состав которого представлен гидроксидами металлов, удалять активные азокрасители. Шлам представляет собой высушенный отход, поступающий с гальванических цехов, который образуется путем осаждения ионов металлов в сточных водах гидроксидом кальция. Он содержит нерастворимые гидроксиды металлов и других солей. Авторы показали, что осадок гидроксидов металлов является эффективным положительно заряженным адсорбентом с высокой адсорбционной способностью ($48\text{--}62 \text{ мг красителя/г материала}$) по отношению к активному (анионному) азокрасителю. Заряд красителя имеет принципиальное значение для процесса адсорбции за счет ионнообменного механизма.

В работе [41] предлагается использовать в качестве адсорбента для очистки сточных вод конверторный шлак. При исследовании процесса адсорбции данным отходом было установлено, что он может эффективно сорбировать ионы никеля из растворов с различной начальной концентрацией. Сорбционная способность шлака при адсорбции ионов Ni(II) составляет $55,76 \text{ мг/г}$. Высокая сорбционная способность материала связана с образованием растворимых соединений на внутренней поверхности адсорбента. Магнетит, который является основным компонентом конвертерного шлака в сталелитейной промышленности, может быть использован для адсорбции Ni(II) из водных растворов при следующих условиях и диапазонах: начальная концентрация металла $10\text{--}100 \text{ мг/дм}^3$, интенсивное перемешивание, дозирование адсорбента в количестве 1 г на $0,5 \text{ дм}^3$ загрязненного стока и температура, равная $20, 30$ и $38 \text{ }^\circ\text{C}$. При низком pH раствора и повышении температуры было выявлено снижение эффективности адсорбции этого металла. Этот эффект связан с частичным растворением адсорбента, и в случае внедрения данной технологии в промышленных масштабах должен осуществляться четкий контроль данных технологических параметров.

Шлам доменных печей – отход сталеплавильного производства – также был использован в качестве адсорбента для удаления ионов Ni(II) из водного раствора. В источнике [42] были сопоставлены экспериментальные данные по адсорбции шламом доменных печей с литературными данными, использующими для этой цели другие типы адсорбентов. Установлено, что адсорбционная способность доменного шлама по отношению к никелю ($90,91 \text{ мг/г}$) имеет ту же или на порядок выше степень эффективности, что и при удалении никеля прочими традиционными методами.

Установлено, что интенсивность адсорбции повышается при увеличении температуры. Значения энергии Гиббса (ΔG) уменьшаются с увеличением температуры, что свидетельствует о том, что процесс носит произвольный характер. Положительное значение изменения энтальпии (ΔH) указывает на эндотермический характер адсорбции, а величина 1,93 кДж/моль предполагает возможное наличие слабых связей между адсорбатом и адсорбентами, что соответствует физической сорбции.

В источнике [43] представлен адсорбент, состоящий из гранулированного материала, полученного после смешения активного ила и первичного конденсата формальдегидных смол и соединения диальдегида. После перемешивания при температуре 60 °С полученную смесь необходимо нагреть до 250 °С и далее гранулировать. В процессе нагрева конденсат полимеризуется и выступает в качестве связующего вещества для присоединения микроорганизмов активного ила, после чего гранулы имеют высокую механическую прочность (устойчивость к истиранию, прочность на сжатие т.п.) и не подлежат вымыванию. Для получения заявленного эффекта необходимо вводить по меньшей мере 0,5 масс. % первичного конденсата формальдегидных смол и соединения диальдегида. Таким образом, адсорбент может с успехом использоваться для очистки промышленных сточных вод, содержащих загрязняющие вещества, такие как ионы тяжелых металлов, красители, поверхностно-активные вещества, коагулянты и минеральные масла.

1.3. Адсорбция как метод очистки жидких сред от поллютантов

Адсорбция – концентрирование веществ на поверхности или в объеме микропор твердого тела [44]. Адсорбция имеет основное практическое значение для очистки воды от НП [45–59].

Материал, на поверхности или в объеме пор которого происходит концентрирование поглощаемого вещества, называют сорбентом, а само вещество – сорбатом [51, 52, 56–58, 60–62]. Сорбционные явления основаны на физическом и химическом взаимодействии сорбата и адсорбента [52, 56, 60].

При адсорбции молекулы растворенного вещества из жидкости под действием силового поля поверхности переходят на поверхность адсорбента [45, 51, 62].

Несмотря на многообразие характера адсорбционных сил, все адсорбционные явления можно разбить на два основных типа: физическую и химическую адсорбции [51].

Физическая сорбция обусловлена силами молекулярного взаимодействия – дисперсионными силами [51, 56, 69]. Последние возникают при сближении молекул материала адсорбента и сорбируемого вещества и проявляются в упорядочении движения частиц вследствие взаимного притяжения [56].

Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов рассчитывается по формуле:

$$U(r) = \frac{b}{r^n} - \frac{C_n}{r^6}, \quad (1.3)$$

где r – расстояние между центрами атомов; b – эмпирическая константа; C_n – константа поляризации.

Приведенное выражение показывает, что сорбционные взаимодействия проявляются только на очень малых расстояниях [56].

В отличие от физической адсорбции при хемосорбции не сохраняется индивидуальность адсорбтива и адсорбента [38, 56, 63, 64]. Физическую и химическую адсорбцию можно различить на основании теплоты адсорбции [51, 52, 56].

При хемосорбции адсорбированные молекулы не могут перемещаться по поверхности адсорбента, их положение фиксировано, и такая адсорбция называется локализованной. Физическая адсорбция может быть как локализованной, так и нелокализованной. Обычно при повышении температуры молекулы приобретают подвижность, и характер процесса изменяется: локализованная адсорбция переходит в нелокализованную [51].

Адсорбенты характеризуются показателем адсорбционной емкости, которая характеризует способность единичной массы (объема) адсорбента поглощать компоненты очищаемой среды. Для технологических расчетов самой удобной размерностью емкости является г/м^3 , т.е. масса поглощенного адсорбата, отнесенная к единице объема адсорбента [61].

С термодинамической точки зрения адсорбция проявляется в уменьшении свободной энергии Гиббса (ΔG) [51, 56, 60]. Как и все процессы, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса, адсорбция является самопроизвольным процессом [51, 56–58, 61, 62].

Основные сведения о сорбционных свойствах материала и характере сорбции на нем определенных веществ могут быть получены из изотерм сорбции, характеризующих зависимость сорбционной способности A от концентрации C сорбируемого компонента при постоянной температуре, т.е. для жидкой фазы $A = \Delta(C)$. Брунауер, Эммет и Теллер (БЭТ) выделили пять основных типов изотерм сорбции, показанные на рис. 1.1.

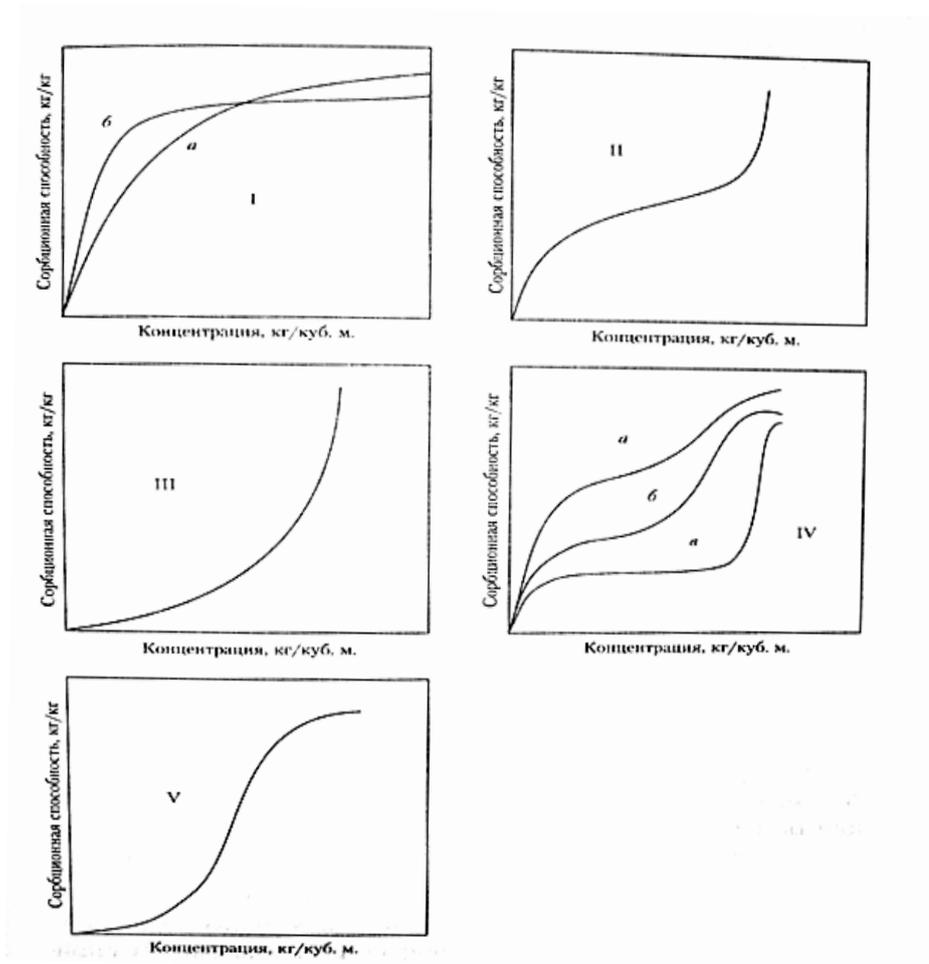


Рис. 1.1. Изотермы БЭТ

Выпуклые линии изотерм типов I, II, IV указывают на наличие в адсорбентах микропор. Кроме того, адсорбенты II и IV типов имеют еще и макропоры. Изотермы сорбции III и V типов встречаются реже и описывают сильное межмолекулярное взаимодействие в веществе сорбата. Крутизна изотермы I типа характеризует размер микропор адсорбентов: а – ультрамикропористых, б – микропористых. Изотермы IV б принадлежат переходно-пористому сорбенту; IV в – однородно-макропористому, а IV а – со смешанной структурой. Наиболее общую классификацию изотерм сорбции из жидкой фазы дал Смит (рис. 1.2).

Вогнутые изотермы типа V встречаются редко. Изотермы Лэнгмюра [65] (L-типа) соответствуют I и III типам классификации БЭТ [66] (см. рис. 1.2). Тип H характерен для веществ с высоким коэффициентом аффинности (т.е. высоким значением отношения мольных объемов $V/V_{\text{СТ}}$, где V и $V_{\text{СТ}}$ – мольные объемы исследуемого соединения и стандартного вещества), у которых значительная сорбционная емкость достигается при очень малых концентрациях [56].

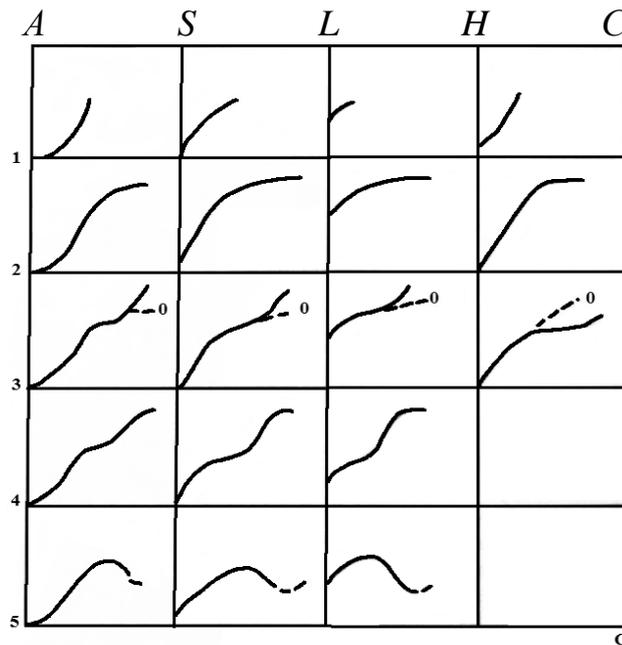


Рис. 1.2. Классификация изотерм Смита

В случаях, когда справедлив закон Генри (тип *C*), сорбционная емкость пропорциональна конечной концентрации раствора [51, 56–58, 60–62].

В практике инженерных исследований и расчетов часто используют простое эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$A = K \cdot C^n, \quad (1.4)$$

где K и n – константы.

Значения коэффициентов K и n уравнения Фрейндлиха для некоторых химических веществ приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Значения коэффициентов K и n для расчета сорбционной емкости по Фрейндлиху

Вещество	Значения коэффициентов	
	K	n
Амилацетат	4,8	0,49
Анилин	25	0,32
Бензосульфокислота	7	0,17
Бутанол	4,1	0,44
Винилхлорид	0,37	1,09
Крезол	2	0,48
Нитробензол	82	0,24
Толуол	30	0,73
Тринитротолуол	270	0,11
Фенол	24	0,27
Этилацетат	0,6	0,83

Уравнение изотермы сорбции Лэнгмюра выведено на основе молекулярно-кинетической теории и представлений о мономолекулярном характере процесса сорбции [51, 56]. Применительно к растворам оно имеет вид:

$$A = \frac{A_M \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C}, \quad (1.5)$$

где A_M – емкость монослоя; b – константа; C – концентрация вещества.

В области малых концентраций уравнение Лэнгмюра переходит в уравнение Генри:

$$A = K \cdot C, \quad (1.6)$$

т. е. сорбционная емкость прямо пропорциональна концентрации вещества в растворе [56].

Наиболее обобщающей характеристикой адсорбционного процесса является константа распределения:

$$K = \frac{A_{ст}}{C_p}, \quad (1.7)$$

где $A_{ст}$ – статическая активность адсорбента по поглощению данного вещества, кг/кг; C_p – равновесная концентрация адсорбируемого вещества в растворе, кг/кг [45].

Процесс адсорбции изучают в статических и динамических условиях. В соответствии с этим различают статическую и динамическую активность адсорбентов. Динамическая активность всегда меньше статической (от 45 до 90 %). Динамическая активность адсорбентов по отношению к нефтепродуктам в СВ составляет, кг/кг: АГ-5 – 0,15; ЛГ-03 – 0,08; ЛР-3 – 0,06; БАУ – 0,04 [56].

Физическая сорбция ухудшается с ростом температуры [50, 51, 60]. Поэтому суммарное внешне фиксируемое проявление этих двух явлений (активированной и физической адсорбции) может иметь экстремум (максимум) при определенной температуре [56].

Удаление из воды нерастворенных и эмульгированных НП. Фильтрация нефтесодержащих СВ через слой зернистой загрузки происходит в две стадии: доставка частиц к зернам загрузки и прилипание их к зернам. Рабочей зоной при фильтрации являются поверхность материала и пространство между зернами загрузки. При фильтрации жидкости геометрическая структура загрузки непрерывно изменяется в результате отложения частиц нефти на поверхности зерен [54].

Эффективное удаление из воды нерастворенных НП достигается благодаря способности НП к адгезии на поверхности материала загрузки фильтра, которое присутствует в разной степени на всех твердых поверхностях [51, 56, 60]. Частицы НП, оседая на поверхности загрузки фильтра, коалесцируют между собой и образуют непрерывную фазу, способную эвакуироваться из объема фильтра под действием гравитационных сил. Такая непрерывная фаза образует на поверхности гранул и в зазорах между ними сплошную пленку, которая ограничивает систему разветвленных каналов фильтра, где протекает эмульсия нефтепродукта [48].

Основные физико-химические показатели широко используемых фильтрующих материалов приведены в табл. 1.2.

Для усиления удельного потенциала адсорбционных сил поверхностного слоя различных природных материалов используется обогащение их углеродными добавками в процессе термической или химической обработки. Повышение содержания углерода в поверхностном слое фильтрующих загрузок увеличивает эффективность их применения для очистки от нерастворимых углеводородов [56].

Таблица 1.2

Физико-химические показатели некоторых зернистых
фильтрующих материалов

Показатель	Песок	Гидро-антрацит-Р	Гранитный щебень	Вулканические туфы	Вермикулит вспученный
Измельчаемость, %	2,9	1,7	3,35	0,8	2,9
Истираемость, %	0,7	0,2	0,2	0,3	0,3
Зольность, %	0,2	0,1	0,1	4,5	0,5
Окисляемость, мг/дм ³	9,7	9,2	8,4	7,5	6,2
Кремниевая кислота, мг/дм ³	5,0	0,8	2,5	3,5	2,5
Плотный остаток мг/дм ³	8,7	19,7	5,7	12,6	9,3
Остаточное содержание НП в воде, мг/дм ³	3,0–5,0	1,5–2,5	4,5–5,0	3,0–3,5	1,0–2,5

В настоящее время особенно перспективными считаются пористые фильтрующие загрузки, позволяющие одновременно удалять мелко-дисперсные и растворенные НП. Извлечение из воды растворенных НП

фильтровальной загрузкой возможно, если используемый материал является сорбентом с развитой структурой пор, доступных молекулам примеси [51, 46].

Удаление из воды растворенных НП. Для глубокой очистки воды от растворенных НП широко используются процессы адсорбции. Непременным условием нормальной эксплуатации сорбционных установок является предварительная очистка воды от диспергированных частиц нефти. В противном случае макропоры быстро заполняются частицами примеси, и материал теряет свою сорбционную активность.

Адсорбенты, которые удаляют НП за счет физической сорбции, должны иметь пористую структуру, отвечающую специфике процесса. Наибольший эффект извлечения НП обеспечивают поры диаметром от 1,5 до 4,5 нм, что наглядно подтверждается данными для адсорбентов, способных эффективно извлекать НП из воды.

Эффективная сорбция растворенных НП происходит при скоростях фильтрования не более 3,8 м/ч [51].

В качестве адсорбентов применяют различные природные и искусственные пористые материалы: золу, коксовую мелочь, торф, активные глины, силикагели, алюмогели, активированные угли, глины, оксид магния, глинистый уголь и активированный оксид алюминия, специальные ионообменные смолы [45, 47–50, 52–57, 59, 65–67]. Авторы работы [68] рассматривают возможность использования органических отходов в качестве нефтяных адсорбентов. Наиболее эффективными являются активированные угли. Их пористость составляет от 60 до 75 %, а удельная поверхность от 400 до 900 м²/г [60].

Решающее влияние на адсорбционную способность и скорость поглощения оказывает содержание мелких пор в единице объема или массы адсорбента [51]. Поры по своему размеру подразделяются на три вида: макропоры (0,1–2 мкм), переходные поры (0,004–0,1 мкм), микропоры (менее 0,004 мкм) [61].

Макропоры – наиболее крупные поры активного угля с радиусом кривизны поверхности более 1000–2000 Å. Радиус макропор настолько велик, что заполнение их вследствие капиллярной конденсации паров при относительном давлении, равном единице, практически не наблюдается. Поверхность этих пор в адсорбционном отношении равноценна поверхности непористых углеродных адсорбентов с близкой химической природой поверхности [60].

Переходные поры – более мелкие по сравнению с макропорами поры с радиусом кривизны поверхности от 15–16 до 1000–2000 Å [51, 54].

Характерной особенностью переходных пор является то, что объем их заполняется в результате капиллярной конденсации паров веществ с молекулами обычных размеров (бензол, азот). Кроме того, при давлениях (концентрациях) ниже тех, при которых наступает капиллярная конденсация, на поверхности переходных пор происходит моно- или полимолекулярная адсорбция паров. Поверхность переходных пор, как и поверхность макропор, в адсорбционном отношении равноценна поверхности непористых углеродных адсорбентов с одинаковой химической природой поверхности [60]. Переходные поры в зависимости от величин удельной поверхности могут играть значительную роль при поглощении парообразных веществ в области высоких концентраций, а также при адсорбции из растворов окрашенных веществ с молекулами больших размеров [45, 51].

Микропоры – наиболее мелкие поры активных углей с радиусом менее 15–16 Å. Суммарный объем микропор промышленных адсорбентов обычно не превышает $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$. Характерной особенностью микропор является то, что по размерам они соизмеримы с адсорбируемыми молекулами [51, 69]. Последнее исключает возможность образования мениска и, следовательно, заполнения пор по механизму капиллярной конденсации [70]. Во всем объеме микропор существует адсорбционное поле. При сорбции в микропорах происходит заполнение части или всего объема их сорбатом, который под действием взаимно усиливающихся и перекрывающихся адсорбционных полей, создаваемых противоположными стенками пор, находится в специфическом уплотненном состоянии [61]. В связи с этим представления о послойном заполнении поверхности микропор не имеют физического смысла [50].

Макропоры и переходные поры выполняют, как правило, функции транспортных каналов, а сорбционная способность активированных углей определяется в основном микропористой структурой [51, 56, 69].

По размеру и форме частиц активные угли подразделяют на гранулированные и порошкообразные. Гранулированные угли изготавливаются обычно в форме цилиндров диаметром от 2 до 5 мм, причем высота цилиндрика всегда больше диаметра. Гранулированные угли применяются на установках со стационарным слоем адсорбента при очистке и разделении технологических потоков в газовой фазе [49, 51, 52, 60–62]. Дробленые угли применяют во всех вариантах адсорбционных процессов: при проведении процесса как в газовой, так и в жидкой фазе со стационарным, движущимся или псевдооживленным слоем адсорбента [51, 60, 71–79].

В зависимости от назначения угли подразделяют на газовые, рекуперационные и осветляющие [51, 60]. Каждый тип отличается характерной структурой пор.

Осветляющие угли предназначены для поглощения относительно крупных молекул или микросуспензий из жидких сред. Они отличаются развитой переходной пористостью: удельная поверхность переходных пор составляет в среднем около 140–150 м²/г [49, 51].

Активированные угли из древесного сырья способны эффективно удалять растворенные НП из стоков, особенно если в составе растворенных примесей преобладают ароматические углеводороды [60]. Однако в силу низкой прочности возможность их применения для загрузки фильтров ограничена из-за больших потерь материала при промывках и регенерации.

Как отмечалось выше, эффективность удаления растворенных НП зависит от соответствия параметров пористой структуры адсорбента размерам молекул примеси. Это требование определяет возможность использования активных углей не только на стадии фильтрования, но и на стадии глубокой доочистки воды от НП [53]. В табл. 1.3. представлено сравнение величин удельной поверхности активированных углей, используемых для очистки СВ от НП.

Таблица 1.3

Сравнение величин удельной поверхности (S) активных углей, используемых для очистки воды от НП

Марка угля	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$S_{1-10нм}$, м ² /г	$S_{1,5-4,5нм}$, м ² /г	Степень очистки, %
Акант-мезо	950–1041	320–345	115–215	98–99
АГ-3	670–715	120	70	95
АГ-ПР	825	215	95	95
АУА	520–700	50–100	15–20	15
Ф-300	950–1050	275–300	102	98–99
БУС	460–600	150–300	107–240	90–95

Примечание. $S_{1-10нм}$ – удельная поверхность пор радиуса 1–10 нм, $S_{1,5-4,5нм}$ – удельная поверхность пор радиуса 1,5–4,5 нм; БУС – буроугольный сорбент получен в ИХХТ СО РАН.

Одним из наиболее распространенных в промышленной практике минеральных адсорбентов является силикагель, который обладает хорошо развитой пористостью [51, 61, 62]. По внешнему виду силикагель

представляет собой твердые зерна: прозрачные или матовые, бесцветные или светло-коричневые [51].

Силикагели получают на основе двуокиси кремния, которая, как известно, существует в кристаллической (кварц, тридимит, кристобалит) и аморфной формах.

Силикагель по своей химической природе является гидратированным аморфным кремнеземом ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [72].

Для осушки различных сред применяется активная окись алюминия и алюмогели [62, 80, 81].

Основные области применения активной окиси алюминия (адсорбента) показаны ниже:

1. Адсорбционная осушка газов. Высокая активность окиси алюминия при взаимодействии с полярными адсорбтивами (прежде всего, парами воды) обеспечивает глубокую осушку газов до точки росы ($-60\text{ }^\circ\text{C}$) и ниже.

2. Адсорбционная очистка масел, прежде всего трансформаторных.

3. Применение в статических адсорбционных системах. Активная окись алюминия находит применение как эффективный осушитель при консервации приборов и оборудования, а также для таких систем, как дыхательные клапаны цистерн, трансформаторы и т.д.

4. Адсорбционная очистка газовых и жидкостных потоков от соединений, содержащих фтор-ионы. Способность окиси алюминия хемосорбировать фтор-ионы используется для очистки вод с повышенным содержанием фтора, улавливания паров HF из газов суперфосфатных и электролизных производств и т.д. [51].

Природные цеолиты – алюмосиликаты, содержащие в своем составе окислы щелочных и щелочноземельных металлов, отличающиеся строго регулярной структурой пор, которые в обычных температурных условиях заполнены молекулами воды. Общая химическая формула цеолитов $\text{Me}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [82], где Me – катион щелочного металла, n – его валентность. Катионы компенсируют избыточный отрицательный заряд анионной части алюмосиликатного скелета цеолита [51, 52].

Синтетические цеолиты. Многие синтетические цеолиты имеют строение и геометрическую структуру, аналогичные с природными цеолитами. Структура цеолитов типа А состоит из больших и малых (содалитовых) адсорбционных полостей. Химическая формула цеолита $\text{NaA} : \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. В состав элементарной ячейки входят одна большая и одна малая полость. Большая полость имеет практически сферическую форму диаметром $11,4\text{ \AA}$ [51, 83].

Среди промышленных адсорбентов значительное место занимают глинистые породы, в состав которых обычно входят минералы с регулярной структурой.

Глинистые минералы делятся на три основные группы:

1. *Слоистые минералы с расширяющейся решеткой.* Основными представителями этой группы являются монтмориллонит и вермикулит [56]. Они относятся к мелкопористым адсорбентам. Удельная поверхность первичных пор достигает $420\text{--}470\text{ м}^2/\text{г}$. Азот и углеводороды этими порами практически не сорбируются. Преимущественный радиус вторичных пор составляет от 50 до 100 Å, их удельная поверхность не превышает $60\text{ м}^2/\text{г}$ [51].

2. *Слоисто–ленточные минералы.* Типичными представителями их являются палыгорскит и сепиолит. Первичные поры слоисто–ленточной группы представлены цеолитными каналами $3,7\text{--}6,4\text{ Å}$ и $5,6\text{--}11,0\text{ Å}$, соответственно. В эти каналы проникают молекулы воды, метанола, аммиака, но не углеводородов. Поверхность вторичных пор этих минералов достаточно хорошо развита, в связи с чем адсорбенты активно поглощают высокомолекулярные вещества, в частности углеводороды.

3. *Слоистые минералы с жесткой решеткой.* Основными представителями их являются тальк, пиррофиллит, гидрослюда, каолинит. Пористость этих минералов обусловлена зазорами между контактирующими частицами, микропоры отсутствуют, удельная поверхность не превышает $150\text{ м}^2/\text{г}$.

Отдельную группу природных глин составляют кремнеземистые породы – диатомиты, трепела, опоки [51, 56]. В работе [84] рассмотрены сорбционные характеристики адсорбентов и методы обработки.

1.4. Использование отходов промышленности при очистке сточных вод

С каждым годом предприятия в процессе деятельности производят десятки тысяч тонн отходов минерального и органического состава. Эта проблема в настоящее время приобретает все более осязаемый характер. Если раньше предприятию было выгоднее заплатить штраф за утилизацию своих отходов экологическим службам, то в настоящее время тенденция на увеличение штрафов за хранение и переработку производственных отходов возрастает в десятикратном объеме. Предприятиям становится все более труднее игнорировать данную проблему. Этот вопрос требует еще и нелегкого практического решения: ведь для складирования отходов

нужны отдельные площади немалого размера, обслуживающий персонал, техническое оснащение, при этом необходимо постоянно платить штрафы, так как данные отходы повышают экологическую нагрузку на окружающую среду в несколько раз [84].

Проблема поиска путей утилизации производственных отходов становится все более актуальной [44, 85]. Одним из таких направлений является переработка отходов на самом предприятии в самостоятельный продукт, который возможно использовать либо в цикле производства предприятия, либо осуществлять его открытую продажу.

Отходы энергетической, металлургической, нефтехимической, пищевой промышленности и строительства занимают широкую область их использования в качестве адсорбентов.

В настоящий момент определено несколько основных направлений применения отходов производства как адсорбентов:

- сорбционная очистка воды от НП, включающая ликвидацию разливов НП с водной поверхности, а также доочистку сточной воды промышленных предприятий от остаточных эмульгированных и растворенных НП;

- сорбционная очистка промышленных СВ от ионов тяжёлых металлов;

- использование в качестве добавки как адсорбента для создания композитных материалов в строительстве.

К первой области относятся адсорбенты преимущественно органического происхождения, представляющие собой отходы предприятий пищевой, нефтехимической, деревообрабатывающей промышленности и агропромышленного комплекса. В работах [86–96] широко рассмотрена возможность использования таких отходов как шелуха семян, лен, стружка, опилки, в качестве адсорбентов для сбора НП с поверхности воды. Также после соответствующей обработки получают адсорбенты для сбора НП из отходов нефтехимической промышленности, таких как отработанные шины, синтетические иониты, полиэтилен, отходы кабельной промышленности [97–101].

Наряду с адсорбентами, изготовленными из органического сырья, для удаления НП из воды используются отходы минерального происхождения. Если первая группа адсорбентов используется в основном для ликвидации разливов НП с водной поверхности за счет низкой насыпной плотности и когезии, то вторая группа адсорбентов минерального происхождения используется в основном для очистки СВ предприятий от НП за счет особых свойств поверхности и порового пространства. В работах [102–110] исследуются сорбционные свойства

адсорбентов, полученных на основе шлаков цветной металлургии, золы уноса и шлама химводоочистки теплоэлектростанций. Для регенерации индустриальных масел, удаления из воды НП и фенола авторами работы [111] использовался минеральный осадок, оставшийся после аэрации артезианской воды – аморфная форма оксигидрата железа с примесью карбонатов.

Ко второй области использования отходов производства в качестве адсорбентов относится очистка сточной воды от ионов тяжелых металлов. Состав адсорбентов в основном представлен отходами цветной металлургии, теплоэнергетики, реже отходами химической промышленности и агропромышленного комплекса. Отходы металлургической промышленности и теплоэнергетики в основном представлены гидроксидом кальция, магнезия, алюминия и железа [112–121], соотношение между которыми колеблется в широких пределах в зависимости от способа очистки. Также в работе [122] исследованы отходы полипропилена и полиэтилентерефталата, полученные из отходов термопластичных полимеров. Адсорбенты тяжелых металлов также представлены целлюлозосодержащими отходами агропромышленного комплекса [93]. Для формирования пористой структуры и появления саже-графитовых композиций сырье подвергается термической обработке без доступа воздуха. Готовый сорбент проявляет адсорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов.

Одним из возможных направлений применения адсорбентов, изготовленных из отходов производства, является использование их в качестве добавки в строительные смеси для снижения эмиссии углеводородов в атмосферу из строительных материалов. В работе [123] рассматриваются отходы коксохимического производства в качестве адсорбентов для снижения эмиссии углеводородов из строительных материалов. Отработанные адсорбенты НП, изготовленные из волокнистых материалов, используются для улучшения эксплуатационных свойств асфальтобетонных смесей [124].

1.5. Методы модифицирования промышленных отходов

Отходы производства промышленных предприятий в исходном виде характеризуются невысокой сорбционной емкостью. Повышенная влажность, неразвитая площадь поверхности, высокая дисперсность, балластовые примеси – параметры, снижающие емкость адсорбента. Без дополнительной обработки сырья невозможно добиться увеличения технических характеристик.

В настоящий момент используются следующие процессы для дополнительной обработки материалов для получения необходимых характеристик:

- термическая обработка;
- смена полярности поверхности (гидрофобизация, гидрофилизация);
- химическая обработка;
- изменение геометрической формы материала (формование, гранулирование, измельчение);
- электромагнитное воздействие – обработка сырья ВЧ–плазмой.

Одним из наиболее простых и доступных способов модификации материала является термообработка. При термообработке можно добиться удаления несвязанной влаги при нагревании сырья до 103–105 °С или удаления связанной влаги из кристаллогидрата исследуемого вещества при нагревании до температуры не выше 600 °С. При этом происходит увеличение порового пространства за счет образования пустот в материале, что влечет за собой увеличение сорбционной емкости. В работе [87] исследуется термическая обработка оболочки обмолота проса. Производится пиролиз сырья с добавлением тетрафторборатам аммония, позволяющим увеличить выход готового продукта до 60 %. В результате термической обработки при температуре 350 °С емкость по нефтепродуктам увеличилась с 0,2 до 5,5 г/г, суммарный объем пор – с 0,001 до 0,74 см³/г. При повышении температуры свыше 350 °С происходит деструкция сырья, что влечет к резкому снижению сорбционной емкости. Важной задачей при обработке органических материалов является подбор оптимальной температуры термообработки [125].

При термообработке неорганических материалов в основном придерживаются температур порядка 700–900 °С, в результате чего происходит удаление балластных примесей. При этом не происходит разрушения материала.

Эффективные адсорбенты органических соединений из водных растворов следует искать среди гидрофобных материалов, адсорбция на которых обусловлена преимущественно дисперсионными силами [51, 56, 126–131]. Явление гидрофобности в естественных условиях встречается сравнительно редко, поэтому весьма перспективным является создание на поверхности минералов тонких слоёв гидрофобизаторов органической либо кремнийорганической природы (четвертичные аммониевые соединения, высокомолекулярные соединения, соли карбоновых кислот, кремнийорганические соединения) [126–142].

Гидрофобизация материалов разделяется на поверхностную и объемную [128, 138]. Также гидрофобизирующие вещества делятся на два типа – гидрофобизирующие и гидроизолирующие [143].

Наиболее эффективной гидрофобизации можно добиться подбором оптимальной концентрации гидрофобизатора в растворе. Перерасход гидрофобизатора на поверхности адсорбента влечет за собой снижение сорбционной емкости вследствие закупоривания пор. В табл. 1.4 [137] даны рекомендации по подбору гидрофобизаторов для различных материалов и эффективность их использования на примере кремний-органических веществ.

Таблица 1.4

Эффективность гидрофобизации различных строительных материалов

Материал	Гидрофобизатор	Концентрация гидрофобизатора, %	Расход гидрофобизатора**, г/м ²	Снижение водопоглощения, число раз	Долговечность обработки, годы
Фельзитовый	ГКЖ–11	2	200–300	25	10
Известняк	АМСР	3–4	200–350	–	8
Мрамор	ГКЖ–94	3–5	–	30	7
	дмдхс*	3–5	–	30	7
Гипс	ГКЖ–10	4	200–250	10–20	–
	ГКЖ–11	4	200–250	10–20	–
	АМСР	4	200–250	10–20	–
Красный кирпич	ГКЖ–94	3–5	250–600	15–25	8
	ГКЖ–11	3	250–600	15–25	8
Известковые краски	ГКЖ–10	3	200–250	11	5
	ГКЖ–11	3	200–250	11	5
Цементные краски	ГКЖ–10	3	15–20 (товарного продукта)	16	4
	ГКШ–11	3	–	16	4
Штукатурка	ГКЖ–10	3–5	250–300	14	6
	ГКЖ–11	3–5	250–300	14	6
	ГКЖ–94	10 (водная эмульсия)	250–300	5	6

Примечание. * Диметилдихлорсилан. ** Рабочего раствора.

Рассмотрим различные способы гидрофобизации поверхности адсорбентов на примере природных и искусственных минералов.

Вермикулит крупностью от 1 до 10 мм под давлением 0,4 МПа подают в зону обжига совместно с измельченным твердым парафином в количестве 9 % по отношению к вермикулиту [126].

Также может применяться в качестве основы диоксид кремния. В качестве модификатора используют различные органические вещества, радикал которых и определяет название адсорбента, например метилаэросил, диметилаэросил [126].

В качестве адсорбента может быть использован и пирогенный диоксид кремния, предварительно гидрофобизированный обработкой 2, 4, 6, 8 –октаметилциклотетрасилоксаном, или дополнительной обработкой гексаметилсилазаном.

Другой сорбент представляет собой гранулы силикагеля, гидрофобизированные бутанольным раствором триметилхлорсилана, второй водной промывкой и сушкой гранул адсорбента.

Одним из способов получения адсорбента является обработка каолина циклопентадиеном.

Другим методом создания олеофильного продукта является способ покрытия частиц каолина полиизопреном до содержания полиизопрена 1–2 масс. % по отношению к массе каолина [126].

Известен гидрофобный сорбент на основе вспученного перлита, модифицированного метилсиликонатом натрия и натриевой солью адипиновой кислоты [142].

Вспученный перлит может быть модифицирован и полиметилгидридсилоксаном.

В качестве модификатора может быть также использована гидрофобизирующая жидкость 136–157М или ГКЖ–94М, «Силор», выпускаемая по ТУ 6–02–694–76 [141, 144].

Одна из технологий гидрофобизации вспученного перлитового песка предполагает использование смеси высокомолекулярных карбоновых кислот C_{17} – C_{30} , щелочных солей карбоновых кислот C_7 – C_{30} и парафиновых углеводородов C_{20} – C_{40} . Гидрофобизацию осуществляют в процессе распыления композиционной смеси при температуре 125–135 °С на нагретый до 75–80 °С вспученный перлит при интенсивном перемешивании [106].

В работе [105–107] объёмная гидрофобизация проводилась в газовой фазе углеводородных соединений. Обработка в газовой фазе гидрофобизатора парамамазута марки М–100 осуществляется за счёт

адсорбционных процессов, требующих минимального расхода гидрофобизатора (не выше 1 % от массы сырья). Характер адсорбции двоякий: при температурах 450–500 °С она проходит с образованием на поверхности раздела (минеральной подложки и гидрофобизатора) хемосорбционных соединений, и при остывании до температуры конденсации гидрофобизатора (в общем случае до 150 °С) образовавшаяся плёнка достраивается за счёт процессов физической адсорбции (конденсации).

В результате проведения процесса гидрофобизации можно добиться увеличения сорбционной емкости по неполярным жидкостям до 2–6 раз в зависимости от изначальной пористости материала.

Под химической обработкой материалов для получения адсорбентов подразумевается обработка разбавленными и концентрированными растворами кислот и щелочей. При взаимодействии сырья с кислотами и щелочами происходит селективное взаимодействие компонентов материала с целью растворения для создания порового пространства. Также химической обработкой можно добиться придания материалу специфических свойств, формирование кислотных или щелочных свойств поверхности.

В работе [90] в качестве реагентов для обработки поверхности льняной костры были выбраны 0,1 Н растворы серной и уксусной кислот. Было выбрано соотношение сорбент:раствор кислоты, равное 1:20, время обработки костры названными кислотами составило 60 мин. При данной обработке материала статическая сорбционная емкость увеличилась с 6 до 9 г/г.

В качестве объектов исследования в работе [145] использованы природный цеолит – клиноптилолит и слоистый глинистый минерал – нонтронит. Обработку минеральных адсорбентов проводили растворами кислот (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) и гидроксидов (NaOH , NH_4OH) с концентрацией 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 М, взятыми в соотношении минерал:модификатор – 1:4. Адсорбент с фракцией зерен менее 0,25 мм заливали раствором модификатора и нагревали при температуре 100 °С в течение 6 часов, затем промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, осадок высушивали при температуре 110 °С до постоянной массы. Активация повышает сорбционную емкость от 1,2 до 2,3 раза.

В работе [145] рассмотрена кислотная активация глины раствором соляной кислоты, в результате чего глина приобретает повышенные ионообменные свойства по отношению к ионам Cu^{2+} . В результате модифицирования сорбционная емкость увеличивается в 1,5–2 раза.

Авторами работы [146] проведена активация коксовой пыли серной кислотой и натриевой щелочью в процессе термообработки. В результате активации суммарный объем пор увеличивается с начального значения 0,36 до 1,11 см³/г при щелочной обработке и достигает 0,74 см³/г при кислотной. При этом суммарный объем микропор при щелочной обработке в 2 раза больше, чем при кислотной.

Подбором концентрации реагента при химической обработке можно добиться увеличения пористости и сорбционной емкости по поллютанту.

В результате изменения геометрических характеристик, дисперсности материала можно достичь необходимых его технических характеристик. Как известно, для увеличения сорбционной емкости необходимо увеличить площадь поверхности контакта фаз или величину порового пространства. Для этого проводится процесс измельчения или гранулирования со связующим.

Процесс измельчения проводится в аппаратах типа дробилок или шаровых мельниц. Измельчение проводится до ограниченной величины диаметра частицы, так как далее начинают превалировать процессы слеживания в результате высоких значений поверхностной энергии относительно размера частицы. Процесс измельчения широко используется для увеличения площади поверхности, так в работе [99] измельчение используется для изготовления адсорбентов из отработанных ионитов. Выявлено, что наиболее эффективным является размер частиц ионитов от 5 до 20 мкм. Авторами [147] показано, что при использовании фракции шлама 0,09–0,5 мм сорбционная емкость по дизельному топливу увеличивается с 0,59 до 1,05 г/г.

Процессы гранулирования широко применяются в химической и смежных с ней отраслях промышленности для придания твердофазным продуктам необходимых потребительских свойств и улучшения их товарного вида. Гранулирование и формование порошков минерального происхождения и отходов производства с последующей обработкой позволяет получить эффективный сорбент. Гранулирование связано с изменением агрегатного состояния сред [147, 148]. Методы гранулирования рассмотрены в [148]. Процесс гранулирования порошков невозможно провести без добавления связующего вещества.

В работе [125] для формирования гранул из осадка, образующегося на станции обезжелезивания, авторы исследуют полиакриламид, карбоксиметилцеллюлозу, поливиниловый спирт, метилцеллюлозу в качестве связующего. Концентрация связующей жидкости варьировалась в пределах от 0,1 до 1,0 мас. %. Таким образом, получены гранулы

с прочностью от 0,126 до 0,268 МПа, а наиболее эффективное связующее – поливиниловый спирт 1 мас. %. В качестве связующего гальваношламов авторами [119] были использованы перхлорвинил и акрилатбутадиенстирол. Адсорбенты получены по технологии, включающую в себя получение органоминеральной суспензии, ее диспергирование в воду с последующим отделением гранул от водно-органической фазы и их гидротермальную обработку. Изготовление зернистого адсорбента проводилось путем гранулирования на тарельчатом грануляторе. В работе [103] для улучшения процесса гранулирования микрокремнезема используются щелочные добавки (жидкое стекло, NaOH), NaCl, CaCl₂; для золы уноса (ЗУ) – NaCl, портландцемент (ПЦ). Выявлено, что применение в качестве жидкости затворения для микрокремнезема раствора хлористых солей (NaCl, CaCl₂) ускоряет процесс гранулирования и увеличивает прочность гранул; добавка портландцемента к ЗУ также увеличивает прочность гранул и обеспечивает преобладание частиц размером до 5 мм. Авторы в работе [149] в качестве связующего использовали: воду, 10 и 20 % водный раствор соединения кремния, 10 % водный раствор поливинилацетата, 0,1 % водный раствор карбоксиметилцеллюлозы. Наиболее прочные гранулы получились при использовании в качестве связующего 10 %-го водного раствора соединения кремния. В работе [150] были подробно рассмотрены способы гранулирования торфа для нужд бытового и промышленного назначения, а также в качестве адсорбента.

В [151, 152] авторами рассмотрен способ окатывания материалов с использованием в качестве связующего жидкого стекла, сухой полимерной фенольной смолы, модифицированной отвердителем аминного типа.

Введение связующего при гранулировании позволяет получить прочные гранулы необходимого размера и с нужными характеристиками. Эффективность связующего напрямую зависит от состава и свойств гранулируемого материала.

Помимо стандартных методов модифицирования материалов, рассмотренных выше, существуют способы электромагнитного воздействия, а также обработка в среде высокочастотной плазмы пониженного давления. В результате можно добиться изменения формы поверхности, а также частично изменить структуру материала.

В работе [139, 140] рассмотрены способы модификации образцов глины с помощью ИК- и УФ-активации. Показано что, по сравнению с исходными образцами ИК- и УФ-активации уменьшают содержание

свободно связанной воды в структуре глинистых минералов. В то же время ИК-активация уменьшает долю капиллярно-связанной воды и увеличивает количество свободных ОН-групп на поверхности минералов. УФ-активация значительно снижает как количество капиллярно-связанной воды, так и количество свободных ОН-групп на поверхности в ходе образования более сорбционноспособных силоксановых мостиков [153]. В результате сорбционная емкость глин по иону Fe^{3+} возросла при ИК-обработке в 2 раза, при УФ-обработке – в 2,5 раза по сравнению с исходной.

В работах [90, 91, 94] авторами исследуется обработка отходов агропромышленного комплекса лузгой овса и пшеницы в среде высокочастотной плазмы пониженного давления. Проведенная обработка ВЧ-плазмой пониженного давления приводит к улучшению гидрофобных свойств материала, объясняющееся образованием на поверхности нанослоя углерода в результате процесса карбонизации пропана и бутана, входящих в состав плазмообразующего газа. Обработка материала плазмой приводит к изменению структуры поверхности адсорбента. При воздействии на поверхность лузги потока плазмы в гидрофобном режиме происходит сглаживание выступающих фрагментов поверхности за счет выжигания углеводородами, входящими в состав плазмообразующего газа. В результате обработки происходит снижение водопоглощения до 40–60 %.

Анализ литературных источников российских и иностранных показал, что наиболее эффективным методом доочистки сточных вод от растворенных НП является адсорбция. Промышленные отходы являются экономически выгодными эффективными сорбентами для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов. Сорбенты на основе промышленных отходов обладают достаточной адсорбционной емкостью, экономически выгодны. Однако сами отходы производства промышленных предприятий характеризуются невысокой адсорбционной емкостью. Высокая влагоемкость, невысокая площадь удельной поверхности, высокая дисперсность, балластные примеси снижают емкость сорбционных материалов. Далее рассмотрены методы модифицирования промышленных отходов для увеличения их адсорбционной емкости: термическая обработка, гидрофобизация, химическая обработка, изменение геометрической формы материала, формование, гранулирование, измельчение.

ГЛАВА 2. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМ КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ

2.1. Характеристика сточных вод ПАО «Нижекамскнефтехим»

В СВ предприятия попадает большое количество органических веществ, нефть, смолы, бензол, фенолы, толуол. В СВ содержатся песок, кислоты, щелочи, частички глины. Большинство растворенных в воде органических веществ определяются через химическое и биохимическое потребление кислорода пробой воды.

На предприятии предусматриваются две основные системы производственной канализации:

1) для отведения и очистки нефтесодержащих нейтральных производственных и производственно-ливневых СВ. В этом случае в единую канализационную сеть поступают соответствующие сточные воды большинства технологических установок.

СВ первой системы канализации после очистки, как правило, используются для производственного водоснабжения (пополнение системы оборотного водоснабжения и для отдельных водопотребителей). Общее солесодержание этих вод не превышает 2000 мг/дм³;

2) для отведения и очистки производственных сточных вод, содержащих нефть, НП и нефтяные эмульсии, соли, реагенты и другие органические и неорганические вещества.

СВ второй системы канализации, содержащие соли, после очистки поступают в оборотную систему водоснабжения. Не исключаются частные случаи использования этих стоков, а при соответствующих обоснованиях – их обессоливание и возврат в производство.

Характеристика потока производственно-ливневых СВ I системы канализации показана в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Качественные характеристики потока производственно-ливневых СВ I
системы канализации

Содержание	Ед. измерения	Концентрация
1	2	3
Нефтепродукты	мг/дм ³	до 1500
Взвешенные вещества	мг/дм ³	до 300

Окончание табл. 2.1

1	2	3
Общее солесодержание	мг/дм ³	не более 1000
ПАВ	мг/дм ³	до 10
Фенолы	мг/дм ³	не более 2
Аммонийный азот	мг/дм ³	30
Общая жесткость	мг-экв/дм ³	8
Общая щелочность	мг-экв/дм ³	4
ХПК	мг/дм ³	500
БПК _{полн}	мг/дм ³	300
рН	–	7–8,5

Характеристика потока солесодержащих стоков II системы канализации показана в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Качественные характеристики потока солесодержащих стоков
II системы канализации

Содержание	Ед. измерения	Концентрация
Нефтепродукты	мг/дм ³	не более 1500
Взвешенные вещества	мг/дм ³	до 400
Общее солесодержание	мг/дм ³	до 5000
Хлориды	мг/дм ³	до 2000
Сульфаты	мг/дм ³	250
Сульфиды	мг/дм ³	30
ПАВ	мг/дм ³	до 8
Фенолы	мг/дм ³	не более 10
Аммонийный азот	мг/дм ³	30
Общая жесткость	мг-экв/дм ³	8
Общая щелочность	мг-экв/дм ³	4
ХПК	мг/дм ³	750
БПК _{полн}	мг/дм ³	450
рН	–	7–8,5

Концентрация примесей в СВ I и II потоков после их механической, физико-химической и биологической очистки представлена в табл. 2.3, 2.4.

Таблица 2.3

Концентрация загрязнений СВ первой системы канализации
после биологической очистки

Содержание	Ед. измерения	Концентрация
Нефтепродукты	мг/дм ³	3–5
Взвешенные вещества	мг/дм ³	25
Общее солесодержание	мг/дм ³	700–1500
Фенолы	мг/дм ³	0,2–0,3
БПК ₅	мг/дм ³	8–16
БПК _{полн}	мг/дм ³	12–20

Таблица 2.4

Концентрация загрязнений сточных вод II системы
канализации после биологической очистки

Содержание	Ед. измерения	Концентрация
Нефтепродукты	мг/дм ³	3–5
Общее солесодержание	мг/дм ³	до 2000
Взвешенные вещества	мг/дм ³	20–25
Фенолы	мг/дм ³	2–3
БПК ₅	мг/дм ³	6–10
БПК _{полн}	мг/дм ³	200–300

После биологической очистки СВ проходят узел коагуляции и обеззараживания. В результате очистки концентрация НП снижается до 1,5–3 мг/дм³. Сброс вод с данной концентрацией НП в водоемы недопустим. Необходимо провести глубокую доочистку посредством адсорбции.

В последние годы сформировалось новое направление в области охраны окружающей среды – использование отходов производства и потребления в качестве материальных ресурсов, в том числе и для очистки СВ промышленных предприятий. В качестве сорбционного материала (СМ) используется активированный уголь. Для проведения ресурсосберегающих мероприятий и снижения негативного влияния на окружающую среду возможно вторичное использование отходов производства для очистки СВ от НП. СМ на основе отходов производства

должен характеризоваться степенью очистки на уровне промышленных адсорбентов, размером частиц, сопоставимым с промышленными образцами, быть недорогим в производстве.

В работе в качестве отхода производства представлен карбонатный шлам Казанской ТЭЦ-1 (КТЭЦ-1).

2.2. Образование и обезвоживание шлама ХВО на ТЭС

Десятки тысяч тонн шлама образуются в процессе снижения окисляемости, жесткости, кремнесодержания воды и взвешенных веществ на стадии предварительной очистки на тепловых электроцентралях и в котельных. Для умягчения воды добавляют известковое молоко, которое переводит растворимые бикарбонаты кальция и магния в нерастворимые карбонаты. Затем воду обрабатывают сульфатом железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (или сульфатом алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), который, являясь коагулянт, осаждаёт все взвеси и примеси в виде коллоидной массы. В процессе коагуляции двухвалентное железо окисляется и образует гидроксид железа (III). Скоагулировавшиеся частицы гидроксида железа соединяются в цепочки, на поверхности которых адсорбируются коллоидные примеси воды. В процессе построения цепочечных структур, сочлененных в кольца, образуются поры, заполненные водой. В результате сорбции гидроксидом железа коллоидных частиц формируются хлопья. Укрупнившиеся хлопья оседают под действием силы тяжести, увлекая за собой взвешенные частицы.

Перед складированием шлам, содержащий 97–99 % влаги, предварительно обезвоживается в цехе термоосушки (рис. 2.1).

Цех по переработке шлама включает в себя следующие сооружения:

- приемное отделение и шламохранилище (на холодный период) – одноэтажное отапливаемое помещение 24×12 м с грейферным краном грузоподъемностью 3,2 т и выносной эстакадой для бункера;

- основной корпус 36×18 м, в котором размещаются сушильное, помольное и фасовочное отделения, склад готовой продукции. Кроме того, в корпусе располагаются аспирационное оборудование и венткамера.

Приемное отделение оборудовано питателем и передвижным бункером с секторным затвором. В теплый период загрузка шлама в бункер осуществляется козловым грейферным краном грузоподъемностью 11 т из шламоотстойников. Предусматривается неполное заполнение грейфера, объем загружаемого шлама в передвижной бункер должен быть не более 1 м^3 . Бункер перемещается в цех по эстакаде и выгружает шлам

в питатель. Отдозированный шлам подается на пластинчатый конвейер и далее в сушильное отделение. В холодный период загрузка шлама происходит мостовым грейферным краном. Шлам доставляется в хранилище автотранспортом для последующего оттаивания и хранения в холодный период года. Объем шламохранилища обеспечивает запас шлама на 15 суток.

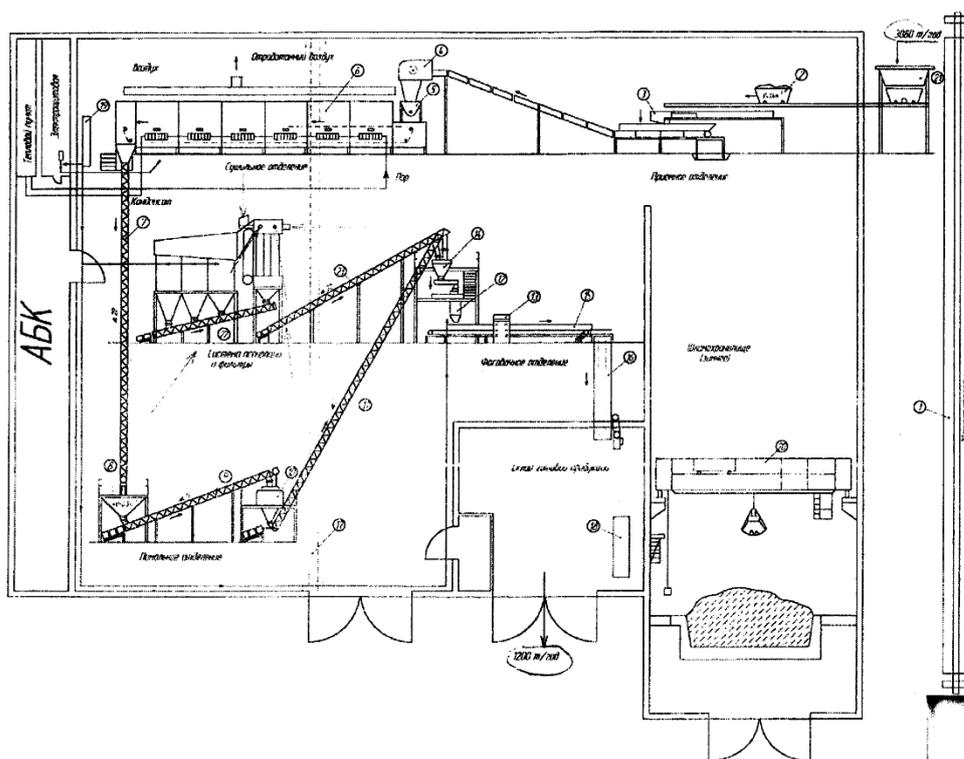


Рис. 2.1. Технологическая схема цеха ППШ Казанской ТЭЦ-1:

- 1 – кран козловой; 2 – бункер передвижной с секторным затвором;
 3 – питатель пластинчатый; 4 – конвейер пластинчатый; 5 – питатель формирующий;
 6 – сушилка ленточная одноярусная секционная; 7, 9, 11 – конвейер винтовой;
 8 – бункер запаса; 10 – установка тонкого растирания;
 12 – дозатор весовой тензометрический дискретного действия;
 13 – мешкооплавочная машина; 14 – бункер приемный; 15, 16 – конвейер ленточный;
 17 – кран мостовой однобалочный подвесной; 18 – автопогрузчик; 19 – компрессор;
 20 – кран мостовой грейферный; 21 – воронка приемная;
 22, 23 – конвейер винтовой

Из приемного отделения шлам пластинчатым конвейером подается в формирующий питатель, установленный над натяжной станцией сушилки и обеспечивающий равномерное распределение шлама на транспортной ленте, имеющей туннельную конструкцию диаметром 30 мм, секции которой теплоизолированы. На прямой и обратной ветвях транспортной ленты закреплены перфорированные лотки, на которые засыпается

высушиваемый продукт. В промежуточных секциях установлены вентиляторы и система регулирования расхода пара. Их конструкция предусматривает возможность изменения направления движения горячего воздуха через высушиваемый продукт с помощью перегородки.

Для очистки транспортной ленты от налипшего шлама используется ударный механизм.

Высушенный шлам высыпается в винтовой конвейер и подается в бункер запаса, рассчитанный на сменный объем выработки.

Из бункера запаса винтовым конвейером высушенный гранулированный шлам подается в установку тонкого растирания, где размалывается до размеров не более 1,5 мм, и направляется на фасовку.

В фасовочном отделении осуществляется загрузка порошка полуавтоматическим дозатором в полиэтиленовые мешки по 30 кг и их упаковка (оплавление). Перемещение мешков и их подача на склад осуществляется ленточным конвейером. Склад рассчитан на 15 суток.

2.3. Общетехнические и физико-химические характеристики исходного карбонатного шлама

Карбонатный шлам является отходом ТЭС, образующимся в процессе водоподготовки на стадии умягчения и коагуляции природных вод. На рис. 2.2 представлен снимок шлама, полученный с помощью микроскопа МИКМЕД-5.

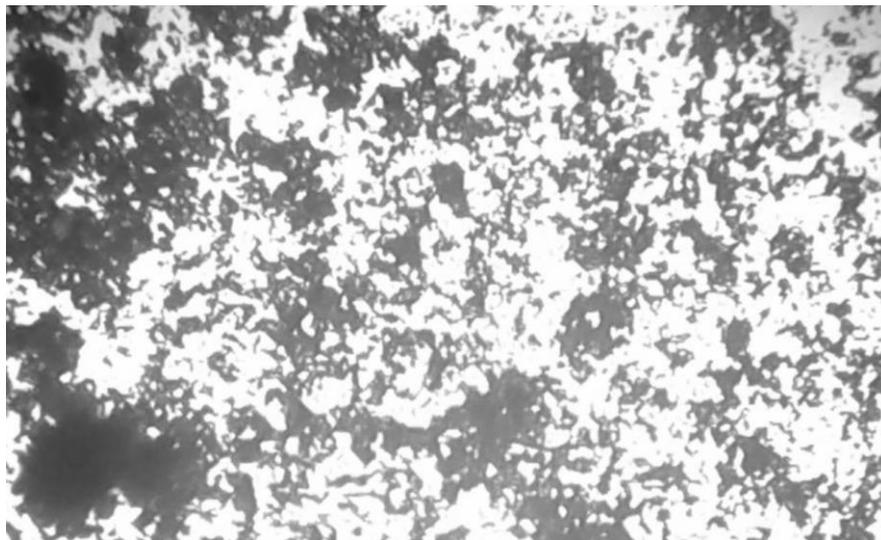


Рис. 2.2. Снимок карбонатного шлама ($\times 40$)

Ранее в [154] определен химический состав шлама, представленный в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Химический состав шлама химводоочистки КТЭЦ-1

Минеральная часть			
Концентрация веществ, % масс.			
Катионы		Анионы	
Ca ²⁺	76,56± 11,3	CO ₃ ²⁻	71,7±10,6
Fe ³⁺	0,38± 0,15		
Mg ²⁺	9,7± 2,2	SO ₄ ²⁻	5,7±0,85
Cu ²⁺	0,04± 0,014		
Ni ²⁺	0,008± 0,003	OH ⁻	10,03±3,61
Zn ²⁺	0,033±0,013		
Mn ²⁺	1,05± 0,407	SiO ₃ ²⁻	0,52±0,11
Cr ³⁺	0,001± 0,0003		
Pb ²⁺	0,002± 0,0003	PO ₄ ³⁻	Отсутствует
Cd ²⁺	0,22± 0,08		
Hg ²⁺	следы		
Органическая часть 12 мас. %			

Химический состав шлама состоит преимущественно из карбоната кальция. Несмотря на то, что в шламе содержатся тяжелые металлы, отход относится к пятому классу опасности, то есть практически неопасен, степень вредного воздействия материала на окружающую природную среду очень низкая [155].

Рентгенографический качественный фазовый анализ на дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы Bruker показал следующий химический состав: кальцит CaCO₃ – 72 %, брусит Mg(OH)₂ – 9 %; портландит Ca(OH)₂ < 1 %; кварц SiO₂ – 0,5 %, остальные прочие вещества – 17,5 %.

Установлено, что шлам КТЭЦ-1 содержит гуминовые вещества – до 12 % от общей массы образца. Присутствие в шламе органических соединений обнаружено методом газовой хромато-масспектрометрии. Исследования проводились на хромато-масспектрометре «Thermo Fisher Sci. Co» в лаборатории Института органической и физической химии им. Арбузова.

На рис. 2.3 приведена хроматограмма образца карбонатного шлама

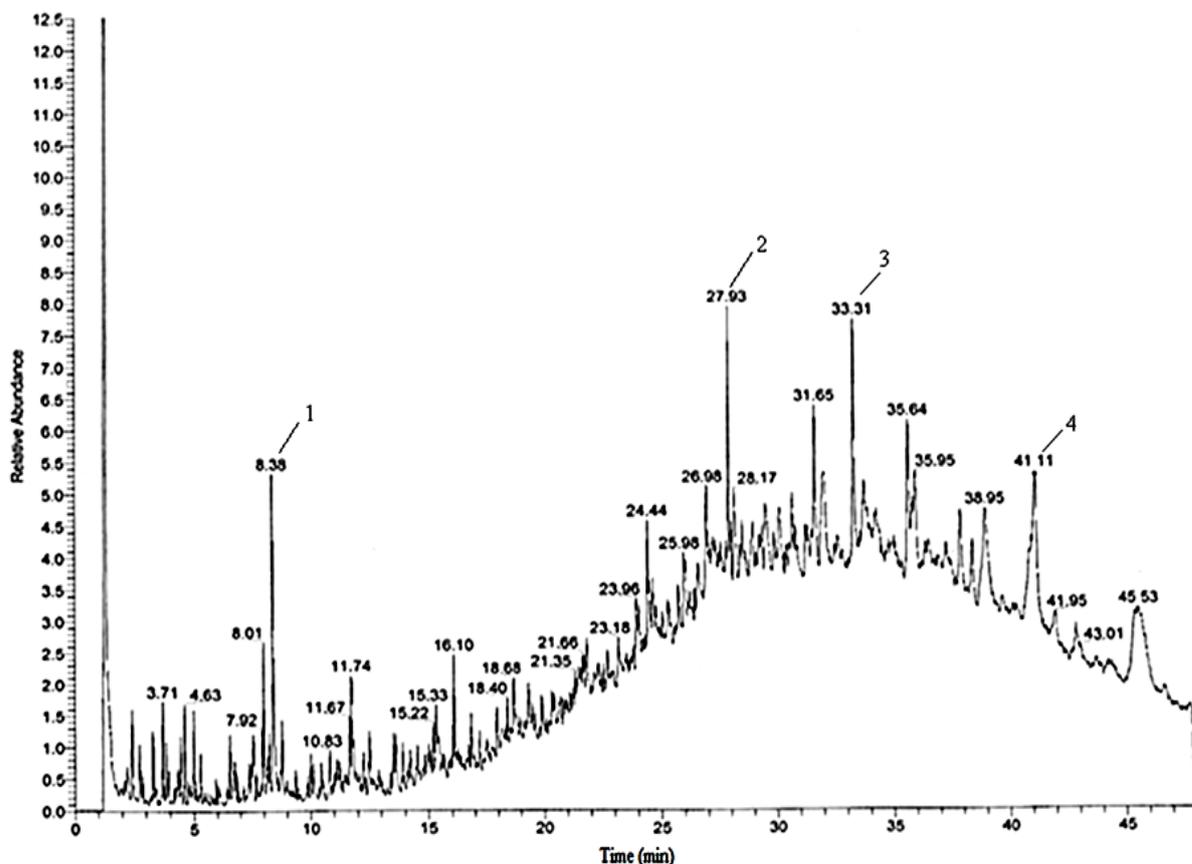


Рис. 2.3. Хроматограмма карбонатного шлама:
 1 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHNH}_2\text{COOH}$; 2 – $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH)}_2\text{NH}_2\text{COOH}$;
 3 – $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2$; 4 – $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_4$

Анализ шлама выявил типовой набор функциональных групп гуминовых веществ -ОН, -NH, -CH₃, -CH₂-, ароматических -СН=СН- – связей, -СООН – карбоксильных групп и -ОН – спиртовых групп [156]. Материалы, поверхность которых характеризуется наличием сильно-полярных групп, имеют повышенную гидрофильность.

Проведен анализ гранулометрического состава шлама ситовым методом на стандартных ситах, размер ячеек которых составлял 1,4, 1,0, 0,5, 0,09 мм. Сита устанавливали в комплект по мере убывания размера ячеек. На верхнее сито помещали пробу шлама и на грохоте производили рассев материала. После проведения отсева определяли фракционный остаток на каждом из сит, который переводился в процент от первоначальной навески шлама. В табл. 2.6 приведены результаты гранулометрического состава шлама.

Средний расчетный диаметр зерна фракции равен среднему арифметическому из размеров отверстий сит.

Насыпная плотность ρ_n , приведенная в табл. 2.6, представляет собой массу частиц, отнесенную к единице занятого ими объема, включающего не только объем пор, но и объем промежутков между частицами в слое.

Насыпная плотность определяется по формуле:

$$\rho_n = \frac{(m_1 - m_2)}{V}, \quad (2.1)$$

где m_1 – масса цилиндра с навеской, г; m_2 – масса пустого цилиндра, г; V – объем навески в цилиндре, см³.

Таблица 2.6

Результаты определения гранулометрического состава шлама

Размеры зерен, мм	Масса, г	Процент от первоначальной массы	Насыпная плотность, г/см ³	Средний расчетный диаметр зерна, мм
первоначальная масса $m=50$ г				
>1,4	12,65	26,9	0,63	11,6
1,0÷1,4	2,39	5,7	0,54	1,84
0,5÷1,5	4,73	8,7	0,49	0,6
0,09÷0,5	25,86	49,8	0,61	0,1
<0,09	4,37	8,9	0,49	0,05

Как видно из табл. 2.6, 52 % от первоначальной массы шлама составляет фракция с размерами зерен 0,09÷0,5 мм [157].

Для использования шлама в качестве сорбционного материала была проведена предварительная подготовка отхода. Для этого шлам высушивался в сушильном шкафу при температуре 115 °С в течение 40 мин до влажности $3 \pm 0,2$ %.

При проведении эксперимента использовали шлам фракции с размером зерен 0,09÷0,5 мм, который имеет развитую удельную поверхность [158].

Основные характеристики шлама были определены и представлены в табл. 2.7.

Основные характеристики карбонатного шлама

Насыпная плотность	560 кг/м ³
Зольность сухого шлама	89 %
Органический углерод	11 %
Влагоемкость шлама	57 мас. %
Гранулометрический состав, %	>1,4 1,0÷1,4 0,5÷1,0 0,09÷0,5 <0,09 мм 26,9 5,7 8,7 49,8 8,9
pH	8,53 (слабощелочная)

Состав исследуемых модельных растворов сточных вод: модельный раствор приготавливался с исходной концентрацией растворенных НП нефти Шийского месторождения 1,35–19,4 мг/дм³. Свойства и состав растворенных НП данного месторождения изучены в работе [159]. Нефть Шийского месторождения относится к классу средней плотности ($\rho = 0,898 \text{ г/см}^3$), является маловязкой нефтью с динамической вязкостью – 15 МПа·с.

Хроматограмма гексанового экстракта модельной сточной воды показывает наличие алканов нормального (nC_{10} – nC_{30}) и изопреноидного строения (iC_{14} – iC_{21}). Хроматограмма получена на хроматографе AutoSystem XL фирмы Perkin Elmer с использованием пламенно-ионизационного детектора (FID) и высокоэффективной кварцевой капиллярной колонки с 20 мм слоем фазы SE 30 (длина 2,5 м, внутренний диаметр 0,2 мм). Температурная программа: изотермический режим 1 мин при начальной температуре 60 °С, линейное программирование 10 °С/мин до температуры 280 °С, изотермический режим 10 мин. Молекулярный состав алканов определяли методом внутренней нормализации. Полученные данные обрабатывали в программе TotalChrom Navigator фирмы Perkin Elmer.

При оценке эффективности шлама как адсорбента нефтепродуктов определена его адсорбционная емкость по отношению к растворенным нефтепродуктам бензина (марки АИ–92) и нефти Шийского месторождения (далее – нефть).

Таблица 2.8

Зависимость адсорбционной емкости шлама от исходной концентрации нефтепродуктов (навеска 0,1 г)

Исходная концентрация модельного раствора, мг/дм ³		Емкость адсорбента, мг/г	
Растворенные нефтепродукты	Бензин АИ-92	6,8	4,2
		3,4	1,5
	Нефть	10,8	5,1
		5,4	3,1

С увеличением концентрации нефтепродуктов в растворе адсорбционная емкость шлама возрастает.

Влагоемкость шлама составила 57 %, что подтверждает высокую гидрофильность и плохую смачиваемость неполярными соединениями. Значит, для увеличения сорбционной емкости и смачиваемости нефтепродуктами шлама необходимо провести его гидрофобизацию.

2.4. Разработка сорбционного материала для очистки сточных вод от нефтепродуктов

Увеличение сорбционной емкости карбонатного шлама при обработке гидрофобизирующими реагентами. По результатам определения влагоемкости и влажности одним из недостатков шлама как СМ НП является его гидрофильность. По предложенной Ребиндером терминологии гидрофильность твердого тела означает смачивание его водой, а гидрофобность – отсутствие смачиваемости. При этом гидрофобные тела являются, как правило, олеофильными, т.е. легко смачиваются нефтью и НП [160–162]. Материалы, поверхность которых характеризуется наличием большого количества таких сильнополярных групп, создающих значительное свободное поле, имеют, как правило, повышенный уровень гидрофильности [162]. Для придания шламу водоотталкивающих свойств проводится гидрофобизация его поверхности. В качестве гидрофобизаторов чаще всего используются различные кремнийорганические соединения [28, 30]. На основе литературных данных выбран гидрофобизирующий состав на основе кремнийорганического соединения – полиметилгидридсилоксан марки «ГКЖ-94М» (ТУ 6-02-691-76). Содержание активного водорода

$\text{CH}_3(\text{SiHO})_n$, где n составляет от 10 до 15, достигает от 1,5 до 1,8 мас. %. Кинематическая вязкость при 20 °С – 15 ССт, рН водной вытяжки 6–7. Для получения СМ исходный карбонатный шлам подвергается измельчению в ступке до размера фракции 0,09 до 0,5 мм для увеличения площади удельной поверхности и смешивается при объемном и массовом соотношении 0,25:1 с полиметилгидридсилоксаном, соответственно. Далее полученная смесь высушивается при комнатной температуре. СМ находится на плаву более 96 ч, по истечении данного времени количество СМ, оставшегося на плаву, составляет 99,8 %. Высокая плавучесть СМ предполагает возможность его использования для ликвидации нефти и НП с поверхности водных объектов. Для сравнительной оценки сорбционной емкости исходного и модифицированного шлама испытания проводятся по поглощению растворенных НП в сточной воде. Результаты представлены на рис. 2.4 (кривые 1 и 2). Сорбционная емкость шлама возрастает на 10 %.

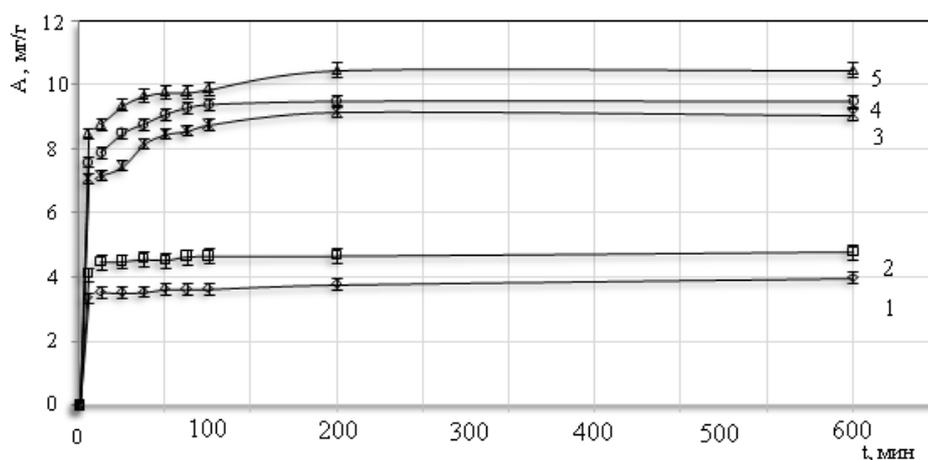


Рис. 2.4. Адсорбционная емкость модифицированного шлама по отношению к растворенным НП нефти Шийского месторождения:

- 1 – исходный шлам; 2 – шлам, обработанный ГКЖ – 94М, без термообработки (20 °С); 3 – шлам, обработанный ГКЖ – 94 М, термообработка при 200 °С; 4 – термообработка при 300 °С; 5 – термообработка при 400 °С

Для дальнейшего увеличения сорбционной емкости модифицированный шлам тщательно перемешивается с гидрофобизатором в соотношении 4:1 до полной пропитки и подвергается термообработке в муфельной печи при температурах от 200 до 400 °С с шагом 100 °С в течение 15–20 мин, затем охлаждается [163]. Температура 400 °С выбрана оптимальной, так как при дальнейшем повышении температуры происходит разложение гидрофобизатора, а при более низких температурах сорбционная емкость по НП не достигает оптимальных значений.

СМ становится более плотным, насыпная плотность увеличивается с 0,56 до 0,74 г/см³ в результате удаления при нагревании органических веществ, при этом шлам приобретает более плотную упаковку частиц. Сорбционная емкость возрастает на 65–75 % по сравнению с исходным шламом. Большая часть низкомолекулярных органических примесей разлагается при температуре от 200 до 300 °С. Основное количество газообразных продуктов разложения шлама (СО₂, СО, СН₄ и т.д.) образуется при температуре от 350 до 600 °С, при этом происходит интенсивная карбонизация остатка. На этой стадии происходит частичное разрыхление и окисление СМ, освобождаются поры от органических включений, в результате шлам приобретает пористую структуру [164].

При достижении температуры 500 °С протекает термодеструкция кремнийорганической полимерной матрицы. Шлам становится более пористым, приобретает мягкую структуру, за счет выделения внутренней влаги вспучивается (увеличивается в объеме в 1,5–2 раза). Его насыпная плотность снижается до 0,33–0,35 г/см³. СМ становится гидрофильным, необходима повторная обработка гидрофобизатором. При повышенной сорбционной емкости данная модификация является нетехнологичной и экономически нецелесообразной, т.к. кремнийорганические вещества являются горючими.

При сравнении СМ, полученных при различных температурах обработки от 20 до 400 °С, наиболее перспективным, по мнению авторов, является термообработанный при температуре 400 °С шлам, модифицированный гидрофобизирующей жидкостью ГКЖ–94М.

СМ данной модификации целесообразно использовать при ликвидации разливов нефти и НП на водных объектах посредством нанесения его на поверхность [165].

Сравнительная характеристика разработанных модифицированных сорбционных материалов, полученных на основе карбонатного шлама. Рассмотрены модификации шлама, обработанные гидрофобизаторами различных марок и составов: «ГКЖ–94М» (136–157М, полиметилгидридсилоксан, СН₃(SiHO)_n, где $n = 10–15$), «ЕК WS 100» (на основе кремнийорганических соединений), кремнийорганическая жидкость «ГКЖ–11Н» (водный раствор метилсиликоната натрия ТУ 2229–276–05763441–99), жидкость кремнийорганическая «Силор» (ТУ 2229–052–05766764–2003), жидкое натриево-стекло (ЖНС) (двуокись кремния, органические и неорганические соли), «NeoMID ВладоSTOP Bio» (сополимер, технологические добавки, вода) [166]. Для сравнения эффективности гидрофобизаторов обработка шлама данными составами производится в одинаковых условиях и эмульсиями одинаковых концентраций.

СМ на основе перечисленных гидрофобизаторов получены по вышеописанной технологии (термообработка при 400 °С в течение 7–10 мин). Для сравнения эффективности СМ, полученных в нормальных условиях и при термообработке, проводится определение сорбционной емкости по растворенным НП. Результаты представлены в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Сорбционная емкость СМ по отношению к растворенным нефтепродуктам нефти Шийского месторождения

СМ на основе гидрофобизатора	без термообработки, мг/г	с термообработкой, мг/г	Увеличение емкости, %
ГКЖ–94М	4,8	10,5	54
ЕК WS 100	5,5	6,3	13
NeoMID ВлагоSTOPBio	6,3	6,7	6
ЖНС	5,1	6,1	16
ГКЖ–11Н	4,7	9,5	50
Силор	6,5	9,2	29

На рис. 2.5 графически представлено сравнение сорбционной емкости СМ, полученных при термообработке, по отношению к растворенным нефтепродуктам.

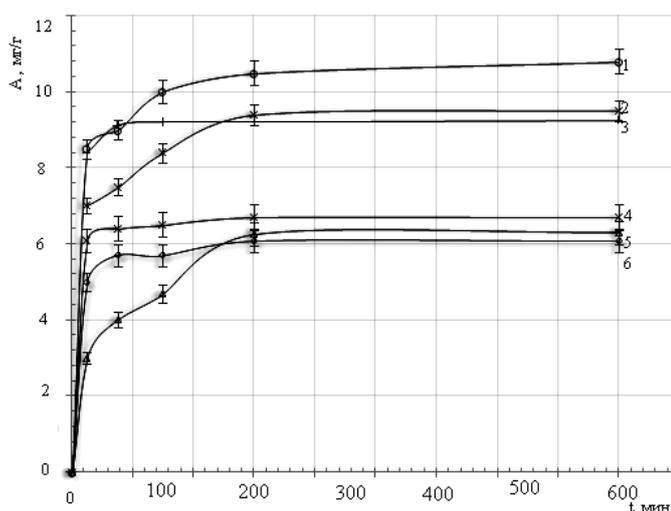


Рис. 2.5. Адсорбционная емкость шлама, модифицированного разными гидрофобизаторами, по отношению к растворенным НП: 1 – ГКЖ–94М; 2 – ГКЖ–11Н; 3 – Силор; 4 – WS 100; 5 – Neomid ВлагоStop; 6 – ЖНС

Результаты исследования кинетики процесса адсорбции порошкообразных СМ, обработанных предложенными гидрофобизаторами, показывают, что сорбционная емкость реализуется в течение 4 ч контакта

СМ с модельным раствором. По графикам видно, что гидрофобизаторы «EK WS 100», «NeoMID ВлагоSTOPBio», ЖНС незначительно увеличивают адсорбционную емкость шлама. Термообработка этих СМ увеличивает адсорбционную емкость шлама на 15–20 мас. %.

Шлам, гидрофобизированный кремнийорганической жидкостью «ГКЖ–94М», увеличивает сорбционную емкость на 87 % по отношению к шламу без термообработки.

Для исследования возможности использования разработанных СМ для очистки поверхностных вод от разлива НП определена их плавучесть. Результаты представлены в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Плавучесть порошкообразных СМ, модифицированных
разными гидрофобизаторами

Адсорбент на основе гидрофобизатора	Плавучесть, ч/мас. %
ГКЖ–94М	≥ 96/99
EKWS 100	2,5–3/0,1
NeoMID ВлагоSTOPBio	0,03/0,01
ЖНС	0/0
ГКЖ–11Н	≥ 96/99
Силор	≥ 96/99

По результатам, представленным в таблице, можно сделать вывод, что СМ, модифицированные гидрофобизаторами «ГКЖ–94М», «ГКЖ–11Н», «Силор» на основе кремнийорганических соединений, проявляют наибольшую плавучесть и несмачиваемость водой, так как входящие в состав гидрофобизатора неполярные соединения кремния создают на поверхности шлама водоотталкивающую пленку. СМ, модифицированные гидрофобизаторами ЖНС, «NeoMID ВлагоSTOPBio» при контакте с водой проявляют наименьшую гидрофобность, так как на поверхности частиц шлама не образуется водоотталкивающая пленка, модификатор проникает внутрь структуры и заполняет поры СМ, что отрицательно влияет на сорбционную емкость. В дальнейшем ЖНС и «NeoMID ВлагоSTOP Bio» в качестве гидрофобизаторов не рассматриваются [167].

Шлам, модифицированный гидрофобизаторами «ГКЖ–94М» на основе полиметилгидридсилоксана, имеет дифильные молекулы $\text{CH}_3(\text{SiHO})_n$, где углеводородная группа $-\text{CH}_3$ обращена в жидкую фазу, гидро-кисильная группа направлена к поверхности СМ, при этом снижается поверхностное натяжение твердого тела, полностью отсутствует контакт с водой.

«NeoMID БлагоSTOPBio» уменьшает пористость адсорбента. Полимер, входящий в состав вещества, частично блокирует поры адсорбента, на поверхности не формируется пленка неполярных соединений, в результате СМ легко смачивается.

Шлам, модифицированный гидрофобизатором ЖНС, при контакте с водой проявляет наименьшую гидрофобность. ЖНС имеет полярные молекулы, в его состав не входят неполярные углеводородные цепочки, при этом молекулы построены симметрично, вследствие этого их поведение на границе раздела не зависит от ориентации молекул по отношению к поверхности жидкости, поэтому поверхность СМ быстро смачивается водой [168].

Наиболее эффективным является порошкообразный СМ, полученный на основе «ГКЖ–94М», далее ему присваивается аббревиатура «СМ–1».

Гранулированный гидрофобный сорбционный материал на основе карбонатного шлама. В технологиях очистки СВ предприятий от НП применяются насыпные адсорбционные фильтры с зернистой загрузкой. При использовании гидрофобного мелкодисперсного СМ в насыпных фильтрах возникает ряд проблем:

– образуется гидрофобная «пробка», блокирующая поток воды при атмосферном давлении;

– при подаче потока воды на гидрофобный мелкодисперсный шлам под давлением возникает «пристеночный» эффект течения жидкости. Вода проходит между стенкой фильтра и фильтрующим материалом.

Избежать этих проблем и использовать максимальную сорбционную емкость гидрофобного шлама в насыпных фильтрах можно за счет формирования гранул [169].

Получены гранулы карбонатного шлама с использованием в качестве связующего жидкого натриевого стекла с последующим окатыванием и термообработкой.

Для получения гранул мелкодисперсный шлам с размером частиц от 0,01 до 0,09 мм смешивается с ЖНС при массовом и объемном соотношении 2:1, соответственно. Данное соотношение подобрано экспериментальным путем [169]. При меньшем соотношении происходит неполное пропитывание шлама ЖНС, при последующем обжиге гранулы осыпаются; при большем соотношении происходит перерасход связующего. Далее смесь доводится до однородной массы, производится окатывание вручную в ступке. Образовавшиеся гранулы выдерживаются в печи при температуре 250 °С в течение 60 мин. Далее проводится охлаждение до комнатной температуры в эксикаторе. Гранулы имеют диаметр от 0,5 до 5 мм, характеризуются прочностью на истирание – 78 %, гидрофильностью. Значение рН водной вытяжки щелочное (рН=10). После промывки значение рН фильтрата изменяется до нейтрального (7,2–7,5).

Для получения гранул, обладающих водоотталкивающими свойствами, необходимо провести их объемную и поверхностную гидрофобизацию. При объемной гидрофобизации водоотталкивающий состав вводится в массу материала совместно с пластификатором, при поверхностной – термообработанные гранулы пропитываются эмульсией водоотталкивающего состава.

Объемная гидрофобизация сорбционных материалов на основе карбонатного шлама. Для проведения объемной гидрофобизации готовится эмульсия ЖНС и «ГКЖ–94М» при объемном соотношении 1:1. При уменьшении соотношения в сторону ЖНС формования гранул не происходит, шлам рассыпается. При уменьшении соотношения в сторону «ГКЖ–94М» происходит увеличение водопоглощения, уменьшается параметр гидрофобности.

Для получения гранул, обладающих водоотталкивающими свойствами, мелкодисперсный шлам с размером частиц от 0,01 до 0,09 мм смешивается с эмульсией при массовом и объемном соотношении 2:1, соответственно, до полной пропитки материала. Далее проводится формирование гранул окатыванием в ступке вручную. Полученные гранулы подвергаются термообработке при 250 °С до установления постоянной массы. Далее СМ помещается в эксикатор, где он охлаждается до комнатной температуры [170].

При контакте данного СМ с водой в течение 30–60 мин наблюдается побочный эффект: вода окрашивается в желто-оранжевый цвет. Катионы Na^+ , входящие в состав ЖНС, увеличивают щелочность обрабатываемой воды. В щелочной среде органические соединения, входящие в состав шлама, переходят в воду, окрашивая раствор. Поэтому СМ необходимо предварительно подвергать термообработке при температуре 250 °С до установления постоянной массы. При этом большая часть низкомолекулярных органических соединений разлагается, карбонизируя шлам газообразными продуктами разложения.

На основе термообработанного шлама получен СМ в процессе объемной гидрофобизации с использованием «ГКЖ–94М». На основании результатов, представленных на рис. 2.5, данный гидрофобизатор выбран как наиболее эффективный. СМ, модифицированный «ГКЖ–94М», далее имеет наименование «СМ–3».

«СМ–3» является гидрофобным, параметр влагоемкости не превышает 1 %. Характеристики полученного СМ:

- размер гранул составляет от 0,5 до 2,5 мм;
- прочность на истирание – 65 %;
- суммарный объем пор – 0,31 см³/г;
- насыпная плотность – 0,556 г/см³;
- влагоемкость – 1,6 %.

Для сравнения гранулированных и порошкообразных СМ на основе шлама экспериментально определены значения адсорбционной емкости «СМ-1» и «СМ-3» по отношению к растворенным НП бензина АИ-92 и нефти. Результаты представлены на рис. 2.6.

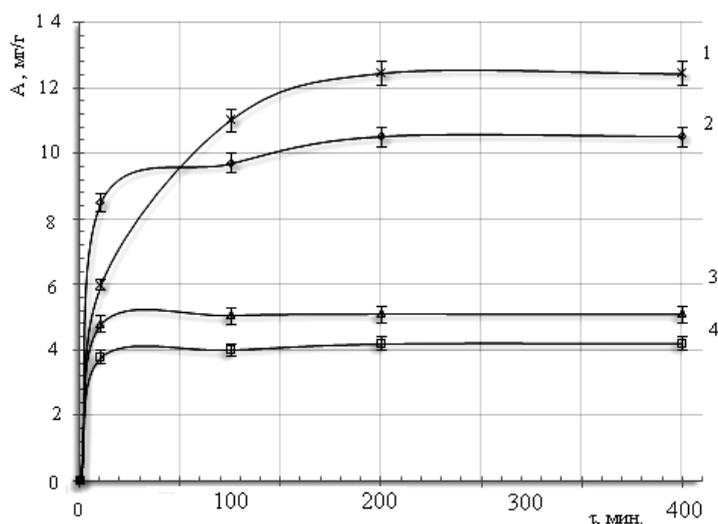


Рис. 2.6. Адсорбционная емкость «СМ-1» и «СМ-3» по отношению к растворенным НП бензина АИ-92 и нефти: 1 – «СМ-3» (нефти); 2 – «СМ-1» (нефти); 3 – «СМ-3» (бензина); 4 – «СМ-1» (бензина)

Результаты показывают, что сорбционная емкость «СМ-3» превышает емкость «СМ-1» на 15–20 %. Нефтепродукты, заполняя поры СМ, удерживаются в них благодаря межмолекулярному взаимодействию за счет Ван-дер-Ваальсовых сил [171].

В табл. 2.11 приведена сравнительная характеристика «СМ-1» и «СМ-3».

Таблица 2.11

Сравнительная характеристика гранулированного и порошкообразного гидрофобного СМ

Характеристика	«СМ-1»	«СМ-3»
Насыпная плотность, кг/м ³	536	556
Гранулометрический состав, мм	0,01–0,1	1,4–4
Плаваемость, ч/% масс	≥ 96/99,8	≥ 96/97,5
Влагоемкость, %	0,2	1,5–1,7

Очистка воды от растворенных нефтепродуктов в динамическом режиме при использовании в качестве загрузки «СМ-3». Для оценки эффективности «СМ-3» проводится очистка модельного раствора, загрязненного НП, в динамических условиях.

Для эксперимента используется модельный раствор с исходной концентрацией НП $1,35 \text{ мг/дм}^3$. Данная концентрация является средней на входе в адсорбционные фильтры в системах очистки СВ от НП. Исследования проводились на фильтровальной стеклянной колонке с внутренним диаметром 2,5 см. Высота слоя загрузки составляет 20 см, масса – 54,55 г, скорость фильтрования – 3,5 м/ч. Фракция СМ составляет от 0,5 до 2,5 мм, что примерно в 10 раз меньше диаметра колонки. В данных условиях будет отсутствовать неравномерность распределения скоростей потока, т.е. пристеночный эффект течения жидкости не будет влиять на эффективность адсорбции [171]. Схема лабораторной установки представлена на рис. 2.7.

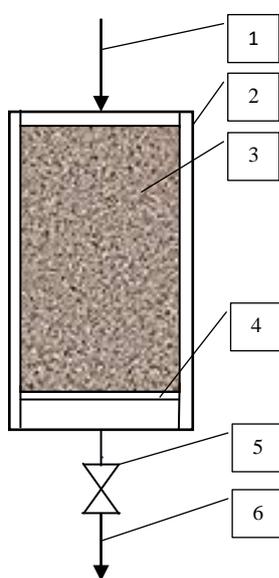


Рис. 2.7. Лабораторная установка:

- 1 – подвод модельной смеси, 2 – стеклянная колонка, 3 – СМ,
4 – перфорированное дно, 5 – кран регулирования расхода жидкости,
6 – патрубок отвода фильтрата

Через загрузку СМ пропускаются равные объемы модельной смеси порциями по 1 дм^3 . «Проскок» НП фиксируется на уровне концентрации $0,1 \text{ мг/дм}^3$ и появляется в фильтрате при пропускании $91,33 \text{ дм}^3$ смеси. Полное насыщение СМ происходит при пропускании $128,5 \text{ дм}^3$ смеси. Процесс сорбции прекращался, когда концентрация НП в фильтрате достигала значений концентрации на входе в фильтр. Рассчитаны значения динамической и полной сорбционной емкости (ДСЕ, ПСЕ, мг/г) СМ (табл. 2.12.)

По результатам, представленным в таблице, можно сделать вывод, что ДСЕ «СМ–3» по НП составляет 70 % от полной обменной емкости.

Динамическая и полная сорбционная емкость «СМ-3»

Показатель	Значение, мг/г	Объем пропущенной воды, дм ³
ДСЕ	4,2	163,62
ПСЕ	5,4	210,38

На рис. 2.8 показана кривая сорбции НП «СМ-3» в динамических условиях.

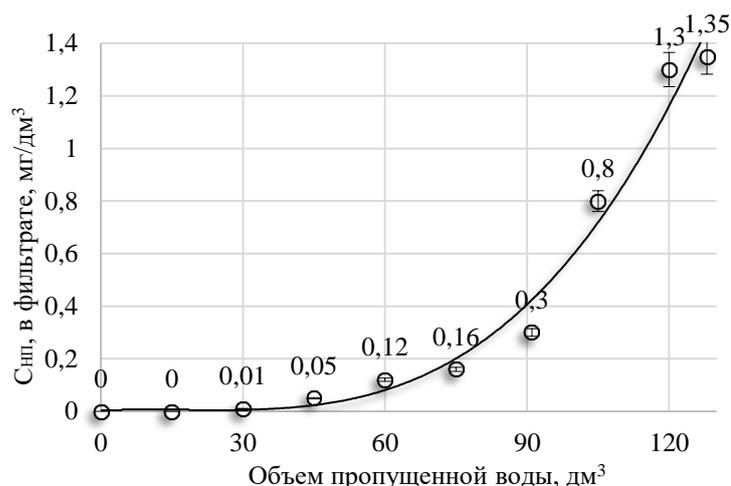


Рис. 2.8. Кривая адсорбции НП «СМ-3» в динамических условиях

Длительность работы установки сорбционной очистки до появления проскоковой концентрации, превышающей предельно допустимую, и длина слоя адсорбента связаны уравнением Шилова Н.А. [163]

$$\tau = K \cdot L - \tau_0, \quad (2.2)$$

где τ – время защитного действия слоя, ч; K – коэффициент защитного действия, ч/м; L – высота слоя, м; τ_0 – потеря времени защитного действия, ч.

Коэффициент защитного действия K , ч/м, рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{\text{ДСЕ}}{v \cdot C_0}, \quad (2.3)$$

где ДСЕ – динамическая сорбционная емкость в единице объема сорбента, мг/дм³; v – скорость фильтрации, м/ч; C_0 – исходная концентрация нефтепродуктов, мг/дм³.

В табл. 2.13 представлены результаты расчета.

Определение эффективности очистки модельной смеси от НП через загрузку «СМ-3». Проведена серия экспериментов, при которых изменяется высота загрузки «СМ-3» от 5 до 35 см с шагом в 5 см.

Таблица 2.13

Параметры динамического процесса сорбции «СМ–3»

Показатель	Значение
Время защитного действия, ч	70,3
Коэффициент защитного действия слоя «СМ–3», ч/м	487,7
Потеря времени защитного действия, ч	27,3
Удельная динамическая адсорбция, мг/дм ³	2352

Через слой загрузки пропускается модельная смесь объемом 0,5 дм³, скоростью фильтрования 3,5 м/ч. Концентрация НП в смеси составляет 1,35 мг/дм³. Фильтрование производится сверху вниз при атмосферном давлении. Фильтрат анализируется на остаточную концентрацию НП. Результаты приведены в табл. 2.14 [172].

Таблица 2.14

Концентрация НП в фильтрате при пропуске модельного раствора через «СМ–3»

Высота слоя СМ, см	Исходная концентрация, мг/дм ³	Концентрация нефтепродукта в фильтрате, мг/дм ³	Эффективность, %
1	2	3	4
5	1,35	0,02	98,52
10	1,35	0,0095	99,30
15	1,35	0,0075	99,44
20	1,35	0,0063	99,53
25	1,35	0,003	99,78
30	1,35	0,0022	99,84
35	1,35	0,0015	99,90

На рис. 2.9. показана эффективность очистки модельной смеси от НП в зависимости от высоты слоя загрузки «СМ–3».

По результатам можно сделать вывод, что эффективность очистки воды от НП адсорбентом «СМ–3» составляет более 99 %. Разница эффективности очистки воды при загрузке высотой 5 и 35 см незначительна и составляет 1,4 %. Это говорит о том, что при данной концентрации НП и скорости фильтрования фронт сорбции составляет менее 5 см. При этом поток воды свободно проходит через фильтрующую загрузку, и не происходит слипания верхних слоев. На рис. 2.10 показано сравнение эффективности очистки при использовании «СМ–3» и исходного шлама. Для построения графика эффективности очистки модельного раствора от НП исходным шламом использовались данные работы [173].

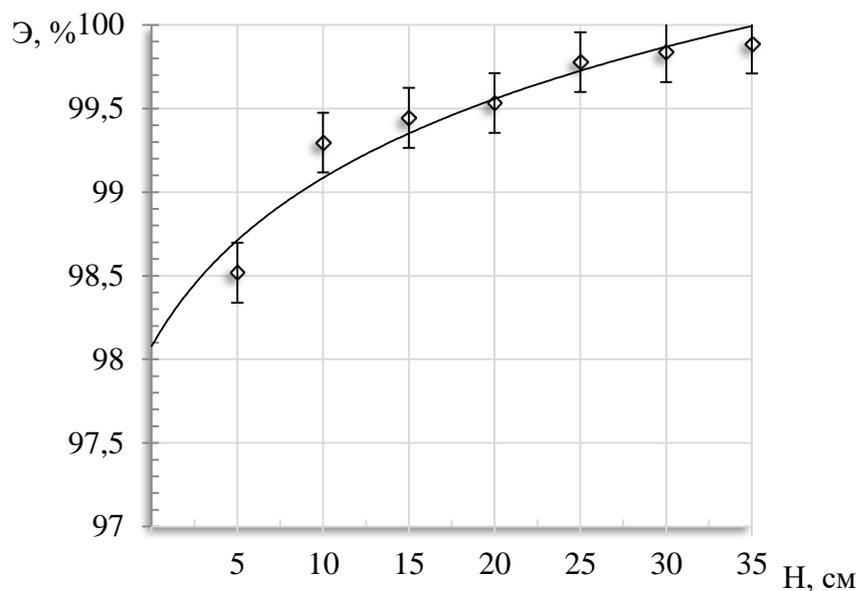


Рис. 2.9. Зависимость эффективности очистки сточной воды от растворенных НП от высоты слоя загрузки «СМ-3»

При эффективности очистки от НП более 99 %, высокой гидрофобности, соблюдении технических требований получения «СМ-3» может использоваться в качестве фильтрующей загрузки в насыпных фильтрах на очистных сооружениях промышленных предприятий, в схемах очистки СВ от НП.

Поверхностная гидрофобизация сорбционных материалов на основе карбонатного шлама. Для проведения *поверхностной* гидрофобизации гранулы шлама пропитываются водными эмульсиями «ГКЖ-11Н», «ГКЖ-94М» с определенной концентрацией.

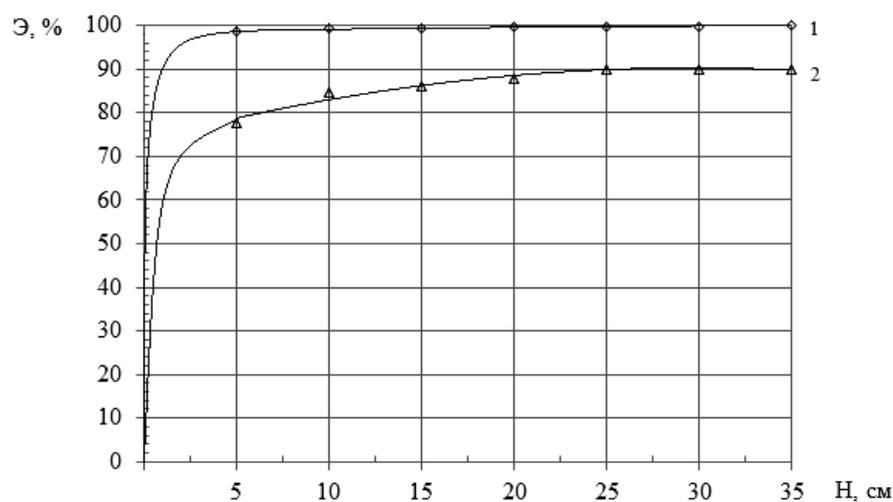


Рис. 2.10. Сравнение эффективности очистки воды от растворенных НП сточной воды при фильтровании через загрузку «СМ-3» и исходного шлама:
1 – «СМ-3»; 2 – карбонатный шлам

Чтобы получить СМ, обладающий наибольшей сорбционной емкостью, необходимо определить оптимальные условия формирования гранул. Для этого проводится исследование зависимости суммарного объема пор, адсорбционной емкости по растворенным НП бензина марки АИ–92 от температуры обработки гранул шлама. Для проведения эксперимента подготавливаются гранулы карбонатного шлама по технологии, описанной ранее. Температура обработки варьируется от 200 до 800 °С с шагом 100 °С. Термообработка проводится в муфельной печи «МФ–10» с электронным блоком управления. Время термообработки составляет 1 ч [174]. Результаты представлены на рис. 2.11, 2.12.

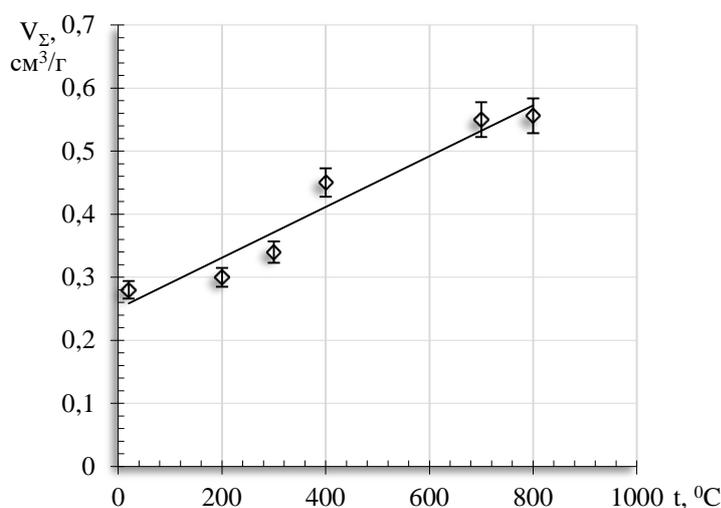


Рис. 2.11. Зависимость суммарного объема пор гранул шлама от температуры обработки

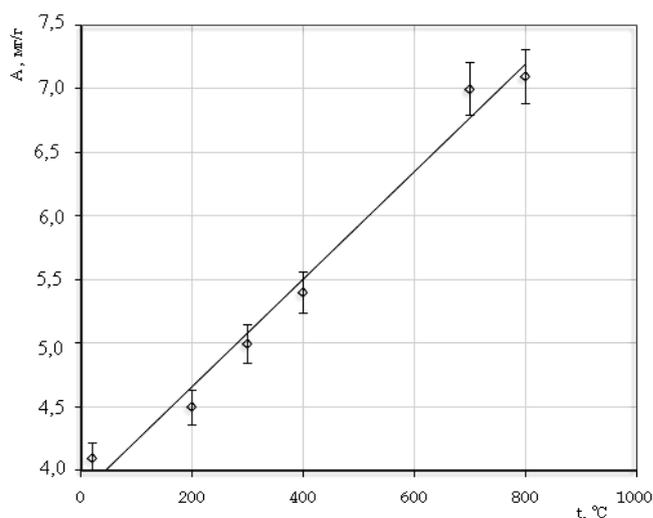


Рис. 2.12. Зависимость адсорбционной емкости гранул шлама в зависимости от температуры обработки по отношению к растворенным НП бензина АИ–92

По рисункам видно, что увеличение температуры до 700 °С приводит к увеличению суммарного объема пор на 38 % по сравнению с гранулами шлама без термобработки, сорбционной емкости на 28 %. В результате можно сделать вывод, что сорбционная емкость значительно зависит от параметра суммарного объема пор. При этом увеличение температуры обработки гранул приводит к повышению сорбционной емкости, а значит, увеличивается фильтроцикл используемого СМ.

Температура 700 °С выбрана оптимальной. При данной температуре происходит полное удаление влаги, пиролиз органических веществ. На рис. 2.13 показана сравнительная характеристика поверхности гранул, полученных при 300 и 700 °С, сфотографированных под микроскопом при увеличении ($\times 100$). На рис. 2.13, а, отчетливо видно развитую неравномерную поверхность – это результат выхода газообразных продуктов разложения.

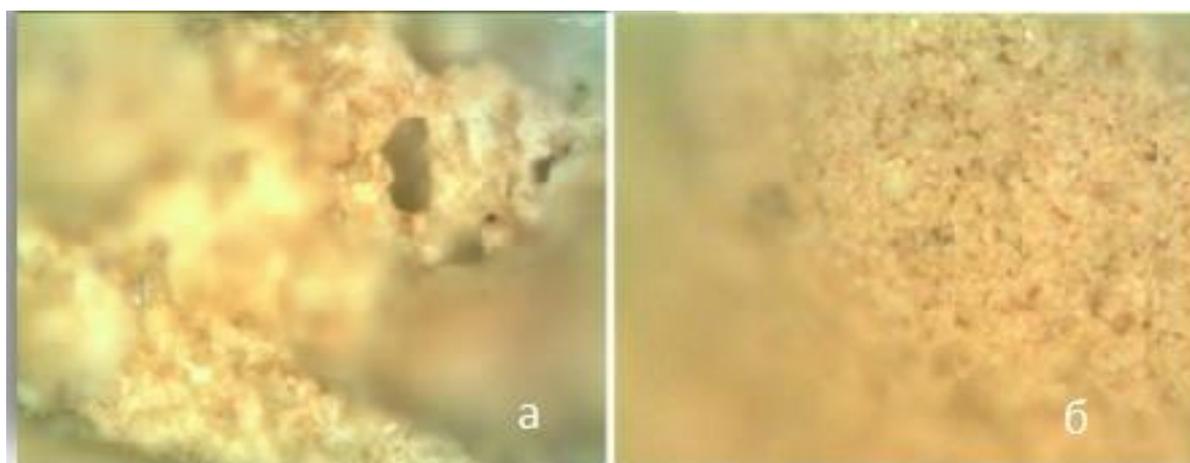


Рис. 2.13. Сравнение поверхности гранул шлама, полученных при разных температурах: а – при 700 °С, б – при 300 °С

Для придания гидрофобного эффекта при поверхностной обработке гранулы шлама, полученные при 700 °С, пропитываются водными эмульсиями разных концентраций «ГКЖ–94М», «ГКЖ–11Н». Используется водная эмульсия гидрофобизаторов, при этом вода в данном случае используется как носитель. Проникая в поры материала, вода транспортирует к поверхности пор и капилляров молекулы полимера. Получение эмульсий проводится в емкости с мешалкой с частотой перемешивания от 150 до 300 об/мин. Используется дистиллированная вода по ГОСТ 6709–72. Гранулы пропитываются в течение 10–15 мин, после чего извлекаются, и производится их сушка в определенных условиях [175]. На «сшивание» полимера сильно влияют условия обработки:

– при нанесении на обрабатываемую поверхность водной эмульсии «ГКЖ–11Н» образование гидрофобной пленки происходит на воздухе при взаимодействии с углекислым газом при комнатной температуре;

– при обработке поверхности водной эмульсией «ГКЖ–94М» необходима термообработка при 130–150 °С.

При несоблюдении данных условий формирование гидрофобной пленки происходит некорректно.

Изготовлена серия образцов СМ, пропитанных эмульсией гидрофобизатора разной концентрации. Далее проведено определение суммарного объема пор, сорбционной емкости по растворенным НП бензина (АИ–92) в зависимости от концентрации эмульсии. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.14, 2.15.

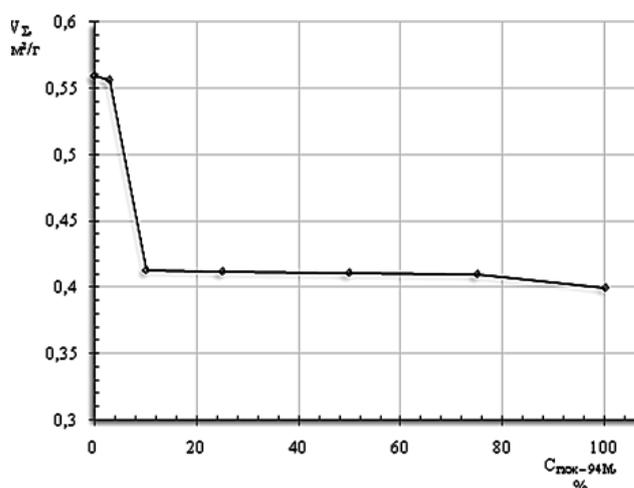


Рис. 2.14. График зависимости суммарного объема пор гранул шлама от концентрации ГКЖ–94М

По графикам видно, что увеличение концентрации «ГКЖ–94М» в пропитке выше 5 % приводит к уменьшению суммарного объема пор и сорбционной емкости. Это связано с закупориванием пор гранул. Образование гидрофобной пленки на поверхности материала при больших концентрациях не происходит, так как возможно дефектное сшивание полимера и его переход в воду. При нанесении полимера на поверхность с концентрацией пропитки от 5 до 10 % происходит снижение суммарного объема пор на 28 %, и дальнейшее снижение уже не наблюдается.

При пропитывании гранул шлама эмульсией с концентрацией более 10 % суммарный объем пор не изменяется. Это подтверждает то, что лишний объем гидрофобизатора закрывает поры, а большее его нанесение не приводит к увеличению площади поверхности для сорбции НП.

Экспериментально определена оптимальная концентрация водной эмульсии ГКЖ–11Н для пропитки гранул, которая составляет 3 об. %.

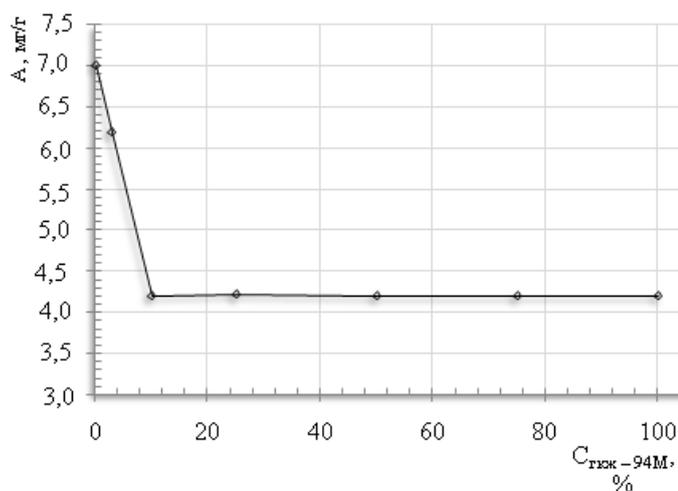


Рис. 2.15. График зависимости адсорбционной емкости (в зависимости от концентрации «ГКЖ–94М») по растворенным и эмульгированным НП бензина АИ–92 гранул шлама

В дальнейшем СМ, полученный с помощью пропитки гранул шлама 3 об. % водной эмульсией «ГКЖ–11Н», имеет аббревиатуру – «СМ–4»; СМ, полученный с помощью пропитки гранул шлама 5 %-ой водной эмульсией «ГКЖ–94М», имеет аббревиатуру – «СМ–5». Полученные СМ находятся на плаву более 30 суток.

Так как при фильтровании через слой загрузки «СМ–4» значение рН фильтрата составляет 9,8 и при дальнейшем фильтровании не снижается до допустимых значений, то использовать «СМ–4» нецелесообразно.

На рис. 2.16 показаны гидрофобные и олеофильные свойства поверхности гранул «СМ–5».



Рис. 2.16. Гидрофобный эффект гранул «СМ–5»: а – капля воды; б – капля нефтепродукта

В табл. 2.15 объединены результаты экспериментов по определению суммарного объема пор и сорбционной емкости по бензину разных модификаций разработанных СМ.

Таблица 2.15

Адсорбционные характеристики разработанных сорбционных материалов

Исходный материал	Модифицирующие добавки	Соотношение компонентов, объемное / массовое	Условия обработки гранул	Суммарный объем пор, V_{Σ} , см ³ /г	Эффективность адсорбции по отношению к растворенным НП бензина марки АИ-92, %
1	2	3	4	5	6
Исходный шлам	ЖНС	1:2	$T = 700$ °С, в течение 3 ч, ($d_{\text{ч}}=1-1,6$ мм)	0,551	70
Исходный шлам	ЖНС	1:2	$T = 700$ °С, в течение 3 ч, ($d_{\text{ч}}=1-2,5$ мм)	0,592	61
Исходный шлам	ЖНС	1:2	$T = 400$ °С, в течение 3 ч, ($d_{\text{ч}}=1-1,6$ мм)	0,450	54
Гранулы	3 %-ая водная эмульсия «ГКЖ-11Н»	0,6:1	Пропитка, высушивание при 20 °С до постоянной массы	0,557 ¹	62 ¹
Гранулы	10 %-ая водная эмульсия «ГКЖ-11Н»	0,6:1	Пропитка гранул, высушивание при 20 °С до постоянной массы	0,410	42
Гранулы	100 %-ый «ГКЖ-11Н»	0,6:1	Пропитка гранул, высушивание при 20 °С до постоянной массы	0,400	42

1	2	3	4	5	6
Исходный шлам	Смесь («ГКЖ–94М» «ЖНС» – 50/50)	1:2	$T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы, $d_{\text{ч}} = 0,5\text{--}5\text{ мм}$	$0,310^2$	51^2
Исходный шлам	ЖНС	1:2	Резкое нагревание до $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 мин «термоудар», ($d_{\text{ч}} = 1\text{--}2,5\text{ мм}$)	0,340	38
Гранулы	5 %-ая водная эмульсия «ГКЖ–94»	0,6:1	Пропитка, нагревание до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин	$0,570^3$	67^3
Гранулы	100 %-ый «СИЛОР»	1:1	Пропитка, высушивание при $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы	0,220	25
Гранулы	5 %-ая водная эмульсия смеси «ГКЖ–94М» / «СИЛОР» 1/1	0,6:1	Пропитка, нагревание до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин	0,580	65
Уголь АГ–3	–	–	–	0,770	48

Примечания. 1 – Данные по «СМ–4». 2 – Данные по «СМ–3». 3 – Данные по «СМ–5».

По данным табл. 2.15 можно сделать следующие выводы:

- в результате предварительного окатывания гранул и термообработки при 700 °С в течение 3 ч происходит полное разложение органических веществ и удаление внутренней влаги, что способствует образованию пористой структуры;

- введение в исходную массу шлама смеси ЖНС и «ГКЖ–94М», дальнейшая термообработка при 300 °С не образует развитой пористой структуры гранулы;

- увеличение концентрации гидрофобизатора при обработке гранул приводит к уменьшению количества открытых пор и частичному их закупориванию;

- резкий нагрев («температурный удар») сформованных гранул до 800 °С в течение 10 мин не приводит к сильному увеличению суммарного объема пор, что подтверждает невысокое значение сорбционной емкости;

- оптимальным условием для получения гидрофобных гранул является пропитка прокаленных гранул при 700 °С в течение 3 ч 3 %-ой водной эмульсией «ГКЖ–11Н» или 5 %-ной водной эмульсией «ГКЖ–94М». Закупорка пор не происходит, что подтверждается сравнением значений суммарного объема пор прокаленных гранул при 700 °С в течение 3 ч и пропитанных гидрофобизирующей эмульсией;

- использование в качестве гидрофобизатора кремнийорганической водоизолирующей жидкости «Силор» дает 100 %-ный водоотталкивающий эффект, но при этом закупоривается практически все поровое пространство, о чем говорит низкое значение суммарного объема пор и сорбционной емкости.

В результате при сравнении объемной («СМ–3») и поверхностной («СМ–5») гидрофобизации можно сделать следующие выводы:

- проведение поверхностной гидрофобизации наиболее экономически выгодно, т.к. в 10 раз снижается расход гидрофобизатора;

- гранулы «СМ–5» на 23 % прочнее «СМ–3», суммарный объем пор больше на 50 %, адсорбционная емкость больше на 25 %;

- время защитного действия слоя «СМ–5» превышает «СМ–3» на 45 %, что говорит об увеличении фильтроцикла и меньшем расходе СМ.

Очистка сточной воды от НП при использовании «СМ–5». Для определения степени вторичного загрязнения определяются показатели качества фильтрата при пропускании дистиллированной воды и модельного раствора с НП через загрузку «СМ–5».

Определение показателей качества фильтрата «СМ–5». Собирается макет фильтра, состоящий из фильтровальной колонки диаметром 2,5 см с краном на выходе для регулировки расхода пропускаемой жидкости.

Колонка устанавливается на штативе. Объем загрузки «СМ–5» составляет 50 см^3 . Через загрузку пропускается дистиллированная вода, отбирается определенный объем пробы воды через каждые 200 см^3 , который анализируется на содержание общего железа $\text{Fe}_{\text{общ}}$, кремнесодержание, общую жесткость $\text{Ж}_{\text{общ}}$, общую щелочность $\text{Щ}_{\text{общ}}$ [171–173]. Результаты измерения показателей качества фильтрата приведены в табл. 2.16.

Таблица 2.16

Показатели качества фильтрата при пропускании различных объемов воды через «СМ–5» в динамических условиях

Объем пропущенной воды, дм^3	$\text{Ж}_{\text{общ}}$, мг-экв/дм^3 (ПДК $\leq 7 \text{ мг-экв/дм}^3$)	$\text{Щ}_{\text{общ}}$, мг-кв/дм^3	$\text{Fe}_{\text{общ}}$, мг/дм^3 (ПДК $\leq 0,3 \text{ мг/дм}^3$)	Кремне-содержание, мг/дм^3 (ПДК $\leq 10 \text{ мг/дм}^3$)
Исходная вода	2,21	1,51	0,16	0,31
Фильтрат				
0,2	2,22	5,87	1,72	1,25
0,4	2,22	4,11	0,92	1,25
0,6	2,21	1,22	0,28	1,21
1,0	2,21	1,11	0,16	1,21
10,0	2,21	1,11	0,15	1,20

На рис. 2.17, 2.18 показана динамика изменения показателей.

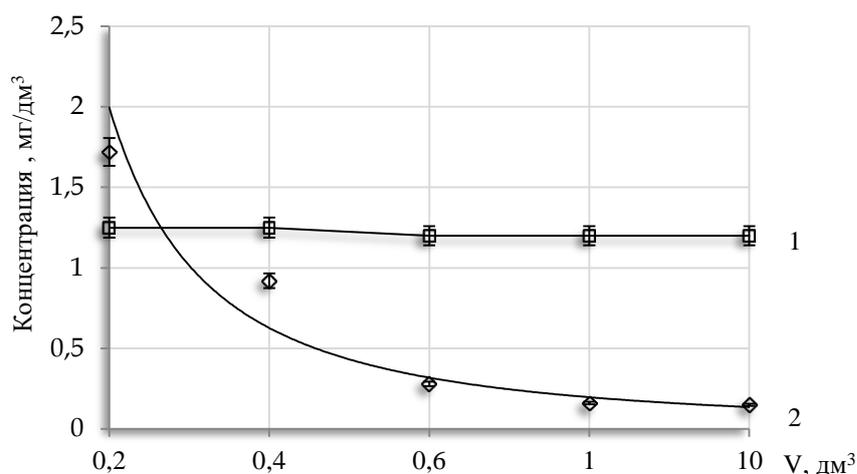


Рис. 2.17. Зависимость концентрации железа, кремнесодержания от объема пропущенной воды через загрузку «СМ–5»:
1 – кремнесодержание; 2 – концентрация $\text{Fe}_{\text{общ}}$

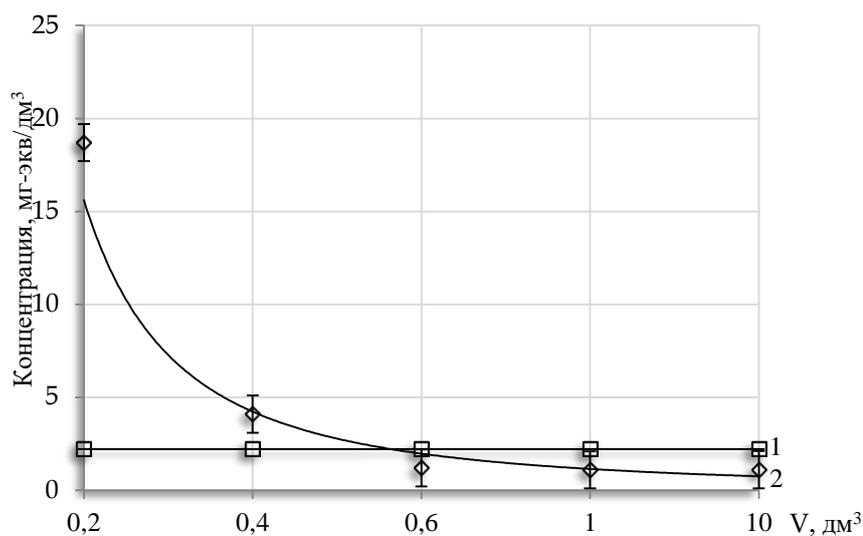


Рис. 2.18. Зависимость общей жесткости и общей щелочности от объема пропущенной воды через загрузку «СМ-5»:

1 – жесткость общая ($J_{общ}$); 2 – щелочность общая ($\Sigma_{общ}$)

Общая щелочность в первичном фильтрате увеличивается, при последующем фильтровании значения становятся равными исходным. Общая жесткость практически не изменяется. $\Sigma_{общ}$ в первичном фильтрате возрастает, значение рН составляет 10–11. При последующем фильтровании $\Sigma_{общ}$ фильтрата практически восстанавливается до нейтрального значения рН = 7,5–8,5. Кремнесодержание в фильтрате увеличивается до 1,2 мг/дм³ и далее не изменяется, что обусловлено растворением силиката натрия в воде и образованием нерастворимой кремниевой кислоты, которая частично вымывается. При использовании «СМ-5» в схемах очистки СВ от НП рекомендуется первичный фильтрат отправлять в «голову» очистных сооружений.

Результаты анализа позволяют судить о количестве содержащихся в «СМ-5» балластных веществ, а также оценить влияние шлама на состав очищаемых вод. Концентрация примесей в фильтрате не превышает нормативных значений [160].

Для получения сорбционного материала по технологии поверхностной гидрофобизации проведены исследования зависимости суммарного объема пор и удельной поверхности от температуры обработки гранул шлама (рис. 2.19, табл. 2.17).

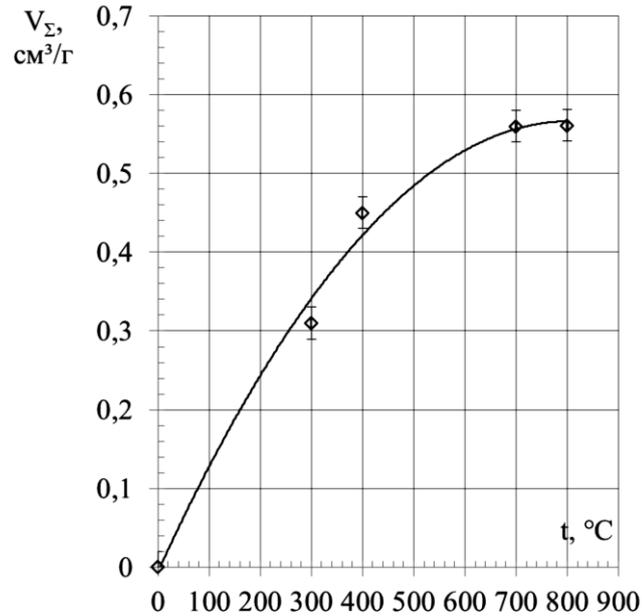


Рис. 2.19. Зависимость суммарного объема пор от температуры обработки гранул шлама

Таблица 2.17

Изменение удельной площади поверхности от температуры обработки гранул шлама

$T, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$
20	23,2
300	35,6
400	46,2
700	64,1
800	64,3

Определено, что при температуре 700 °С достигается максимальное значение суммарного объема пор и удельной поверхности. Для определения удельной поверхности гранул «СМ–5» использовался порометр «Сорби–М». Порометр определяет удельную поверхность сорбционного материала путем сравнения объемов газа азота (адсорбата), сорбируемого гранулами «СМ–5», со стандартным материалом силикагелем.

Гранулы шлама, полученные при 700 °С, пропитываются 5 %-ной водной эмульсией «ГКЖ–94М» и проходят термообработку при 150 °С в течение 60 мин. Полученный адсорбент имеет насыпную плотность 0,536 г/см³, суммарный объем пор 0,57 см³/г, средний размер гранул составляет от 0,5 до 2,5 мм, прочность на истирание – 68 %, влагоемкость – 0,9 %. Определена адсорбционная емкость гранул «СМ–5» по йоду

(ГОСТ 6217–74), характеризующая количество микропор с размером 1 нм. Она составляет 7 %. Адсорбционная емкость по метиленовому голубому (ГОСТ 4453–74), характеризующая наличие мезопор (1,5–1,7 нм), составляет для гранул «СМ–5» 20 мг/г.

Проведен эксперимент по определению эффективности адсорбции растворенных нефтепродуктов полученными сорбционными материалами. Лабораторные исследования проводили на модельных растворах, содержащих растворенные нефтепродукты. В качестве модельной системы использовалась нефть Шийского месторождения.

Водные растворы получали перемешиванием воды и нефти с помощью высокооборотной механической мешалки, взвешенные нефтепродукты отделяли, проводили отстаивание и разделение водной и органической фазы. Определение концентрации растворенных нефтепродуктов проводили на концентратомере КН–2 в соответствии с ПНД Ф 14:1:2:4.168–2000 «Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод методом ИК–спектрофотометрии с использованием концентратомера КН–2».

В конические колбы с модельными растворами ($C_{исх}=10,8$ мг/дм³) объемом 100 см³ добавлялось по 0,5 г сорбционного материала, далее колбы помещались на лабораторный встряхиватель на 4 ч. По истечении данного времени материал отделялся от сточной воды на бумажном фильтре, и определялась концентрация растворенных нефтепродуктов [3].

По данным табл. 2.18 видно, что наибольшую сорбционную способность по отношению к растворенным нефтепродуктам имеют гранулы «СМ–5».

Таблица 2.18

Эффективность адсорбции растворенных нефтепродуктов
разработанными сорбционными материалами

Марка сорбционного материала	Концентрация растворенных нефтепродуктов, мг/дм ³		Эффективность по нефтепродуктам, %
	до адсорбции	после адсорбции	
Карбонатный шлам	10,8	7,2	33
«СМ–1»	10,8	5,3	50,9
«СМ–3»	10,8	2,4	77,8
«СМ–5»	10,8	1,01	90,6

По результатам можно сделать вывод, что эффективность очистки СВ от НП адсорбентом «СМ-5» составляет более 90 %. При данной скорости фильтрования и начальной концентрации НП длина фронта сорбции составляет менее 5 см, что говорит о высокой активности СМ.

На рис. 2.20 показан исходный карбонатный шлам и СМ, разработанные на его основе: «СМ-1», «СМ-3», «СМ-5».



Рис. 2.20. Адсорбенты на основе карбонатного шлама: а – исходный шлам; б – «СМ-1»; в – «СМ-5»; г – «СМ-3»

Построение изотермы адсорбции растворенных нефтепродуктов для «СМ-5» в статических условиях. Исследования адсорбции нефтепродуктов проводили в статическом режиме. Оценка адсорбционной способности сорбента «СМ-5» по отношению к растворенным нефтепродуктам проводилась с помощью изотермы адсорбции (рис. 2.21). При $pH=6,5-8,5$ методом переменных навесок и постоянной концентрации получена изотерма адсорбции.

Одновременно в 7 конических колб помещают 100 см^3 модельного раствора ($C_{исх}=19,4 \text{ мг/дм}^3$), добавляют различные навески гранул «СМ-5» в количестве 0,01–2 г, перемешивают. По истечении 24 ч встряхивания гранулы «СМ-5» отделяют от воды с помощью бумажного фильтра и определяют содержание нефтепродуктов в фильтрате. Величину адсорбции рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p) V}{m},$$

где A – величина адсорбции, мг/г; V – объем модельного раствора, дм^3 ; m – доза гранул «СМ–5» в объеме модельного раствора, г; $C_{\text{исх}}$, C_p – исходная и равновесная концентрации нефтепродуктов в модельном растворе, мг/дм^3 .

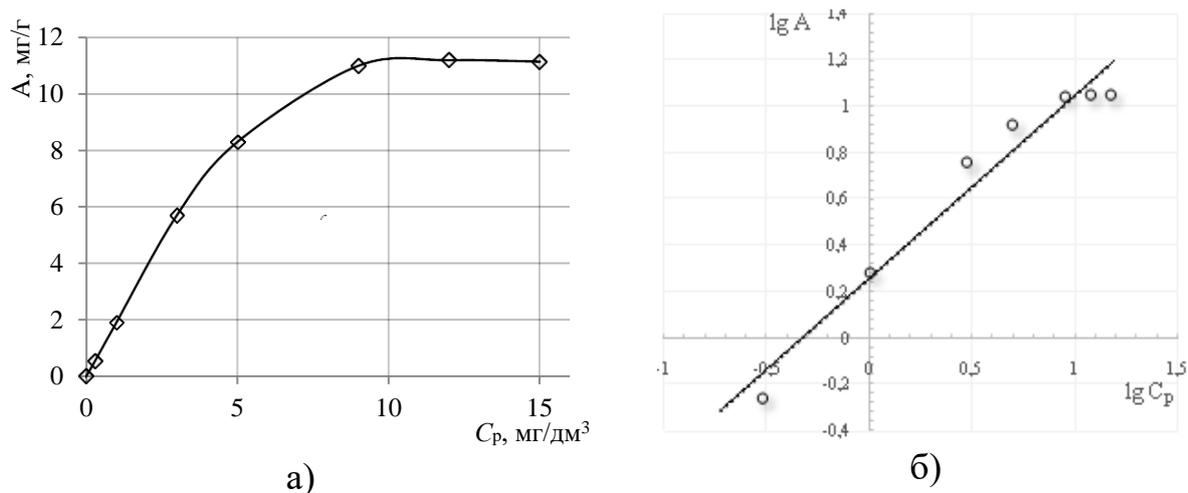


Рис. 2.21. Изотерма адсорбции растворенных нефтепродуктов сорбционным материалом «СМ–5» (а) и ее вид в логарифмических координатах (б)

Выпуклая линия изотерм адсорбции относится к I типу по БЭТ, соответствует изотерме Ленгмюра L -типа по классификации Смита и указывает на наличие в адсорбенте микропор [172]. Изотерма описывается уравнением Фрейндлиха $A=0,28C^{0,75}$.

Исследование механизма адсорбции растворенных НП «СМ–5» в статических условиях. На процесс адсорбции влияет температура. Для изучения механизма процесса адсорбции исследования проводились в статических условиях при разных температурах (293, 313, 323 и 333 К). На рис. 2.22, 2.23 построены изотермы и изостеры адсорбции растворенных НП гранулами «СМ–5».

Для перевода массовых единиц концентраций в мольные рассчитана молекулярная масса нефти Шийского месторождения по формуле Крега, которая составила 309 г/моль.

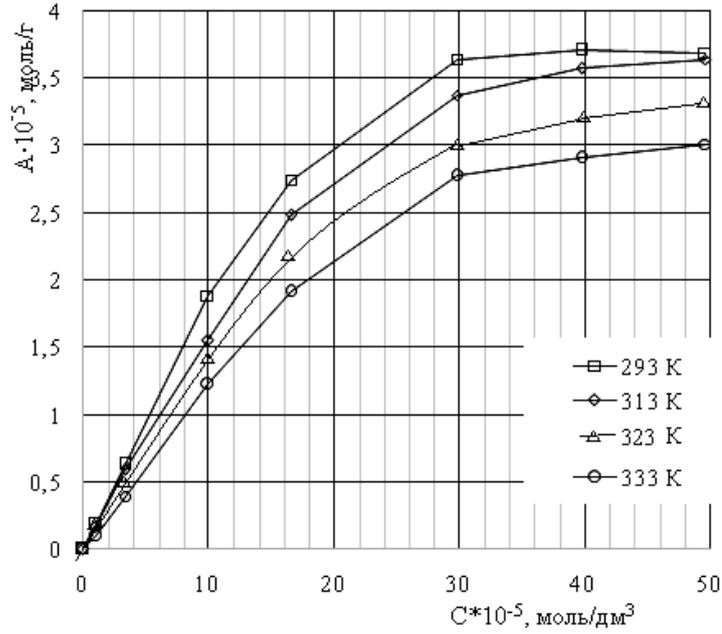


Рис. 2.22. Изотермы адсорбции при разных температурах

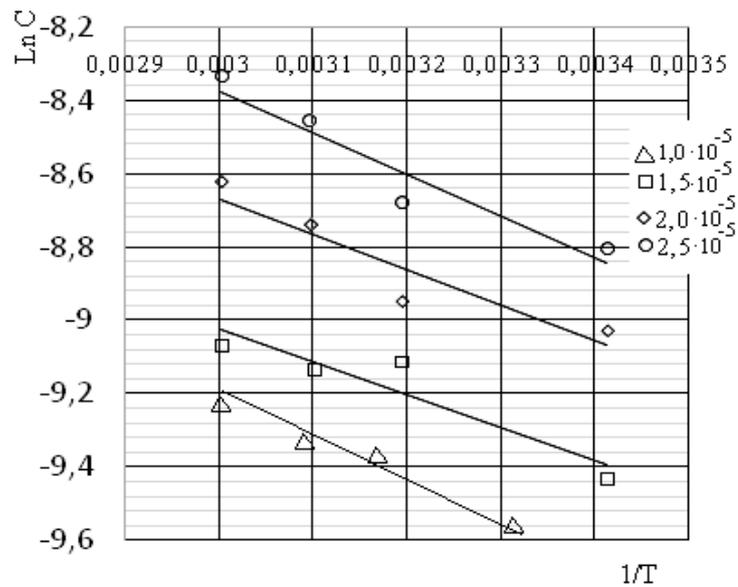


Рис. 2.23. Изостеры адсорбции при разных температурах

Изостеры показывают взаимосвязь равновесных температур и концентраций при постоянной емкости сорбента. Концентрация растворенных НП в модельных растворах составила $0,062\text{--}0,063$ моль/дм³ ($19,4\text{--}19,5$ мг/дм³). Повышение температуры приводит к уменьшению емкости растворенных нефтепродуктов (степень очистки снижается на 5–10 %), что характерно для экзотермического процесса и свидетельствует о физической природе сил, удерживающих

адсорбированные НП на поверхности сорбента. Изостерический метод расчета теплоты адсорбции основан на применении уравнения Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{\Delta \ln C}{\Delta(1/T)} = -Q/R, \quad (2.4)$$

где C – равновесная концентрация нефтепродуктов в растворе, моль/дм³; T – температура, К; Q – изостерическая дифференциальная теплота адсорбции, Дж/моль; R – молярная газовая постоянная 8,341 Дж/моль·К.

Изостерическая дифференциальная теплота адсорбции определяется по уравнению:

$$Q = -R \frac{\Delta \ln C}{\Delta(1/T)}. \quad (2.5)$$

По углам наклона изостер в соответствии с уравнением (2.5) рассчитывали дифференциальные теплоты адсорбции нефтепродуктов гранулами «СМ–5». Результаты расчетов приведены в табл. 2.19.

Таблица 2.19

Дифференциальные теплоты адсорбции растворенных нефтепродуктов «СМ–5»

Дифференциальная теплота сорбции Q , кДж/моль	Адсорбционная емкость, $A \cdot 10^{-5}$, моль/г
2,05	1,0
1,17	1,5
1,01	2,0
0,9	2,5

Анализ табл. 2.19 показывает, что при адсорбции НП величина дифференциальной теплоты адсорбции уменьшается.

Определена энергия Гиббса адсорбции по уравнению:

$$\Delta G = -RT \ln K_d,$$

где ΔG – энергия Гиббса, Дж/моль; T – температура, К; K_L – константа адсорбционного равновесия. Результаты представлены в табл. 2.20.

Таблица 2.20

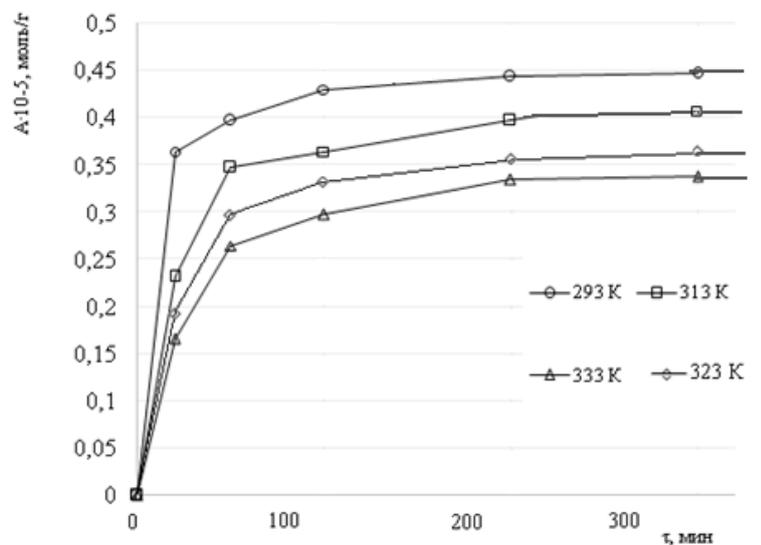
Влияние температуры на постоянные Лэнгмюра и энергии Гиббса при адсорбции нефтепродуктов сорбционным материалом «СМ–5»

Постоянные Лэнгмюра	Температура, К			
	293	313	323	333
$A_M \cdot 10^5$ моль/г	6,66	6,25	6,07	5,55
$K_L \cdot 10^{-3}$	4,09	3,33	3,18	2,08
ΔG , кДж/моль	–20,26	–21,11	–21,20	–21,46

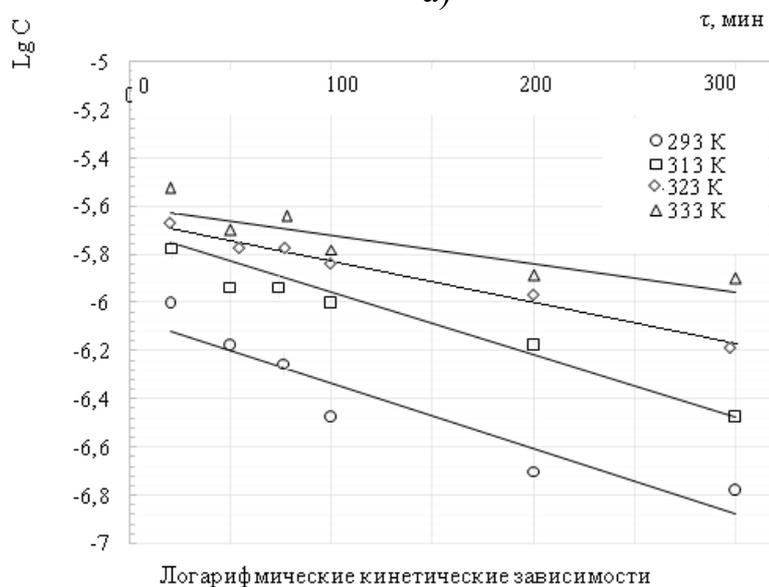
Результаты таблицы показывают, что полученные значения энергии Гиббса с повышением температуры изменяются незначительно. Эти значения подтверждают самопроизвольное протекание адсорбции растворенных НП на «СМ–5».

Кинетические исследования адсорбции растворенных НП гранулами «СМ–5». Процесс адсорбции протекает в три стадии: подвод молекул сорбированного вещества к поверхности сорбента (внешняя диффузия), акт адсорбции и диффузия внутри зерен сорбента (внутренняя диффузия). Скорость протекания процесса определяется диффузией в соответствии с принципом лимитирующей стадии. В работе получены кинетические зависимости при разных температурах $A=f(\tau)$, где A – величина адсорбции, достигнутая к моменту времени τ .

Исследована кинетика адсорбции растворенных НП гранулами «СМ–5» из модельных растворов ($C_{исх}=19,4$ мг/дм³) с целью определения времени адсорбционного равновесия. На лабораторном встряхивателе устанавливаются 6 колб с объемом модельного раствора 100 см³, навеска сорбционного материала в каждой колбе составила 0,1 г. Время контакта гранул «СМ–5» с модельным раствором – 0,33, 0,66, 2, 4, 6 ч. По истечении указанного времени вода отфильтровывается от материала через бумажный фильтр, и в фильтрате определяется концентрация НП. По полученным результатам построены кинетические кривые при разных температурах (рис. 2.24).



а)



б)

Рис. 2.24. Кинетические кривые адсорбции растворенных нефтепродуктов при разных температурах (а) и их логарифмический вид (б)

Адсорбционное равновесие устанавливается в течение 4 ч, при этом равновесная концентрация составляет $0,0055 \text{ моль/дм}^3$ ($1,7 \text{ мг/дм}^3$). На восходящем участке кинетической кривой скорость адсорбции максимальна, на горизонтальном – стремится к нулю. Адсорбция рассматривается как псевдохимическая реакция, протекающая на поверхности раздела фаз. Расчет константы скорости адсорбции проводили по кинетическому уравнению, используя экспериментальные данные.

Построены графические зависимости $\lg C = f(\tau)$, представленные на рис. 2.24, б.

Уравнение скорости реакции для адсорбции в дифференциальной форме:

$$\frac{dC}{dt} = k(C_0 - C). \quad (2.6)$$

Уравнение скорости реакции в интегральной форме:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (2.7)$$

где k – константа скорости адсорбции, с^{-1} ; C_0 – исходная концентрация НП, моль/дм^3 ; C – текущая концентрация НП, моль/дм^3 ; t – время адсорбции, с .

Константа скорости адсорбции определена по углу наклона прямой в соответствии с уравнением (2.7). Результаты расчета константы скорости представлены в табл. 2.21.

Таблица 2.21

Влияние температуры на константу скорости адсорбции нефтепродуктов сорбционным материалом «СМ–5»

Значение	Температура, К			
	293	313	323	333
$k \cdot 10^3$	0,47	0,4	0,32	0,2

С повышением температуры константа скорости адсорбции растворенных НП уменьшается, что характерно для неактивированной адсорбции.

При адсорбции не все молекулы могут проникать в поры, а лишь те, которые обладают избытком энергии – энергией активации E_a , расчет которой проводят по уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (2.8)$$

Определена дифференциальная теплота адсорбции по уравнению Клаузиуса-Клайперона. Результаты представлены на рис. 2.25 и в табл. 2.16.

Рассчитанное значение кажущейся энергии активации свидетельствует о протекании процесса физической адсорбции, о чем говорят значения теплот адсорбции (0,9–2,05 кДж/моль) и энергии активации (28,6 кДж/моль).

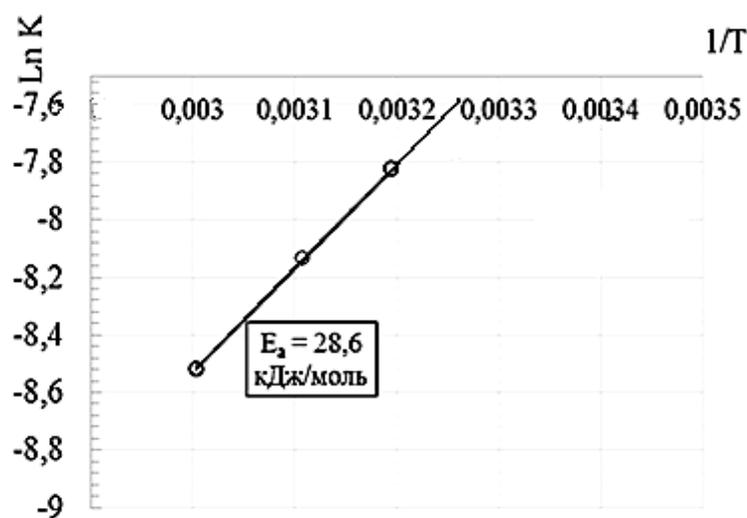


Рис. 2.25. Графический метод расчета энергии активации процесса адсорбции растворенных нефтепродуктов

Исследование адсорбции растворенных НП «СМ-5» в динамических условиях. Для промышленных предприятий важное значение имеет адсорбция растворенных НП, исследованная в динамических условиях.

В эксперименте используется модельный раствор с исходной концентрацией растворенных НП $1,35 \text{ мг/дм}^3$. Исследования проводили в фильтровальной стеклянной колонке с внутренним диаметром 2,5 см. Высота слоя загрузки составляет 20 см, масса – 54,38 г, скорость фильтрования – 3,5 м/ч [176].

Через загрузку СМ пропускаются равные объемы модельной смеси порциями по 1 дм^3 . «Проскок» НП фиксируется на уровне $0,1 \text{ мг/дм}^3$ и появляется в фильтрате при пропускании $163,62 \text{ дм}^3$ смеси. Полное насыщение СМ происходит при пропускании $210,38 \text{ дм}^3$ смеси. Процесс сорбции прекращали, когда концентрация НП в фильтрате достигала значений концентрации на входе в фильтр. Рассчитаны значения динамической и полной сорбционной емкости (ДСЕ, ПСЕ, мг/г) «СМ-5» (табл. 2.22).

Таблица 2.22

Динамическая и полная сорбционная емкость «СМ-5»

Показатель	Значение, мг/г	Объем пропущенной воды, дм^3
ДСЕ	4,2	163,62
ПСЕ	5,4	210,38

По результатам, представленным в таблице, можно сделать вывод, что ДСЕ «СМ-5» по НП составляет 77 % от полной обменной емкости.

На рис. 2.26 показана кривая сорбции НП «СМ-5» в динамических условиях.

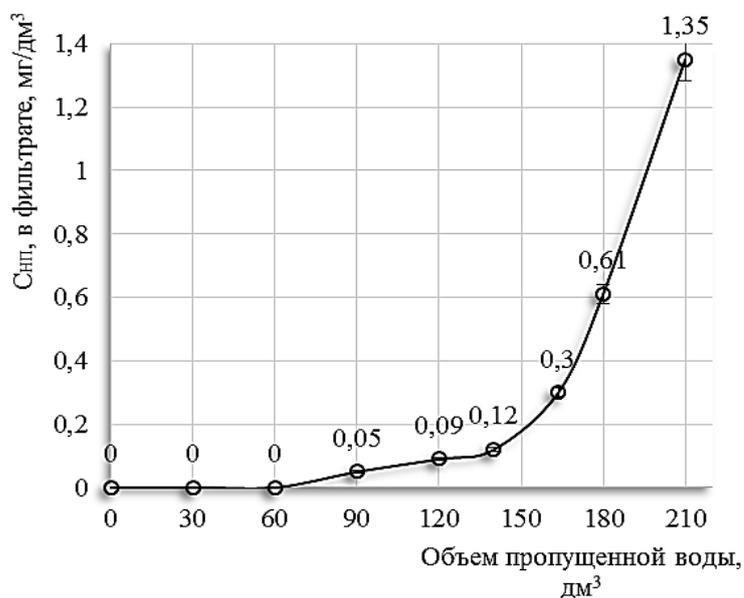


Рис. 2.26. Кривая адсорбции растворенных НП «СМ-5» в динамических условиях

По уравнениям 2.1 и 2.2 рассчитаны время и коэффициент защитного действия слоя загрузки «СМ-5». В табл. 2.23 представлены результаты расчета.

Таблица 2.23

Параметры динамического процесса адсорбции «СМ-5»

Показатель	Значение
Время защитного действия, ч	95,28
Коэффициент защитного действия слоя «СМ-5», ч/м	476,4
Потеря времени защитного действия, ч	4,8
Удельная динамическая адсорбция, мг/дм ³	2251,2

Определение эффективности очистки модельного раствора от НП через загрузку «СМ-5». Эксперимент проводился аналогично определению эффективности очистки модельного раствора от НП через загрузку «СМ-3». Результаты приведены в табл. 2.24.

Таблица 2.24

**Эффективность очистки модельного раствора от НП
через загрузку «СМ-5»**

Высота слоя СМ, см	Исходная концентрация, мг/дм ³	Концентрация нефтепродукта в фильтрате, мг/дм ³	Эффективность, %
5	1,35	0,0150	98,88
10	1,35	0,0085	99,37
15	1,35	0,0055	99,60
20	1,35	0,0023	99,82
25	1,35	0,0020	99,85
30	1,35	0,0016	99,88
35	1,35	0,0010	99,92

По результатам можно сделать вывод, что эффективность очистки модельного раствора в динамических условиях гранулами «СМ–5» составляет более 99 %. При данной скорости фильтрования и начальной концентрации растворенных НП, равной 1,35 мг/дм³, длина фронта адсорбции будет менее 5 см.

**2.5. Использование мелкодисперсного гидрофобного сорбционного
материала для ликвидации разливов нефтепродуктов
с поверхности водных объектов**

В качестве адсорбента для очистки поверхностных вод от разливов нефти используется гидрофобный мелкодисперсный СМ на основе карбонатного шлама «СМ–1». В его технологии изготовления для гидрофобизации используется «ГКЖ–94М». Стоимость 1 кг материала составляет в среднем от 300 до 400 руб. Для снижения стоимости очистки поверхностных СВ от нефти и НП данным СМ для гидрофобизации выбрана кремнийорганическая жидкость «Силор», которую получают деструкцией отходов силоксановых каучуков. Стоимость 1 кг жидкости «Силор» варьируется от 50 до 60 руб. Исследования показывают, что жидкость «Силор» дает гидроизолирующий эффект поверхности, поэтому применение его для гидрофобизации порового пространства гранул для насыпных фильтров нецелесообразно. Жидкость «Силор» подходит для обработки мелкодисперсных порошков, где развитая площадь поверхности

достигается за счёт высокой дисперсности материала. Таким образом, на основе карбонатного шлама и жидкости «Силор» получен СМ для очистки поверхности водных объектов от НП. Гидрофобный СМ получается пропитыванием шлама (влажность – 3 %, размер фракции от 0,01 до 0,09 мм) 100 % кремнийорганической жидкостью «Силор» при объемном и массовом соотношении жидкой и твердой фаз (0,20–0,25):1, термообработка проводится при 150 °С до установления постоянной массы [177]. Полученный СМ далее имеет наименование «СМ–6».

Нефтеемкость полученного СМ – 0,95 г/г. Среднее время наступления адсорбционного равновесия составляет 5–7 мин.

Основное направление использования разработанного СМ – ликвидация разливов нефти и НП с водной поверхности, образованных в результате аварийного разлива. Проведены исследования использования разработанного СМ, равномерно распределенного по поверхности воды, для удаления нефтяного пятна. Для этого СМ в количестве 0,06 г помещается в емкость с водой объемом 1 дм³, искусственно загрязненной нефтью. Время контакта составило 24 ч. Исходная концентрация НП – 100 мг/дм³, также ориентировочно определена площадь нефтяного пятна – 38,5 см². Через сутки СМ, насыщенный нефтью, удаляется с поверхности с помощью специального сборного устройства, которое представляет из себя сетку с размером ячеек 0,5×0,5 мм, закрепленную в металлический каркас. Вода после очистки анализируется на остаточное содержание НП. Остаточная концентрация НП составляет 0,009 мг/дм³. Определены показатели качества очищенной воды, результаты представлены в табл. 2.25.

Таблица 2.25

Показатели качества очищенной воды от НП

Показатель	Значения очищенной воды	Значения ПДК, не более
SiO ₃ ²⁻ , мг/дм ³	0,04	10,00
Ж _{общ} , мг-экв/дм ³	0,50	7,00
Ж _{Ca²⁺} , мг-экв/дм ³	0,20	–
О _к , мг KMnO ₄ /дм ³	0,80	5,00
Щ _{общ} , мг-экв/дм ³	0,40	–
Fe _{общ} , мг/дм ³	0,05	0,30

Результаты анализа показывают, что отклонение данных показателей от значений ПДК водоемов хозяйственно-питьевого назначения отсутствуют.

Положительные результаты проведения эксперимента разработанным «СМ-6» позволяют рекомендовать его для очистки водной поверхности от разливов нефти и НП.

На рис. 2.29 представлена блок-схема очистки водной поверхности от разливов нефти и НП.

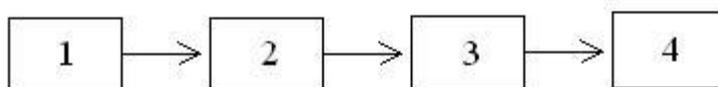


Рис. 2.29. Схема ликвидации разливов НП с поверхности воды с помощью «СМ-6»:
 1 – концентрирование нефтяного загрязнения, 2 – распыление СМ,
 3 – сбор насыщенного СМ, 4 – утилизация отработанного СМ

Разлив НП на поверхности происходит обширным растеканием. Из-за разности полярности воды и НП не происходит перемешивания жидкостей. При растекании по поверхности слой НП стремится к уменьшению толщины. Для локализации разлива НП используются плавающие боны постоянной плавучести [177], марка бонв подбирается в зависимости от места применения и количества разлитых НП. «СМ-6» доставляется к месту аварии в бункерах, установленных на судне. В область локализованных НП СМ распыляется с помощью устройства типа питатель «Р126–Р741» или аналогичным. В реальных условиях сложно определить количество СМ, необходимое для полного поглощения НП. Для этого СМ распыляется на пятно НП с избытком. Согласно проведенному лабораторному эксперименту время контакта СМ с нефтью до его полного насыщения составляет не более 10 мин. Если после истечения 10 мин сквозь распыленный СМ проявляется нефтяное пятно, то необходимо повторить нанесение СМ. Кремнийорганическая жидкость «Силор» придает значительный гидроизолирующий эффект СМ, и его невысокая сорбционная емкость по нефтепродуктам (0,9–1:1) относительно волокнистых синтетических адсорбентов (6:1 и более) снижает риски до минимума потопления насыщенного СМ. Сбор насыщенного СМ с поверхности производится с помощью грязевой мотопомпы с диаметром шланга от 80 до 100 мм [177]. Одним из методов утилизации насыщенного «СМ-6» является использование его в качестве вспомогательного топлива на предприятии. Калориметрически определена теплота сгорания

отработанного образца «СМ–6», которая составила 22,4 МДж/кг, что сравнимо по теплоте сгорания с каменными углями Кузнецкого ($Q_p^H < 22,7$ МДж/кг), Норильского ($Q_p^H < 22,6$ МДж/кг), Якутского ($Q_p^H < 22,9$ МДж/кг) бассейнов.

2.6. Определение токсичности гранулированного гидрофобного сорбционного материала методом биотестирования

Проведен экспресс-контроль качества водной вытяжки разработанного гидрофобного гранулированного адсорбента «СМ–5» на острую летальную токсичность рыб вида *Poecillia reticulata* Pet. и ракообразных *Daphnia magna* Str. Результаты представлены в табл. 2.26, 2.27.

Таблица 2.26

Результаты биотестирования при определении острой летальной токсичности водной вытяжки «СМ–5» на рыб вида *Poecillia reticulata* Pet

Время от начала опыта, ч	Количество выживших рыб, шт.													
	Культивационная вода				Кратность разбавления 1:1				% выживших рыб	Неразбавленная				% выживших рыб
	повторность			X	повторность			X		повторность			X	
	1	2	3		1	2	3			1	2	3		
96	10	10	10	10	10	10	10	10	100	10	10	10	10	100

По результатам токсикологического анализа видно, что водная вытяжка «СМ–5» не оказывает острого токсического воздействия – процент количества выживших рыб составляет 100 %.

При испытании ракообразных *Daphnia magna* Str. критерием острой летальной токсичности является гибель 50 % ракообразных и более в опыте по сравнению с контролем за 48 ч биотестирования. Плотность посадки ракообразных в опыте и контроле составляла 10 экземпляров на 100 см³. Результаты экспресс-контроля качества водной вытяжки разработанного гидрофобного гранулированного адсорбента «СМ–5» на острую летальную токсичность ракообразных вида *Daphnia magna* Str. показаны в табл. 2.27.

Таблица 2.27

Результаты биотестирования при определении острой летальной токсичности водной вытяжки «СМ–5» на ракообразных вида *Daphnia magna Str.*

Опыт	Количество			X	Процент умерших
	1	2	3		
Контрольная культивируемая	9	10	10	9,66	–
Водная вытяжка «СМ-5»	5	6	8	6,33	34,47
1:1	6	8	8	7,33	24,12
1:3	8	6	7	7	27,54
1:7	6	7	8	7	27,54
1:15	7	10	9	8,66	10,35

Таким образом, анализируемая водная вытяжка «СМ–5» не оказывает острого токсического воздействия: процент погибших ракообразных ниже 50 %.

На основании проведенного биотестирования установлено, что водная вытяжка «СМ–5» не оказывает острого токсического действия на рыб вида *Poecillia reticulata Pet.* и ракообразных *Daphnia magna Str.* Полученные результаты подтверждают, что СМ является практически безопасным и относится к V классу опасности для окружающей природной среды.

2.7. Утилизация отработанных сорбционных материалов

После использования в качестве фильтрующей загрузки отработанный СМ предполагается не регенерировать, а использовать его в качестве добавки к дорожным грунтам.

Добавка в укрепленные цементом дорожные грунты. Проведены исследования физико-механических свойств укрепленных цементом местных грунтов с добавкой отработанного «СМ–5», «СМ–1».

Для исследований использовался глинистый грунт – супесь песчаная.

В качестве вяжущего применен портландцемент марки ПЦ 400–Д0–Н с дозировкой 8, 10 и 12 % от массы грунта.

Исследованы физико-механические свойства укрепленных цементом местных грунтов при вводе отработанного СМ в следующих количествах: 5, 10, 15, 20 % от массы грунта.

Результаты испытаний прочности на сжатие и растяжение при изгибе, морозостойкости образцов укрепленных грунтов приведены на рис. 2.28–2.30. Испытания проводились по методике, приведенной в работах [178, 179].

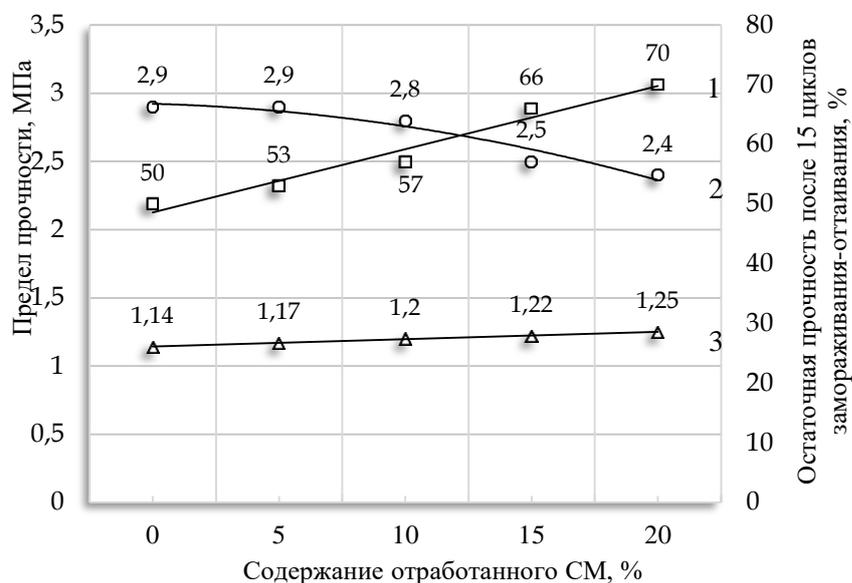


Рис. 2.28. Изменение физико-механических свойств грунта, укрепленного 8 %, цементом, в зависимости от содержания отработанного СМ: 1 – предел прочности на сжатие; 2 – предел прочности на растяжение при изгибе; 3 – остаточная прочность после 15 циклов замораживания-оттаивания

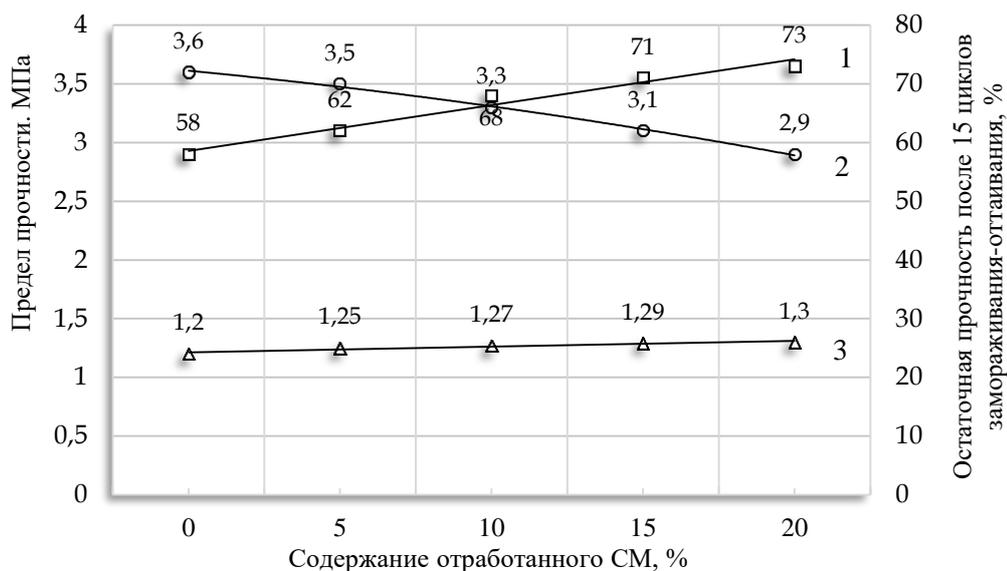


Рис. 2.29. Изменение физико-механических свойств грунта, укрепленного 10 %, цементом в зависимости от содержания отработанного СМ: 1 – предел прочности на сжатие; 2 – предел прочности на растяжение при изгибе; 3 – остаточная прочность после 15 циклов замораживания-оттаивания

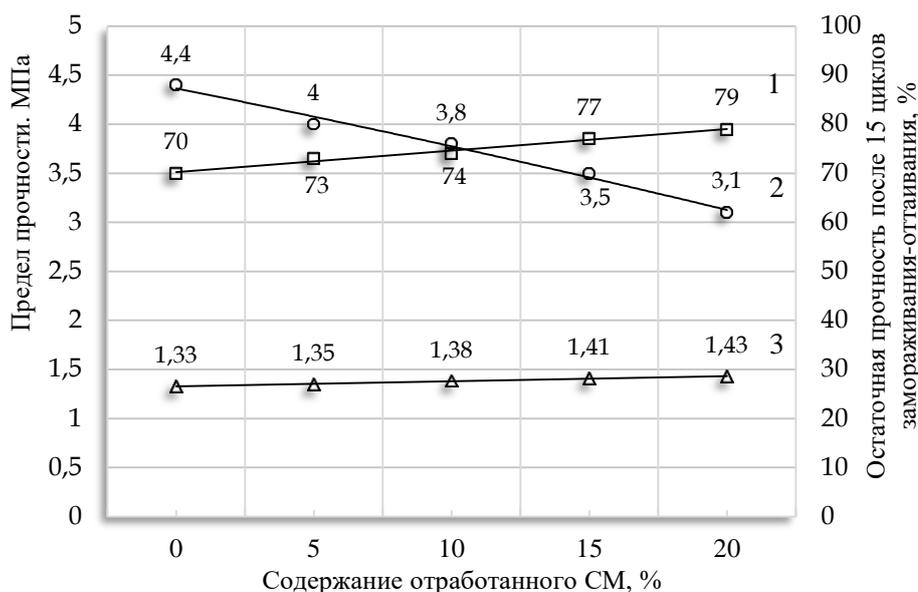


Рис. 2.30. Изменение физико-механических свойств грунта укрепленного 12 %, цементом в зависимости от содержания отработанного СМ: 1 – предел прочности на сжатие; 2 – предел прочности на растяжение при изгибе; 3 – остаточная прочность после 15 циклов замораживания-оттаивания

По графикам видно, что прочность образцов укрепленного грунта уменьшается при введении в его состав отработанного СМ и при дальнейшем увеличении его содержания.

Анализ полученных данных показал, что введение добавки отработанного СМ от 5 до 20 % в составе грунта обеспечило падение прочности на сжатие: при укреплении 8 % цементом от 4 до 21 %, при укреплении 10 % цементом от 3 до 2 %, при укреплении 12 % цементом от 10 до 42 %, соответственно, в сравнении с укрепленным грунтом естественного состава.

Однако из графика видно, что рост прочности на растяжение при изгибе происходит при увеличении содержания отработанного СМ. При содержании отработанного СМ от 5 до 20 % прирост прочности образцов грунта составил при укреплении 8 % цемента соответственно от 3 до 10 %, при укреплении 10 % цемента – от 4 до 8 %, при укреплении 12 % цемента – от 2 до 8 %.

Из графиков (рис. 2.28 – 2.30) видно, что модификация укрепленного грунта с помощью отработанного СМ приводит к росту остаточной прочности после циклов замораживания–оттаивания. Однако частично прирост обусловлен падением предела прочности на сжатие. Наименьшее падение предела прочности на сжатие и значительный прирост остаточной прочности после циклов замораживания-оттаивания прослеживается при введении добавки отработанного СМ до 10 %. Введение добавки

отработанного СМ в укрепленный глинистый грунт способствует увеличению до 1,4 раза остаточной прочности после 15 циклов попеременного замораживания–оттаивания.

По результатам исследования выявлен положительный эффект от введения отработанного СМ в качестве модификатора в состав укрепленного грунта, заключающийся в росте морозостойкости и предела прочности на растяжение при изгибе [177].

В главе исследованы технические, физико-химические свойства карбонатного шлама, на основе изотерм сорбции к ряду загрязнений предприятий химической и нефтехимической отраслей промышленности обоснованы критерии его выбора в качестве СМ и модифицированных на его основе СМ. На основании полученных данных выбран наиболее эффективный сорбционный материал. Выявлены наиболее эффективные СМ для очистки СВ от нефтепродуктов (термообработанные при 700 °С в течение 60 мин гранулы с диаметром частиц 0,5–2,5 мм при объемном и массовом соотношении связующего 1:2 (связующее:шлам), пропитанные 5 % водной эмульсией ГКЖ–94–14, высушенные до постоянной массы) и поверхности водных объектов от НП (мелкодисперсный шлам с диаметром частиц < 0,5 мм, пропитка гидрофобизирующей жидкостью «Силор» в соотношении 1:5 к массе шлама, термообработка при 150 °С в течение 60 мин. Установлены закономерности адсорбции растворенных НП наиболее эффективным сорбционным материалом «СМ–5». Изотерма адсорбции относится к I типу по классификации БЭТ. Установлено, что с увеличением температуры емкость сорбционного материала «СМ–5» по растворенным НП уменьшается. Представлен механизм адсорбции НП на выбранном адсорбционном материале «СМ–5» с использованием термодинамических и кинетических показателей – физическая неактивированная адсорбция. Рассчитаны эти показатели: энергия Гиббса (–20,26–(–21,46) кДж/моль), изостерическая теплота адсорбции (0,9–1,17 кДж/моль), константы скорости адсорбции ($0,2 \cdot 10^{-3}$ – $0,47 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), кажущаяся энергия активации (28,6 кДж/моль). Определены пути утилизации отработанного «СМ–5»: использование в качестве добавки в дорожные грунты. Определено оптимальное количество вводимого отработанного СМ – 15 мас. %, при этом происходит увеличение в 1,4 раза остаточной прочности после 15 циклов попеременного замораживания–оттаивания; отработанного «СМ–6» – в качестве вспомогательного топлива на предприятии.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННО-БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ

В главе исследуется процесс адсорбционно-биологической очистки промышленных сточных вод с использованием карбонатного шлама в качестве сорбционного материала на примере сточных вод КЗСК с целью повышения её эффективности при снижении концентрации фосфат-ионов, аммонийного азота, показателей БПК₅, ХПК.

Проведен контроль осветленной воды после проведения адсорбционно-биологической очистки карбонатным шламом на содержание общей жесткости, рН, хлоридов, железа, сухого остатка, взвешенных веществ, илового индекса. Контроль всех показателей осветленной воды произведен в соответствии ГОСТ. Представлены экспериментальные кинетические зависимости снижения концентрации аммонийного азота, фосфат-ионов, показателей ХПК, БПК₅.

Все эксперименты проведены с использованием в качестве сорбционного материала карбонатного шлама химводоочистки Казанской ТЭЦ-1.

3.1. Модельная лабораторная установка адсорбционно-биологической очистки сточных вод Казанского завода синтетического каучука

Производство каучука является одной из ведущих отраслей химической промышленности, в состав которой входят: производство каучука, исходных мономеров, вспомогательных продуктов, применяемых в процессах синтеза каучука и мономеров, вспомогательные цеха, склады.

Вопрос о санитарном состоянии водоемов, куда сбрасываются промышленные стоки заводов СК, становится все более актуальным. Санитарная защита водоемов от загрязнения их сточными водами производства синтетического каучука может быть обеспечена лишь при проведении широкого круга технологических и организационно-технических мероприятий. Комплекс этих мероприятий нельзя разрывать, искусственно выделяя в нем отдельные стороны, в противном случае не будет оптимально решена проблема санитарной защиты водоемов, служащих приемниками сточных вод заводов СК [180].

ОАО «Казанский завод синтетического каучука» – одно из ведущих предприятий химической промышленности России, основанное в 1936 году. В настоящее время на предприятии выпускается свыше

160 наименований продукции, и номенклатура изделий постоянно расширяется. Предприятие ориентировано на выпуск каучуков специального назначения и продукции на их основе: натрий-бутадиеновый каучук, полисульфидные олигомеры, силиконовые, уретановые каучуки, герметики на основе силоксановых каучуков, автогерметики, латексы и пр. Продукция завода находит применение в самых различных отраслях промышленности стран СНГ и дальнего зарубежья.

В связи с высокой производительностью Казанского завода синтетического каучука на разных участках технологических процессов образуется значительное количество сточных вод. Общий объем сточных вод завода синтетического каучука составляет более 21 млн. м³/г. Из этого значения на промышленные стоки приходится порядка 6 млн. м³/г., хозяйственно-бытовые – около 700 тыс. м³/г., а остальное количество составляют условно чистые и ливневые стоки.

Сточные воды, подаваемые на очистные сооружения, представлены двумя группами.

Первая группа сточных вод состоит из промышленных стоков производства каучука, силоксановых каучуков, латекса, а также с производства тиокола (кроме щелочных вод после отмывки и диспергирования тиокола). Химически-загрязненные сточные воды на КЗСК поступают с участков вакуумных насосных систем, промывки аппаратов, с систем охлаждения оборудования, производства пластификатора, антифриза, пароэлектроустановок. В сточных водах данной группы могут присутствовать специфические органические загрязнения, такие как диэтиленгликоль, АПАВ, формальдегид, формаль, этилхлоргексидин, триэтанолламин, бутанол, ацетат натрия, фталевый ангидрид, 2-этилгексанол, бензиловый спирт, нефтепродукты. В эту же группу стоков входят хозяйственно-бытовые и ливневые сточные воды с территории предприятия [181].

Вторая группа сточных вод состоит из щелочных, смешанных и обработанных стоков производства тиокола после операции отмывки дисперсии и подвергается предварительному разбавлению очищенными водами первой линии.

Для проведения оценки степени эффективности очистки сточных вод, сбрасываемых в Куйбышевское водохранилище, и выявления существующих проблем на БОС КЗСК проведен экологический мониторинг состава выпускаемых очищенных СВ первой линии. В табл. 3.1. представлены количественные характеристики примесей очищенного стока первой линии за четыре квартала 2013 г.

Количественные характеристики состава сточных вод

Показатель, C_i	Квартал				НДС	$\frac{C^{cp}_i}{НДС}$
	I	II	III	IV		
pH	8,17	7,09	6,92	7,56	6,5–8,5	в норме
ХПК, мг $O_2/дм^3$	130	114	147	107	30	4,1
БПК ₅ , мг $O_2/дм^3$	17,8	29,2	16,5	20,4	2	10,5
Взвешенные вещества, мг/дм ³	19,2	26,2	18,8	9,2	7,75	1,1
Хлориды, мг/дм ³	263	243	183,46	22,3	296,85	0,22
Сульфиды, мг/дм ³	0	0,0004	0,0001	0,0004	0,005	0,006
Ионы аммония, мг/дм ³	0,865	0,596	0,62	0,56	0,5	1,32
Нитрит-ионы, мг/дм ³	0,011	0,012	0,02	0,016	0,08	0,18
Нитрат-ионы, мг/дм ³	0,58	1,23	0,62	0,93	39,01	0,02
Фосфат-ион, мг/дм ³	0,58	0,47	0,39	0,31	0,2	2,2
АПАВ, мг/дм ³	0,049	0,042	0,04	0,025	0,42	0,42
Формальдегид, мг/дм ³	0,02	0,017	0,03	0,033	0,092	0,27
Нефтепродукты, мг/дм ³	0,036	0,032	0,02	0,019	0,05	0,53

Для определения приоритетных загрязняющих веществ в таблице используется неравенство, в котором отношение усредненной среднегодовой концентрации к значению предельно-допустимого сброса должно быть более единицы:

$$\frac{C_i}{НДС_i} > 1, \quad (3.1.)$$

где C_i – концентрация i -ого компонента; $НДС_i$ – норматив допустимого сброса в водоем i -ого компонента.

Проведенный анализ показывает, что к приоритетным загрязняющим веществам относятся ХПК, БПК₅, взвешенные вещества, ионы аммония, фосфат-ионы. Превышение перечисленных показателей свидетельствует о недостаточно эффективной работе очистных сооружений. Полученные результаты мониторинга по нормируемым загрязнениям позволяют

предположить, что превышение НДС по данным приоритетным показателям с высокой вероятностью будет наблюдаться и в последующие годы эксплуатации БОС.

Степень эффективности процессов очистки сточных вод во многом определяет соотношение показателей БПК/ХПК, так как именно на основании данного отношения решается вопрос о целесообразности применения конкретного способа очистки сточных вод. В случае, если соотношение $\text{БПК}_{\text{полн}}/\text{ХПК}$ составляет порядка 0,5–0,7 следует проводить традиционную биологическую очистку сточных вод в аэротенке. Если значение ниже 0,5, это свидетельствует о присутствии в водах значительного количества биологически неразлагаемых примесей, и имеет смысл совмещения процесса биологической очистки активным илом с прочими физико-химическими способами [182].

В настоящее время актуальным представляется повышение эффективности процессов очистки сточных вод за счет совместного применения некоторых методов очистки, причем не последовательная их комбинация в общей схеме, а параллельное протекание нескольких процессов на одном из этапов [183].

При проведении анализа первой группы сточных вод, поступающих на БОС КЗСК, видно, что аналитический контроль в лабораториях БОС проводится только по показателю БПК₅. Поэтому для пересчета показателя БПК₅ в $\text{БПК}_{\text{полн}}$ используется коэффициент равный 1,33. По приближительной оценке соотношение $\text{БПК}_{\text{полн}}/\text{ХПК}$ сточных вод первой линии составляет порядка 0,25, на основании чего предлагается объединение двух технологий очистки: биологической и физико-химической (адсорбционной), где в качестве сорбционного материала применяется карбонатный шлам.

Для установления сорбционной способности шлама по отношению к органическим примесям и аммонийному азоту проведен эксперимент, в котором определяли сорбционную емкость шлама в статических условиях. На основании полученных данных построены изотермы сорбции по исследуемым примесям.

Сорбционную способность шлама по отношению к органическим примесям (формальдегиду) определяли следующим образом: в колбы объемом 300 см^3 наливали 200 см^3 подготовленного раствора формальдегида. Начальная концентрация формальдегида представлена в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Начальная концентрация формальдегида

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8
C_H , мг/дм ³	20	50	100	300	600	1000	1500	3000

В эксперименте использовали 1 г шлама на 200 см³ раствора в каждой из шести колб. Опыты проводили при комнатной температуре 25 °С, время взаимодействия составляло 3 ч при постоянном перемешивании. Затем проводили фильтрование сорбента и определяли равновесную (остаточную) концентрацию формальдегида в фильтрате сульфитным методом [178].

После определения равновесной концентрации определяли адсорбционную емкость A (мг/г) по формуле:

$$A = \frac{(C_H - C_p)V}{m}, \quad (3.2)$$

где C_H – начальная концентрация формальдегида в модельном растворе, мг/дм³; C_p – равновесная концентрация формальдегида, мг/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса навески карбонатного шлама, г.

По результатам исследований получена изотерма адсорбции формальдегида, представленная на рис. 3.1.

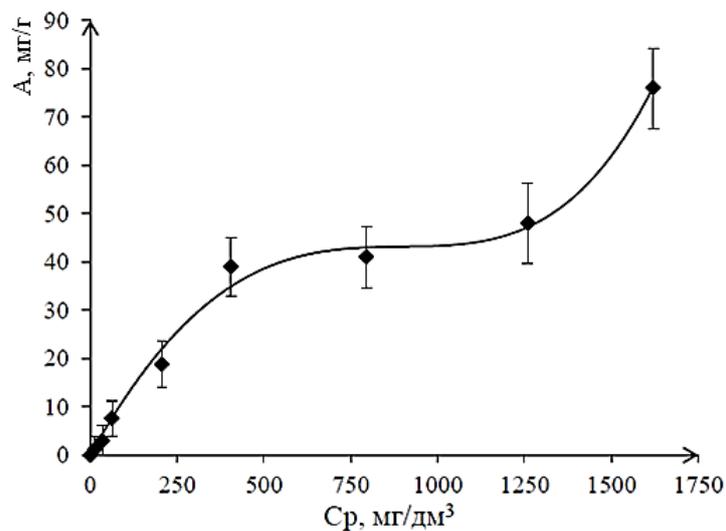


Рис. 3.1. Изотерма сорбции формальдегида $A = 5,5C_p^{0,51}$

Как видно из рис. 3.1, изотерма адсорбции формальдегида на карбонатном шламе относится к V типу по классификации БЭТ. Подобный тип S-образных изотерм встречается в присутствии микро- и мезопор в сорбенте. Начальный вогнутый участок свидетельствует о слабом межмолекулярном взаимодействии между сорбентом и сорбатом. Дальнейшее изменение кривой объясняется капиллярной конденсацией, происходящей в порах адсорбента, и образованием полимолекулярного слоя на поверхности шлама [184].

Полученная изотерма представлена в логарифмическом виде на рис. 3.2.

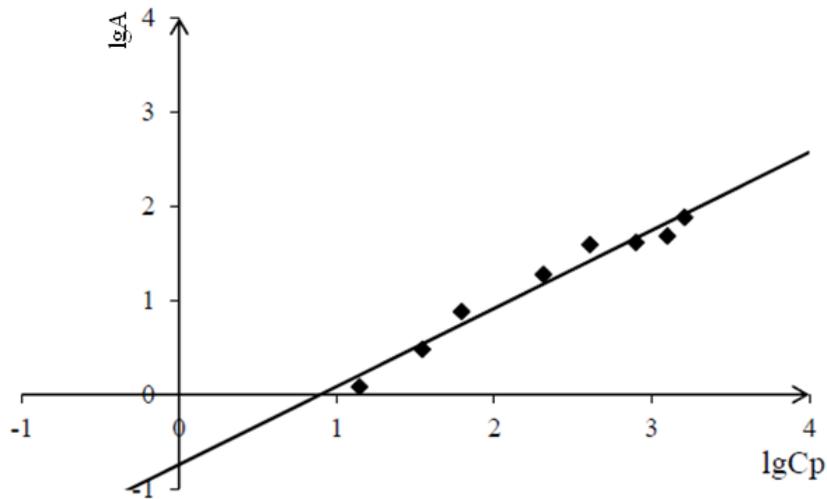


Рис. 3.2. Логарифмический вид изотермы сорбции формальдегида: $\lg A = 0,74 + 0,509 \lg C_p$

В качестве адекватного описания полученной кривой предлагается уравнение Фрейндлиха, имеющее вид:

$$\lg A = \lg K + 1/n \lg C_p, \quad (3.3)$$

где K , $1/n$ – константы.

Константы уравнения определяют графически. Для этого по оси ординат отсекается отрезок, пересекающий прямую, равный $\lg K$, а показатель степени $1/n$, в которую возводится равновесная концентрация, равен тангенсу угла наклона кривой.

Таким образом, получим уравнение (3.3) для данной изотермы:

$$\lg A = 0,74 + 0,509 \lg C_p;$$

$$A = 5,5C_p^{0,51}.$$

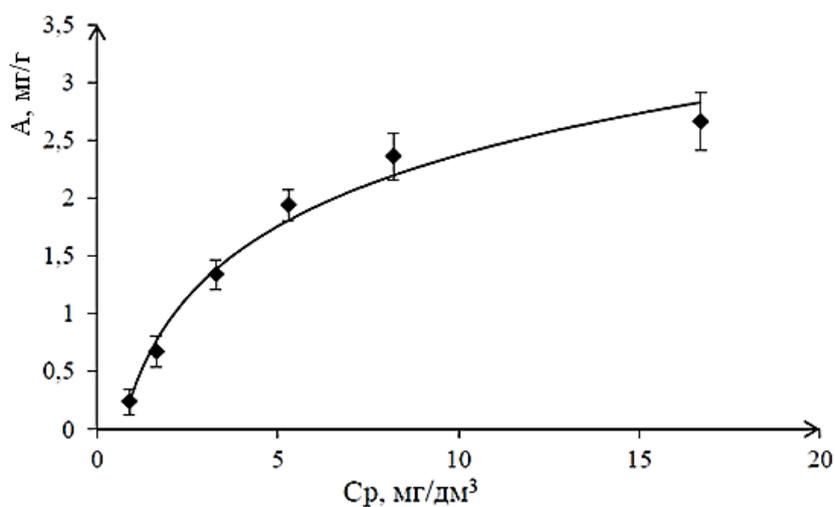
Сорбционную способность шлама по аммонийному азоту определяли следующим образом: в колбы объемом 250 см³ наливали 200 см³ раствора нитрата аммония. Начальная концентрация аммония представлена в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Начальная концентрация аммония

№ колбы	1	2	3	4	5	6
$C_H, \text{мг/дм}^3$	2	5	10	15	20	30

Условия проведения эксперимента были аналогичны условиям определения сорбционной способности шлама по формальдегиду. Концентрацию аммонийного азота определяли по методике, приведенной в работе [190]. Затем аналогично по полученной равновесной концентрации аммонийного азота в растворе определяли сорбционную емкость по формуле (3.2). Изотерма сорбции по аммонийному азоту представлена на рис. 3.3.

Рис. 3.3. Изотерма сорбции аммонийного азота: $A = 2,59C_p^{0,52}$

Как видно из рис. 3.3, изотерма адсорбции относится к I типу по классификации БЭТ. Из этого следует, что в карбонатном шламе присутствуют микропоры.

Начальный участок кривой описывается линейной зависимостью по закону Генри, затем кривая выходит на равновесие, что соответствует теории Ленгмюра об образовании мономолекулярного слоя на поверхности сорбента. Повышение концентрации аммонийного азота приводит к насыщению шлама и достижению сорбционного равновесия, адсорбционная емкость материала по аммонийному азоту составляет 2,6 мг/г [185].

Изотерма сорбции аммонийного азота в логарифмической форме представлена на рис. 3.4.

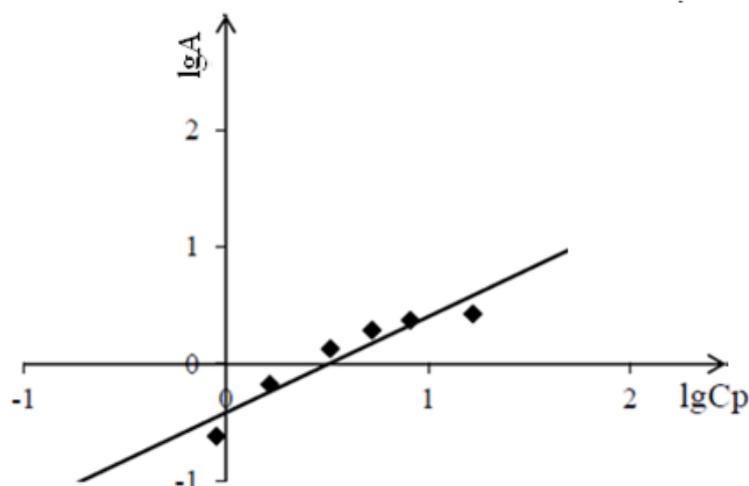


Рис. 3.4. Изотерма сорбции по аммонийному азоту в логарифмическом виде: $\lg A = 0,414 + 0,521 \lg C_p$

Таким образом, полученные кривые свидетельствуют о возможности использования карбонатного шлама в качестве сорбционного материала для повышения качества биологической очистки сточных вод.

Для исследования механизма адсорбционно-биологической обработки стоков был проведен модельный эксперимент на реальных сточных водах первой (основной) группы Казанского завода синтетического каучука, в котором использовали опытную установку, воспроизводящую работу сооружений биологической очистки — аэротенков и вторичных отстойников. Лабораторная установка изображена на рис. 3.5. Параллельно проводились исследования биохимической очистки сточных вод активным илом в контрольной установке, представляющей упрощенную модель сооружений биологической очистки.



Рис. 3.5. Лабораторная установка очистки сточных вод

Схема лабораторной установки представлена на рис. 3.6. Принцип работы пилотной установки состоял в следующем: сточные воды первой группы подавались на опытный аэротенк 1, в котором происходит пневматическая аэрация за счет атмосферного воздуха. Концентрация растворенного кислорода в аэротенке составляла не менее $2-4 \text{ мг/дм}^3$.

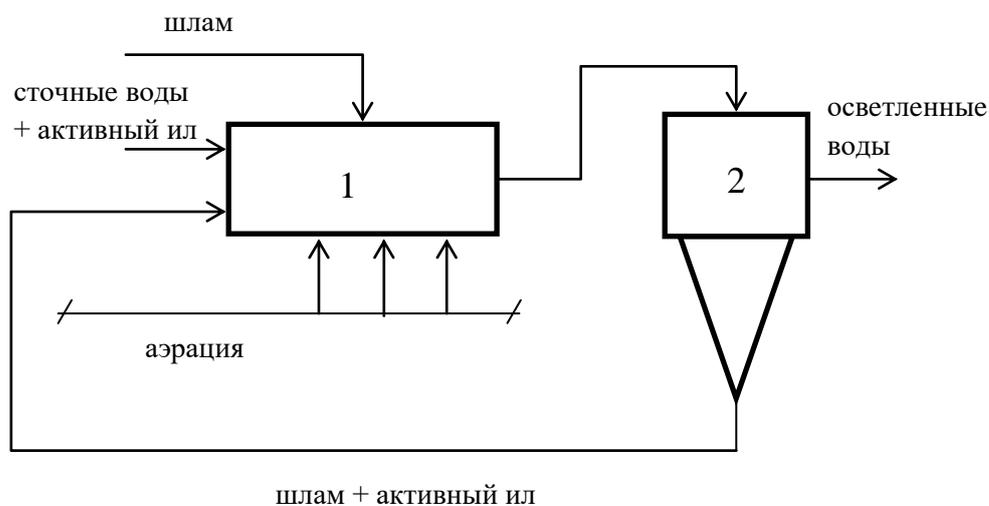


Рис. 3.6. Схема лабораторной установки:
1 – аэротенк, 2 – опытный вторичный отстойник

Сточные воды в присутствии шлама и микроорганизмов активного ила пребывали в аэротенке в течение 12 ч, после чего самотеком перетекали во вторичный отстойник 2, где происходило разделение сточных вод и смеси шлама и активного ила за счет отстаивания в течение 2 ч [186].

Концентрация активного ила поддерживалась на том же уровне, что и в производственных аэротенках – $1,5\text{--}2,0 \text{ г/дм}^3$.

Аналитический контроль показателей качества очистки сточных вод проводился в соответствии с унифицированными методами очистки сточных вод, состояние активного ила оценивали путем его микроскопирования. Установлено отсутствие негативного воздействия введенной дозы шлама на биоценоз активного ила. Микроскопирование показало присутствие значительного количества флокулообразующих бактерий *Zoogloea ramigera*, колероваток *Rotaria rotatoria* и реснитчатых инфузорий *Vorticella campanula*, что свидетельствует об эффективном протекании биологического окисления.

В модельном эксперименте высушенный шлам вводился в аэротенк в количестве от 100 до 900 мг/дм^3 [187]. Нижний предел дозирования шлама выбран на основании существующих литературных данных [188]. Максимальной является доза равна 900 мг/дм^3 , так как дальнейшее добавление шлама увеличивает зольность активного ила за счет значительного количества привнесенной минеральной массы. Это может приводить к недостаточному приросту микроорганизмов из-за снижения метаболической активности [189].

В процессе исследований качества сточной воды изучалась зависимость концентрации фосфат-ионов, аммонийного азота, БПК₅ и ХПК от концентрации добавленного шлама. Количественное измерение данных примесей проводилось из проб осветленной воды после вторичного отстойника. Концентрация фосфат-ионов в исходной воде составляла $0,65 \text{ мг/дм}^3$, аммонийного азота – $1,6 \text{ мг/дм}^3$, БПК₅ – $95 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, ХПК – $330 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$.

Результаты по определению концентрации фосфат-ионов в очищенных сточных водах, полученные в процессе проведения испытаний адсорбционно-биологической и биологической очистки, представлены на рис. 3.7.

На рис. 3.7 приведены результаты, полученные при проведении традиционной биологической очистки и адсорбционно-биологической очистки карбонатным шламом. Зависимость, представленная на рис. 3.7, свидетельствует о том, что, чем выше доза шлама, тем ниже концентрация фосфат-ионов в стоке. Максимальное снижение примеси достигается

при дозе, равной 900 мг/дм^3 . Очевидно, что адсорбционно-биологическая очистка имеет более высокую эффективность, чем биологическая очистка стоков.

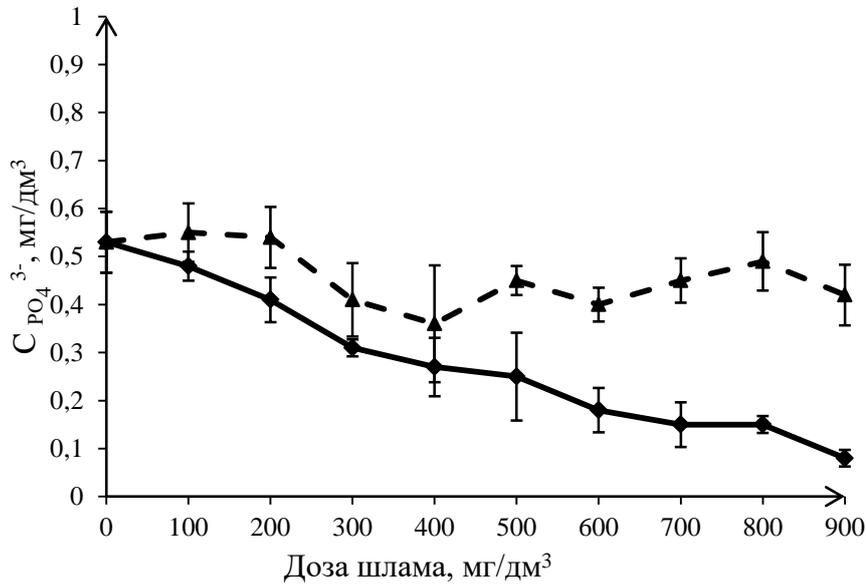


Рис. 3.7. Изменение концентрации фосфат-ионов:
 --- биологическая очистка; — адсорбционно-биологическая очистка шламом

Определение аммонийного азота проводилось в соответствии с [190] титриметрическим методом с предварительной отгонкой аммиака в раствор борной кислоты. Полученные в процессе проведения экспериментов результаты по определению концентрации аммонийного азота в очищенных сточных водах представлены на рис. 3.8.

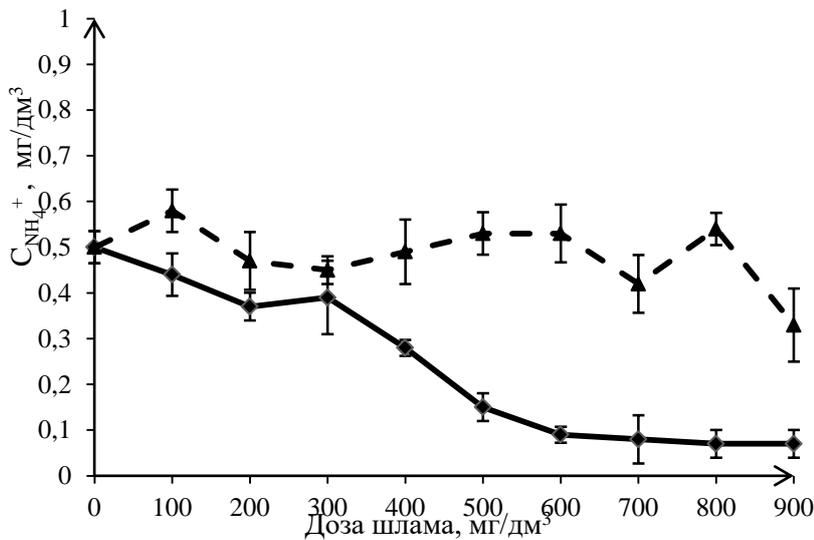


Рис. 3.8. Изменение концентрации аммонийного азота:
 --- биологическая очистка; — адсорбционно-биологическая очистка шламом

Из рис. 3.8 видно, что максимальное снижение концентрации аммонийного азота достигается при дозе шлама, равной 600 мг/дм^3 . Дальнейшее увеличение вводимой дозы не влияет на эффективность протекания процесса биосорбции. При дозе шлама, равной 600 мг/дм^3 , адсорбционно-биологическая очистка превосходит по эффективности традиционную биохимическую очистку по аммонийному азоту на 29 %.

Определение биохимической потребности в кислороде пятисуточное (БПК₅) скляночным методом [191].

Полученные в процессе проведения экспериментов результаты по определению БПК₅ в очищенных сточных водах представлены на рис. 3.9.

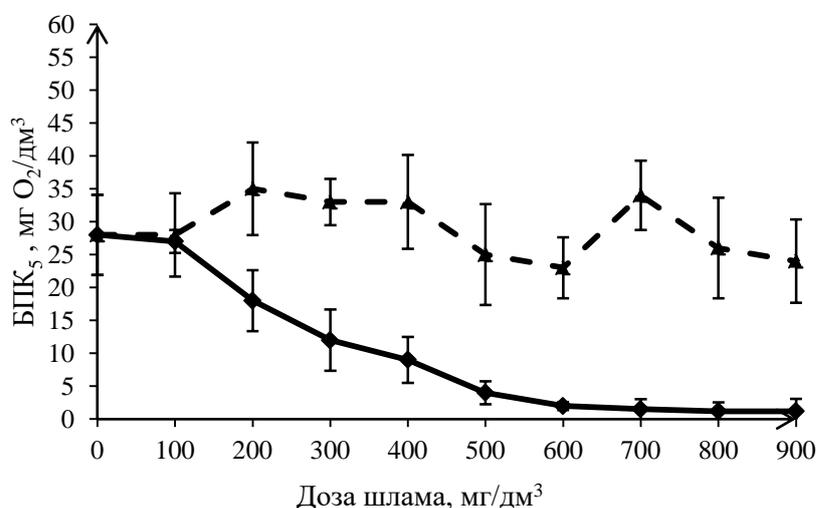


Рис. 3.9. Изменение показателя БПК₅:
 --- биологическая очистка; — адсорбционно-биологическая очистка шламом

Адсорбционно-биологическая очистка по показателю БПК₅ имеет также более высокую эффективность, чем биологическая очистка. Максимальный эффект биосорбции при очистке сточных вод по показателю БПК₅, как видно из рис. 3.9, достигается при дозе, равной 700 мг/дм^3 .

Определение химического потребления кислорода (ХПК) титриметрическим методом [192].

Полученные в процессе проведения экспериментов результаты по определению ХПК в очищенных сточных водах представлены на рис. 3.10.

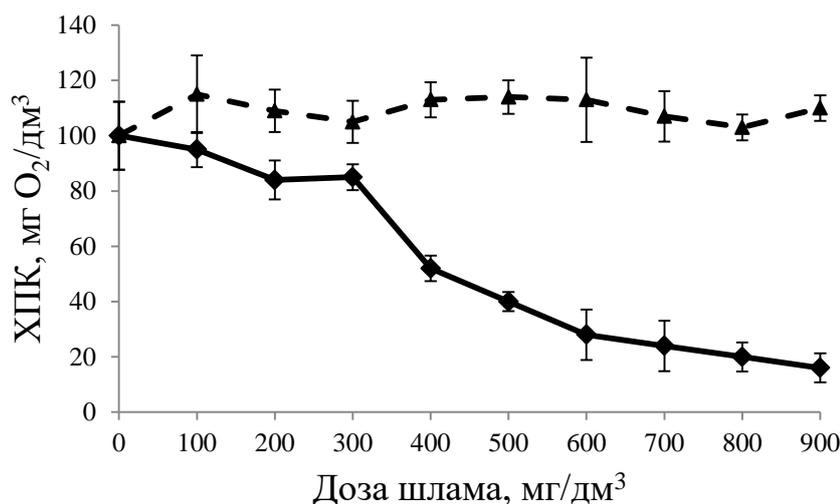


Рис. 3.10. Изменение показателя ХПК:
 --- биологическая очистка; — адсорбционно-биологическая очистка шламом

В соответствии с рис. 3.10 максимальному снижению показателя ХПК соответствует доза шлама, равная 900 мг/дм³, адсорбционно-биологическая очистка имеет преимущество над биологической.

Исходя из результатов экспериментальных исследований, представленных на рис. 3.7–3.10, видно, что адсорбционно-биологическая очистка превосходит по эффективности традиционную биохимическую очистку в среднем на 33 % по фосфат-ионам, 29 % по аммонийному азоту, 25 % по ХПК, 22 % по БПК₅. Максимальному снижению концентрации фосфат-ионов и ХПК способствовала концентрация шлама, равная 900 мг/дм³, аммонийного азота – 600 мг/дм³, показателя БПК₅ – 700 мг/дм³.

В аэротенке совмещаются процессы сорбции и биохимического окисления за счет одновременного использования шлама и активного ила. Снижения БПК₅, ХПК, фосфат-ионов, аммонийного азота сточной воды имеют место благодаря высокой сорбционной способности шлама по отношению как к микроорганизмам, так и к самым различным классам соединений. Также шлам сорбирует значительное количество кислорода и служит катализатором химического и биохимического окисления высокомолекулярных соединений.

Установлено, что иммобилизация микроорганизмов способна существенно изменять параметры ферментативных реакций, при этом большая роль принадлежит природе и свойствам материалов-носителей, на которых осуществляется процесс прикрепления [193].

На полярной поверхности шлама происходит электростатическое взаимодействие активных центров и функциональных групп, несущих отрицательный и положительный заряды с примесями сточных вод.

При адсорбционно-биологической очистке протекает целый ряд взаимосвязанных процессов [194]:

- адсорбция загрязняющих веществ поверхностью сорбционного материала;
- развитие биопленки;
- адгезионно-сорбционное изъятие загрязнений биопленкой;
- диффузия загрязнений внутри биопленки;
- биохимическое окисление загрязняющих веществ микроорганизмами, закрепленными на поверхности сорбционного материала;
- электростатическое взаимодействие поверхности с примесями;
- отторжение биопленки от поверхности сорбционного материала.

Безусловно, современные способы интенсификации биологической очистки сточных вод имеют огромное значение [195]. Адсорбционно-биологические процессы сочетают преимущества физико-химических и биохимических методов очистки производственных стоков [196]. При адсорбционно-биологической очистке протекает сорбция и биохимическое окисление сорбированных органических примесей, что позволяет значительно повысить степень и качество очистки сточных вод. Это связано с тем, что легкоокисляемые вещества с трудом адсорбируются, в то время как наиболее эффективный способ удаления биорезистентных примесей – их адсорбционное извлечение.

3.2. Физико-химические и технологические показатели качества осветленной воды вторичных отстойников

После стадии адсорбционно-биологической очистки воды, состоящей из обработки стока активным илом и карбонатным шламом с дальнейшим отстаиванием во вторичном отстойнике, образуются осветленные воды, которые после обеззараживания попадают в водоем [194]. Этим объясняется высокая значимость контроля вод на содержание различных загрязняющих веществ при введении нового способа адсорбционно-биологической очистки карбонатным шламом.

В связи с тем, что шлам относится к пятому классу опасности и в основном представлен соединением карбоната кальция, в работе проведен контроль осветленной воды на остаточное содержание общей жесткости, рН, хлорид-ионов, ионов железа и сухого остатка при дозировании 900 мг/дм^3 карбонатного шлама [174]. Также проведены определения концентрации взвешенных веществ и значения илового индекса.

Все эксперименты проводились по три раза.

Общая жесткость осветленной воды определяется в соответствии с [197] комплексонометрическим титрованием.

Результаты определения общей жесткости осветленной воды представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Результаты определения общей жесткости

Номер пробы	Объем раствора трилона Б, затраченный на титрование, мл, V_T	$J_{\text{общ}}$, мг-экв/дм ³
0 (холостая проба)	1,0	1,0
1	10,4	10,4
2	10,7	10,7
3	10,3	10,3

Таким образом, средняя жесткость осветленной воды после обработки шламом составила 10,47 мг-экв/дм³.

Значение pH измерялось на приборе АНИОН 4100. Среднее значение pH осветленной воды, прошедшей адсорбционно-биологическую очистку карбонатным шламом, после трехкратного измерения составило 7,9.

Концентрация общего железа определяется по фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой [198]. Результаты представлены на табл. 3.5.

Таблица 3.5

Концентрация общего железа в осветленной воде после обработки шламом

Номер пробы	Концентрация железа по градуировочному графику $C_{\text{Fe}}^{\text{гр}}$, мг/дм ³	X , мг/дм ³
0 (холостая проба)	0,064	0,064
1	0,26	0,26
2	0,23	0,23
3	0,25	0,25

За окончательный результат анализа, представленного на табл. 3.5, следует принять среднее значение 0,25 мг/дм³, что вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к качеству не только сточной, но и питьевой воды.

Определение сухого остатка проводилось весовым методом [199]. Результаты представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Содержание сухого остатка в осветленной воде

Номер пробы	Масса чашки с сухим остатком m , мг	C , мг/дм ³
1	484,5	853
2	481	846
3	484	852

Среднее содержание сухого остатка в соответствии с табл. 3.6 в осветленной воде после проведения трех параллельных экспериментов составляет 850,3 мг/дм³.

По результатам исследований осветленной воды установлено, что отклонение значения рН, содержания хлоридов, общего железа и сухого остатка от нормативно-допустимых сбросов, установленных на КЗСК, отсутствуют при введении дозы шлама равной 900 мг/ дм³ [201].

В график лабораторного аналитического контроля состава сточных вод определение жесткости не включается, так как она практически не изменяется в процессе биологической очистки. Однако при биологической очистке воды с применением шлама очень важно знать значение жесткости очищаемых сточных вод, так как шлам в основном представлен соединением карбоната кальция [202]. Предлагается сравнение значения с существующим нормативом ПДК в соответствии с СанПиН 2.1.4.559–96 «Питьевая вода». При введении дозы шлама, равной 900 мг/дм³, наблюдается повышение общей жесткости относительно нормы в 1,5 раза [203].

Значение жесткости существенно влияет на биохимическое окисление загрязняющих веществ и проявление токсичности различных поллютантов неорганической природы, присутствующих в сточных водах, и следовательно, на состояние ила и его биохимическую активность. Уже давно установлено, что токсическое действие многих солей щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов снижается в жесткой морской воде. Физико-химически это явление объясняется тем, что высокоминерализованные воды, содержащие соли кальция, калия, натрия, магния и бария, снижают растворимость токсических веществ, образуя с ними нерастворимые соединения, в результате токсичность их в десятки раз уменьшается. С биологической точки зрения, снижение токсичности вышеупомянутых соединений в жесткой воде следует объяснить тем что,

с одной стороны, ионы кальция влияют на клеточную проницаемость, уменьшая тем самым проникновение яда внутрь клетки, и, с другой стороны, повышают буферную способность воды. Поэтому токсичность солей тяжелых металлов и фторидов в мягкой и дистиллированной воде более высокая, чем в жесткой.

Таким образом, существует тесная зависимость устойчивости активного ила к ингибированию тяжелыми металлами в зависимости от жесткости очищаемых сточных вод [204]. Несмотря на то, что в рамках работы не рассматривается вопрос извлечения тяжелых металлов и снижения их токсического действия на активный ил, увеличение рН воды до слабощелочной среды следует расценивать как достоинство предлагаемой технологии.

Проведенные исследования свидетельствуют об отсутствии угнетающего воздействия шлама на микроорганизмы активного ила, однако при дозе шлама, равной 900 мг/дм^3 , происходит увеличение общей жесткости осветленной воды и «проскок» ионов кальция. Таким образом, несмотря на более выраженный эффект очистки сточных вод по снижению концентрации фосфат-ионов, показателей БПК₅ и ХПК, дозирование шлама в количестве 900 мг/дм^3 по сухому веществу следует признать недопустимым.

Рекомендуемая доза сорбционного материала для введения в аппарат биологической очистки выбрана равной 600 мг/дм^3 по сухому веществу. Данная доза шлама способствовала снижению в осветленных водах экспериментального аэротенка концентрации фосфат-ионов в среднем на 72 %, аммонийного азота на 94 %, значения БПК₅ на 98 %, а также ХПК на 91 % [205].

Степень очистки сточных вод по всем исследуемым показателям при введении выбранной дозы соответствует НДС в водоем, что подтверждается результатами, приведенными в табл. 3.7 [206].

Таблица 3.7

Сравнительная оценка качества осветленной воды
при дозировании 600 мг/дм^3 шлама

Показатель	Значение, мг/дм^3	НДС в водоем, мг/дм^3
PO_4^{3-}	0,18	0,2
NH_4^+	0,09	0,5
БПК	2	2
ХПК	28	30

Наиболее благоприятным для очистки сточных вод в аэротенке является соотношение БПК:N:P равное 100:5:1, так как данные условия оптимальны для жизнедеятельности микроорганизмов активного ила, однако на БОС КЗСК данное соотношение не всегда соблюдается. При избытке или недостатке азота и фосфора в сточных водах происходит повышение илового индекса, в связи с чем качество очистки сточных вод снижается из-за нарушения процесса разделения очищенной воды и активного ила [207]. Повышенные значения показателя илового индекса характерны для сточных вод первой линии.

Конструкция аэротенков-смесителей предполагает достаточно высокие нагрузки на активный ил, в связи с чем происходит повышение илового индекса. Данный процесс влечет за собой повышенный вынос из сооружений биологической очистки взвешенных веществ. Подобная проблема характерна для очистных сооружений КЗСК, где на первой линии очистки в технологическую схему включены аэротенки-смесители.

Шлам представляет особый интерес на станциях очистных сооружений и по той причине, что он не только повышает эффективность очистки сточных вод, но и выполняет функцию осадителя. На поверхности материала образуется биопленка из микроорганизмов активного ила, за счет которой происходит задержание биоценоза ила, следовательно, снижается его вымывание из аппаратов биологической очистки вод [210].

Для экспериментального подтверждения повышения седиментационных свойств активного ила в работе проведен контроль очищенной воды на содержание взвешенных веществ и определение илового индекса. Концентрацию взвешенных веществ определяли гравиметрическим методом [208], основанном на выделении их из пробы фильтрованием воды через стандартный бумажный беззольный фильтр и взвешивании осадка на фильтре после высушивания его до постоянной массы. Определение общего содержания примесей осуществляется выпариванием известного объема нефильтованной анализируемой воды на водяной бане, высушиванием остатка при 105°C до постоянной массы и его взвешиванием.

Также установлена зависимость изменения илового индекса от введенной дозы шлама [209].

Иловый индекс, см^3 , равен объему, занимаемому 1 г сухого вещества активного ила через 30 мин отстаивания в цилиндре. Для этого проба иловой смеси взбалтывалась, наливалась в цилиндр на 100 см^3 и отстаивалась в течение 30 мин, затем измерялся объем, занимаемый активным илом. Ил отфильтровывался через предварительно взвешенный фильтр и высушивался в сушильном шкафу при температуре 105 °C.

После высушивания фильтр охлаждался и взвешивался. Разность между массой фильтра перед и после определения составила массу сухого вещества активного ила.

Результаты опытных исследований представлены в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Относительное изменение концентрации взвешенных веществ
и илового индекса при дозировании шлама

Доза шлама, мг/дм ³	Содержание взвешенных веществ после отстаивания, мг/дм ³	Иловый индекс, см ³ /г
0	24,97	132
300	9,85	105
600	6,09	82
900	5,45	78

Полученные значения достигаются после отстаивания сточных вод во вторичном отстойнике в течение 2 ч. Дозирование шлама позволяет повысить эффективность очистки сточных вод по взвешенным веществам, так как образование на его поверхности биопленки способствует утяжелению активного ила, за счет чего повышаются его седиментационные свойства. Результаты исследований свидетельствуют о том, что максимальный эффект снижения взвешенных веществ достигается при дозировании шлама в количестве 600–900 мг/дм³, и после стадии отстаивания во вторичном отстойнике концентрация взвешенных веществ не превышает нормы допустимого сброса взвешенных веществ в водоем, которая составляет 7,75 мг/дм³.

Снижение значения илового индекса свидетельствует об эффективной работе систем биоочистки: ил имеет плотную структуру, отсутствуют рыхлые мелкие хлопья. Снижение илового индекса также объясняется щелочной природой шлама, так как повышение рН воды до слабощелочной среды способствует снижению роста нитчатых бактерий и позволяет подавить вспухание активного ила. Наличие на поверхности шлама значительного количества заряженных ионов Ca²⁺ способствует электростатическому взаимодействию материала с активным илом, который при условии $4 < \text{pH} < 9$ рассматривается как отрицательно заряженный. Таким образом, шлам вызывает конгломерацию частиц ила, что положительно сказывается на работе вторичных отстойников [211].

3.3. Кинетические закономерности адсорбционно-биологической очистки сточных вод карбонатным шламом

Кинетические экспериментальные исследования, устанавливающие зависимость снижения концентрации фосфат-ионов, аммонийного азота, показателей БПК₅ и ХПК во времени, проводились с целью определения механизма биосорбционной очистки сточных вод, оценки эффективности проведения процесса во времени.

Доза шлама соответствовала оптимальной для процесса адсорбционно-биологической очистки – 600 мг/дм³. Время проведения эксперимента составляло 12 ч. Концентрацию примесей и значения показателей определяли каждый час в течение первых 4 ч и через 12 ч с начала проведения эксперимента. Аналитический контроль качества воды проводился в пробах, отобранных из модельного аэротенка.

Кинетическая кривая изменения показателя ХПК (рис. 3.11) показывает, что в первые 2 ч контакта со сточной водой процесс биосорбции протекает с максимальной интенсивностью, концентрация снижается на 88 %, далее происходит более плавное снижение показателя с наступлением сорбционного равновесия.

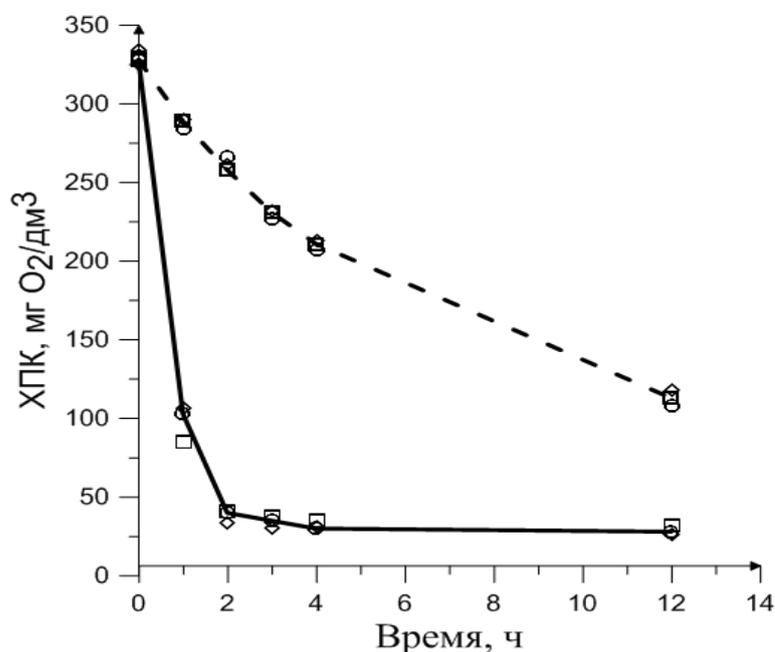


Рис. 3.11. Кинетическая кривая изменения ХПК:
 --- биологическая очистка; — адсорбционно-биологическая очистка шламом

Эффективность очистки по показателю ХПК за время проведения эксперимента составляет 91 %. Резкое снижение показателя ХПК связано с сорбцией биорезистентных компонентов шламом водоподготовки.

Как видно из рис. 3.11, при проведении биологического окисления биорезистентные компоненты не извлекаются из сточных вод.

Внешний вид кинетических экспериментальных кривых изменения БПК₅ и ХПК процесса адсорбционно-биологической очистки обусловлен совмещением двух протекающих процессов: адсорбции шламом и биохимического окисления активным илом. Значительное снижение концентраций в первые часы свидетельствует о протекании физической сорбции шламом, которая обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия. Дальнейшее постепенное снижение концентрации загрязняющих примесей свидетельствует о протекании их биологической трансформации, как и при проведении традиционной биоочистки. Характер кинетических кривых показывает, что процесс адсорбции имеет более высокую скорость, чем процесс биохимического окисления [212].

Интенсивное снижение показателя БПК₅ на рис. 3.12 при адсорбционно-биологической очистке в течение первых четырех часов сменяется более плавным.

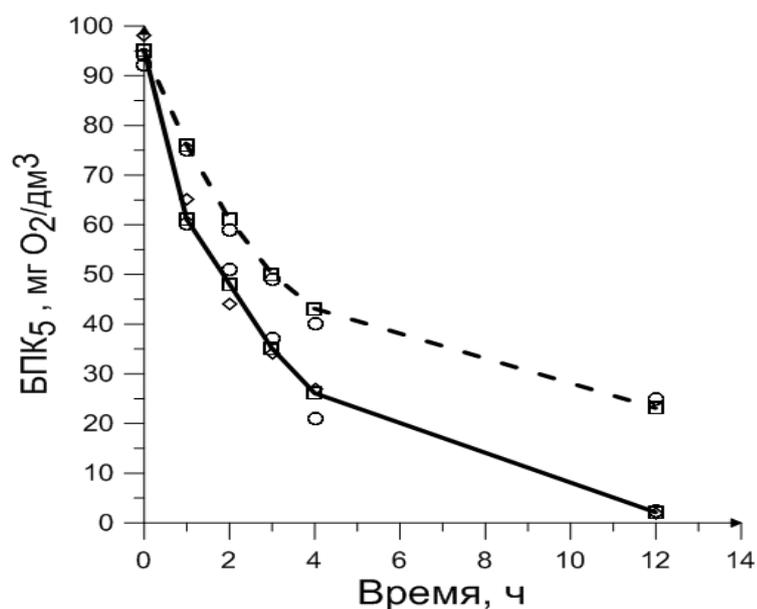


Рис. 3.12. Кинетическая кривая изменения БПК₅:
 --- биологическая очистка; — биосорбционная очистка шламом

Подобное изменение БПК₅ объясняется тем, что при проведении процесса биосорбции происходит прикрепление активного ила к поверхности шлама с образованием биопленки, за счет которой эффективность очистки от органических загрязнений возрастает в первые часы контакта. При проведении адсорбционно-биологической очистки БПК₅ снижается на 98 %.

На рис. 3.13 представлена кинетическая зависимость снижения концентрации аммонийного азота.

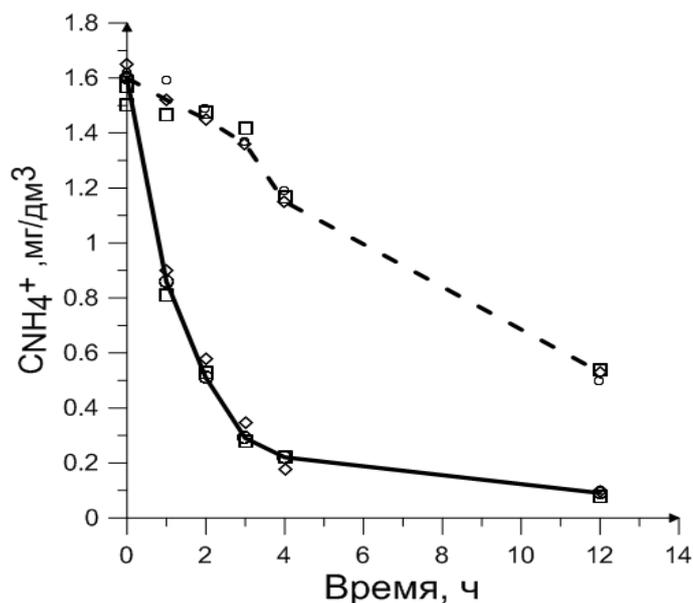


Рис. 3.13. Кинетическая кривая изменения концентрации аммонийного азота:
 --- биологическая очистка; — биосорбционная очистка шламом

Из рис. 3.13 видно, что кинетическая кривая изменения концентрации аммонийного азота при адсорбционно-биологической очистке показывает, что процесс реализуется в течение первых трех часов контакта со сточной водой, далее происходит более плавное снижение, и через 12 ч эффективность очистки составляет 94 %.

Аммоний не извлекается адсорбцией на активных углях без дополнительной обработки хлорированием, однако применение адсорбционно-биологической технологии очистки карбонатным шламом позволяет проводить его эффективное удаление.

При введении карбонатного шлама происходит изменение значения рН в сторону слабощелочной среды, что приводит к увеличению скорости роста нитрифицирующих бактерий, реализующих окисление аммонийного азота до нитритов, а затем нитратов. Таким образом, создается оптимальная среда для проведения процесса нитрификации [213].

С другой стороны, аммонийный азот эффективно удаляется за счет более интенсивной адсорбции и последующего окисления органического субстрата, влияющего на процесс нитрификации [214]. Данный процесс реализуется за счет нитрифицирующих микроорганизмов, однако в случае наличия органических веществ в значительном количестве их окисление осуществляется гетеротрофными микроорганизмами, потребляющими аммонийный азот в процессе конструктивного обмена, а также

необходимый кислород. Гетеротрофы конкурируют с нитрифицирующими бактериями за данные элементы, в связи с чем происходит торможение процесса нитрификации. Интенсивная сорбция органических веществ карбонатным шламом способствует снижению их количества в растворе, а дальнейшее окисление гетеротрофными микроорганизмами повышает эффективность удаления аммоний-иона.

Как видно из рис. 3.13, при проведении традиционной очистки процесс нитрификации тормозится в первые часы за счет присутствия органических соединений.

Также важное значение имеет то, что твердая поверхность стимулирует способность нитрифицирующих микроорганизмов к иммобилизации на ней, за счет чего происходит образование биопленки, интенсифицирующей процессы окисления аммонийного азота [215].

Таким образом, эффективная очистка от аммонийного азота происходит за счет более полного удаления органических примесей, наличия твердого пористого материала и изменения значения рН, что влияет на интенсивный рост нитрифицирующих бактерий.

На рис. 3.14 представлена кинетическая зависимость снижения концентрации фосфат-ионов при проведении биологической и адсорбционно-биологической очистки.

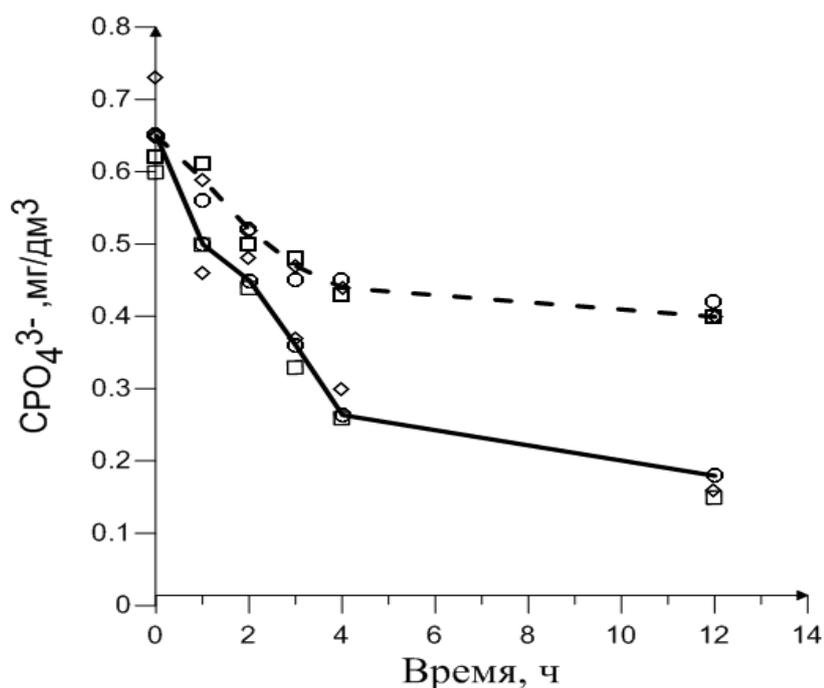


Рис. 3.14. Кинетическая кривая изменения концентрации фосфат-ионов:
 --- биологическая очистка; — адсорбционно-биологическая очистка шламом

Из рис. 3.14 видно, что при проведении адсорбционно-биологической очистки в течение первых 4 ч происходит резкое снижение фосфат-ионов, далее процесс протекает с меньшей скоростью, и через 12 ч эффективность очистки составляет 72 %. При этом адсорбционное равновесие за исследуемый период не достигается.

Очистка от фосфат-ионов может объясняться аккумуляцией примеси в хлопьях ила. При высоких концентрациях элемента в хлопьях активного ила происходит накопление фосфат-ионов, что может приводить к повышенным значениям концентрации загрязнителя в очищенных водах. Седиментационные свойства биоценоза активного ила при введении шлама интенсифицируются, снижается вынос ила из аэротенка, в связи с чем происходит снижение концентрации фосфат-ионов.

Помимо адсорбции при очистке сточных вод от фосфат-ионов может происходить хемосорбция. Катионы Ca^{2+} способны вступать в реакцию с анионами PO_4^{3-} с образованием на поверхности шлама малорастворимых кристаллов фосфата кальция. Вследствие значительной удельной поверхности материала удаление фосфат-ионов проходит с высокой эффективностью [216].

Накопление фосфат-ионов и аммонийного азота, являющихся биогенными элементами, необходимыми для жизнедеятельности микроорганизмов активного ила, имеет важное значения для интенсивного роста биопленки.

Внешний вид кинетических экспериментальных кривых изменения БПК₅ и ХПК процесса адсорбционно-биологической очистки обусловлен совмещением двух протекающих процессов: адсорбции шламом и биохимического окисления активным илом. Значительное снижение концентраций в первые часы свидетельствует о протекании физической сорбции шламом, которая обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия. Дальнейшее постепенное снижение концентрации загрязняющих примесей свидетельствует о протекании их биологической трансформации, как и при проведении традиционной биоочистки. Характер кинетических кривых показывает, что процесс адсорбции имеет более высокую скорость, чем процесс биохимического окисления [217].

Процесс адсорбционно-биологической очистки воды происходит следующим образом: при дозировании шлама в модельный аппарат происходит интенсивная сорбция примесей из сточных вод, а также сорбция кислорода на поверхности шлама. Далее происходит диффузия адсорбата и его окисление, физическая сорбция снижается во времени, и одновременно происходит рост биопленки на поверхности шлама.

Таким образом, начинает превалировать стадия биохимического окисления примесей сточных вод активным илом. В начальный период в этой стадии происходит закрепление и развитие микрофлоры в виде биопленки на шламе. Пористая структура карбонатного шлама предполагает как механическую адсорбцию микропорами органических загрязнений, так и их адсорбционное извлечение макропорами, размер которых позволяет проникать микроорганизмам активного ила, образовывать биопленку и проводить биохимическое окисление.

Сорбционные свойства шлама также обусловлены наличием на его поверхности функциональных групп гуминовых веществ, которые могут хорошо сорбировать органические загрязнения при очистке сточных вод, обладающих как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами [218].

Анализ, проведенный в работе [219], свидетельствует о том, что наиболее высокую адсорбционную способность гуминовые кислоты проявляют по отношению к спиртам, сложным эфирам. Далее по мере убывания находятся циклические эфиры, ароматические кетоны, простые эфиры, алкены, алканы. Таким образом, гуминовые вещества, представленные на поверхности шлама, способствуют очистке сточных вод от органических примесей.

В следующий период увеличивается вклад в биосорбционный процесс биохимического окисления растущей биопленкой, а после ее вызревания скорость биохимической очистки достигает максимального значения, и процесс биосорбции, как и большинство биохимических процессов, стабилизируется. Толщина образовавшейся биопленки, состоящей из микроорганизмов активного ила, зависит от места прикрепления к поверхности, вида потребляемых примесей и времени роста.

Активный ил также обладает сорбционными свойствами, однако значительно более слабыми, чем карбонатный шлам.

Исследуемые сточные воды содержат как биорезистентные, так и биоразлагаемые компоненты загрязняющих примесей. Адсорбционный метод имеет высокую эффективность при очистке сточных вод от биорезистентных примесей, проведение биохимического окисления наиболее оптимально для очистки от биоразлагаемых органических соединений.

Таким образом, интенсификация очистки сточных вод обусловлена сорбцией примесей на поверхности шлама, которая снижается во времени, и образованием биопленки [220]. Результаты кинетических исследований свидетельствуют о том, что процесс биосорбции загрязнений шламом протекает с большей эффективностью за более короткий промежуток времени, чем процесс биохимической очистки сточных вод.

3.4. Определение токсичности шлама методом биотестирования

Для проведения экологической экспертизы адсорбционно-биологической технологии очистки сточных вод карбонатным шламом и токсикологической оценки сточных вод, содержащих карбонатный шлам (600 мг/дм^3), проведен экспресс-контроль качества воды на острую летальную токсичность рыб вида *Poecillia Reticulata Peters* и ракообразных *Daphnia Magna Straus*.

Эксперимент на острую летальную токсичность культуры гуппи вида *Poecillia Reticulata Peters* и ракообразных *Daphnia Magna Stratus* проводили в соответствии с методикой, основанной на установлении различия между количеством погибших особей в анализируемой пробе (опыт) и воде, которая не содержит токсических веществ (контроль).

Критерием острой летальной токсичности является гибель 50 % рыб и более в опыте по сравнению с контрольным образцом за 96 ч биотестирования. В процессе исследований протестированы водная вытяжка шлама (600 мг/дм^3) и вытяжка, разбавленная культивационной водой в соотношении 1:1. На рис. 3.15 представлена проба с неразбавленной водной вытяжкой шлама. Контрольной пробой выступала культивационная вода, отстоявшаяся в течение 4 ч. Объем каждой пробы составлял 5 дм^3 , все пробы подвергались дополнительной аэрации микрокомпрессором. В качестве биообъекта использовались двухдневные рыбы вида *Poecillia Reticulata Peters* с плотностью посадки, равной десять особей на каждую пробу. Продолжительность биотестирования составляет 96 ч, при этом во время биотестирования рыб не кормят.



Рис. 3.15. Проба водной вытяжки шлама с гуппи

Результаты биотестирования представлены в табл. 3.10.

Таблица 3.10

Результаты биотестирования при определении токсического действия водной вытяжки шлама на гуппи

Время, ч	Количество выживших рыб, шт.													
	Культивационная вода				Кратность разбавления 1:1				% выживших рыб	Неразбавленная				% выживших рыб
	повторность			\bar{X}	повторность			\bar{X}		повторность			\bar{X}	
	1	2	3		1	2	3			1	2	3		
96	10	10	10	10	10	10	10	10	100	10	10	10	10	100

Примечание. \bar{X} – среднее арифметическое значение.

По результатам токсикологического анализа видно, что водная вытяжка шлама не оказывает острого токсического воздействия: процент количества выживших рыб составляет 100 %.

При испытании дафний критерием острой летальной токсичности является гибель 50 % дафний и более в опыте по сравнению с контролем за 48 ч биотестирования. В опыте использовали односуточных дафний вида *Daphnia Magna Straus*. Плотность посадки дафний в опыте и контроле составляла 10 экземпляров на 100 см³.

Неразбавленную водную вытяжку шлама, разбавленные растворы вытяжки с кратностью разбавления 1:1, 1:3, 1:7, 1:15 и контрольную культивационную воду наливали в стеклянные сосуды по 100 см³. Повторность в опыте и контроле трехкратная.

В каждый опытный и контрольный сосуд помещались по 10 однодневных дафний. Их быстро переносят стеклянной трубкой диаметром 5–7 мм в воду. После чего все лабораторные стаканы помещались в климатостат Р2, который поддерживал необходимые условия по фотопериоду, температуре, интенсивности света. Устройство экспонирования рачков УЭР–3, представленное на рис. 3.16, создавало равные для всех экспонируемых проб условия при биотестировании за счет кругового вращения кассеты с пробами со скоростью, равной 6 об/мин. При этом отсутствовало травмирующее воздействие на самих рачков.



Рис. 3.16. Пробы с дафниями в устройстве экспонирования рачков

Результаты исследования представлены в табл. 3.11.

Таблица 3.11

Результаты биотестирования при определении токсического действия водной вытяжки шлама на дафний

Опыт	Количество выживших дафний, шт.			\bar{X}	Процент выживших дафний, %
	1	2	3		
Контроль	9	10	10	9,66	–
Неразбавленная	5	6	8	6,33	34,47
1:1	6	8	8	7,33	24,12
1:3	8	6	7	7	27,54
1:7	6	7	8	7	27,54
1:15	7	10	9	8,66	10,35

Таким образом, анализируемая водная вытяжка шлама не оказывает острого токсического воздействия: процент погибших дафний ниже 50 % .

На основании проведенного биотестирования установлено, что водная вытяжка шлама не оказывает острого токсического действия на рыб вида *Poecillia Reticulata Peters* и ракообразных *Daphnia Magna Straus*. Полученные результаты подтверждают, что отход является практически неопасным и относится к V классу опасности для окружающей природной среды.

3.5. Модернизация технологической схемы очистки сточных вод первой линии Казанского завода синтетического каучука

Основными проблемами работы сооружений биологической очистки промышленных сточных вод является как количественная, так и качественная нестабильность входных потоков, а также срывы эксплуатационных режимов. Система аэротенк–отстойник позволяет обеспечить нормируемые показатели только с 80 % вероятностью. При этом запас в объемах сооружений не может гарантировать увеличения вероятности в силу специфики этих систем [221]. Таким образом, классическая схема биологической очистки оправдывает себя только при постоянстве состава сточных вод.

Подобная технологическая нестабильность также характерна для КЗСК. На заводе имеют место частые залповые сбросы и «пиковые» нагрузки на системы очистки сточных вод, ведущие к постоянному изменению состава стока.

Предлагаемая биосорбционная технология очистки стоков шламом ТЭС позволяет решить данную производственную проблему, так как фиксированные на поверхности носителей микроорганизмы обладают высокой физиологической активностью и незначительной чувствительностью к залповому сбросу и токсичному воздействию компонентов сточных вод [222].

Результаты экспериментальных исследований позволили предложить модифицированную технологическую схему очистки сточных вод первой линии завода синтетического каучука им. С.М. Кирова г. Казани, представленную на рис. 3.17.

Биологическая очистка сточных вод первой линии представлена четырехсекционными аэротенками-смесителями и радиальными вторичными отстойниками. Сток после первичного отстойника 4 поступает на стадию биоочистки в периферийный лоток аэротенков-смесителей 5. Подача сточных вод в аэротенки производится во второй коридор каждой секции, активный ил подается в первый коридор аэротенка, выступающий в качестве регенератора, где происходит восстановление его метаболической активности.

Во втором и третьем коридорах аэротенка происходит смешивание сточных вод с активным илом, а также поглощение им различных примесей. Воздух подается в аэротенк по стальным трубам, распределяется через пористые фильтросные трубы по всему его объёму, перемешивает сточные воды с активным илом и насыщает их кислородом, необходимым для жизнедеятельности микроорганизмов.

В случае образования избыточного активного ила материал перекачивается по трубопроводам в двухсекционный шламонакопитель, расположенный в поселке Отары Республики Татарстан. Сточные воды, осветленные во вторичных отстойниках 6, через периферийные круговые лотки поступают в резервуар-дезинфектор 9 и центробежным насосом откачиваются в камеру очищенных стоков 10, где происходит их разбавление чистой водой кратностью 1:28, и далее через рассеивающий выпуск поступают в Куйбышевское водохранилище.

При модернизации существующей схемы очистки сточных вод предприятия на территории БОС необходимо установить приемный бункер сырого неосушенного шлама (влажность 60 %) 12, узел осушки 13 и узел помола 14, бункер запаса 15, автоматический дозатор-разбрасыватель 16.

Шлам доставляется в приемный стационарный бункер автотранспортом. Приемный бункер шлама соединен с шнековым питателем. Объем бункера хранения обеспечивает запас шлама на 30 суток. В бункере предусмотрен канал для отвода влаги при оттаивании шлама в зимний период. Шнековый питатель дозирует шлам для подачи в узел осушки 13.

Основным элементом узла осушки 13 является ленточная сушилка, которая представляет из себя многоуровневую перфорированную транспортерную ленту, по которой высушиваемый продукт пересыпается с верхнего уровня на последующий. Транспортерная лента выполнена в виде бесконечного конвейера, имеющего туннельную теплоизолированную конструкцию,двигающегося со скоростью порядка 0,3–0,5 м/мин. При помощи шнека обеспечивается равномерное распределение шлама на транспортной ленте. Шлам самостоятельно пересыпается с верхних уровней на нижние, при этом реализуется перемешивание отхода, за счет чего происходит равномерное высушивание материала.

В качестве сушильного агента выступает горячий воздух, поступающий из калорифера с вентилятором. Нагретый воздух проходит через перфорированный транспортер через слой засыпанного шлама. Скорость движения воздуха не превышает 1,5 м/с. Шлам высушивается при температуре порядка 120 °С. К бортам транспортерной ленты крепятся скребковые механизмы для очистки пластин.

Далее шнековым питателем высушенный шлам подается в установку тонкого растирания (дезинтегратор типа ДМ–3). Дезинтегратор представляет собой стержневую дробилку для измельчения сыпучих и зернистых материалов, в которой происходит размол шлама до размеров не более 0,1 мм (применим для измельчения известняка).

Измельчаемый материал через подводной патрубок подается в центральную часть рабочего диска, помещенного в закрытый кожух. Затем шлам перемещается к периферийной части, при этом подвергается ударам вращающихся во встречном направлении пальцев. Вращение пальцев происходит за счет вращения роторов, насаженных на отдельные соосные валы. Пальцы располагаются по концентрическим окружностям в несколько рядов, вращение ротора происходит свободно за счет пространства, находящегося между пальцами. Многократные последовательные удары способствуют интенсивному размельчению материала, после чего шлам отводится через разгрузочный патрубок [224].

Высушенный размолотый шлам высыпается в винтовой конвейер (питатель) и подается в бункер запаса 15, рассчитанный на сменный объем выработки.

Подготовленный шлам подается на автоматический дозатор-разбрасыватель 16 периодического действия типа N-049. Разбрасыватель представляет собой двухдисковый центробежный аппарат, работающий от электрического привода, предназначенный для поверхностного внесения карбонатного шлама в аэротенк 5. Принцип работы разбрасывателя следующий: шлам из бункера запаса 15 через дозатор при помощи подающего устройства поступает на центробежный диск, который распределяет его веерообразным потоком по поверхности воды по всей ширине аэротенка. Бункер шлама выполнен конусообразной формы, общий объем бункера составляет 1500 дм³. Диски выполнены из нержавеющей стали с регулируемой скоростью вращения дисков (до 706 об/мин) и возможностью регулирования угла наклона дисков. Загрузка разбрасывателя производится погрузчиками общего назначения.

В аэротенке 5 происходит адсорбционно-биологическая очистка стоков. Далее шлам совместно с активным илом (АИ) выносится во вторичные отстойники 6. Часть осадка направляется в регенератор аэротенка 5, где происходит восстановление окисляющей способности АИ и регенерация шлама. Избыточный АИ и шлам направляются на рекультивацию земель и подщелачивание кислых почв.

Таким образом, новая технология предполагает установку узла осушки и помола шлама и не требует реконструкции существующих технологических аппаратов. Целесообразность использования шлама подтверждается и близостью географического расположения двух предприятий: Казанской ТЭЦ-1 и КЗСК.

При адсорбционно-биологическом методе очистки, реализуемом в аэротенках, при минимальных капитальных вложениях достигается стабилизация системы очистки и высокие показатели качества очищенных сточных вод. Достоинством использования сорбционных материалов в биологической очистке также является простота условий эксплуатации [195].

Для корректировки дозирования отхода расчет массового расхода добавочного шлама производится по формуле:

$$D_{\text{Ш}}^{\text{доб}} = (1 - R_i) D_{\text{Ш}}^{\text{эф}} q_v, \quad (3.4)$$

где $D_{\text{Ш}}^{\text{доб}}$ – массовый расход добавочного шлама, кг/сут; R_i – степень рециркуляции шлама и активного ила; $D_{\text{Ш}}^{\text{эф}}$ – эффективная доза шлама, равная $0,6 \text{ кг/м}^3$, q_v – расчетный расход сточных вод, $\text{м}^3/\text{сут}$.

В настоящее время в соответствии с регламентом БОС КЗСК после биологической очистки в аэротенках биоценоз активного ила попадает во вторичные отстойники, где происходит его отделение от очищенных сточных вод. Из вторичных отстойников уплотненный активный ил направляется в регенераторы, где при интенсивной аэрации проводится восстановление его метаболической активности. Регенератором выступает первый коридор аэротенка. После восстановления окислительной способности активного ила вновь осуществляется биологическая очистка сточных вод [225, 227–229].

В предлагаемой технологии происходит совместная регенерация активного ила и шлама в регенераторах с последующим их поступлением в цикл адсорбционно-биологической очистки воды [200, 230–233].

Существуют способы регенерации сорбентов, заключающиеся в их аэрации в воде. Некоторые виды сорбатов способны окисляться при температуре $25\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении на $45\text{--}65 \%$ [226].

На основании представленных источников предполагается подавать шлам, который является сорбционным материалом, на регенерацию совместно с активным илом в регенераторы. После реализации предлагаемой адсорбционно-биологической технологии шлам совместно с активным илом выносится во вторичные отстойники 6. Часть осадка направляется в регенератор, реализуется замкнутый цикл оборота осадка на очистных сооружениях с его регенерацией [205]. Шлам совместно с активным илом может поступать в шламонакопитель.

При использовании шлама в качестве сорбционного материала происходит снижение экологической нагрузки за счет эффективной утилизации осадка водоподготовки. Решается проблема снижения минерализации подземных вод, засоления и отчуждения почв, используемых для хранения отхода на ТЭС, улучшается гидрохимическое состояние окрестных водных объектов [234–236].

Карбонатный шлам ТЭС может быть использован в качестве сорбционного материала при адсорбционно-биологической очистке промышленных сточных вод с участием микроорганизмов активного ила. Использование отхода энергетики позволяет решить несколько задач производственно-промышленного и энергетического комплексов:

- интенсифицировать процесс биологической очистки сточных вод, повышая показатели качества осветленной воды без изменения конструкции аппаратов;
- снизить значение илового индекса и предотвратить избыточный вынос взвешенных веществ после вторичного отстойника;
- сократить экономические затраты биологической очистной станции КЗСК;
- проводить эффективную утилизацию отходов ТЭС.

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА АДСОРБЦИОННОГО ФИЛЬТРА С ЗАГРУЗКОЙ ИЗ РАЗРАБОТАННОГО СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

4.1. Описание схемы установки по очистке сточных вод ПАО «Нижекамскнефтехим» от нефтепродуктов

Для расчета технико-экономических показателей работы «СМ–5» предложено его применение в системе очистки СВ ПАО «Нижекамскнефтехим». Система представлена узлом механической очистки, коагуляции и обеззараживания, ультрафильтрации, адсорбционной очистки, обратного осмоса. Очистные сооружения модернизируются посредством включения узла ультрафильтрации – для очистки от взвешенных примесей перед узлом обратного осмоса, предназначенного для обессоливания стоков. Для отработки данной технологии на очистных сооружениях ПАО «Нижекамскнефтехим» сооружена пилотная установка, включающая в себя последовательно 5 этапов:

- 1) механическая очистка;
- 2) коагуляция (К), обеззараживание;
- 3) ультрафильтрация (УФ);
- 4) адсорбционная очистка (АО);
- 5) обратный осмос (ОО).

Производительность пилотной установки составляет 24,7 м³/час.

На пилотную установку подается исходная вода (ИВ), которая формируется из ливневых стоков, промывных вод ХВО ТЭЦ, продувочной воды из оборотных систем. ИВ представляет собой прозрачную жидкость, высокоцветную (цветность свыше 150 градусов), с ярко выраженным запахом нефтепродуктов, маломутную, с содержанием взвешенных веществ до 5 мг/дм³, с концентрацией нефтепродуктов от 6 до 8 мг/дм³. Характеристики сточной воды по ступеням обработки представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Характеристики сточной воды по ступеням обработки

Содержание, мг/дм ³	ИВ	К	УФ	АФ	ОО
Нефтепродукты	8	6	3	0,1	отс.
Взвешенные вещества	5	0,5	отс.	отс.	отс.

После механической очистки сточная вода подается в емкость для проведения коагуляции и обеззараживания. В трубопровод насосом-дозатором подается коагулянт оксихлорид алюминия и гипохлорид натрия, доза которых определяется в зависимости от показателей поступающей на очистку воды.

После коагуляции и обеззараживания вода попадает на узел ультрафильтрации «УФС–М». Производится тонкая очистка воды от механических примесей. Для промывки и предотвращения биообрастания мембраны промываются химическими реагентами.

После проведения процесса коагуляции вода поступает на адсорбционный фильтр ФОВ 3,0–0,6 с загрузкой активированного угля марки «Сорбер». При появлении проскока НП фильтр отключается на регенерацию. Регенерация проводится пропуском теплого потока воды через загрузку в обратном направлении. Промывные воды с НП сливаются в голову очистных сооружений.

В конце очистных сооружений установлена обратноосмотическая установка «ДВС–М/150–8–36». Производится обессоливание СВ, концентрат разбавляется и сбрасывается в начало очистных сооружений.

Далее представлена схема производства «СМ–5» производительностью 423 кг/сут. Схема состоит из следующих операций:

– гранулирование. Смещение шлама со связующим, гранулирование происходит в грануляторе смесителе ТЛ–080. На выходе имеем гранулы размером 0,5–2,5 мм;

– прокаливание. Полученные гранулы прокаливаются в камерной печи ПКО–1,2–200 при температуре 700 °С в течение 1 ч;

– пропитка. Прокаленные гранулы пропитывают в емкости с эмульсией гидрофобизирующего вещества в течение 15–20 мин;

– сушка. Сушка пропитанных гранул проводится в сушильном шкафу ПЭ–0041 при температуре 150 °С до установления постоянной массы.

После сушки гранулы поступают в бункер хранения готового СМ.

Для расчета технико-экономических показателей использования «СМ–5» авторами предложено принципиально заменить активированный уголь на разработанный адсорбент без внесения конструктивных изменений в пилотную установку. Для расчёта были приняты существующие технические данные используемого фильтра ФСУ 3,0–0,6 в пилотной установке, показанной на рис. 4.1.

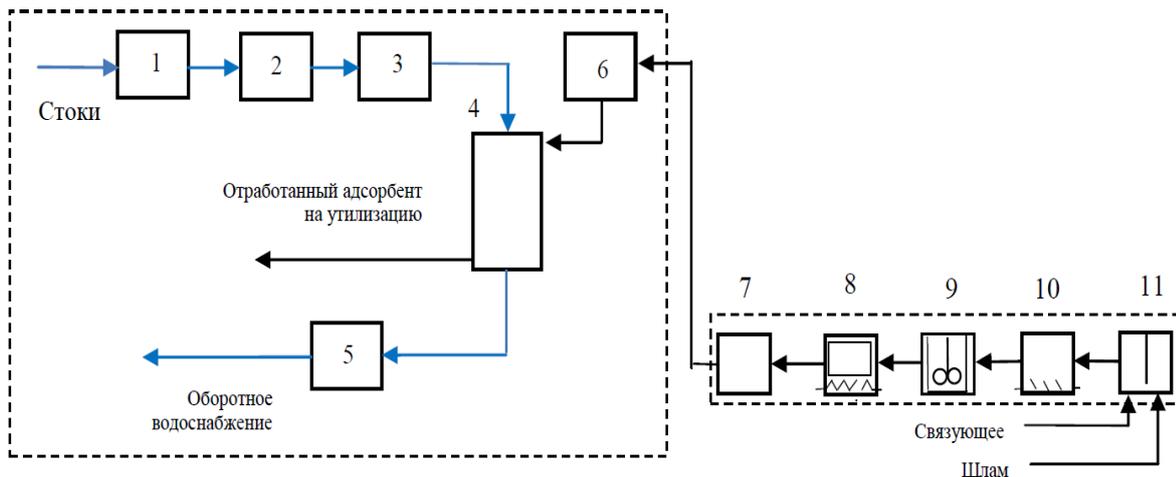


Рис. 4.1. Принципиальная технологическая схема пилотной установки очистных сооружений ПАО «Нижекамскнефтехим» с включенной линией производства «СМ-5»: 1 – блок механической очистки; 2 – блок коагуляции и обеззараживания; 3 – блок ультрафильтрации; 4 – адсорбционный фильтр; 5 – блок обратного осмоса; 6 – бункер подачи сорбента; 7 – бункер хранения готового сорбента; 8 – сушильная камера; 9 – емкость для пропитки гранул; 10 – муфельная печь, 11 – гранулятор-смеситель

Производительность фильтра составляет $24,7 \text{ м}^3/\text{ч}$, высота загрузки – 2,5 м, диаметр фильтра – 3,0 м, скорость фильтрования – $3,5 \text{ м/ч}$. Количество «СМ-5» на два фильтра, включая резервный, составляет 19 т, удельный расход «СМ-5» для очистки $1 \text{ м}^3 \text{ СВ} - 0,71 \text{ кг/м}^3$.

Конструкция адсорбционного фильтра, включенного в технологическую схему, представлена на рис. 4.2.

Сорбционный фильтр представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, который состоит из корпуса, нижнего и верхнего распределительных устройств, трубопроводов, запорной арматуры, пробоотборного устройства и фильтрующей загрузки.

Корпус фильтра – цилиндрическая сварная обечайка из листовой стали с приварными эллиптическими верхним и нижним днищами. К нижнему днищу приварены три опоры для установки фильтра на фундамент.

Корпус фильтра оборудован двумя люками, расположенными в верхней и нижней части корпуса. Верхний люк предназначен для загрузки и периодического осмотра состояния поверхностей фильтрующего материала, ревизии и ремонта верхнего распределительного устройства.

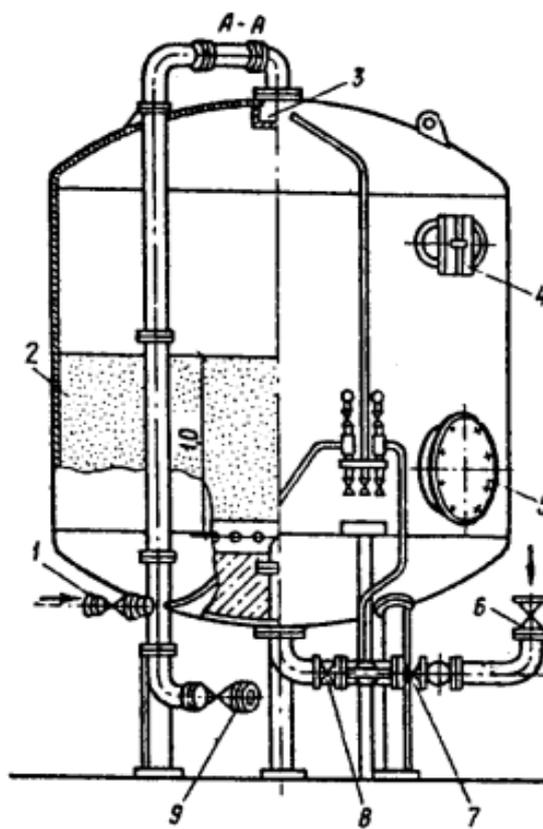


Рис. 4.2. Напорный вертикальный фильтр с зернистой загрузкой:

- 1 – трубопровод для подачи воды на очистку; 2 – слой зернистого фильтрующего материала; 3 – верхнее распределительное устройство; 4 – контрольный эллиптический лаз; 5 – круглый лаз; 6 – трубопровод для подачи промывной воды; 7 – трубопровод для отвода первого фильтрата; 8 – трубопровод для отвода очищенной воды; 9 – трубопровод для отвода промывочной воды; 10 – трубопровод сжатого воздуха; 11 – штуцер для гидравлической выгрузки и загрузки фильтрующего материала

Нижний люк предназначен для монтажа и ремонта нижнего и верхнего дренажно-распределительных устройств, для выполнения внутренней антикоррозионной защиты корпуса фильтра.

Для гидрозагрузки фильтрующего материала в верхней части обечайки предусмотрен штуцер. Для гидровыгрузки фильтрующего материала в нижнем эллиптическом днище предусмотрен штуцер.

4.2. Расчет адсорбционного фильтра с загрузкой «СМ-5»

Производится расчет адсорбционного фильтра ФСУ 3,0–0,6 с загрузкой разработанного сорбционного материала «СМ-5». В табл. 4.2 представлены исходные данные для расчета.

Исходные данные для расчета адсорбционного фильтра
с загрузкой «СМ–5»

Параметр	Значение
Удельный свободный объем (порозность), ε	0,407
Плотность сточной воды $\rho_{с.в.}$, кг/м ³	1000
Коэффициент, учитывающий форму частиц, Φ	0,9
Высота загрузки H , м	2,5
Кинематический коэффициент вязкости воды (при 20 °С), μ	$1,004 \cdot 10^{-3}$
Число фильтров n	1
Производительность фильтра $Q_{пр}$, м ³ /ч (м ³ /с)	25 (0,0069)
Площадь сечения фильтра $S_{адс}$, м ²	7,1
Насыпная плотность «СМ–5» $\rho_{н.}$, кг/м ³	536
Скорость фильтрования, м/ч	3,5

Фиктивная скорость потока $\omega_{фиск}$, м/с:

$$\omega_{фиск} = \frac{Q_{пр}}{S_{ф}} = \frac{0,069}{7,1} = 0,000971 \text{ м/с.} \quad (4.1)$$

Истинная скорость потока $\omega_{ист}$, м/с:

$$\omega_{ист} = \frac{\omega_{фиск}}{\varepsilon} = \frac{0,000971}{0,407} = 0,0024 \text{ м/с.} \quad (4.2)$$

Кажущаяся плотность адсорбента $\rho_{каж}$, кг/м³:

$$\rho_{каж} = \frac{\rho_{сорб}}{1 - \varepsilon} = \frac{560}{1 - 0,407} = 944,35 \text{ кг/м}^3. \quad (4.3)$$

Размер частиц адсорбента: $d_{ч} = 0,002$ м.

Удельная поверхность a_v , м²/м³:

$$a_v = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_{ч}} = \frac{6(1 - 0,407)}{0,002} = 1779 \text{ м}^2/\text{м}^3. \quad (4.4)$$

Определяем режим течения потока в слое.

Число Рейнольдса:

$$Re = \frac{\omega_{ист} d_{ч} \rho_{с.в.}}{\mu} = \frac{0,0024 \cdot 0,002 \cdot 1000}{1,004 \cdot 10^{-3}} = 4,78. \quad (4.5)$$

Коэффициент трения λ находят в зависимости от характера движения [258]:

$$1) \text{ при } Re < 50 \quad \lambda = \frac{220}{Re};$$

$$2) \text{ при } Re = 50-7200 \quad \lambda = \frac{11,6}{Re^{0,25}};$$

$$3) \text{ при } Re > 7200 \quad \lambda = 1,26.$$

$$\text{Коэффициент трения в данном случае равен: } \lambda = \frac{220}{4,78} = 46,025.$$

Перепад давления насыпного слоя ΔP , Па:

$$\Delta P = \lambda \frac{H}{d_{ч}} \frac{\rho_{с.в.} \omega_{ист}^2}{2} = 46,025 \frac{2,5}{0,002} \frac{1000 \cdot 0,024^2}{2} = 331,38 \text{ Па.} \quad (4.6)$$

Масса СМ для загрузки одного адсорбционного фильтра m_c , кг, рассчитывается по формуле:

$$m_c = \rho_H S_{адс} H = 536 \cdot 7,1 \cdot 2,5 = 9514 \text{ кг.} \quad (4.7)$$

Проникание адсорбата внутрь зерна адсорбента – процесс диффузионный и, следовательно, характеризуется коэффициентом диффузии. Под коэффициентом диффузии D понимают количество вещества, диффундирующего в единицу времени через квадратный сантиметр поверхности при градиенте концентрации, равном единице [238].

Точное определение коэффициента диффузии производится по сложным формулам. В технической адсорбции следует ограничиться его определением D , м²/с, по приближенной зависимости [237]:

$$D = \frac{Kr^2}{\pi^2 \tau_{0,5}}, \quad (4.8)$$

где r – радиус гранулы; K – коэффициент, зависящий от формы гранул; $\tau_{0,5}$ – время полуотработки адсорбционной емкости, т.е. промежуток времени, прошедший от начала опыта до того момента, когда количество адсорбированного вещества достигнет 50 % от равновесной адсорбционной способности [238].

Для частиц шарообразной формы коэффициент $K = 0,308$.

Время $\tau_{0,5} = 120$ с (время полуотработки сорбционной емкости «СМ–5» по усредненному нефтепродукту – бензин, нефть)

Коэффициент диффузии молекул НП внутри зерна адсорбента:

$$D = \frac{0,308 \cdot 0,001^2}{3,14^2 \cdot 120} = 5,201 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Кинематический коэффициент вязкости ν , $\text{м}^2/\text{с}$, определяется по формуле:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho_{\text{с.в.}}} = \frac{1,004 \cdot 10^{-3}}{1000} = 1,004 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}. \quad (4.9)$$

Для определения коэффициента массоотдачи необходимо определить диффузионный критерий Прандтля [239, 240] по формуле:

$$\text{Pr}_{\text{диф}} = \frac{\nu}{D} = \frac{1,004 \cdot 10^{-6}}{5,201 \cdot 10^{-10}} = 1930. \quad (4.10)$$

Приведенный диаметр $d_{\text{пр}}$, м, рассчитывается по формуле:

$$d_{\text{пр}} = \sqrt[3]{\frac{6 \left(\frac{\pi d_{\text{ч}}^2}{4} \right) l_{\text{ч}}}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{6 \left(\frac{3,14 \cdot 0,002^2}{4} \right) 0,002}{3,14}} = 0,0023 \text{ м}. \quad (4.11)$$

$$L = \frac{\pi d_{\text{пр}}}{2} = \frac{3,14 \cdot 0,0023}{2} = 0,0036 \text{ м}. \quad (4.12)$$

Коэффициент массоотдачи β , м/с, рассчитывается по формуле:

$$\beta = 0,62 \left(\frac{\Delta P_{\varepsilon v}}{a_v H L \rho_{c.v.}} \right)^{\frac{1}{3}} \text{Pr}_{\text{диф}}^{-\left(\frac{2}{3}\right)} =$$

$$= 0,62 \left(\frac{331,38 \cdot 0,407 \cdot 1,004 \cdot 10^{-6}}{1779 \cdot 2,5 \cdot 0,0036 \cdot 1000} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot 1930^{-\left(\frac{2}{3}\right)} = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ м/с.} \quad (4.13)$$

Объемный коэффициент массоотдачи β_y , с^{-1} , рассчитывается по формуле:

$$\beta_y = \beta a_v = 7,9 \cdot 10^{-6} \cdot 1779 = 0,014 \text{ с}^{-1}. \quad (4.14)$$

Таким образом, в главе проведены экспериментальные исследования и получены данные по адсорбционной очистке сточных вод ПАО «Нижекамскнефтехим» от НП с помощью модифицированных СМ на основе карбонатного шлама, с эффективностью $\mathcal{E} > 90 \%$. Произведен расчет адсорбционного фильтра с загрузкой «СМ-5».

ГЛАВА 5. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ

Закономерности адсорбционных процессов достаточно полно исследованы в литературе [241, 242]. К кинетике адсорбции относятся процессы, происходящие на уровне зерна или тонкого слоя зерен, в котором отсутствует градиент концентраций поллютантов по толщине слоя, и рассматриваются лишь градиенты по радиусу зерна адсорбента. Элементарный акт физической адсорбции обычно не требует энергии активации, происходит достаточно быстро и лимитируется процессами транспорта в объеме зерна (внутренняя диффузия) или подводом к внешней поверхности зерна (внешняя диффузия). Кинетика адсорбции описывается общими уравнениями массообмена и теплообмена. Основная задача теории динамики адсорбции – моделирование и расчет аппаратов – адсорберов.

Рассмотрим модельный случай изотермической адсорбции, не осложненной тепловыми эффектами. Через слой адсорбента длиной x пропускают модельный раствор с концентрацией нефтепродуктов (НП) $1,35 \text{ мг/дм}^3$. Данная концентрация является средней на входе в адсорбционные фильтры в системах очистки сточных вод от НП. Высота слоя загрузки «СМ–5» составляет 20 см, масса загрузки – 54,38 г, скорость фильтрования – 3,5 м/ч. «Проскок» НП фиксируется на концентрации $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Исходную концентрацию обозначим C_0 , удельную скорость воды, отнесенную к единице сечения адсорбента, обозначим w , эти значения поддерживаются постоянными. Дополнительно допустим, что концентрация НП в адсорбенте до начала эксперимента равна нулю. Проследим за изменениями концентрации НП $C(L, \tau)$ и его содержанием в адсорбированном виде $a(L, \tau)$ по длине слоя L в разные моменты времени τ . Исследования таких процессов показывают, что в начальный период времени τ при $\tau < \tau_0$, τ_0 – некоторое характерное время, происходит насыщение рабочего слоя НП длиной L в нестационарном режиме. При $\tau > \tau_0$ в слое длиной $L > L_{\text{ф}}$ устанавливается стационарный режим с изменением профиля концентрации, который называется фронтом сорбции.

Изучение динамики сорбции позволяет найти основные расчетные параметры систем сорбционной очистки воды: эффективность, длину зоны массопередачи и скорость ее движения, время работы адсорбера.

По уравнению динамики Шилова рассчитывается время τ и коэффициент k защитного действия слоя «СМ–5»:

$$\tau_{\text{пр}} = kL - \tau_0 \quad \text{или} \quad \tau_{\text{пр}} = k(L - h), \quad (5.1)$$

где $\tau_{\text{пр}}$ – время защитного действия слоя, время до проскока; L – высота слоя; $\tau_{\text{пр}}$ и k – константы; $\tau_0 = h/w$ характеризует параметры и время, необходимое для формирования и проведения собственно массообменного процесса; $k = A_0/c_0w$ – коэффициент защитного действия; w – скорость потока жидкости; h – высота слоя; $k = A_0$ – предельное значение динамической сорбционной емкости (ДСЕ) при данной исходной концентрации c_0 .

Один из подходов к решению задачи динамики сорбции, реализованный Родзиллером, базируется на уравнении материального баланса веществ [241]:

$$\rho_{\text{н}} \frac{\partial a}{\partial \tau} + w \frac{\partial c}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial \tau} - \varepsilon D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0, \quad (5.2)$$

где a – величина адсорбции, кг/кг; c – текущая концентрация адсорбтива в потоке, кг/м³; τ – время, с; w – скорость движения потока жидкости, м/с; x – координата, зависящая от высоты слоя адсорбента, м; ε – порозность сорбента; D^* – коэффициент продольной диффузии, учитывающий молекулярную диффузию и конвективное перемешивание вдоль слоя, м²/с; $\rho_{\text{н}}$ – насыпная плотность, кг/м³.

В работах Славинского показано, что при очистке воды в адсорберах с плотным слоем гранулированного сорбента продольная диффузия незначительна, и режим движения жидкости в таком адсорбере с достойной степенью точности можно описать моделью идеального вытеснения, а в пределах гранулы сорбента – моделью идеального смешения.

Для описания суммарного процесса изотермической динамики адсорбции к этому уравнению необходимо добавить уравнение кинетики процесса адсорбции:

$$\rho_{\text{н}} \frac{\partial a}{\partial \tau} = \beta_i (c - c^*), \quad (5.3)$$

где β_i – коэффициент массоотдачи, с⁻¹; c^* – концентрация НП на поверхности адсорбента, равновесная текущей величине адсорбции, мг/дм³.

Дифференциальные уравнения массообмена в зернистом слое решаются с учетом начальных и граничных условий. Распределение концентраций и температур в начальный момент времени:

$$\tau = 0; 0 \leq x \leq L; c=0; a = 0; T_0 = \text{const.}$$

Граничные условия при $x=0$ записываются в виде:

$$\tau > 0; x = L; c = c_0 = \text{const}; a = a(\tau); T = \text{const.}$$

Таким образом, в течение всего процесса в слой поступает поток жидкости при постоянно концентрации НП и температуре.

Изотерма адсорбции является основной характеристикой адсорбента. Запишем уравнение изотермы адсорбции

$$a = f(c^*). \quad (5.4)$$

Изотерма адсорбции имеет выпуклую форму (изотерма L -типа). Выпуклая линия изотермы относится к I типу по БЭТ и указывает на наличие в адсорбенте микропор.

При учете продольной диффузии одновременно действует два фактора. Первый фактор вызывает размывание адсорбционного фронта. Второй фактор связан с видом изотермы. Коэффициент D^* находится экспериментальным путем.

В первом приближении его можно рассчитать как

$$D^* = Kr^2 / \pi\tau_{0,5}, \quad (5.5)$$

где r – радиус гранул гидрофобного сорбента на основе «СМ-5»; K – коэффициент, зависящий от формы гранул; $\tau_{0,5}$ – время полуобработки адсорбционной емкости, т.е. промежуток времени, прошедший от начала опыта до такого момента, когда количество адсорбционного вещества достигает 50 % от равновесной адсорбционной способности.

Выпуклая изотерма адсорбции соответствует адсорбции НП на поверхности гранул шлама. Рассмотрим движение двух точек адсорбционного фронта C_1 и C_2 , причем $C_2 > C_1$. Производная изотермы $f'(C_1) > f'(C_2)$, поэтому точка с концентрацией C_2 должна двигаться быстрее точки с концентрацией C_1 . Но насыщению слоя при концентрации C_2 должно предшествовать насыщение слоя $C_1 > C_2$. В результате фронт по мере перемещения по слою должен становиться все круче.

Однако эти режимы относятся к модельной ситуации, возникающей в реакторе идеального вытеснения без учета факторов размытия фронта. На практике конечная скорость адсорбции, как и неоднородность слоя, неизбежно приводит к размытию адсорбционного фронта. При этом кинетика адсорбции выражается уравнениями:

$$\rho_{\text{H}} \frac{da}{d\tau} = \beta_{\text{ж}}(c - c^*), \quad (5.6)$$

$$\rho_{\text{H}} \frac{da}{d\tau} = \beta_{\text{T}}(a^* - a). \quad (5.7)$$

где $\beta_{\text{ж}}$, β_{T} – коэффициенты внешней и внутренней массоотдачи, соответственно; c – концентрация в потоке вне зерна; c^* – концентрация у внешней поверхности, равновесная величине адсорбции в объеме зерна; a – величина адсорбции; a^* – адсорбция, равновесная концентрации в потоке.

Формула (5.6) соответствует условиям, когда процесс лимитирован внешней диффузией. Формула (5.7) соответствует условиям, когда процесс лимитирован внутренней диффузией.

Для определения *общего коэффициента массопередачи* будем рассматривать предельную диффузию в качестве фактора, уменьшающего эффективное значение коэффициента массопередачи, что приводит к следующему уравнению аддитивности сопротивлений – уравнению Тодеса-Биксона:

$$\frac{1}{\beta_0} = \frac{1}{\beta_{\text{ж}}} + \frac{1}{\beta_{\text{T}}} + \frac{D^*}{w^2}, \quad (5.8)$$

где $\beta_{\text{ж}}$, β_{T} – коэффициенты массоотдачи в жидкой и твердой фазе; D^*/w^2 – сопротивление массопередачи в результате процесса перемешивания.

Коэффициент массоотдачи определяется интенсивностью переноса НП внутри зерна:

$$\beta_{\text{T}} = \frac{4\pi^2 D}{d_3}, \quad (5.9)$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; d_3 – эквивалентный диаметр зерен слоя, м.

Для определения коэффициента массоотдачи процесса сорбционной очистки в слое сорбента в жидкой фазе необходимо определить возможный гидродинамический режим. Поток жидкости течет через зернистый слой поверхностью зерен a в единице объема и долей $\varepsilon_{\text{св}}$ свободного объема. Число Рейнольдса для зернистого слоя:

$$\text{Re} = \frac{d_{\text{э}} w / \varepsilon_{\text{св}} \rho}{\mu} = \frac{d_{\text{э}} w / \varepsilon_{\text{св}}}{\nu}, \quad (5.10)$$

где ρ , μ , ν – плотность, динамический и кинематический коэффициенты вязкости жидкости, соответственно, $\varepsilon_{\text{св}}$ – доля свободного объема слоя.

Значение эквивалентного диаметра для каналов некруглого сечения $d_{\text{э}} = 4\varepsilon_{\text{св}} / a_{\text{v}}$, где a_{v} – удельная поверхность зерен адсорбента, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Коэффициент $\beta_{\text{ж}}$ для ламинарного режима, $\text{Re} < 40$ [243]:

$$\beta_{\text{ж}} = 0,62 \left(\frac{\Delta p \varepsilon_{\text{св}} \nu}{a_{\text{v}} H L \rho} \right)^{0,33} (\text{Pr})^{-2/3}. \quad (5.11)$$

Для турбулентного режима, $\text{Re} > 40$ [243]:

$$\beta_{\text{ж}} = 0,175 \left(\frac{\bar{\varepsilon} \nu}{\rho} \right)^{0,25} (\text{Pr})^{-2/3}, \quad (5.12)$$

где $L = \pi d_{\text{пр}} / 2$, $d_{\text{пр}}$ – приведенный диаметр, м; $d_{\text{пр}} = \left(\frac{6V_3}{\rho} \right)^{1/3}$, V_3 – объем зерна, м^3 ; $\bar{\varepsilon}$ – средняя объемная скорость диссипации энергии, $\text{Вт}/\text{м}^3$.

Перепад давления насыпного слоя сорбента:

$$\Delta p = \lambda \frac{H}{d_{\text{э}}} \frac{(w / \varepsilon_{\text{св}})^2}{2} \rho, \quad (5.13)$$

где λ – коэффициент трения, который зависит от режима движения:

- 1) при $\text{Re} < 50$, $\lambda = 220/\text{Re}$;
- 2) при $\text{Re} = 50-7200$, $\lambda = 220/\text{Re}^{0,25}$;
- 3) при $\text{Re} > 7200$, $\lambda = 1,26$.

При переходе от ламинарного движения потока жидкости к турбулентному режиму величина $\beta_{\text{ж}}$ возрастает, доля общего диффузионного сопротивления, приходящаяся на внешний массообмен, уменьшается.

От величины адсорбции и начальной концентрации НП в потоке сточной воды коэффициент внешнего массообмена практически не зависит. Коэффициент внутренней массоотдачи существенно зависит от величины адсорбции: с ее увеличением β_T уменьшается, и доля общего диффузионного сопротивления, приходящаяся на массоперенос в твердой фазе, возрастает.

Кинетика процесса адсорбции нефтепродуктов из сточных вод сорбционным материалом «СМ-5» исследовалась с помощью метода ИК-спектроскопии (рис. 5.1).

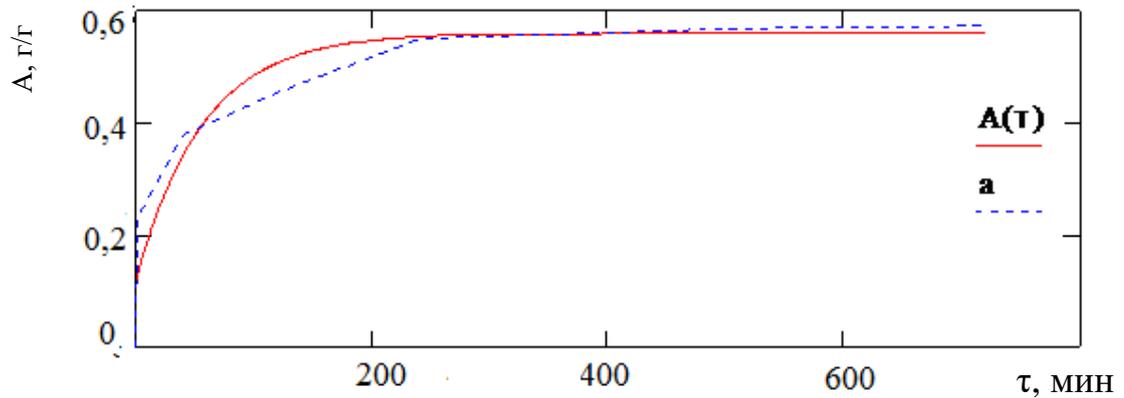


Рис. 5.1. Кинетическая кривая адсорбции НП: а – экспериментальные данные, $A(\tau)$ – аппроксимация экспоненциальной зависимости

Полученные данные по сорбционной емкости были использованы для построения изотермы адсорбции. Изотерма сорбции соответствует изотерме Ленгмюра (L -типа). Сорбционная емкость «СМ-5» пропорциональна конечной концентрации нефтепродуктов. Выпуклая форма изотермы подтверждает эффективную адсорбцию «СМ-5» нефтепродуктов из водных растворов. Подобный вид изотермы адсорбции характерен для микропористых сорбентов [244].

В дальнейшем полученные данные изотермы адсорбции позволят определить оптимальные параметры и условия промышленных установок очистки сточных вод объектов теплоэнергетики и других предприятий.

По высотам работающих слоев, использованных в эксперименте, можно рассчитать коэффициент массопередачи для каждого момента времени по следующему уравнению [177]:

$$\beta_{0i} = \frac{a_{i+1} - a_i}{C_{i+1} - C_i} \frac{10^{-3}}{\tau_i}. \quad (5.14)$$

На коэффициент массопередачи оказывают влияние природа сорбата и сорбента, порозность сорбента; он монотонно убывает при увеличении величины адсорбции и размера гранул сорбента. Чем ниже концентрация примесей в воде, тем вероятнее попадание в очищенную воду только трудносорбируемых компонентов (рис. 5.2).

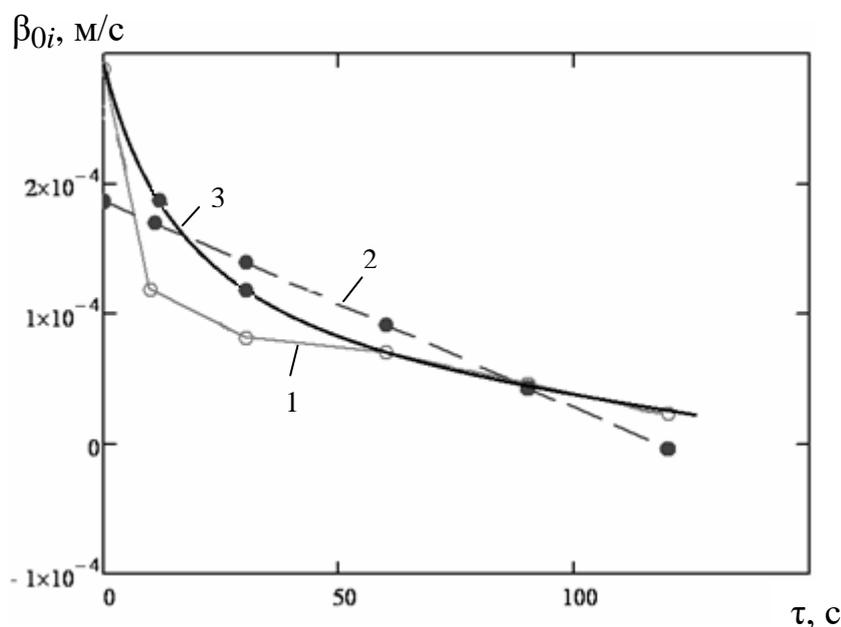


Рис. 5.2. Коэффициент массопередачи: 1 – экспериментальная кривая; 2 – линейная аппроксимация; 3 – аппроксимация полиномом 3-го порядка

Из рис. 5.2 видно, что наименьшее расхождение между экспериментальными и расчетными точками достигается при аппроксимации полиномом 3-го порядка.

Определенный по уравнению (5.14) коэффициент массопередачи β_{0i} будет являться величиной переменной, мгновенные значения которого различны в разные моменты времени. Характер кривой соответствует литературным данным по изучению изменения коэффициента массопередачи при адсорбции. Коэффициент массопередачи можно также интерпретировать как функцию отклика гидродинамической модели на соответствующее возмущение [245].

Уравнения математической модели решались методом итерации. Решением системы дифференциальных уравнений является нахождение целевой функции. При расчете материального баланса процесса адсорбции в каждом дифференциальном элементе слоя (узле сетки) сорбента «СМ-5» с учетом кинетики поглощения нефтепродуктов из сточных вод образуется поверхность, отражающая изменение концентрации как в слое, так и во времени (рис. 5.3).

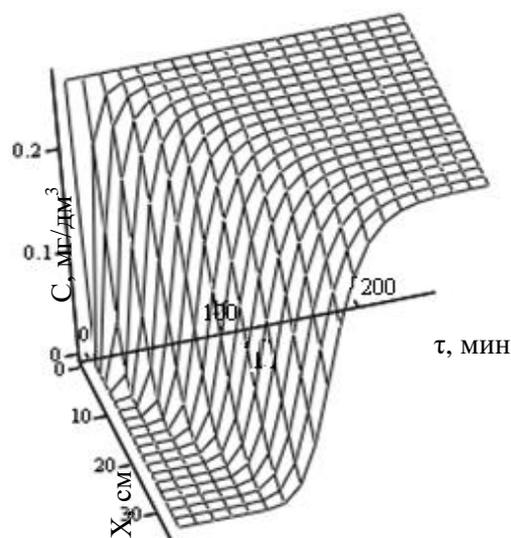


Рис. 5.3 Зависимость концентрации от высоты слоя и времени контакта

Из частного решения системы уравнений находятся кривые распределения концентрации адсорбированных нефтепродуктов в слое сорбента (рис. 5.4).

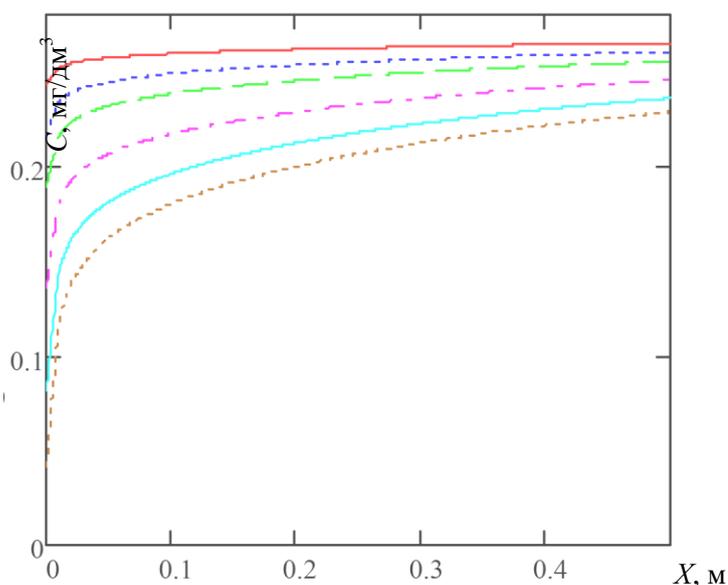


Рис. 5.4. Кривые распределения концентрации нефтепродуктов в слое сорбента

Полученный в процессе выполнения экспериментов по кинетике адсорбции информационный базис позволяет моделировать динамику адсорбции в неподвижном слое сорбента гранул «СМ-5» на основе уравнений материального баланса в частных производных и последующей аппроксимацией с использованием встроенных функций различных вычислительных программ.

ГЛАВА 6. РАСЧЕТ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО И ЭКОНОМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРЕДЛОЖЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Произведен расчет экономической эффективности от внедрения предлагаемых технологий путем сопоставления затрат и доходов, полученных на ПАО «Нижнекамскнефтехим» и ОАО «КЗСК», рассчитан предотвращенный экологический ущерб при использовании технологии очистки сточных вод карбонатным шламом.

6.1. Расчет капитальных затрат производственного оборудования, инструментов и приспособлений при производстве сорбционного материала «СМ-5»

При определении стоимости технологического оборудования берутся свободные рыночные цены, а также учитываются затраты на транспортировку, заготовительные расходы и затраты на монтаж.

Транспортно-заготовительные расходы берутся в размере 3–5 %, а затраты на монтаж – 5–15 % от цены [246]. В табл. 6.1 представлен расчет капитальных затрат на оборудование.

Стоимость дорогостоящего и долгослужашего инструмента принимается в размере 10 % от стоимости технологического оборудования (с учетом затрат на монтаж и транспортно-заготовительных расходов) и рассчитывается по формуле:

$$K_1 = 0,1K_3 = 0,1 \cdot 475,77 = 47,57 \text{ тыс. руб.} \quad (6.1)$$

Стоимость производственного и хозяйственного инвентаря принимается в размере 3 % от стоимости оборудования [247] и рассчитывается по формуле:

$$K_1 = 0,03K_3 = 0,03 \cdot 475,77 = 14,27 \text{ тыс. руб.} \quad (6.2)$$

Таблица 6.1

Капитальные затраты на оборудование

Наименование оборудования	Кол-во	Цена, тыс. руб. за ед.	Сумма, тыс. руб.	Транспортно- заготовительные расходы, 4 %	Затраты на монтаж 10 %	Всего капит-х затрат, К _з , тыс. руб
Гранулятор смеситель ТЛ – 080 ООО «ДзержинскТЕХНОМАШ»	1	200	200	8	20	228
Печь камерная ПКО–1,2–200 НПП «Теплоприбор»	1	154	154	6,16	15,4	175,56
Шкаф сушильный ПЭ-0041	1	59,4	59,4	2,37	5,94	67,71
Перемешивающее устройство перфоратор «Makita»	1	4,5	4,5	–	–	4,5
Всего						475,77

В табл. 6.2 представлен расчет капитальных затрат по участку.

Таблица 6.2

Капитальные затраты по участку

Наименование затрат	Сумма, тыс. руб.
Стоимость оборудования, K_3	475,77
Стоимость дорогостоящего и долговременного инструмента, K_1	47,57
Стоимость производственного и хозяйственного инвентаря, K_2	14,27
Всего	537,61

6.2. Расчет себестоимости изготовления сорбционного материала «СМ-5»

Затраты на основные материалы [248, 249] М, руб., рассчитываются по формуле:

$$M = N_M \cdot C_M \cdot K_{Т.З.}, \quad (6.3)$$

где $K_{Т.З.}$ – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы (1,05); N_M – норма расхода материала на 1 изделие; C_M – цена 1 кг материала.

В табл. 6.3 представлен расчет затрат на основные материалы.

Таблица 6.3

Затраты на основные материалы

Материал	Норма расхода, т	Цена материала, руб./т	Цена материала на производства 1 т продукта, руб.	Транспортно-заготовительные работы, руб.	Затраты на материал, руб.
Шлам	0,5865	300	175,95	8,79	184,74
Жидкое натриевое стекло	0,3812	5500	2096,6	104,83	2201,43
«ГКЖ-94М»	0,0322	300000	9600	483	10143
Всего					12529,18

*Амортизация оборудования, транспортных средств
и дорогостоящего инструмента*

Амортизационные отчисления A , руб., рассчитываются, исходя из балансовой стоимости оборудования, транспортных средств, дорогостоящего инструмента (капитальные затраты – K_i) и норм амортизации (H_{ai}) [250] по формуле:

$$A = \sum K_i \frac{H_{ai}}{100}, \quad (6.4)$$

где H_{ai} – норма амортизации для оборудования: 10, для дорогостоящего инструмента: 20.

$$A = 457,77 \frac{10}{100} + 457,77 \frac{20}{100} = 47,57 + 95,154 = 142,73 \text{ тыс. руб.}$$

Годовая сумма амортизации при эксплуатации оборудования с учетом годового объема производства (250 т):

$$A_{\text{экс}} = \frac{A}{250} = \frac{142,73}{250} = 0,57 \text{ тыс. руб.} \quad (6.5)$$

Затраты на электроэнергию

Согласно производственной схеме производительностью 420 кг/сут гранулятор работает 1 ч при мощности 25 кВт, камерная печь – 15 ч при мощности 15 кВт, перемешивание производится в течение 1 ч при мощности 2 кВт, сушка продукта – 20 ч при мощности 2,5 кВт. Стоимость электроэнергии для предприятия – 2,5 руб./кВт·ч. В табл. 6.4 представлен расчет затрат на электроэнергию при производстве сорбционного материала «СМ–5».

При условии, что затраты электроэнергии на производство 420 кг продукции составили 520,625 руб., то на производство 1 т продукции понадобится $Z_{\text{эл.эн}}=1239$ руб.

Итого затраты на электроэнергию и амортизацию оборудования составят:

$$Z_{\text{экс}} = A_{\text{экс}} + Z_{\text{эл.эн}} = 0,57 + 1,239 = 1,809 \text{ тыс.руб.} \quad (6.6)$$

Таблица 6.4

Затраты на электроэнергию

Операция	Продолжительность операции, ч	Затрачиваемая энергия, кВт	Затраты на электроэнергию, руб.
Гранулирование	1	25	62,5
Прокаливание	15	8,75	328,125
Изготовление эмульсии	1	2	5
Сушка	20	2,5	125
Всего			520,625

В таблице 6.5 представлена калькуляция себестоимости продукции.

Таблица 6.5

Калькуляция себестоимости продукции

№ п/п	Наименование статей	Сумма, тыс. руб.	% по отношению к итогу
1	Материалы и комплектующие изделия	12,529	87,37
2	Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования и транс. средств	1,809	12,63
	Себестоимость	14,34	100

6.3. Расчет себестоимости очистки СВ от НП на адсорбционных фильтрах с загрузкой разработанного сорбционного материала

Расчет себестоимости очистки 1 м^3 СВ от НП производится по результатам испытаний «СМ–5» с учетом работы пилотной установки по очистке СВ на ОАО «Нижнекамскнефтехим». В расчете определяется составная часть себестоимости очистки 1 м^3 СВ на адсорбционных фильтрах.

Режим работы: три смены по 8 ч. Расход СВ – $24,7 \text{ м}^3/\text{ч}$ ($216372 \text{ м}^3/\text{год}$) Концентрация НП на входе в адсорбционный фильтр составляет $3 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

Время защитного действия стоя СМ–5 т, ч, рассчитывается по формуле:

$$\tau = \frac{(DCE_{CM-5} \cdot m_c n)}{C_0 \cdot Q_{ж}} = \frac{(4,2 \cdot 9514 \cdot 1)}{3 \cdot 24,7} = 539,25 \text{ ч.} \quad (6.7)$$

где DCE_{CM-5} – динамическая сорбционная емкость, г/кг; n – количество рабочих адсорбционных фильтров; C_0 – концентрация НП в СВ, г/м³; $Q_{ж}$ – объемный расход жидкости, м³/ч; m_c – масса загрузки адсорбционного фильтра, кг.

Годовой расход CM–5, кг, рассчитывается по формуле:

$$P = m_c \cdot n \frac{t_{\text{раб}}}{\tau} = 9514 \cdot 1 \frac{365 \cdot 24}{539,25} = 154553,4 \text{ кг} = 154,551 \text{ т,} \quad (6.8)$$

где $t_{\text{раб}}$ – годовой фонд рабочего времени, ч.

Затраты на сорбент З, тыс.руб., рассчитываются по формуле:

$$З = Ц \cdot P = 14340 \cdot 154,553 = 2216290 \text{ руб.,} \quad (6.9)$$

где Ц – стоимость 1 т CM, тыс. руб.,

Удельный расход CM–5 $P_{\text{уд}}$, кг/м³, рассчитывается по формуле:

$$P_{\text{уд}} = \frac{P}{Q} = \frac{154553,4}{216372} = 0,71 \text{ кг/м}^3. \quad (6.10)$$

где Q – расход СВ, м³/год.

Удельные затраты на 1 м³ очищаемой воды $З_{1\text{м}^3}$, руб., рассчитываются по формуле:

$$З_{1\text{м}^3} = \frac{З}{Q} = \frac{2216290}{216372} = 10,24 \text{ руб.} \quad (6.11)$$

Для расчета себестоимости очистки СВ используются эксплуатационные данные ОАО «Нижекамскнефтехим».

Годовые эксплуатационные расходы на АУ марки «Сорбер», используемого в качестве адсорбционной загрузки $P_{\text{АУ}}$, равны 13,6 т.

Стоимость активированного угля $Ц_{\text{АУ}}$ составила 184 тыс. руб./т.

Затраты на АУ рассчитываются по формуле:

$$З = 13,6 \cdot 184 = 2502,4 \text{ тыс. руб.} \quad (6.12)$$

Удельные затраты на 1 м³ очищаемой воды на АУ $Z_{1\text{м}^3}$, руб., рассчитываются по формуле:

$$Z_{1\text{м}^3} = \frac{2502400}{216372} = 11,56 \text{ руб.} \quad (6.13)$$

6.4. Расчет предотвращенного экологического ущерба при использовании в адсорбционных фильтрах гранул «СМ–5» и при внедрении адсорбционно-биологической технологии очистки сточных вод карбонатным шламом

Расчет предотвращенного экологического ущерба производится по методике, приведенной в работе [250].

Предотвращенный экологический ущерб от загрязнения вод представляет собой оценку в денежной форме возможных (расчетных) отрицательных последствий водным ресурсам, которые в рассматриваемый период времени удалось избежать (предотвратить) в результате проведения комплекса организационно-экономических, контрольно-аналитических и технико-технологических мероприятий по охране водной среды и водного фонда территорий.

Оценка величины предотвращенного ущерба от загрязнения водной среды проводится на основе региональных показателей удельного ущерба, представляющих собой удельные стоимостные оценки ущерба на единицу (1 условную т) приведенной массы загрязняющих веществ.

Под ущербом от загрязнения земельных ресурсов понимается ухудшение и разрушение почв и земель под воздействием антропогенных (техногенных) факторов, выражающиеся в количественном и качественном ухудшении состава и свойств почвы, снижении природохозяйственной значимости сельхозугодий.

В случае очистки СВ предприятий от НП с использованием гранулированных гидрофобных СМ на основе карбонатного шлама, который представляет из себя отход производства и занимает природные площади для складирования, то расчет предотвращенного экологического ущерба производится относительно НП и карбонатного шлама.

Предотвращенный экологический ущерб водным ресурсам $U_{\text{пр}}^{\text{В}}$, тыс. руб./год, рассчитывается по формуле:

$$Y_{\text{пр}}^{\text{B}} = Y_{\text{уд}}^{\text{B}} K_{\text{э}}^{\text{B}} \sum_{j=1}^n k_{\text{э}j}^{\text{B}} m_j J_{\text{д}}, \quad (6.14)$$

где $Y_{\text{пр}}^{\text{B}}$ – эколого-экономическая оценка величины предотвращенного ущерба водным ресурсам в рассматриваемом r -том регионе (далее – предотвращенный ущерб), тыс. руб./год; $Y_{\text{уд}}^{\text{B}}$ – показатель удельного ущерба (цены загрязнения) водным ресурсам, наносимого единицей (условная т) приведенной массы загрязняющих веществ на конец расчетного периода для j -го водного объекта в рассматриваемом r -том регионе, руб./усл. т. Для Республики Татарстан – 9832,3 руб. в ценах 1999 г.; m_j – масса j -того вещества, предотвращенного к сбросу в водные объекты в результате природоохранных мероприятий, проведения государственного контроля в r -том регионе в течение расчетного периода, т/год:

$m_j = m_{j1} - m_{j2}$, где m_{j1} и m_{j2} – массы j -того вещества до проведения природоохранного мероприятия и после;

n – количество учитываемых загрязняющих веществ;

j – номер загрязняющего вещества или группы веществ;

$K_{\text{э}}^{\text{B}}$ – коэффициент экологической значимости состояния водных объектов по бассейнам основных рек, для Республики Татарстан $K_{\text{э}}^{\text{B}} = 1,3$;

$k_{\text{э}j}^{\text{B}}$ – коэффициент эколого-экономической опасности j -того вещества, сбрасываемого в водные объекты (для НП – 20);

$J_{\text{д}}$ – индекс-дефлятор по отраслям промышленности, устанавливаемый Минэкономки России на рассматриваемый период и доводимый Госкомэкологии России до территориальных природоохранных органов, $J_{\text{д}} = 5,89$.

Расход сточных вод тонн в год $Q_{\text{год}} = 216372$ т/год; начальная концентрация НП в воде $C_{\text{н}} = 3$ мг/дм³; конечная концентрация НП $C_{\text{к}} = 0,1$ мг/дм³.

Количество НП в воде до и после очистки $m_{1,2}$, т/год, рассчитывают по формуле:

$$m_{1,2} = Q_{\text{год}} C_{\text{н,к}} 10^{-6}, \quad (6.15)$$

$$m_1 = 216372 \cdot 3 \cdot 10^{-6} = 0,64 \text{ т/год};$$

$$m_2 = 216372 \cdot 0,1 \cdot 10^{-6} = 0,021 \text{ т/год}.$$

Масса НП, предотвращенная к сбросу в водные объекты в результате природоохранных мероприятий, т/год:

$$m = m_1 - m_2 = 0,64 - 0,021 = 0,62 \text{ т/год.}$$

Предотвращенный экологический ущерб водоему составит:

$$Y_{\text{пр}}^{\text{В}} = 9832,3 \cdot 1,3 \cdot 0,62 \cdot 20 \cdot 5,89 = 950 \text{ тыс. руб./год.} \quad (6.16)$$

Оценка величины предотвращенного в результате природоохранной деятельности ущерба от деградации почв и земель $Y_{\text{прд}}^{\text{П}}$, тыс. руб./год, рассчитывается по формуле:

$$Y_{\text{прд}}^{\text{П}} = H_{\text{с}} S K_{\text{э}} K_{\text{п}}, \quad (6.17)$$

где $Y_{\text{прд}}^{\text{П}}$ – величина предотвращенного в результате природоохранной деятельности ущерба от деградации почв и земель на рассматриваемой территории за отчетный период времени, тыс. руб/год; $H_{\text{с}}$ – норматив стоимости земель, 206 тыс. руб./га для Татарстана; S – площадь почв и земель, сохраненная от деградации за отчетный период времени в результате проведенных природоохранных мероприятий, га. Количество шлама, используемое для производства адсорбента, занимает 0,00628 га; $K_{\text{э}}$ – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости территории, $K_{\text{э}} = 1,9$; $K_{\text{п}}$ – коэффициент для особо охраняемых территорий, $K_{\text{п}} = 1$:

$$Y_{\text{прд}}^{\text{П}} = 206 \cdot 0,00628 \cdot 1,9 \cdot 1 = 2,45 \text{ тыс. руб./год.}$$

При внедрении адсорбционно-биологической технологии очистки сточных вод карбонатным шламом на ОАО «Казанский завод синтетического каучука» расчетным путем установлено, что приведенная масса загрязняющих веществ, ликвидируемых в результате природоохранной деятельности, составляет 6,91 усл. т./год.

$$Y_{\text{уд } rj}^{\text{В}} = 7612,1 \text{ руб./т; } K_{\text{э}}^{\text{В}} = 1,9 \cdot 1,35; J_{\text{Д}} = 7,988.$$

$$У_{\Pi} = 7612,1 \cdot 6,91 \cdot 1,9 \cdot 7,988 \cdot 1,35 = 1077,5 \text{ тыс. руб./год/}$$

Таким образом, предотвращенный экологический эффект водоему Куйбышевского водохранилища оценен в 1077,5 тыс. руб./год.

6.5. Расчет экономического эффекта адсорбционно-биологической технологии очистки сточных вод карбонатным шламом

Износ оборудования и строительных конструкций очистных сооружений в настоящее время в среднем приближается к 90 %, так как большая часть существующих станций очистки сточных вод были введены в эксплуатацию в 60–70-х годах прошлого века. Экологические нормативы, действующие в настоящее время в РФ, серьезно ужесточены по сравнению существовавшими в Советском Союзе. Все это приводит к тому, что большинство очистных сооружений не справляются с очисткой сточных вод, и по большинству показателей нормативно допустимый сброс станций очистки превышен многократно.

Экономическое обоснование водоохранных мероприятий производится в соответствии с [251, 252] путем сопоставления экономических результатов этих мероприятий с затратами, необходимыми для их осуществления.

В соответствии с проведенными исследованиями оптимальная доза шлама для введения в аппарат биологической очистки составляет 600 мг/дм³. Все виды экономических показателей рассчитываются в соответствии с данной концентрацией введенного шлама.

1. Расчет капитальных вложений

К капитальным вложениям отнесены затраты на покупку и установку основного и дополнительного оборудования, а также затраты на его транспортировку, установку, наладку и прочие затраты.

Суммарные капитальные вложения включают стоимость всего используемого оборудования (табл. 6.6).

Капитальные затраты, необходимые для реализации предлагаемой технологии, рассчитаны на основании средней стоимости закупаемого оборудования и составляют 1490,4 тыс. руб.

Капитальные вложения для реализации технологии

№ п/п	Капитальные затраты	Стоимость, тыс. руб.
1	Основное оборудование:	970
1.1	Бункер хранения неосушенного шлама	95
1.2	Ленточная сушилка	525
1.3	Дезинтегратор	117
1.4	Бункер хранения высушенного шлама	64
1.5	Разбрасыватель	126
2	Дополнительное оборудование:	108
2.1	Шнековый питатель (3 шт.)	36
3	Транспортировка (доставка и страховка) (2 % от затрат на основное и дополнительное оборудование)	20,7
4	Проектно-изыскательские (7 % от затрат на основное и дополнительное оборудование)	72,45
5	Экспертиза проекта (5 % от затрат на основное и дополнительное оборудование)	51,75
6	Строительно-монтажные работы (13 % от затрат на основное и дополнительное оборудование)	134,55
7	Монтаж оборудования (8 % от затрат на основное и дополнительное оборудование)	82,8
8	Пуско-наладочные работы (6 % от затрат на основное и дополнительное оборудование)	62,1
9	Непредвиденные расходы (3 % от затрат на основное и дополнительное оборудование)	31,05
	Итого	1490,4

2. Эксплуатационные затраты

В случае реализации предложенного метода эксплуатационные затраты, необходимые для функционирования новой технологии в водоохранной системе, будут следующие.

2.1. Транспортировка материала

Транспортировка влажного шлама от КТЭЦ-1 до КЗСК будет осуществляться грузовым транспортом. За год применения технологии понадобится $M = 61,8$ т мокрого материала. Следовательно, с учетом вместимости грузового транспорта, равной $V_M = 14$ т, и затрат на горючие и смазочные материалы затраты на транспортировку T_p будут приближенно рассчитаны по формуле:

$$Tr = \frac{M}{B_M} \cdot Ц_{ГСМ} + Д = \frac{61,8}{14} \cdot 550 = 2,4 \text{ тыс. руб./год.} \quad (6.18)$$

2.2. Заработная плата сотрудникам КЗСК

В связи с тем, что на предприятии КЗСК имеет место повременно-премиальная система выплат заработной платы, то данный вид затрат не учитывается.

2.3. Амортизационные отчисления

Амортизационные отчисления при расчете экономического обоснования объектов очистных сооружений рассчитываются по формуле:

$$AO = 0,12 \cdot K3 = 178,8 \text{ тыс. руб./год.} \quad (6.19)$$

2.4. Энергозатраты

В данном технико-экономическом обосновании по приближенным оценкам энергозатраты (\mathcal{E}_H) составят $\mathcal{E}_H = 530$ тыс. руб./год.

Суммарные эксплуатационные затраты за год определяются по формуле:

$$\mathcal{E}3 = Tr + AO + \mathcal{E}_H = 2,4 + 178,8 + 530 = 771,2 \text{ тыс. руб./год.} \quad (6.20)$$

3. Определение приведенных затрат на водоохранное предприятие

Этот показатель характеризует затраты, которые необходимо сделать для реконструкции и модернизации очистных сооружений, систем многократного использования отработавшей в технологии воды (оборотные, последовательные, повторные, замкнутые системы технического водоснабжения) для сокращения сброса загрязняющих веществ в водный объект. Сокращение сброса загрязняющих веществ в водный объект, соответственно, снизит ущерб, наносимый водопользователем водной экосистеме.

Показатель приведенных затрат ($D3$) за год определяется по формуле:

$$D3 = E \cdot K3 + \mathcal{E}3, \quad (6.21)$$

где E – нормативный коэффициент, принимаемый равным $E = 0,12$.

$$D3 = 0,12 \cdot 1490,4 + 771,2 = 890,1 \text{ тыс.руб./год.}$$

4. Определение предотвращенного водоохранными мероприятиями ущерба и годового экономического эффекта

Величина чистого экономического эффекта определяется как разница между годовым экономическим результатом водоохранных мероприятий (\mathcal{E}_p) и приведенными затратами:

$$DU = \mathcal{E}_p - DЗ. \quad (6.22)$$

За годовой экономической результат водоохранных мероприятий принимается величина предотвращенного экологического ущерба от загрязнения водного объекта (Y_{Π}) с учетом прироста ранее упущенной выгоды (Π). Данная величина определяется по формуле:

$$\mathcal{E}_p = Y_{\Pi} + \Pi. \quad (6.23)$$

Прирост упущенной выгоды (Π) включает:

- получение дополнительной продукции (дополнительной прибыли);
- уменьшение годовых издержек у водопользователя от улучшения качества воды водного объекта в результате проведения водоохранных мероприятий;
- дополнительные поступления в бюджеты всех уровней.

В экспертных оценках этот показатель принимается в размере 10 % от Y_{Π} .

Тогда значение показателя прироста упущенной выгоды:

$$\Pi = 0,1 \cdot Y_{\Pi} = 0,1 \cdot 1077,9 = 107,8 \text{ тыс. руб./год.}$$

Таким образом, годовой экономической результат водоохранных мероприятий рассчитывается по формуле (6.23) и составляет:

$$\mathcal{E}_p = 1077,9 + 107,8 = 1185,7 \text{ тыс. руб./год.}$$

Экономический эффект от внедрения предлагаемой технологии будет равен:

$$DU = 1185,7 - 890,1 = 295,6 \text{ тыс. руб./год.}$$

Срок окупаемости (T) капитальных вложений в водоохранные мероприятия рассчитывается по формуле:

$$T = \frac{KЗ}{DU} = \frac{1490,4}{295,6} = 5 \text{ лет.} \quad (6.24)$$

Предлагаемая адсорбционно-биологическая технология очистки сточных вод карбонатным шламом представляется рентабельной для внедрения на КЗСК. Капитальные затраты КЗСК при внедрении технологии на приобретение, монтаж и наладку оборудования составят 1490,4 тыс. руб., эксплуатационные затраты – 771,2 тыс. руб./год. Экономический эффект от внедрения предлагаемой технологии является положительным и равен 1185,7 тыс. руб./год. Срок окупаемости предлагаемой технологии составит 5 лет.

Размер предотвращенного экологического ущерба водоему Куйбышевского водохранилища Республики Татарстан, используемого для сброса очищенных сточных вод, составляет 1077 тыс. руб./год. Внедрение адсорбционно-биологической технологии сократит сброс вредных примесей в природный водоем Куйбышевского водохранилища в размере около 6,91 усл. т/год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии научно обосновано применение карбонатного шлама и модифицированных сорбционных материалов на его основе для очистки СВ ПАО «Нижекамскнефтехим» от НП и ОАО «КЗСК» от органических и неорганических примесей для минимизации их антропогенного воздействия на окружающую среду.

Показано, что адсорбционная емкость разработанных СМ по отношению к НП увеличивается до 2,5 раз по сравнению с исходным шламом путем гидрофобизации с использованием кремнийорганических реагентов. Определены оптимальные условия изготовления гранул на основе карбонатного шлама для очистки СВ от НП (термообработанные при 700 °С в течение 60 мин гранулы диаметром от 0,5 до 2,5 мм, при соотношении 1:2 со связующим, пропитанные 5 % водной эмульсией «ГКЖ-94 М», высушенные до постоянной массы) и порошковые СМ для очистки поверхности водных объектов от НП (мелкодисперсный шлам с диаметром < 0,5 мм, пропитанный гидрофобизирующей жидкостью «Силор», в соотношении 1:5 к массе шлама, термообработка при 150 °С в течение 60 мин).

Установлены закономерности адсорбции растворенных НП наиболее эффективным из разработанных автором сорбционным материалом «СМ-5». Изотерма адсорбции относится к I типу по классификации БЭТ. Показано, что с увеличением температуры емкость сорбционного материала «СМ-5» по растворенным НП уменьшается. Получены изотермы адсорбции карбонатным шламом по отношению к формальдегиду и аммонийному азоту. Изотерма адсорбции по формальдегиду относится к V типу по классификации БЭТ, по аммонийному азоту – к I типу.

Установлен механизм физической неактивированной адсорбции НП на выбранном адсорбционном материале с использованием термодинамических и кинетических показателей. Произведен расчет этих показателей: энергии Гиббса (-20,26–(-21,46) кДж/моль), изостерической теплоты адсорбции (0,9–1,17 кДж/моль), констант скоростей адсорбции ($0,2 \cdot 10^{-3}$ – $0,47 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹), кажущейся энергии активации (28,6 кДж/моль).

Исследованы кинетические закономерности адсорбционно-биологической очистки СВ ОАО «КЗСК». На основании этих закономерностей, химических и общетехнических свойств, сорбционной способности карбонатного шлама показана его возможность повышать эффективность адсорбционно-биологической очистки воды активным илом на 25 % по ХПК, 22 % по БПК₅, 29 % по аммонийному азоту.

Для решения задачи ресурсосбережения и повышения качества очистки модернизирована технологическая схема процесса очистки СВ ОАО КЗСК путем введения узла осушки и помола шлама, автоматического дозатора-разбрасывателя. Предложена технология очистки СВ ПАО «Нижекамскнефтехим» от НП с использованием разработанного сорбционного материала «СМ-5» при замене активированного угля в адсорбционных фильтрах, включающая схему производства гранулированного сорбционного материала: гранулятор-смеситель, муфельную печь, емкость для пропитки гранул, сушильную камеру, бункеры хранения и подачи готового сорбента.

Разработана замкнутая математическая модель процесса адсорбционной очистки СВ от НП в динамических условиях на фильтрах последней ступени через неподвижный слой адсорбента.

Определен способ утилизации отработанного СМ: в качестве добавки в дорожные грунты. Определено оптимальное количество вводимого отработанного СМ – 15 % (масс.), при этом происходит увеличение в 1,4 раза остаточной прочности после 15 циклов попеременного замораживания – оттаивания.

Произведен расчет экономического и экологического эффекта от внедрения разработанного СМ в схеме очистки СВ от НП на ПАО «Нижекамскнефтехим». Себестоимость производства «СМ-5» составляет 14340 руб./т., себестоимость очистки 1 м³ СВ – 10,24 руб./м³. Экономическая оценка предотвращенного экологического ущерба водоему, используемого для сброса очищенных СВ, ущерба от деградации почв и земель составила для КЗСК – 1077 тыс. руб./год, для ПАО «Нижекамскнефтехим» – 952,4 тыс. руб./год.

Произведен расчет годовой экономической эффективности при внедрении адсорбционно-биологической технологии на КЗСК, который составил – 1185,7 тыс. руб./год, срок окупаемости – 5 лет.

В экспериментальных исследованиях изучен процесс адсорбции растворенных нефтепродуктов в статических и динамических условиях на наиболее эффективном модифицированном сорбционном материале на основе карбонатного шлама химводоподготовки природной воды, изучена очистка водных объектов гидрофобными сорбционными материалами. Перспективной задачей является исследование масштабной эффективной утилизации отработанных замазученных материалов в качестве вторичных энергетических ресурсов на предприятиях химической и нефтехимической отраслей промышленности, объектах теплоэнергетики.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Медведев, В. Т. Инженерная экология / В. Т. Медведев. – М.: Гардарики, 2002. – 687 с.
2. Алексеев, Л. С. Контроль качества воды: учебник для ссузов / Л. С. Алексеев. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ИНФРА, 2007. – 154 с.
3. Яковлев, С. В. Биологическая очистка производственных сточных вод. Процессы, аппараты и сооружения / С. В. Яковлев, И. В. Скирдов, В. Н. Швецов – М.: Стройиздат, 1985. – 208 с.
4. Василенко, Л. В. Методы очистки промышленных сточных вод / Л. В. Василенко, А. Ф. Никифоров, Т. В. Лобухина. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. университет, 2009. – 174 с.
5. Гужулев, Э. П. Водоподготовка и водно-химические режимы в теплоэнергетике / Э. П. Гужулев, В. В. Шалай, В. И. Гриценко – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 384 с.
6. Беликов, С. Е. Водоподготовка: справочник / С. Е. Беликов. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
7. Фрог, Б. Н. Водоподготовка: учеб. пособие для вузов / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко – Москва: Издательство МГУ, 1996. – 680 с.
8. Канализация населенных мест и промышленных предприятий / Н. И. Лихачев [и др.]; под ред. В. Н. Самохина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1981. – 639 с.
9. Инженерно-экологический справочник, Т. 2. / под ред. А. С. Тимонина. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с.
10. Лаптев, А. Г. Гидромеханические процессы в нефтехимии и энергетике / А. Г. Лаптев, М. И. Фарахов. – Казань: Изд-во Казанск. гос. ун-та, 2008. – 729 с.
11. Сметанин, В. И. Восстановление и очистка водных объектов: учеб. пособие для вузов / В. И. Сметанин. – М.: Высшая школа, 1993. – 246 с.
12. Карюхина, Т. А. Химия воды и микробиология / Т. А. Карюхина, И. Н. Чурбанова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1995. – 208 с.
13. Новиков, А. В. Улучшение качества природных и очистка сточных вод: учеб. пособие / А. В. Новиков, Ю. Н. Женихов. – Тверь: Изд-во ТГТУ, 2006. – 112 с.
14. Попов, А. М., Природоохранные сооружения / А.М. Попов, И.С. Румянцев. – М.: Колос, 2005. – 520 с.
15. Шевцов, К. К. Охрана окружающей природной среды в строительстве / К. К. Шевцов. – М.: Высш. шк., 1994. – 240 с.

16. Водоотведение: учебник / Ю. В. Воронов [и др.]. – М.: ИНФРА-М, 2007. – 415 с.
17. Лурье, Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
18. Духин, С. С. Электрохимия мембран и обратный осмос / С. С. Духин, М. П. Сидорова, А. Э. Ярощук. – Л.: Химия, 1991. – 192 с.
19. Бикбаева, Э. Р. Природные сорбенты для очистки сточных вод от тяжелых металлов / Э. Р. Бикбаева, И. Н. Смолова, И. Ф. Туктарова // В сб.: Актуальные проблемы науки и техники: X Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых. – Уфа: УГНТУ, 2017. – С. 192-193.
20. Карнаухов, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
21. Каменщиков, Ф. А. Нефтяные сорбенты / Ф. А. Каменщиков, Е. И. Богомольный. – М.-Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2005. – 268 с.
22. Шлекова, И. Ю. Экологическая эффективность биосорбционного способа очистки промышленных сточных вод ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ»: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16 / Шлекова Инна Юрьевна, [Место защиты: Ом. гос. пед. ун-т]. – Омск, 2009. – 145 с.
23. Григорян, М. Г. Очистка железо- и цинксодержащих сточных вод шлаком / М. Г. Григорян, С. В. Свергузова // Экология и промышленность России. – 2010. – № 9. – С. 45–47.
24. Использование производственных отходов для очистки сточных вод / Н. С. Лупандина [и др.] // Экология и промышленность России. – 2010. – № 5. – С. 38–41.
25. Пат. 2459660 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/22, В 82 В 3/00, В 01 J 20/30. Сорбент для удаления нефтехимических загрязнений из жидких сред и способ его получения / И. Ш. Абдуллин, И. Г. Гафаров, Г. М. Мишулин, Г. З. Паскалов, Т. Н. Светлакова, В. А. Усенко, Р. Ф. Шарафеев; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» – № 2010145676/05; заявл. 09.11.2010; опубл. 27.08.2012, Бюл. № 24. – 9 с.
26. Пат. 2471551 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/24, В 01 J 20/30. Способ получения сорбента на растительной основе / И. М. Осадченко, И. Ф. Горлов, Е. С. Юрина, И. А. Бабичева, М. М. Поберухин; заявитель и патентообладатель: Государственное научное учреждение Поволжский научно-исследовательский институт

производства и переработки мясомолочной продукции Российской академии сельскохозяйственных наук – № 2011108339/05; заявл. 03.03.2011; опубл. 10.01.2013, Бюл. № 1. – 5 с.

27. Новый неорганический сорбент для очистки сточных вод / Л. А. Марченко [и др.] // Экология и промышленность России. – 2010. – № 1. – С. 57–59.

28. Влияние термической обработки на сорбционные и каталитические свойства шунгитовых пород / И. О. Крылов [и др.] // Экология и промышленность России. – 2008. – № 10. – С. 24–27.

29. Ермаков, Д. В. Извлечение катионов меди (II) с помощью коллоидных сорбентов / Д. В. Ермаков, А. В. Свиридов, Ю. Р. Ибатулина // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2004. – № 1. – С. 164–167.

30. Свиридов, А. В. Алюмосиликатные сорбенты в технологиях очистки воды / А. В. Свиридов, Е. В. Ганебных, В. А. Елизаров // Экология и промышленность России. – 2009. – № 11. – С. 28–30.

31. Пат. 2428249 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/20, В 01 J 20/16, В 82 В 3/00. Гранулированный наносорбент и способ его получения / В. Г. Сержантов, Е. В. Скиданов; заявитель и патентообладатель. Закрытое акционерное общество «Научно-производственная компания МЕДИАНА-ФИЛЬТР»; – № 2009126840/05; заявл. 13.07.2009; опубл. 10.09.2011, Бюл. № 25. – 10 с.

32. Боковикова, Т. Н. Сорбционная очистка сточных вод мясоперерабатывающих предприятий / Т. Н. Боковикова, А. В. Пирузян, Ю. В. Найденов // Экология и промышленность России. – 2009. – № 6. – С. 26–27.

33. Ксеник, Т. В. Новый сорбент для очистки сточных вод от органических загрязнений / Т. В. Ксеник, А. А. Юдаков, А. В. Перфильев // Экология и промышленность России. – 2009. – № 4. – С. 19–21.

34. Пат. 2462304 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/16, В 01 J 20/22, В 01 J 20/30. Способ получения гидрофобного алюмосиликатного адсорбента / И. В. Глазунова, А. А. Васильева, В. Ю. Филоненко, Ю. Я. Филоненко; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Липецкий государственный технический университет». – № 2011115589/05; заявл. 20.04.2011; опубл. 27.09.2012, Бюл. 27. № 9

35. Yang, J. Converter slag-coal cinder columns for the removal of phosphorus and other pollutants / J. Yang, S.Wang, Zh.Lu, Sh. Lou // Journal of hazardous materials. – 2009. – V. 168. – Is. 1. – P. 331–337.

36. Devi, R. Chemical oxygen demand (COD) reduction in domestic wastewater by fly ash and brick kiln ash / R. Devi, R. P. Dahiya // Water, air and soil pollution. – 2006. – V. 174. – P. 33–46.

37. Mendez, A. Adsorbent materials from paper industry waste materials and their use in Cu(II) removal from water / A. Mendez, S. Barriga, J. M. Fidalgo, G. Gasco // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 165. – Is. 1–3. – P. 736–743.

38. Radjenovic, A. Removal of Ni(II) from Aqueous Solution by Low-Cost Adsorbents / A. Radjenovic // *The Holistic Approach to Environment*. – 2011. – V. 3. – Is.1. – P. 109-120.

39. Netpradit, S. Evaluation of metal hydroxide sludge for reactive dye adsorption in a fixed-bed column system / S. Netpradit, P. Thiravetyan, S. Towprayoon // *Water Res.* – 2004. – V. 38. – P. 71–78.

40. Netpradit, S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH and electrolytes / S. Netpradit, P. Thiravetyan, S. Towprayoon // *J. Colloid Int. Sci.* – 2004. – V. 270. – P. 255–261.

41. Ortiz, N. M. Use of steel convertor slag as nickel adsorbent to wastewater treatment / N. M. Ortiz, A. F Pires, J. C. Bressiani // *Waste Manage.* – 2001. – V. 21. – P. 631–635.

42. Radjenovic, A. Removal of Ni²⁺ from aqueous solution by blast furnace sludge as an adsorbent / A. Radjenovic, J. Malina, A. Štrkalj // *Desal. Water Treat.* – 2010. – V. 2. – Is.1. – P. 286–294.

43. Пат. 4081403 США. Adsorbent for the treatment of wastewater: – № 736528; заявл. 28.10.1976; опубл. 28.03.1978.

44. Горожанкина, Г. И. Адсорбенты для сбора нефти: сравнительные характеристики и особенности применения / Г. И. Горожанкина, Л. И. Пинчукова // *Трубопроводный транспорт нефти*. – 2000. – № 4. – С. 12–17.

45. Стахов, Е. А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов / Е. А. Стахов. – Л.: Недра, 1983. – 263 с.

46. Жуков, А. И. Доочистка мазутосодержащих сточных вод / А. И. Жуков, Р. И. Карпухина // *Химия и технология воды*. – 1991. – Т. 13. – № 10. – С. 19–21.

47. Мазманиди, Н. Д. Об определении в морской воде нефтепродуктов и нафтеновых кислот / Н. Д. Мазманиди, Г. И. Ковалева, Н. А. Зобова // *Океанология*. – 1975. – № 15. вып.3. – С. 453–457.

48. Кузубова, Л. И. Очистка нефтесодержащих сточных вод: аналит. обзор / Л. И. Кузубова, С. В. Морозов. – Новосибирск: СО РАН. ГПНТБ, НИОХ, 1992. – 72 с.

49. Громогласов, А. А. Водоподготовка: процессы и аппараты: учебник для вузов / А. А. Громогласов, А. С. Копылов, А. П. Пильщиков. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 272 с.

50. Копылов, А. С. Водоподготовка в энергетике: учеб. пособие для вузов / А. С. Копылов, В. М. Лавыгин, В. Ф. Очков. – М.: Издательский дом МЭИ, 2006. – 309 с.

51. Смирнов, А. Д. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.

52. Технический справочник по обработке воды: в 2 т.; пер. с фр. – СПб.: Новый журнал, 2007. – 1775 с.

53. Рябчиков, В. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного бытового использования / В. Е. Рябчиков. – М.: ДеЛиПринт, 2004. – 300 с.

54. Журба, М. Г. Адгезионные процессы и формирование осадка в зернистых слоях загрузки контактных фильтров / М. Г. Журба, В. М. Нежлукченко // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30. – № 4. – С. 444–459.

55. Роев, Г. А. Очистные сооружения газонефтеперекачивающих станций и нефтебаз / Г. А. Роев. – М.: Недра, 1981. – 240 с.

56. Крылов, И. О. Установка доочистки сточных и ливневых вод от нефтепродуктов / И. О. Крылов, С. И. Ануфриева, В. И. Исаев // Экология и промышленность России. – 2002. – № 6. – С. 17–20.

57. Цимерманис, Р. Х. Сорбция, структурообразование, массоперенос. Термодинамика влажного тела / Р. Х. Цимерманис. – М.: Букинист, 2005. – 232 с.

58. Motoyuki, S. Adsorption engineering / S. Motoyuki. – Kodansha, 1990. – 295 p.

59. Покровский, В. Г. Очистка сточных вод тепловых электростанций / В. Г. Покровский, Е. П. Аракчеев. – М.: Энергия, 1980. – 256 с.

60. Колышкин, Д. А. Активные угли. Свойства и методы испытаний: справочник / Д. А. Колышкина. – Л.: Химия, 1972. – 56 с.

61. Шумяцкий, Ю. И. Адсорбционные процессы: учеб. пособие для высш. учеб. заведений / Ю.И. Шумяцкий. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005. – 164 с.

62. Серпионова, Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров: учеб. пособие / Е. Н. Серпионова. – М.: Высшая школа, 1969. – 415 с.

63. Письменко, В. Т. Коллоидная химия: метод. указания / В. Т. Письменко, Е. Н. Калюкова. – Ульяновск: УЛГТУ, 2003. – 72 с.

64. Jozsef, T. Adsorption: Theory, Modelin, and analysis / T. Jozsef. – CRC Pres, 2002. – 904 p.

65. Jacques F. Physical adsorption: experiment, theory and applications / F. Jacques. – Springer, 1997. – 619 p.

66. Adsorption: progress in fundamental and application research: selected reports at the 4 th pacific basic conference on absorption science and technology. – World scientific Publishing company incorporated, 2007. – 281 p.

67. Пономарев, В. Г. Очистка сточных вод от взвешенных веществ и нефтепродуктов / В. Г. Пономарев // Вода: Экология и технология: тез. докл. IV Междунар. конгр. – М. – 2000. – С. 56–59.

68. Уткина, Е. Е. Использование сырьевых ресурсов региона для решения проблем загрязнения водных объектов нефтепродуктами / Е. Е. Уткина, В. Ф. Каблов, Н. У. Быкадоров // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 8. – С. 406–409.

69. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

70. Dubinin, M. M. Chemistry and Psysics of Carbon; V. 2. / M. M. Dubinin. – NewJork, 1966. – 51 p.

71. Айнштейн, В. Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2 кн. Кн. 2 / В. Г. Айнштейн. – М.: Химия, 2002. – 872 с.

72. Основные процессы и аппараты химических производств: учеб. пособие: в 2 ч. / С. А. Бабенко [и др.]. – Томск: ТПУ, 2000. – 148 с.

73. Баранов, Д. А. Процессы и аппараты / Д. А. Баранов, А. М. Кутепов. – М.: Академия, 2004. – 304 с.

74. Дытнерский, Ю. И. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию / Ю. И. Дытнерский, Г. С. Борисов, В. П. Брыков. – М.: Химия, 1991. – 496 с.

75. Игнатович, Э. Химическая техника. Процессы и аппараты / Э. Игнатович. – М.: Техносфера, 2007. – 656 с.

76. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 753 с.

77. Standarthand book of hazardous waste treatment and disposal / Ed. H McGraw. – Hill Book Co., 1989. – 1417 p.

78. Fresenius, W. Waste water technology / W. Fresenius, W. Schneider, V. Bohnk – Berlin: Springer–Verl., 1989. – 138 p.

79. Рыбалко, Л. И. Процессы и аппараты химической технологии: учеб. пособие / Л. И. Рыбалко, Е. В. Подоплелов, А. И. Дементьев. – Ангарск: АГТА, 2009. – 134 с.

80. Айнштейн, В. Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учебник: в 2 кн. Кн. 1 / В. Г. Айнштейн, М. К. Захаров, Г. А. Носов. – М.: Университетская книга; Логос; Физ-маткнига, 2006. – 912 с.

81. Айнштейн, В. Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учебник: в 2 кн. Кн. 2. / В. Г. Айнштейн, М. К. Захаров, Г. А. Носов. – М.: Университетская книга; Логос; Физ-маткнига, 2006. – 872 с.

82. Shaobin, W. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment / W. Shaobin, P. Yuelian // *Chemical engineering journal*. – 2010. – № 156, – P. 11–24.

83. Lee, C. H. Processing of the third pacific basin conference on adsorption science and technology / C. H. Lee. – World Scietific, 2003. – 649 p.

84. Тимофеев, А. Е. Методы модификации формованных сорбционных материалов на основе торфа / А. Е. Тимофеев, О. С. Мисников // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2009. – № 5. – С. 112–119.

85. Адеева, Л. Н. Зола ТЭЦ – перспективное сырье для промышленности / Л. Н. Адеева, В. Ф. Борбат // *Вестн. Ом. ун-та*. – 2009. – № 2. – С. 141–151.

86. Использование отходов производства в качестве адсорбентов нефтепродуктов / Н. А. Собгайда [и др.] // *Экология и промышленность России*. – 2009. – № 1. – С. 36–38.

87. Балтренас, П. Б. Натуральное сырье для производства адсорбента нефтепродуктов / П. Б. Балтренас, В. И. Вайшис И. А. Бабелите // *Экология и промышленность России*. – 2004. – № 5. – С. 36–39.

88. Панкеев, В. В. Модификация целлюлозосодержащих отходов, обеспечивающая создание адсорбентов с высокой удельной нефтеемкостью / В. В. Панкеев, Л. Г. Панова, Е. С. Свешникова // *Технические науки – от теории к практике*. – 2012. – № 7–2. – С. 59–63.

89. Ушакова, Е. С. Нефтесорбент для очистки вод / Е. С. Ушакова, А. Г. Ушаков, Г. В. Ушаков // *Безопасность жизнедеятельности предприятий в промышленно развитых районах: мат. докладов*. – КузГТУ. – 2013. – С. 282–289.

90. Отходы переработки льна в качестве адсорбентов нефтепродуктов. 2. Влияние химической обработки на гидрофобность и нефтепоглощение / И. Г. Шайхиев [и др.] // *Вестник башкирского университета*. – 2010. – № 15. – Т. 3. – С. 607–609.

91. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 1. Лузгой овса / И. Г. Шайхиев [и др.] // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – № 12. – С. 110–118.

92. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур лузгой пшеницы / И. Г. Шайхиев [и др.] // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – № 13. – С. 129–135.

93. Собгайда, Н. А. Сорбционные свойства фильтров, изготовленных из отходов агропромышленного комплекса / Н. А. Собгайда, Ю. А. Макарова, Л. Н. Ольшанская // *Вестник ХНАД*. – 2011. – № 52. – С. 115–119.

94. Влияние обработки ВЧ-плазмой пониженного давления на эффективность удаления отходом валяльно-войлочного производства с водной поверхности масла ТП-22 / И. Г. Шайхиев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 19. – С. 42–48.

95. Гафаров, И. Г. Применение калийуглеродсодержащего адсорбента для удаления загрязнений из гидросферы / И. Г. Гафаров, М. Т. Мухамедзянов, В. А. Облицов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – № 1. – С. 34–36.

96. Долгих, О. Г. Использование углеродных адсорбентов на основе растительных отходов для очистки нефтезагрязненных сточных вод / О. Г. Долгих, С. Н. Овчаров // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. – 2010. – № 1. – С. 6–12.

97. Стрепетов, И. В. Использование отходов полимерных материалов для очистки сточных вод от нефтяных загрязнений [Электронный ресурс] / И. В. Стрепетов, Е. В. Москвичева // Интернет-вестник ВолгГАСУ. – 2006. – № 1 (1). – Режим доступа: <http://vestnik.vgasu.ru/attachments/strepetov.pdf>, свободный.

98. Чикина, Н. С. Применение адсорбента на основе пенополиуретана и шелухи гречихи для снижения экологической нагрузки на водных акваториях / Н. С. Чикина, А. В. Мухамедшин, Л. А. Зенитова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2008. – № 10. – С. 31–38.

99. Романовский, В. И. Термохимическая и механохимическая переработка отработанных синтетических ионитов с получением ценных химических веществ и сорбционных материалов / В. И. Романовский // Перспективы науки. Экология и природопользование. – 2011. – № 4. – С. 132–138.

100. Получение и использование адсорбентов нефти и нефтепродуктов из отходов полиолефинов / К. В. Почивалов [и др.] // Экология и промышленность России. – 2005. – № 10. – С. 10–12.

101. Углеродные адсорбенты из отходов утилизации шин / М. А. Передерий [и др.] // Химия твердого топлива. – 2011. – № 2. – С. 37–44.

102. Использование отходов металлургического производства для удаления нефтепродуктов с поверхности воды и почвы / Ю. К. Рубанов [и др.] // Вестник ВолгГАСУ. Сер.: Стр-во и архитектура. – 2010. – № 17. – С. 132–134.

103. Ликвидация продуктов нефтеразливов на грунте минеральными соединениями и их последующая утилизация / Н. А. Лохова [и др.] // Труды Братского государственного университета. Серия: Естественные и инженерные науки. – 2008. – Т. 1. – С. 223–225.

104. Лазарь, В. В. Использование отходов теплоэнергетики и цветной металлургии в качестве адсорбентов для ликвидации нефтеразливов на грунте / В. В. Лазарь // Экология и промышленность России. – 2012. – № 2. – С. 28–29.

105. Применение модифицированных алюмосиликатов для очистки природных вод, загрязняемых при добыче углеводородов и других типов сырья / А.А. Юдаков [и др.] // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2010. – Т. 4. – № 12. – С. 267–277.

106. Применение гидрофобизированных адсорбентов для очистки поверхностных сточных вод от нефтепродуктов / С. В. Картамыш [и др.] // Известия Самарского научного центра РАН. – 2010. – Т. 12. – № 1. – С. 1226–1231.

107. Гидрофобно-модифицированные адсорбенты для очистки нефтесодержащих вод / А. А. Юдаков [и др.] // Вестник ДВО РАН. – 2009. – № 2. – С. 59–63.

108. Бородай, Е. Н. Сорбционные свойства шлама осветлителей при очистке сточных вод электростанций от нефтепродуктов / Е. Н. Бородай, Л. А. Николаева, М. А. Голубчиков // Известия ВУЗов: Проблемы энергетики. – 2011. – № 1–2. – С. 132–137.

109. Бородай, Е. Н. Новые возможности утилизации шламов химической водоподготовки на ТЭС / Е. Н. Бородай, Л. А. Николаева, А. Г. Лаптев // Вода: химия и экология. – 2009. – № 3. – С. 2–5.

110. Бородай, Е. Н. Ресурсосберегающая технология утилизации шлама водоподготовки на ТЭС: дис. ... канд. тех. наук: 05.14.14 / Екатерина Николаевна Бородай, [Место защиты: Казан. гос. энерг. ун-т]. – Казань, 2011. – 155 с.

111. Шевченко, А. А. Использование отходов производства в качестве адсорбентов для регенерации отработанных масел / А. А. Шевченко, О. К. Семакина // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения академика В. А. Обручева и 130-летию академика М. А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы. – 2013. – С. 191–193.

112. Пат. 2199384 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/04, С 02 F 1/28. Способ сорбционной очистки воды от тяжелых металлов / А. Ю. Годымчук, А. П. Ильин, Е. А. Каратеева; заявитель и патенто-обладатель Научно-исследовательский институт высоких напряжений при Томском политехническом университете. – № 2000118466/12; заявл. 20.06.2002; опубл. 27.02.2003.

113. Терехова, М. В. Исследование адсорбционных закономерностей анионов на поверхности красного шлама / М. В. Терехова, С. М. Русакова // Известия МГТУ «МАМИ». – 2013. – № 3. – Т. 1. – С. 147–151.

114. Паповян, О. Э. Исследование микрокристаллического гидроксида кальция в качестве адсорбента / О. Э. Паповян // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. – 2013. – № 1. – С. 249–253.

115. Синтез и применение адсорбционно-активных материалов на основе магниезально-железистых шлаков цветной металлургии для очистки технологических стоков от катионов цветных металлов / А. П. Зосин [и др.] // Экология промышленного производства. – 2007. – № 2. – С. 70–74.

116. Касиков, А. Г. Очистка промышленных сточных вод с использованием отходов производства (обзор) / А. Г. Касиков // Экология промышленного производства. – 2006. – № 4. – С. 28–36.

117. Грайворонская, И. В. Эколого-химическая оценка сорбционных свойств металлургических шлаков / И. В. Грайворонская, Э. Б. Хоботова // Экология и промышленность России. – 2012. – № 5. – С. 31–35.

118. Адсорбенты на основе магниезально-железистых шлаков цветной металлургии для очистки технологических стоков от катионов цветных металлов / А. П. Зосин [и др.] // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2008. – № 3. – Т. 11. – С. 502–505.

119. Глубокая очистка медьсодержащих сточных вод техногенными отходами / М. А. Варданян [и др.] // Труды братского государственного университета. Серия: естественные и инженерные науки. – 2005. – Т. 1. – С. 97–101.

120. Тиньгаева, Е. А. Синтез адсорбента на основе гальваношламов / Е. А. Тиньгаева, М. В. Зильберман, Д. Ю. Бузмакова // Вестник пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2009. – Т. 10. – С. 85–90.

121. Лукашевич, О. Д. Комплексное решение технологических проблем очистки сточных вод и утилизации железосодержащих осадков станций водоподготовки / О. Д. Лукашевич, Н. Т. Усова, И. В. Барская // Вестник ТГАСУ. – 2009. – № 1. – С. 153–158.

122. Исследование перспектив использования гидрофобных волокнистых адсорбентов для очистки вод от ионов металлов / Е. В. Петрова [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – № 2 – Т. 3. – С. 136–140.

123. Андриянцева, С. А. Адсорбенты для обеспечения экологической безопасности строительных материалов / С. А. Андриянцева, А. В. Бондаренко, Г. А. Петухова // Научных вестник воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. – 2012. – № 1. – С. 164–170.

124. Лукашевич, В. Н. Преимущества структурообразования и двухстадийная технология введения органических вяжущих, реализуемые при дисперсном армировании асфальтобетонных смесей волокнистыми адсорбентами / В. Н. Лукашевич, И. Н. Ефанов // Вестник ТГАСУ. – 2012. – № 1. – С. 176–180.

125. Хромато-масс-спектрометрическое определение труднолетучих органических веществ в почве и отходах производства и потребления: МУК 4.1.1062–2001: утв. главным государственным санитарным врачом Российской Федерации - Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г. Г. Онищенко 18.07.2001 : введ. в действие с 01.10.2001. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора. 2001. – 10 с.

126. Семакина, О. К. Выбор способа гранулирования адсорбентов из отходов производства / О. К. Семакина, Ю. С. Якушева, А. А. Шевченко // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8–3. – С. 720–725.

127. Губкина, Т. Г. Способы получения гидрофобных адсорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами / Т. Г. Губкина, А. Т. Белявский, В. А. Маслобоев // Вестник МГТУ. – 2011. – № 4. – Т. 14. – С. 767–773.

128. Соболевский, М. В. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение / М. В. Соболевский. – М.: Химия, 1985. – 221 с.

129. Пальтиель, Л. Р. Коллоидная химия: учеб. пособие / Л. Р. Пальтиель, Г. С. Зенин, Н. Ф. Волынец. – СПб.: СЗТУ, 2004. – 68 с.

130. Писаренко, А. П. Курс коллоидной химии / А. П. Писаренко, К. А. Пospelова, А. Г. Яковлев. – М.: Высшая школа, 1969. – 248 с.

131. Зимон, А. Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – М.: Химия, 1995. – 336 с.

132. Dabrowski, A. Adsorption on new and modified in organic sorbents / A. Dabrowski, V.A. Tertykh. – Elsevier, 1996. – 926 p.

133. Айвазов, Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции: учеб. пособие для институтов / Б. В. Айвазов. – М.: Высшая Школа, 1973. – 208 с.

134. Варданян, М. А. Доочистка нефтесодержащих сточных вод сорбционным методом на вспученном перлите и разработка технологии: дис. ... канд. тех. наук: 05.00.00 / Варданян Маргарита Андраниковна, [Место защиты: ГИУА]. – Ереван, 2001. – 144 с.

135. Пат. 2055637 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/16, С 02 F 1/28. Способ получения гидрофобного адсорбента для извлечения нефтепродуктов из водных сред / Ю. И. Тарасевич, С. В. Бондаренко, А. В. Назаренко, Л. К. Патюк, К. А. Забела; заявитель и патентообладатель Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского АН Украины. – № 4919467/26; заявл. 18.03.91; опубл. 10.03.96.

136. Андрианов, К. А. Кремнийорганические соединения / К. А. Андрианов. – М.: Госхимиздат, 1955. – 520 с.

137. Соболевский, М. В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М. В. Соболевский, О. А. Музовская, Г. С. Попелева. – М.: Химия, 1975. – 296 с.

138. Соловьев, В. И. Бетоны с гидрофобизирующими добавками / В. И. Соловьев. – Алма-Ата: Наука, 1990. – 112 с.

139. Хигерович, М. И. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов / М. И. Хигерович, В. Е. Байер. – М.: Стройиздат, 1979. – 126 с.

140. Пат. 2057724 Российская Федерация, МПК С 02 F 3/24. Способ очистки воды и почвы от загрязнения нефтью и нефтепродуктами / В. А. Калюжин; заявитель и патентообладатель: Калюжин В. А. – № 94010008/13; заявл. 24.03.94; опубл. 10.04.96.

141. Николаева, Л. А. Влияние природы гидрофобизатора на сорбционную емкость шлама осветлителей ТЭС / Л. А. Николаева, М. А. Голубчиков // Вода: химия и экология. – 2011. – № 10. – С. 54–57.

142. Пат. 2414295 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/30. Способ получения адсорбента для предочистки воды от нефтепродуктов / Н. М. Алыков, Н. Н. Алыков, Т. В. Алыкова, Ю. Е. Никитина, Т. Ф. Шамсутдинов, Н. В. Утюбаева, А. В. Баркова; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Астраханский государственный университет» – № 2009135992/05; заявл. 28.09.09; опубл. 20.03.11.

143. Николаева, Л. А. Гранулированные гидрофобные адсорбенты на основе карбонатного шлама осветлителей ХВО КТЭЦ-1 для доочистки сточных вод от нефтепродуктов / Л. А. Николаева, М. А. Голубчиков, С. В. Захарова // Энергосбережение и водоподготовка. – 2012. – № 4. – С. 24–30.

144. Николаева, Л. А. Изучение сорбционных свойств шлама осветлителей при очистке сточных вод ТЭС от нефтепродуктов / Л. А. Николаева, М. А. Голубчиков, С. В. Захарова // Известия ВУЗов: Проблемы энергетики. – 2012. – № 9–10. – С. 86–91.

145. Стрельникова, О. Ю. Адсорбция формальдегида из водного раствора на природных и модифицированных минеральных сорбентах / О. Ю. Стрельникова, Н. А. Ходосова, Л. И. Бельчинская // Научные ведомости белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2011. – № 15. – Т. 16. – С. 103–108.

146. Андрианцева, С. А. Адсорбенты для обеспечения экологической безопасности строительных материалов / С. А. Андрианцева, А. В. Бондаренко, Г. А. Петухова // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительство и архитектура. – 2012. – № 1. – С. 164–170.

147. Айнштейна, В. Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учебник – М.: Университетская книга, 2006. – 872 с.

148. Классен, П. В. Гранулирование / П. В. Классен, И. Г. Гришаев, И. П. Шомин. – М.: Химия, 1991. – 240 с.

149. Гранулирование золошлаковых отходов ТЭЦ методом окатывания / О. А. Чудинова [и др.] // Вестник пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнологии. – 2009. – Т. 10. – С. 78–84.

150. Ринкевич, В. П. Анализ способов получения и рецептур гранулированных композитов различного назначения на основе торфа / В. П. Ринкевич // Вестник Белорусско-Российского университета. – 2007. – № 4 (17). – С. 172–179.

151. Гранулирование материалов из техногенного сырья – один из эффективных способ получения заполнителей и расширения сырьевой базы строительных материалов / Д. А. Гусельников [и др.] // Вестник ВолгГАСУ. Сер.: Стр-во и архит. – 2009. – № 13 (32). – С. 92–95.

152. Дудина, С. Н. Модифицирование адсорбентов на основе природных глинистых материалов / С. Н. Дудина // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2013. – № 24. – Т. 25. – С. 131–134.

153. Дудина, С. Н. Повышение сорбционной способности природных глин электромагнитной активацией: дисс. ... канд. тех. наук: 02.00.11 / Дудина Софья Николаевна, [Место защиты Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова]. – Белгород, 2008. – 156 с.

154. Николаева, Л. А. Исследование шлама химводоочистки в качестве нефтяного адсорбента при очистке сточных вод электростанций: сб. трудов / Л. А. Николаева, М. А. Голубчиков, Д. Р. Гараев // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: XVI Межд. науч.-техн. конференции студентов и аспирантов. – 2010. – Т. 3. – С. 155–156.

155. Воробьева, Т. Г. Минимизация техногенного воздействия на гидросферу в промышленных центрах / Т. Г. Воробьева, И. Ю. Шлекова // Состояние биосферы и здоровье людей: сб. науч. тр. – Пенза. – 2007. – С. 48–51.

156. Николаева, Л. А. Повышение сорбционных свойств шлама осветлителей при очистке сточных вод электростанций от нефтепродуктов / Л. А. Николаева, М. А. Голубчиков // Известия ВУЗов: Проблемы энергетики. – 2011. – № 3–4. – С. 112–116.

157. Николаева, Л. А. Исследование сорбции нефтепродуктов сточных вод электростанций модифицированным шламом осветлителей ТЭС / Л. А. Николаева, М. А. Голубчиков // Теплоэнергетика. – 2012. – № 5. – С. 59–62.

158. Николаева, Л. А. Ресурсосберегающая технология очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов шламом химводоочистки ТЭС / Л. А. Николаева, А. Ф. Шигабутдинова // Энергосбережение и водоподготовка. – 2013. – № 4. – С. 13–15.

159. Каюкова, Г. П. Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах / Г. П. Каюкова, С. М. Петров, Б. В. Успенский. – Казань: ГЕОС. – 300 с.

160. Основные процессы и аппараты химических производств: учеб. пособие: в 2 ч. / С. А. Бабенко [и др.]. – Томск: ТПУ, 2000. – 148 с.

161. Николаева, Л. А. Гранулированный сорбент на основе шлама осветлителей ХВО: матер. докл. / Л. А. Николаева, М. А. Голубчиков // Тинчуринские чтения: VI Междунар. молод. науч. конф. – 2011. – Т. 2. – С. 131–132.

162. Зверева, Э. Р. Технология твердого топлива: учеб. пособие / Э. Р. Зверева. – Казань: КГЭУ, 2004. – 147 с.

163. Переработка отходов кукурузных кочерыжек для получения сорбентов ионов тяжелых металлов / Л. А. Купчик [и др.] // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 5. – С. 30–36.

164. Рихтер, Л. А. Охрана водного и воздушного бассейнов от выбросов тепловых электростанций / Л. А. Рихтер, Э. П. Волков, В. Н. Покровский. – М.: Энергоиздат, 1981. – 296 с.

165. О нормах допустимых концентраций вредных веществ в сточных водах, сбрасываемых предприятиями и организациями г. Казани в городскую систему хозяйственно-фекальной канализации: Постановление Руководителя Исполнительного комитета муниципального образования г. Казани от 3 апреля 2006 года №517.

166. Николаева, Л. А. Ресурсосберегающие технологии утилизации шлама водоподготовки на ТЭС / Л. А. Николаева, Е. Н. Бородай. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2012. – 136 с.

167. Зуева, О. С. Наноматериалы и нанотехнологии в энергетике. Т. 2., глава 9.5 / О. С. Зуева, Л. А. Николаева. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2014. – С. 251–270.

168. Пат. 2483028 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/28, В 01 J 20/02. Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов / Л. А. Николаева, Е. Н. Бородай, М. А. Голубчиков; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет». – № 2011149298/05, заявл. 02.12.2011; опубл. 27.05.2013.

169. Пат. 117420 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/28, С 02 F 1/24, С 02 F 9/02, С 02 F 103/02. Система очистки сточных вод от нефтепродуктов / Л. А. Николаева, Е. Н. Бородай; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет». – № 2012100491/05, заявл. 10.01.2012; опубл. 27.06.2012.

170. Nikolaeva, L. A. Purification of industrial enterprises wastewater from petroleum products using new granular hydrophobic sorbents / L. A. Nikolaeva, A. G. Laptev, M. A. Golubchikov // Nature, Environment and Pollution Technology. – 2015. – Vol.14. – № 3. – P. 685–690.

171. Nikolaeva, L. A. Energiesparende tecnologien wasserschlamm-beseitigung in den the kraftwerken / L. A. Nikolaeva // Das internationale symposium «Okologishche, technologishche und rechtliche aspekte der lebensversorgung», 28–29 november, 2013.

172. Николаева, Л. А. Повышение сорбционных свойств шлама осветлителей при очистке сточных вод электростанций от нефтепродуктов / Л. А. Николаева, М. А. Голубчиков // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: сб. трудов XVII Межд. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. – М.: МЭИ, 2011. – Т.3. – С.157–158.

173. Николаева, Л. А. Ресурсосберегающая технология очистки нефтесодержащих сточных вод ТЭС / Л. А. Николаева, А. Г. Лаптев, Е. Н. Бородай // Теплоэнергетика. – 2011. – № 7. – С. 73–75.

174. Пат. № 2247935 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/28, В 01 J 20/30. Способ получения гидрофобного адсорбента для очистки природных и сточных вод от нефтепродуктов / Л. А. Николаева, М. А. Голубчиков; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет». – № 2010144232/05; заявл. 28.10.2010; опубл. 20.04.12.

175. Энерго- и ресурсосберегающие технологии и аппараты очистки жидкостей в нефтехимии и энергетике: монография / под ред. А. Г. Лаптева. – Казань: Отечество, 2012. – 410 с.

176. Николаева, Л. А. Исследование зависимости сорбционной емкости шлама осветлителей ТЭС от гранулометрического состава / Л. А. Николаева, Д. Р. Гараев, М. А. Голубчиков // Тинчуринские чтения: матер. докл. V междунар. молод. науч. конф. – Казань. – 2010. – Т. 2. – С. 153–154.

177. Способы утилизации отработанного сорбента нефтепродуктов на основе шлама химводоочистки казанской ТЭЦ-1 / Л. А. Николаева [и др.] // Экология и промышленность России. – 2014. – № 7. – С. 18–20.

178. ГОСТ 12784–78. Порошок минеральный для асфальтобетонных смесей. Методы испытаний. – М.: Издательство стандартов. 1979. – 23 с.

179. ГОСТ 9128–97. Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Технические условия. – М.: ГУП ЦПП, 1998. – 34 с.

180. Тарадин, Я. И. Использование организационно-технических мероприятий для уменьшения количества и загрязненности цеховых стоков на заводах СК / Я. И. Тарадин, А. Г. Образцов // Сточные воды производства СК (Санитарно-токсикологическая характеристика и разработка методов очистки): матер. сбор. – Воронеж: Центральное черноземное книжное изд-во, 1969. – С. 3.

181. Николаева, Л. А. Шлам осветлителей ТЭС – реагент совместной биологической очистки сточных вод промышленных предприятий / Л. А. Николаева, Р. Я. Недзвецкая // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: Сб. трудов XVI Межд. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. – М.: МЭИ, 2010. – Т.3. – С. 167–168.

182. Николаева, Л. А. Экологические аспекты утилизации твердых промышленных отходов / Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т. 2015. – 120 с.

183. Сироткин, А. С. Технологические и экологические основы биосорбционных процессов очистки сточных вод: дисс. ... докт. техн. наук: 03.02.08 / Сироткин Александр Семенович, [Место защиты: Казанский гос. техн. ун-т]. – Казань, 2003. – 283 с.

184. Николаева, Л. А. Использование шлама осветлителей ТЭС с целью дефосфатизации и деаминирования сточных вод промышленных предприятий / Л. А. Николаева, Р. Я. Недзвецкая // Тинчуринские чтения: Материалы докладов V Межд. молод. науч. конф. – Казань: КГЭУ, 2010. – Т. 2. – С. 154.

185. Николаева, Л. А. Исследование кинетики биосорбционной очистки сточных вод промышленных предприятий шламом ХВО ТЭС / Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова (Недзвецкая) // Энергосбережение и водоподготовка. – 2013. – № 6. – С. 21–23.

186. Николаева, Л. А. Биосорбционная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова (Недзвецкая) // Водоочистка. – 2013. – № 9. – С. 17–22.

187. Winkler, F. Eliminierung von Abwasserinhaltsstoffen durch Kombination biochemischer und grenzflächenchemischer Mechanismen / F. Winkler, R. Kuemmel, M. Stiebert // Acta hydrochim. hydrobiol. – 1987. – V. 15, № 3. – P. 281–296.

188. Сироткин, А. С. Агрегация микроорганизмов: флоккулы, биопленки, микробные гранулы / А. С. Сироткин, Г. И. Шагинурова, К. Г. Ипполитов. – Казань: ФЭН АН РТ, 2007. – 106 с.

189. Луценко, Г. Н. Физико-химическая очистка городских сточных вод / Г. Н. Луценко, А. И. Цветкова, И. Ш. Свердлов. – М.: Стройиздат, 1984. – 88 с.

190. ГОСТ 29304–92. Нитрат аммония технический. Метод определения содержания аммонийного азота (титриметрический) после дистилляции. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 6 с.

191. РД 52.24.420–2006. Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом. – Ростов н/Д: Росгидромет, 2006. – 14 с.

192. ПНД Ф 14.1:2.100-97. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом. – М.: Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 2004. – 10 с.

193. Шишкин, Я. С. Снижение экологической нагрузки полигонов ТБО на объекты гидросферы на завершающих этапах жизненного цикла: дисс. ... канд. техн. наук: 03.00.16 [Текст] / Шишкин Яков Сергеевич; [Место защиты: Пермский гос. тех. ун-т]. – Пермь, 2007. – 124 с.

194. Воронов, Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод: учебник для вузов / Ю. В. Воронов, С. В. Яковлев. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 704 с.

195. Исхакова, Р. Я. Очистка сточных вод предприятий химической промышленности карбонатным шламом (на примере ОАО «Казанский завод синтетического каучука») – дисс. ... канд. техн. наук: 03.02.08 / Исхакова Регина Яновна, [Место защиты: Казанский гос. техн. ун-т]. – Казань, 2014. – 138 с.

196. Николаева, Л. А. Биосорбционные свойства шлама ТЭС в процессе биологической очистки сточных вод / Л. А. Николаева, Р. Я. Недзвецкая // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: сб. трудов XVII Межд. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. – М.: МЭИ, 2011. – Т. 3. – С. 167–169.

197. ГОСТ Р 52407–2005. Вода питьевая. Метод определения общей жесткости. – М.: Стандартинформ, 2007. – 11 с.

198. ГОСТ 4011–72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. – М.: Стандартинформ, 2008. – 8 с.

199. ГОСТ 18164–72. Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 3 с.

200. Николаева, Л. А. Ресурсосберегающая технология утилизации шлама теплоэлектростанций при биологической очистке сточных вод промышленных предприятий / Л. А. Николаева, Р. Я. Недзвецкая // Республиканский конкурс научных работ студентов и аспирантов на соискание премии им. Н. И. Лобачевского: Материалы докладов. – Казань: Научный издательский дом, 2011. – С. 399.

201. Николаева, Л. А. Сорбционные свойства шлама химводоочистки ТЭС при биологической очистке сточных вод промышленных предприятий / Л. А. Николаева, Р. Я. Недзвецкая // Наука и инновации в решении актуальных проблем города: матер. науч.-практ. конф. студентов и аспирантов. – Казань: Отечество, 2010. – С. 68–70.

202. Николаева, Л. А. Сорбционные свойства шлама осветлителей ТЭС при биологической очистке сточных вод промышленных предприятий / Л. А. Николаева, А. В. Сотников, Р. Я. Недзвецкая // Энергетика Татарстана, 2010. – № 3. – С. 76–80.

203. Николаева, Л. А. Исследование кинетики биосорбционной очистки сточных вод промышленных предприятий шламом ХВО ТЭС / Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова // Энергосбережение и водоподготовка. – 2013. – № 6. – С. 21–23.

204. Николаева, Л. А. Технология биосорбционной очистки сточных вод шламом химводоочистки ТЭС / Л. А. Николаева, Р. Я. Недзвецкая // Энергоресурсоэффективность и энергосбережение: сб. трудов XII Межд. симпозиума. – Казань: ЦЭТ РТ при КМ РТ, 2011. – Т. 3. – С. 137–141.

205. Пат. № 2443636 Российская Федерация, МПК С 02 F 3/00, С 02 F 1/28, В 01 J 20/24. Применение шлама, образующегося на водоподготовительной установке ТЭС, в качестве сорбента при биологической очистке сточных вод / Л. А. Николаева, А. В. Сотников, Р. Я. Недзвецкая; заявитель и патентообладатель: ГОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет». – № 2010122769/10, заявл. 03.06.2010; опубл. 27.02.2012.

206. Пат. № 115777 Российская Федерация, МПК С 02 F 9/14. Система биологической очистки сточных вод промышленных предприятий / Л. А. Николаева, Р. Я. Недзвецкая; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет». – № 2011144998/05, заявл. 07.11.2011; опубл. 07.11.2011.

207. Жмур, Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н. С. Жмур. – М.: Изд-во «АКВАРОС», 2003. – 512 с.

208. ПНД Ф 14.1:2.110–97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнений измерений содержаний взвешенных веществ и общего содержания примесей в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом. – М.: Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 1997. – 15 с.

209. ФР 1.31.2008.04398. Методика выполнения измерений дозы ила по объему и расчету илового индекса. – М.: АКВАРОС, 2008. – 24 с.

210. Николаева, Л. А. Ресурсосберегающая технология очистки сточных вод промышленных предприятий / Л. А. Николаева, Р. Я. Недзвецкая // Энергосбережение и водоподготовка. – 2011. – № 2. – С. 28–30.

211. Николаева, Л. А. Биосорбционная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / Л. А. Николаева, Р. Я. Недзвецкая // Химические решения для водооборотных систем промышленных предприятий: матер. II Межд. практ. межотрасл. конф. – М.: Издательство «Перо», 2011. – С. 24–28.

212. Николаева, Л. А. Очистка сточных вод промышленных предприятий шламом водоподготовки ТЭС с возможностью его вторичной утилизации / Р. Я. Недзвецкая, Л. А. Николаева // Тинчуринские чтения: матер. докладов VII Межд. молод. науч. конф. – Казань: КГЭУ, 2012. – Т. 2. – С. 147.

213. Данилович, Д. А. Технологические мероприятия эксплуатации сооружений биологической очистки в аварийных и экстремальных условиях / Д. А. Данилович, М. Н. Козлов, О. В. Майжес // Сб. статей и публикаций московского водоканала, 2008. – вып. 1. – С. 154–163.

214. Козлов, М. Н. Сооружения глубокой очистки сточных вод как элементы инфраструктуры водных объектов, обеспечивающие снижение рисков возникновения экстремальных ситуаций / М. Н. Козлов // Сб. статей и публикаций московского водоканала, 2008 – вып. 1. – С. 164–170.

215. Варезкин, Ю. М. Эффективный способ восстановления работоспособности сооружений биохимической очистки сточных вод после аварийных ситуаций / Ю. М. Варезкин, А. Н. Михайлова, А. Н. Поливанов // Вода: Экология и технология: 4-й межд. конгресс, 2000. – С. 482–483.

216. Sirotkin, A. S. About the mechanism of biological regeneration of adsorbents by wastewater treatment / A. S. Sirotkin, L.Yu. Koshkina, A. V. Axyanova etc. // ISEB'99 Meeting Biopolymer's: Abstracts. – Leipzig – 1999. – P. 51–52.

217. Nikolaeva, L. A. 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. – № 4. – P. 947–950.

218. Ветрова, О. В. Закрепление гуминовых кислот на поверхности силикагеля через слой полиметилenguанидина / О. В. Ветрова, М. С. Бурметьева, М. А. Гавриленко // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 18–21.

219. Маслов, С. Г. Термодинамика адсорбции соединений на гуминовых кислотах / С. Г. Маслов, Л. И. Тарновская // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. № 1. – С. 98–103.

220. Николаева, Л. А. Исследование утилизации шлама водоподготовки ТЭС в качестве сорбента при биологической очистке сточных вод промышленных предприятий / Л. А. Николаева, Р. Я. Недзвецкая // Вода: химия и экология. – 2012. – № 8. – С. 80–84.

221. Николаева, Л. А. Ресурсосбережение в технологии очистки сточных вод промышленных предприятий / Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова // Энергоресурсоэффективность и энергосбережение (Казань, 18–20 марта, 2014 г.): сб. науч. тр. – 2014. – С. 102–106.

222. Кириллов, М. В. Перспективы использования активных илов станций аэрации в качестве органических удобрений / М. В. Кириллов, А. М. Асонов // Аграрный вестник Урала, 2010. – № 2. – С. 43–45.

223. Евилевич, А. З. Утилизация осадков сточных вод / А. З. Евилевич – М.: Стройиздат, 1979. – 87 с.

224. Туровский, И. С. Обработка осадков сточных вод / И. С. Туровский. – М.: Стройиздат, 1988. – 256 с.

225. Шипки, С. Мидзусери гидзюцу / С. Шипки. – 1976. – Т. 17. – № 17. – С. 63.

226. Gitchel, W. B. AIChE Symposium Ser. / W.B. Gitchel, J. A. Meidl, W. Burant – 1975. – V. 71. – №. 151. – 414 p.

227. Направленная циркуляция в кипящем слое как средство совершенствования процесса сжигания осадков очистных сооружений / В. А. Микула [и др.] // Энергетика: управление, качество и эффективность использования энергоресурсов: сб. трудов 4 Всеросс. науч.-техн. конф. С междунар. участием. – Благовещенск, 2005. – С. 484–489.

228. Алексеев, В. И. Проектирование сооружений переработки и утилизации осадков сточных вод с использованием элементов компьютерных информационных технологий: учеб. пособие / В. И. Алексеев, Т. Е. Винокурова, Е. А. Пугачев – М.: Издательство АСВ, 2003. – 176 с.

229. Известкование кислых почв сельскохозяйственных угодий отходами водоподготовки Нижнекамской ТЭЦ [Электронный ресурс]. – Режим доступа <http://eco.inno.ru/projects/?project=195&offset=4> – (Дата обращения: 03.09.2013).

230. Вильямс, Ф. А. Теория горения; пер. с англ. / Ф. А. Вильямс. – М.: Наука, 1973. – 29 с.

231. Померанцев, В. В. Основы практической теории горения / В. В. Померанцев. – Л.: Энергия, 1973. – 264 с.

232. Семенова, В. В. Оценка токсичности и опасности отходов, образующихся при очистке городских сточных вод и сжигании осадка / В. В. Семенова, Л. А. Аликбаева // Гигиена и санитария. 2008. – № 2. – С. 52–54.

233. Буваков, К. В. Свойства минеральных сорбентов применительно к технологиям топливосжигания: автореферат дисс. ... канд. техн. наук: 05.14.14 / Буваков Константин Владимирович, [Место защиты: Томский политех. ун-т]. – Томск, 2007. – 19 с.

234. Николаева, Л. А. Шлам химводоподготовки ТЭС как вторичный ресурс при биосорбционной очистке сточных вод промышленных предприятий / Л. А. Николаева, Р. Я. Недзвецкая // Журнал экологии и промышленной безопасности. – 2011. – № 3. – С. 36–39.

235. Николаева, Л. А. Исследование механизма биосорбционной очистки сточных вод промышленных предприятий шламом ТЭС / Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова // Повышение эффективности энергетического оборудования: Матер. докладов VII Межд. науч.-практ. конференции. – СПб.: 2012. – Т. 1. – С. 862–866.

236. Николаева, Л. А. Очистка сточных вод промышленных предприятий на основе биосорбционной технологии / Р. Я. Недзвецкая, Л. А. Николаева // Теплоэнергетика. – 2012. – № 3. – С. 78–80.

237. Соколов, В. Н. Газожидкостные реакторы / В. Н. Соколов, И. В. Доманский. – Л.: Машиностроение, 1976. – 261 с.

238. Шумяцкий, Ю. И. Адсорбционные процессы: учеб. пособие / Ю. И. Шумяцкий. – М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2005. – 164 с.

239. Родионов, А. И. Технологические процессы экологической безопасности (основы энвайронменталистики) / А. И. Родионов, В. Н. Клушин, В. Г. Систер. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.

240. Ларин, Б. М. Основы математического моделирования химико-технологических процессов обработки теплоносителя на ТЭС и АЭС / Б. М. Ларин, Е. Н. Бушуев. – М.: МЭИ, 2000. – 310 с.

241. Романков, П. Г. Массообменные процессы химической технологии / П. Г. Романков, В. Ф. Фролов. – Л.: Химия, 1990. – 384 с.

242. Коган, В. Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии / В. Б. Коган. – Л.: Химия, 1997. – 592 с.

243. Лаптев, А. Г. Модели пограничного слоя и расчет тепломассообменных процессов / А. Г. Лаптев. – Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2007. – 500 с.

244. Волков, В. П. Сорбционные процессы действующих производств / В. П. Волков. – М.: ИД: «Руда и Металлы», 2014. – 166 с.

245. Лаптев, А. Г. Разделение гетерогенных систем в насадочных аппаратах / А. Г. Лаптев, М. И. Фарахов. – Казань: КГЭУ, 2006. – 342 с.

246. Питатель типа «P126-P741» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://press-torf.m-b.ru/products/index.php?cid=41&ID=441>, свободный.

247. Сергеев, И. В. Экономика предприятия / И. В. Сергеев. – М.: Финансы и статистика, 2000. – 166 с.

248. Волков, О. И. Экономика предприятия: учебник / О. И. Волков. – М.: ИНФРА, 1997. – 176 с.

249. Семенов, В. М. Экономика предприятия: учеб. пособие / В. М. Семенова. – М.: Центр экономики и маркетинга, 1996. – 184 с.

250. Методика определения предотвращённого экологического ущерба: утв. и введена в действие Председателем Государственного комитета Российской Федерации по охране окружающей среды В.И. Даниловым-Данильяном 09.03.1999. – М.: Комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 1999. – 60 с.

251. Временная методика расчета предотвращенного экологического ущерба / под ред. В. И. Данилов-Данильян. – М., 1999. – 41 с.

252. Методика оценки экономической эффективности водоохраных мероприятий Программа ПРООН – ГЭФ экологического оздоровления бассейна Днестра 2000-2004 годы [Электронный ресурс]. URL: – Режим доступа: http://www.dniprogef.net/first_stage-ru/otchety-po-proektam/drugie-otchoty/identifikaciya-i-ocenkaabgoryachih-tochekbb-rossiya/mery-napravlennye-na-snizhenie-urovnyazagryazneniya/metodika-ocenki-ekonomicheskoi-effektivnosti-vodoohrannyhmeropriyatii/. – (Дата обращения:15.01.2011)

Численное решение математической модели процесса адсорбционной очистки сточных вод сорбционным материалом «СМ-5»

Экспериментальные данные:

- время контакта сточной воды с адсорбентом t , мин;
- величина адсорбции a , г/г;
- высота загрузки h , см;
- концентрация нефтепродуктов в фильтрате c , мг/дм³;
- масса загруженного в сорбционный фильтр «СМ-5» m , г;
- объем, занимаемый «СМ-5» в фильтре V , дм³;
- скорость фильтрования ω , м/мин, $\omega=0,058$

$t :=$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.1 \\ 10 \\ 30 \\ 60 \\ 90 \\ 120 \\ 150 \\ 180 \end{pmatrix}$	$a :=$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 2.3 \\ 3.8 \\ 4.55 \\ 5.5 \\ 5.6 \\ 5.67 \\ 5.71 \\ 5.75 \end{pmatrix}$	$h :=$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 5 \\ 10 \\ 15 \\ 20 \\ 25 \\ 30 \\ 35 \end{pmatrix}$	$c :=$	$\begin{pmatrix} 0.27 \\ 0.085 \\ 0.07 \\ 0.05 \\ 0.03 \\ 0.02 \\ 0.01 \\ 0.009 \end{pmatrix}$	$m :=$	$\begin{pmatrix} 20 \\ 40.1 \\ 60.2 \\ 80.2 \\ 100.2 \\ 120.3 \\ 140.4 \end{pmatrix}$	$V :=$	$\begin{pmatrix} 0.035 \\ 0.071 \\ 0.106 \\ 0.141 \\ 0.177 \\ 0.212 \\ 0.247 \end{pmatrix}$
--------	---	--------	---	--------	--	--------	--	--------	---	--------	---

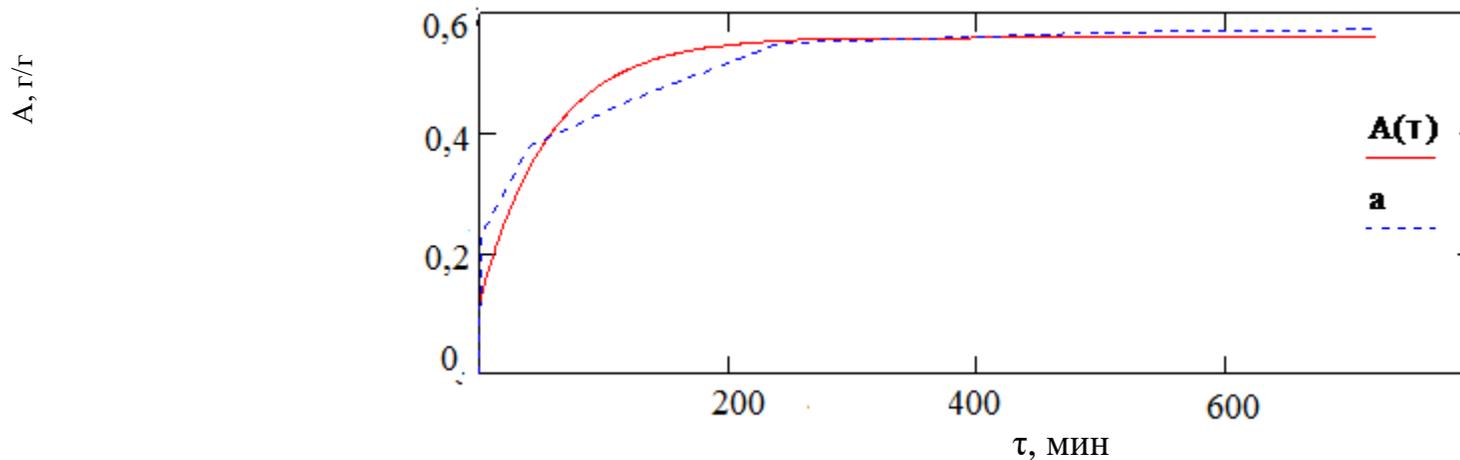
Для аппроксимации экспериментальных данных по адсорбции экспоненциальной зависимостью используем встроенную функцию `exrfit`, где `guess` – вектор начальных значений:

$$\text{guess} := \begin{pmatrix} -2 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix} \quad E := \text{expfit}(t, a, \text{guess}) \quad E = \begin{pmatrix} -4.416691 \\ -0.07076 \\ 5.606603 \end{pmatrix} \quad A(t) := \begin{cases} c \leftarrow E_0 \cdot e^{E_1 \cdot t} + E_2 & \text{if } t \geq 0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$\tau := 0, 0.1.. 180$$

Для аппроксимации экспериментальных данных по концентрации нефтепродуктов экспоненциальной зависимостью используем встроенную функцию expfit

$$\text{guess} := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad EE := \text{expfit}(h, c, \text{guess}) \quad EE = \begin{pmatrix} 0.24466 \\ -0.214257 \\ 0.021491 \end{pmatrix} \quad C(x) := \begin{cases} c \leftarrow EE_0 \cdot e^{EE_1 \cdot x} + EE_2 & \text{if } x \geq 0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$



Расчет коэффициента массоотдачи

$$c_1 := \text{submatrix}[(\max(c) - c), 1, 7, 0, 0]$$

$$t_1 := \text{submatrix}(h, 1, 7, 0, 0) \cdot \omega$$

$$a_1 := \left[\frac{V}{m} \cdot (c_1 - 0.01) \right]$$

	(3.06250×10^{-4})			
	3.36409×10^{-4}	(7)	(0.185)	(5)
	3.69767×10^{-4}	14	0.2	10
$a_1 =$	4.04364×10^{-4}	21	0.22	15
	4.23952×10^{-4}	$t_1 = 28$	$c_1 = 0.24$	$h_1 := 20$
	4.40565×10^{-4}	35	0.25	25
	4.41574×10^{-4}	42	0.26	30
		(49)	(0.261)	(35)

1. экспериментальное определение коэффициента массоотдачи

$$i := 0..5 \quad \beta_i := \frac{a_{1,i+1} - a_{1,i} \cdot (-10^3)}{c_{1,i+1} - c_{1,i} \cdot 1 \cdot t_{1,i}}$$

$$\beta = \begin{pmatrix} -0.287228 \\ -0.119137 \\ -0.082373 \\ -0.069957 \\ -0.047466 \\ -0.02402 \end{pmatrix}$$

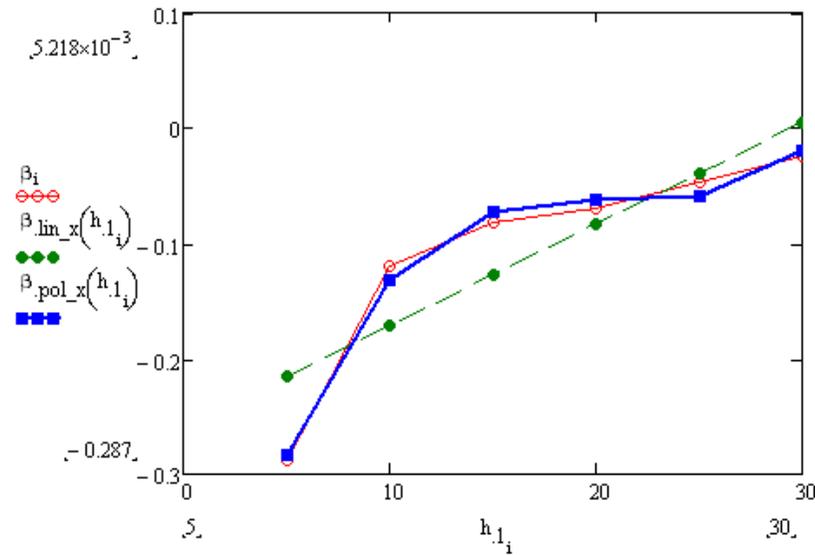
2.1 линейная аппроксимация зависимости коэффициента массоотдачи от высоты загрузки

$$h_1 := \text{submatrix}(h, 1, 6, 0, 0) \quad h_1 = \begin{pmatrix} 5 \\ 10 \\ 15 \\ 20 \\ 25 \\ 30 \end{pmatrix} \quad n_h := \text{rows}(h_1) \quad i := 0..n_h$$

$$\text{fit} := \text{line}(h_1, \beta) \quad \text{fit} = \begin{pmatrix} -0.259378 \\ 0.00882 \end{pmatrix} \quad x_0 := \text{fit}_0 \quad k_x := \text{fit}_1 \quad \beta_{\text{lin}_x}(x) := k_x \cdot x + x_0$$

2.2 аппроксимация зависимости коэффициента массоотдачи от высоты загрузки полиномом 3-го порядка

$$\text{rgr}_x := \text{regress}(h_1, \beta, 3) \quad \beta_{\text{pol}_x}(x) := \text{interp}(\text{rgr}_x, h_1, \beta, x)$$



3.1 линейная аппроксимация зависимости коэффициента массоотдачи от времени

```

t1 := submatrix(t, 1, 6, 0, 0)
t1 = ( 0.1
      10
      30
      60
      90
      120 )
n1 := rows(t1)
i := 0..n1

fit := line(t1, beta)
fit = ( -0.186837
        0.001583 )
t0 := fit_0
kt := fit_1
beta_lin_t(t) := kt * t + t0

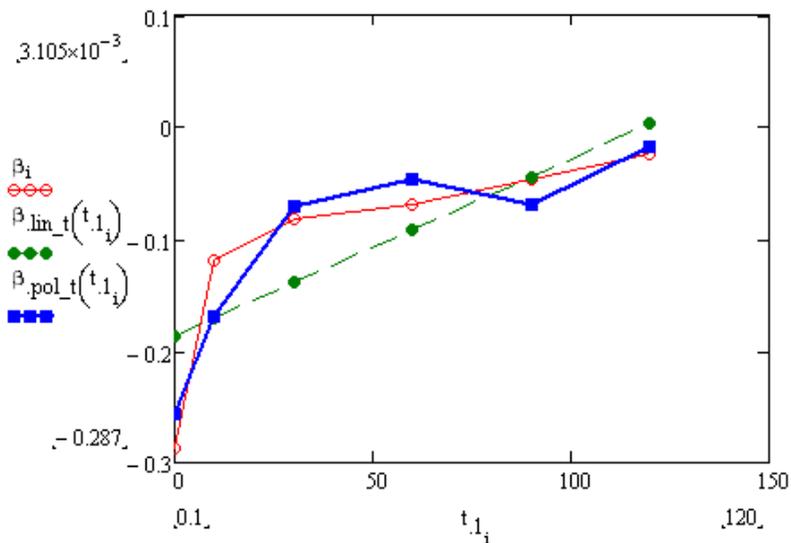
```

3.2 аппроксимация зависимости коэффициента массоотдачи от времени полиномом 3-го порядка

```

rgr_t := regress(t1, beta, 3)
beta_pol_t(t) := interp(rgr_t, t1, beta, t)

```



Уравнение материального баланса

$$\Gamma := \frac{\max(h)}{\omega}$$

порозность ε $\varepsilon := 0.5$

Given

$$\varepsilon u_t(x, t) = u_{xx}(x, t) - \omega u_x(x, t) - \beta_{pol_t}(t) \cdot (u(x, t) - 0.01)$$

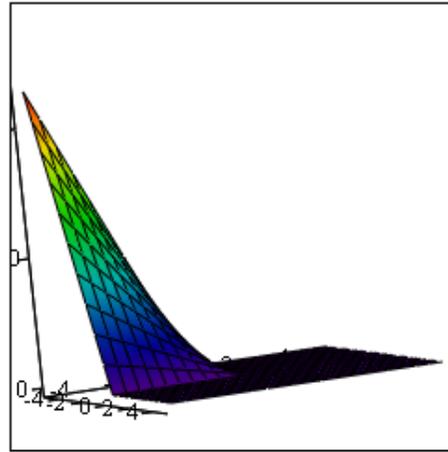
ГУ $u(0, t) = 0.27$ $u_x(0, t) = 0$

НУ $u(x, 0) = 0$

Функция для решения дифференциальных уравнений в частных производных

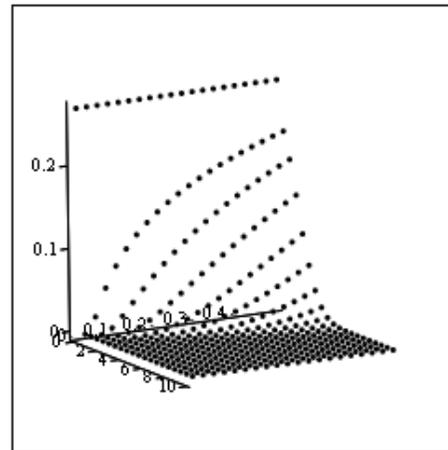
$$u := \text{Pdesolve}\left[u, x, \begin{pmatrix} 0 \\ \max(h) \end{pmatrix}, t, \begin{pmatrix} 0 \\ T \end{pmatrix}\right]$$

Распределение концентрации нефтепродуктов в слое адсорбента

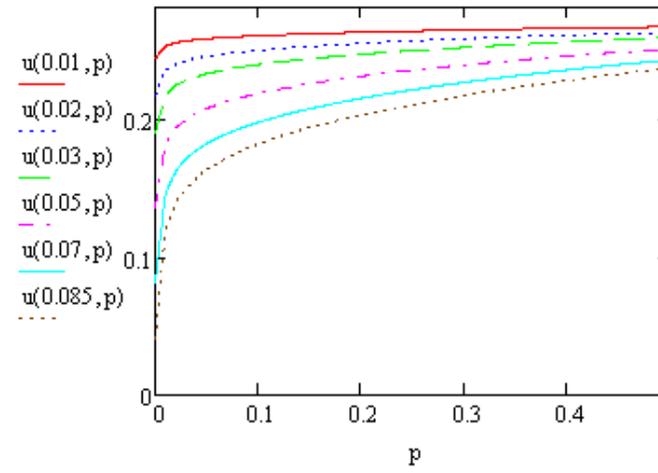


u

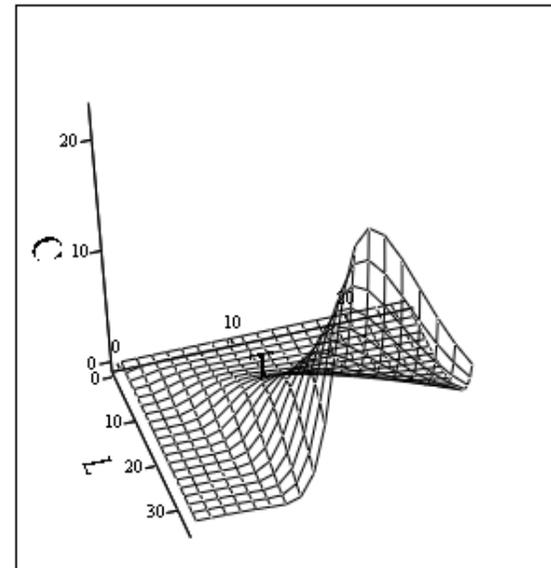
`M := CreateMesh(u,0,10,0,0.5,20,20)`



M



`N := CreateMesh(u,0,max(h),0,T,20,20)`



N

Приложение 2

Расчет коэффициента относительной эколого-экономической опасности
загрязняющих веществ

№ группы	Загрязняющие вещества	$k_{эj}^B$
1	2	3
I	Вещества и химические соединения преимущественно IV и III классов опасности	
1	Сульфаты, хлориды, соли жесткости (Ca^+ , Mg^+ , K^+ , Na^+), мочевины и др. хим. соединения с $ПДК_{рх} > 40,0 \text{ г/м}^3$	0,05
2	Нитраты, карбомидная смола, лак битумный, кальций фосфорнокислый, метилхлорид, танниды и др. хим. соединения с $ПДК_{рх}$ от 5,0 до $40,0 \text{ г/м}^3$	0,20
3	Взвешенные вещества	0,15
4	БПК _{полн} , далапон, метилцеллюлоза, гуминовые кислоты, ОЖК, полиэфир, силикат калия, сульфат бария, углен (взвесь, волокно), фталевая кислота, этилен и др. хим. соединения с $ПДК_{рх}$ от 2,0 до $4,0 \text{ г/м}^3$	0,30
5	Азот общий, алюминий, фосфор общий, железо общее, аммония-ион, ацетонитрил, бензол, диметилацетомид, карбомол, метазин, нитрат аммония (NH_4^*), сероуглерод, сульфонол, сульфат аммония (NH^*), толуол, гексан и др. хим. соединения с $ПДК_{рх}$ от 0,5 до $1,9 \text{ г/м}^3$	1,00
II	Химические соединения III и II классов опасности	
6	Ацетат-ион (натрий уксуснокислый), бутилацетат, диметилформамид, лапрол, неонол, сульфанола НП-1, скипидар, формалин, фосфорнокислый калий, хлорат магния, этиленгликоль и др. хим. соединения с $ПДК_{рх}$ от 0,2 до $0,4 \text{ г/м}^3$	3,50
7	Гликозин, масло легкое таловое, метанол, нефтеполимерная смола, родонид калия, свинец (Pb^{2+}), СПАВ, стирол, фосфор пятихлористый, хлористый литий, барий и др. хим. соединения с $ПДК_{рх}$ от 0,06 до $0,15 \text{ г/м}^3$	11,00
8	Ацетон, ацетофенон, аммиак, бутиловый спирт, нефть и нефтепродукты, масла, жиры и др. хим. соединения с $ПДК_{рх}$ от 0,02 до $0,05 \text{ г/м}^3$	20,00

9	Капролактамы, кобальт, никель, марганец, мышьяк, цианиды, хром (Cr^{3+}), цинк, формальдегид и др. хим. соединения с ПДК _{рх} от 0,006 до 0,019 г/м ³	90,00
10	Атразин, ацетонилд, карбозолин, нафталин, пестициды, кадмий (Cd^{2+}) и др. хим. соединения с ПДК _{рх} от 0,003 до 0,005 г/м ³	250,00
11	Ванадий, гидрохинон, дихлорэтан, кадмий (Cd^{5+}), ксантагенты, медь, фенолы, хром шестивалентный и др. хим. соединения с ПДК _{рх} от 0,001 до 0,002 г/м ³	550,00
III	Высокотоксичные химические соединения I класса опасности	
12	Дибутилфосфат натрия, литий (гидроксид), метол, синтанол ДС-10, циклогексан, ялан и др. хим. соединения с ПДК _{рх} от 0,0009 до 0,0005 г/м ³	2000,00
13	Алифатические амины, гидразин гидрат, димилин, дуал, катофор, поликарбадин, реглан, цинеб и др. хим. соединения с ПДК _{рх} от 0,0004 до 0,0002 г/м ³	5000,0
14	Анилин, бенз(а)пирен, додецилбензол, ИКВ-6-2 (ингибитор коррозии металлов), ртуть (Hg^{2+}), моноэтиламин, сулема, неолон ТО 20-3, суффикс, тетраэтилсвинец и др. хим. соединения с ПДК _{рх} < 0,0001 г/м ³	15000,00

Примечание. Указанные нормативы уточняются по мере необходимости Комитетом Российской Федерации по земельным ресурсам и землеустройству на основе данных Госкомстата России о поквартальной индексации цен на оборудование и материалы, применяемые при освоении новых земель, и стоимости соответствующих строительно-монтажных работ.

Статистическая обработка данных главы 3

Определение случайных погрешностей прямых многократных измерений.

По полученным экспериментальным данным сорбционной емкости шлама для растворенных и эмульгированных НП, сорбционной емкости модифицированных адсорбентов для нефти, сорбционная емкость «Сорбент-1», «Сорбент-3» по отношению к бензину АИ-92, нефти Шийского месторождения проводится определение случайных погрешностей прямых многократных измерений.

Для расчетов выбрана доверительная вероятность 95 %.

Изначально рассчитывается среднее арифметическое:

$$\tilde{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i .$$

Далее вычисляется среднеквадратичное отклонение:

$$\tilde{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\tilde{x} - x_i)^2}{n(n-1)}} .$$

При числе измерений $2 \leq n \leq 10$ доверительный интервал определяется с помощью распределения Стьюдента. При доверительной вероятности 95 % и числе степеней свободы 2 выбирается критерий Стьюдента $t_{\alpha n}$ равный 4,302.

Определяется доверительный интервал – погрешность серии многократных измерений:

$$\Delta \tilde{x}_{\text{сл}} = t_{\alpha n} \tilde{\sigma} .$$

Результат статистической обработки данных представляются в виде:

$$x = \tilde{x} \pm \Delta \tilde{x}_{\text{сл}} .$$

Таблица 1

Сорбционная емкость модифицированного шлама по растворенным
НП нефти Шийского месторождения

Время, мин	Нефть (необраб. сорбент), насыпная плотность 678 кг/м ³	Нефть (обраб. ГКЖ–94М сорбент, без термообработки), насыпная плотность 556 кг/м ³	Нефть (обраб. ГКЖ–94М сорбент, термоокисление (400–420 °С), насыпная плотность 736 кг/м ³	Нефть (вспученный сорбент(900 °С), обраб. ГКЖ–94М), насыпная плотность 317 кг/м ³
2	0,34±0,02	0,41±0,02	0,85±0,02	1,26±0,02
3	0,34±0,01	0,42±0,03	0,85±0,02	1,25±0,02
4	0,35±0,02	0,43±0,03	0,85±0,02	1,23±0,17
5	0,35±0,03	0,44±0,03	0,85±0,02	1,22±0,26
10	0,35±0,01	0,45±0,02	0,85±0,02	1,23±0,19
15	0,36±0,01	0,45±0,03	0,97±0,02	1,21±0,24
20	0,36±0,02	0,45±0,03	0,97±0,02	1,33±0,06
25	0,36±0,02	0,46±0,03	0,97±0,02	1,34±0,03
30	0,36±0,01	0,46±0,03	0,97±0,02	1,31±0,25
60	0,36±0,04	0,47±0,03	1,10±0,07	1,30±0,13
180	0,39±0,02	0,47±0,02	1,10±0,06	1,29±0,08

Таблица 2

Сорбционная емкость «СМ–1» и «СМ–3» по отношению
к растворенным и НП бензина АИ–92 и нефти
Шийского месторождения

Время, мин	АИ-92 «СМ-1»	Нефть «СМ-1»	АИ-92 «СМ-3»	Нефть «СМ-3»
2	0,38±0,02	0,84±0,05	0,48±0,02	0,6±0,02
15	0,40±0,02	0,97±0,02	0,50±0,03	1,14±0,13
30	0,42±0,01	1,05±0,12	0,51±0,02	1,23±0,19
60	0,42±0,01	1,07±0,19	0,51±0,02	1,23±0,17

Регрессионный анализ экспериментальных данных главы 5

Экспериментальное измерение показателей БПК₅, ХПК, концентрации аммонийного азота, фосфат-ионов в сточных водах проводилось в трех аналитических повторностях для исключения влияния случайных ошибок.

Полученные экспериментальные данные по исследованию зависимости снижения концентрации исследуемых показателей от введенной дозы шлама были аппроксимированы, а также выполнен их корреляционный анализ. Результаты модельного опыта описываются уравнениями регрессии, которые были получены методом наименьших квадратов. При анализе рис А. и Б. видно, что зависимости эффективности очистки вод от фосфат-ионов и показателя ХПК имеют линейный вид:

$$\mathcal{E} = k \cdot D_{\text{шл}} + b,$$

где \mathcal{E} – эффективность очистки, %; $D_{\text{шл}}$ – доза введенного шлама, мг/дм³; k , b – коэффициенты линейного уравнения зависимостей изменения эффективности очистки стоков от введенной дозы карбонатного шлама.

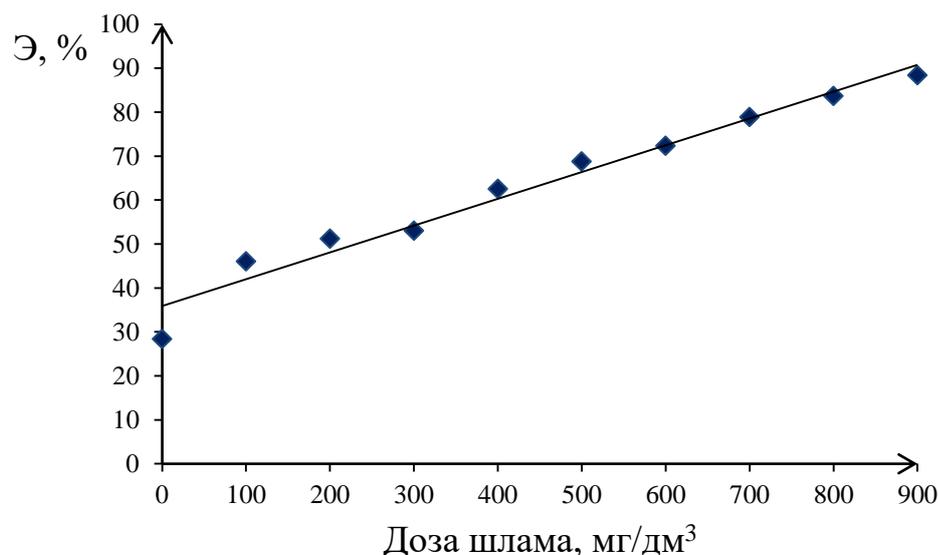


Рис. 1. Аппроксимация экспериментальных данных при снижении концентрации фосфат-ионов

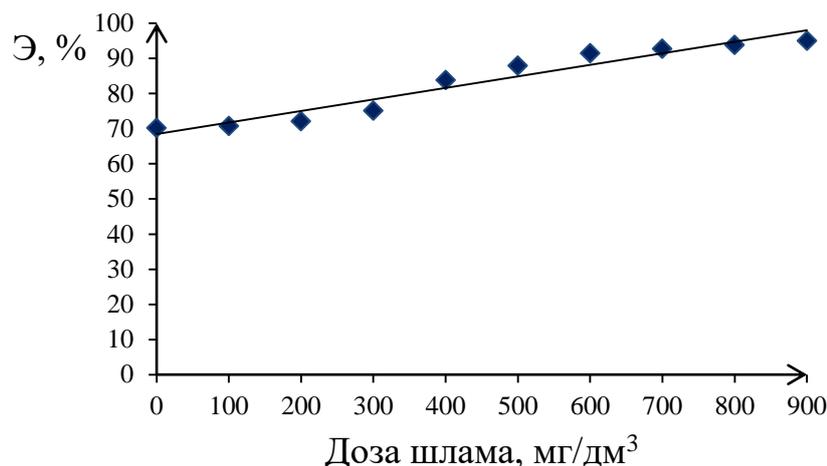


Рис. 2. Аппроксимация экспериментальных данных при снижении ХПК

Полученные уравнения регрессии сведены в общую табл. 1, в которой приведены значения показателей достоверности аппроксимации, показывающие соответствие теоретической зависимости реальному распределению.

Таблица 1

Коэффициенты корреляции и коэффициенты линейного уравнения регрессии зависимостей эффектов очистки от введенной дозы шлама

Показатель	K	b	$Y=kx+b$	Показатель достоверности
PO_4^{3-}	6,09	29,78	$y = 6,09x + 29,78$	0,96
ХПК	3,28	65,20	$y = 3,28x + 65,20$	0,94

В соответствии с табл. 1 показатели достоверности аппроксимации имеют высокие значения для обоих рассмотренных показателей, что подтверждает достоверность описания зависимостей линейными уравнениями. Высокое значение коэффициента корреляции по фосфат-ионам и ХПК свидетельствует о том, что эффективность очистки производственных сточных вод от данных загрязнений прямо пропорциональна введенной дозе шлама.

При рассмотрении зависимостей эффективности очистки от аммонийного азота и показателя БПК₅, представленных на рис. 3 и 4, видно, что функция имеет полиномиальный вид, описываемый уравнением:

$$\mathcal{E} = C_0 + C_1 \cdot D_{\text{ш}} + C_2 \cdot D_{\text{ш}}^2 + C_3 \cdot D_{\text{ш}}^3$$

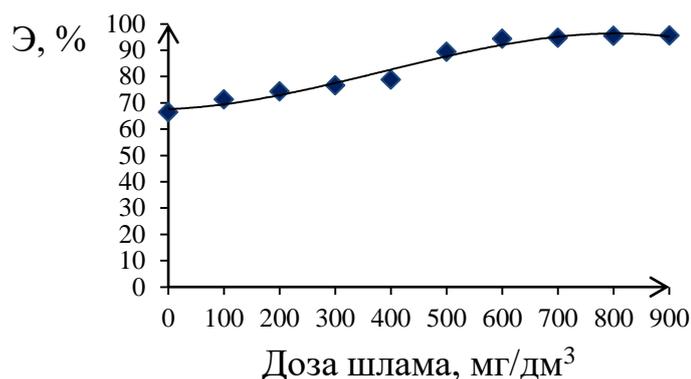


Рис. 3. Аппроксимация экспериментальных данных при снижении концентрации аммонийного азота

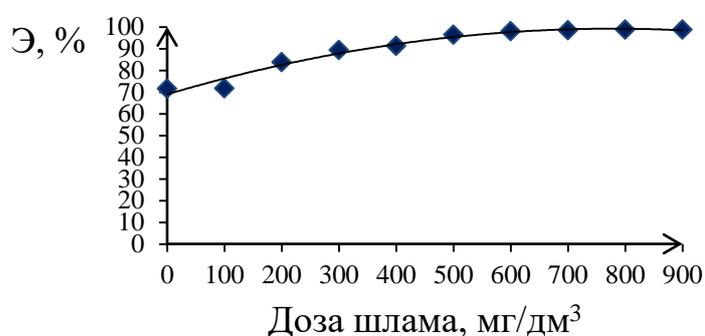


Рис. 4. Аппроксимация экспериментальных данных при снижении показателя БПК₅

Полученные значения представлены в сводной табл. 2. Из представленных табл. 1 и 2 видно, что коэффициент корреляции имеет высокие значения для всех исследуемых показателей качества сточных вод, что свидетельствует об удовлетворительном описании экспериментальных исследований выбранными зависимостями.

Таблица 2

Коэффициенты корреляции и коэффициенты полиномиального уравнения регрессии зависимостей эффектов очистки от введенной дозы шлама

Показатель	C_0	C_1	C_2	C_3	$Y = C_0 + C_1 \cdot x^1 + \dots + C_n \cdot x^n$	Показатель достоверности аппроксимации
NH_4^+	68,10	-1,81	1,44	-0,10	$y = -0,10 \cdot x^3 + 1,44 \cdot x^2 - 1,81 \cdot x + 68,10$	0,97
БПК ₅	60,69	8,78	-0,50	-	$y = -0,50 \cdot x^2 + 8,78x + 60,69$	0,97

Научное издание

Николаева Лариса Андреевна

**АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД
МОДИФИЦИРОВАННЫМ КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ**

МОНОГРАФИЯ

Кафедра технологии воды и топлива КГЭУ

Редактор *Е.С. Дремичева*
Компьютерная верстка *Т.И. Лунченкова*
Дизайн обложки *Ю.Ф. Мухаметшина*

Подписано в печать 28.03.2019.

Формат 60×84/16. Бумага «Business». Гарнитура «Times». Вид печати РОМ.
Усл. печ. л. 11,40. Уч.-изд. л. 8,02. Тираж 500 экз. Заказ № 5156

Редакционно-издательский отдел КГЭУ,
420066, Казань, Красносельская, 51