

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования «Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСИС» (НИТУ МИСИС)

*На правах рукописи*

**Вурдова Надежда Георгиевна**

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕМБРАННЫХ И СОРБЦИОННЫХ  
ТЕХНОЛОГИЙ В ВОДОБОРОТЕ КРУПНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА ОСНОВЕ  
ПРИНЦИПА ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ СБАЛАНСИРОВАННОСТИ**

2.10.2. Экологическая безопасность

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант – д.т.н., профессор,  
Куликова Елена Юрьевна

Москва - 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	5
Глава 1    Анализ использования воды на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях, проблемы и перспективы .....	17
1.1.      Основные тенденции развития отрасли .....	17
1.2.      Вода в технологических процессах .....	22
1.3.      Эффективность использования воды .....	29
1.4.      Эколого-социально-экономическая оценка водного хозяйства ..	36
1.5.      Пути решения комплексного и рационального использования водных ресурсов на основе НДТ .....	42
Выводы по главе 1 .....	61
Глава 2    Объекты и методы исследований .....	63
2.1.      Характеристика объектов исследования .....	63
2.1.1.    Сточные воды нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий .....	63
2.1.2.    Исследование качественного состава сточных вод и воды блоков оборотного водоснабжения .....	64
2.1.3.    Водно-химический режим оборотных систем .....	65
2.2.      Методики проведения экспериментальных исследований по сорбционной доочистке сточных вод .....	70
2.2.1.    Сорбционные и фильтрующие загрузки .....	70
2.2.2.    Физико-химический анализ сорбента .....	71
2.2.3.    Механизмы сорбции и кинетические модели .....	79
2.3.      Методики исследования режима электродиализа .....	86
2.3.1.    Ионообменные мембраны .....	87
2.3.2.    Модельные растворы .....	89
2.3.3.    Режимы электродиализа .....	90
2.3.4.    Вольтамперометрия .....	96
2.3.5.    Расчет основных параметров процесса .....	97
2.4.      Обработка результатов экспериментов .....	98
Выводы по главе 2 .....	101
Глава 3    Сорбционное извлечение загрязняющих веществ из сточных вод на опоках .....	102
3.1.      Применение дисперсных кремнеземов в процессах водоподготовки и водоочистки .....	103
3.2.      Исследование строения и физико-химических свойств опоки	105
3.2.1.    Исследование химического состава .....	108
3.2.2.    Исследование минерального состава .....	117

3.2.3.	Адсорбционно-структурные свойства .....	124
3.2.4.	Современное представление о природе адсорбционных явлений на поверхности адсорбента .....	132
3.2.5.	Изучение кинетики адсорбции на опоке .....	138
3.3.	Особенности фильтрующих свойств опок .....	145
3.4.	Результаты расчета технологических характеристик фильтра- адсорбера .....	156
3.5.	Исследование способов переработки отработанной опоки .....	164
3.5.1.	Реагентный способ .....	164
3.5.2.	Литификация нефтесодержащих отходов с использованием опоки .....	172
	Выводы по главе 3 .....	176
Глава 4	Исследование влияния нестационарного токового режима на электродиализное обессоливание технологических сточных вод .....	180
4.1.	Основы электродиализного опреснения .....	182
4.1.1.	Структура и электрохимические свойства ионообменных мембран .....	181
4.1.2.	Роль и механизм сверхпредельного токового режима .....	187
4.2.	Электродиализ на импульсном токе .....	193
4.2.1.	Изучение влияния параметров импульсного тока на электродиализ модельных растворов .....	195
4.2.2.	Электродиализ модельных и реальных сточных вод .....	209
4.3.	Расчет электродиализатора .....	213
4.4.	Разработка технологических схем с применением электродиализа .....	216
	Выводы по главе 4 .....	223
Глава 5	Организация замкнутых оборотных циклов на промышленных предприятиях (практический опыт) .....	224
5.1.	Проект строительства объектов водного хозяйства нефтехимического предприятия (на примере объектов ООО «ЗапСибНефтехим» .....	224
5.2.	Проект строительства канализационных очистных сооружений газохимического предприятия (на примере объектов ООО «Новоуренгойский ГХК») .....	235
5.3.	Повышение эффективности оборота воды на примере НПЗ ЮФО .....	238

5.3.1.	Современные системы оборотного водоснабжения предприятия как важнейший этап перехода к рациональному природопользованию .....	239
5.3.2	Модернизация канализационных сооружений с организацией замкнутых водооборотных систем.....	249
	Выводы по главе 5 .....	275
Глава 6	Разработка механизмов управления развитием водного хозяйства промышленного предприятия на основе принципа эколого-экономической сбалансированности .....	277
6.1.	Анализ международной и отечественной практики обоснования инвестиций .....	279
6.2.	Исследование влияния эколого-экономических рисков на эффективность инвестиционного проекта .....	285
6.3.	Обоснование инвестиций проекта реконструкции очистных сооружений предприятия .....	290
6.4.	Экологическая оценка внедрения блока сорбционной доочистки .....	294
6.5.	Оценка эколого-экономических рисков предприятия .....	296
	Выводы по главе 6 .....	305
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	307
	СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	312
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	314
	ПРИЛОЖЕНИЕ А. Акты о практическом применении результатов диссертационной работы.....	363
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Перечень объектов, на которых апробированы результаты диссертации .....	380
	ПРИЛОЖЕНИЕ В. Технические условия .....	382
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Обзор отраслевых техпроцессов ...	384
	ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Характеристика сточных вод предприятий отрасли. Технологические схемы .....	389
	ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Протоколы токсикологических испытаний отходов...	397
	ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. Основные этапы определения технико-экономических показателей .....	399

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Основные производственные мощности предприятий нефтехимического комплекса относятся к I категории объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, что обязывает их разрабатывать и внедрять программу повышения экологической эффективности.

Технология переработки нефти неразрывно связана с использованием воды. Она играет важную роль в разделении, очистке и охлаждении нефтепродуктов, в производстве теплоносителей. Водоемкость большинства процессов достигает 100 м<sup>3</sup>/т нефти (*крупнотоннажное* производство).

Современное развитие нефтехимического комплекса требует пересмотра всего водного хозяйства предприятий в связи с новыми более жесткими требованиями к качеству используемой воды. В этой связи стоят задачи по разработке и внедрению экономически доступных и экологически приемлемых технологий очистки сточных вод (СВ), утилизации отходов, повторного использования очищенной воды с организацией замкнутых водооборотных циклов (ЗВС).

Анализ эффективности использования воды в совокупности с решением указанных задач становится неотъемлемым элементом стратегического планирования и управления, направленного на обеспечение устойчивого развития производственных процессов и соблюдение стандартов комплексного использования и охраны водных ресурсов (КИОВР), повышение экологической безопасности предприятий нефтехимического комплекса.

Для решения научно-технической задачи создания экономически обоснованных ЗВС необходимо, чтобы затраты на очистку СВ до приемлемого на производстве качества были ниже суммы стоимости получения технической воды из свежей и затрат на очистку СВ для сброса в водоем. В этом суть *принципа эколого-экономической сбалансированности* (ПЭЭС).

Обоснованный подход к развитию ЗВС базируется на решении ряда экологических, экономических, инженерно- и научно-технических проблем, характеризующихся: - усложнением и быстрым изменением современных

промышленных процессов; - необходимостью значительных капитальных вложений для массовой замены существующих водоочистных технологий на малоотходные согласно новым требованиям перехода на НДТ; - необходимостью снижения экологических рисков (ЭР) посредством своевременного принятия обоснованных решений по реконструкции, модернизации или строительству новых водоочистных объектов; - нехваткой технического опыта, объема научных исследований, разработок в области конструирования, а также дефицитом оборудования и инвестиций; - необходимостью преодоления явной зависимости от импорта, что является важным шагом для повышения независимости отрасли; - недостаточностью обмена знаниями и лучшими мировыми практиками отрасли.

Накопленный в отрасли за последние два десятилетия опыт проектирования и строительства водоочистных сооружений выявил фактически неудовлетворительное качество очистки производственных СВ, как для максимального возврата воды в производство, так и для сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения. Анализ существующих водоочистных технологий указывает на необходимость совершенствования, в первую очередь, для достижения глубины очистки воды, методов доочистки, а именно: сорбционного метода и деминерализации. Это соответствует положениям информационного технологического справочника НДТ ИТС 8-2022 «Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнение работ и оказание услуг на крупных предприятиях».

Традиционное для сорбционной очистки применение активированного угля (АУ) является затратным из-за его высокой стоимости, специальных требований к качеству предварительно подготовленной воды, а также отсутствием методов его восстановления. В этой связи особый интерес представляют природные материалы – дисперсные кремнеземы, в том числе, опоки. Основные их преимущества состоят в практически неограниченных запасах, широком распространении и дешевизне. Проведенные ранее исследования были направлены, в основном, на улучшение их адсорбционных свойств путем термохимической обработки, что удорожало материал и делало бесперспективным для применения в больших объемах.

Обоснование использования опоки с позиции применения как фильтрующей, так и сорбционной загрузки, а также получения из отработанного материала вместо отхода вторичного материального ресурса (ВМР) не проводилось.

На стадии деминерализации СВ возможно применение методов ионного обмена, обратного осмоса или электродиализа. Для воды с соленостью до 6-8 г/дм<sup>3</sup> бóльший потенциал имеет метод электродиализа (ЭД). Его применение облегчает предварительную подготовку воды перед стадией обессоливания. Тогда как обратноосмотические мембраны обладают высокой чувствительностью к образованию осадка карбоната кальция (*IL* – индекс Ланжелье), что требует применения дополнительной химической обработки. Это преимущество делает электродиализ более устойчивым к изменениям химического состава исходной воды. Кроме того, возможно снизить эксплуатационные затраты за счет уменьшения объема промывных вод по сравнению с другими методами. Существует резерв по интенсификации ЭД за счет использования импульсного электрического тока (ИЭТ) вместо традиционного постоянного, так как кроме величины плотности тока появляются дополнительные параметры регулирования. Путем варьирования формой амплитудой и частотой тока (либо потенциалом) можно управлять электрохимическим процессом диализа, главным образом, снизить удельные затраты электроэнергии – ключевом сдерживающем факторе применения ЭД.

Отмеченные направления в большинстве своем находятся в стадии активного изучения, но примеров их реализации недостаточно, особенно в крупнотоннажных производствах. Поэтому совершенствование мембранных и сорбционных технологий в водообороте крупных предприятий и разработка механизмов оптимизации инвестиций при проектировании и строительстве водоочистных сооружений является актуальной научно-практической проблемой.

**Степень разработанности.** Большой вклад в развитие теории и практики очистки промышленных нефтесодержащих сточных вод внесли отечественные ученые: Адельшин А.Б., Апельцин Э.И., Гришин Б.М., Ксенофонтов Б.С., Мацнев А.И., Мишуков Б.Г., Морозова К.М., Пономарев В.Г., Швецов В.Н., Серпокровлов Н.С., Смирнов В.И., Стрелков А.К., Степанов С.В., Яковлев С.В.

Теория адсорбции и современный опыт ведущих ученых в области создания сорбционных материалов для очистки сточных вод отражены в трудах Алыкова Н.М., Аюкаева Р.И., Бузаевой М.В., Кагановского А.М., Климова Е.С., Лисичкина Г.В., Николаевой Л.А., Политаевой (Собгайда) Н.А., Свергузовой С.В., Сироткина А.С., Смирнова А.Д., Тарасевича Ю.И. и др.

Российскими и зарубежными исследователями показана актуальность комплексной очистки сточных вод нефтехимических производств с применением мембранных методов и на их основе новых технологических схем. Сформулированы основы и продолжают развиваться теоретические положения электромембранного разделения. Существенный вклад в развитие теории электрохимической очистки сточных вод, в т. ч. электродиализа, внесли работы ученых: Виноградова С.С., Гнусина Н.П., Генкина, В.Е., Гребенюка В.Д., Духина С.С., Заболоцкого В.И., Кудрявцева В.Н., Краснобородько И.Г., Ласкорина Б.Н., Назарова В.Д., Никоненко В.В., Рогова В.М., Смагина В.Н., Фесенко Л.Н., Фомичева В.Т., Харламовой Т.А., Шапошника В.А. и др.

Экологическая безопасность любого промышленного предприятия неразрывно связана с решением эколого-экономических задач, включая вопросы оценки экологических рисков. Современные представления об экологических и техногенных рисках сформированы учеными Вагановым П.А., Азаровым В.Н., Гусевым А.А., Куликовой Е.Ю., Мочаловой Л.А., Мурзиным А.Д., Музалевским А.А., Новоселовым А.Л., Тихомировым Н.П., Рюминой Е.В. и др.

Для поддержки реализации эколого ориентированных проектов важно установить качественные индикаторы и одновременно решить научную проблему - совершенствование существующих и разработка новых методов оценки и управления ЭР предприятия, связанных с внедрением современных ресурсосберегающих и природоохранных технологий.

Данная работа выполнена в рамках Федеральных проектов «Оздоровление Волги» и «Внедрение наилучших доступных технологий» Национального проекта «Экология» (НП «Экология») на 2018-2024 гг., соответствует задачам, поставленным в Федеральных законах №416 «О водоснабжении и водоотведении»,

№ 390-ФЗ от 28.12.2010 «О безопасности», согласуется с задачами Федерального закона «Об охране окружающей среды» №7-ФЗ от 10.01.2002.

**Цель исследования** состоит в совершенствовании мембранных и сорбционных технологий очистки воды для максимального повторного использования и разработке механизмов оптимизации инвестиций при проектировании и строительстве водоочистных сооружений.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие научно-технические задачи:

1. Исследовать современный уровень эффективности использования воды на предприятиях отрасли с учетом постоянного роста и развития производств, разработать концепцию развития водного хозяйства, направленную на комплексное использование и охрану водных ресурсов.

2. На основании анализа известных технологий и опыта в проектировании и строительстве водоочистных сооружений определить критерии выбора рациональных решений.

3. Исследовать целесообразность использования природного сорбента - опоки вместо традиционных сорбционных и фильтрующих материалов, обосновать возможность ее применения в крупнотоннажных водооборотных системах.

4. Исследовать эффективность электродиализа на импульсном электрическом токе при сравнении с постоянным для очистки сточных вод.

5. Разработать технологии с использованием изученных сорбционных и электрохимических методов водоочистки.

6. Провести анализ различных методик оценки капитальных и эксплуатационных затрат на модернизацию, реконструкцию или строительство объектов водного хозяйства промышленного предприятия и разработать методику обоснования инвестиций на основе ПЭЭС.

7. Инициировать развитие производства отечественного экологического оборудования (в соответствии с ФП «Внедрение НДТ»).

**Основная идея** работы состоит в разработке и внедрении удовлетворяющих экологическим требованиям экономически приемлемых технологий для

максимального использования оборотной воды на предприятии, основанном на принципе эколого-экономической сбалансированности.

**Объектом исследования** являются системы водоснабжения и водоотведения промышленных предприятий нефтехимического комплекса.

**Предмет исследований** – технологии очистки сточных вод, удовлетворяющие новым требованиям к качеству очищенной воды; модели и методы управления экологической устойчивостью предприятий, основанные на количественной оценке экологических рисков; методы проектирования современных малоотходных систем водоподготовки и водоотведения.

**Область исследования** соответствует п.п. 3, 10, 11 паспорта специальности 2.10.2 «Экологическая безопасность».

**Методы исследования.** В основу исследований свойств СВ, сорбционных материалов, ионообменных мембран положены современные взаимодополняющие физические и физико-химические методы исследований: сканирующая электронная микроскопия, электронная микроскопия, метод низкотемпературной адсорбции азота, спектрофотометрия, рентгенофазовый анализ, импульсная вольт-амперометрия, фотометрия.

В исследовании эколого-экономических рисков применены теория управления предприятием, концепция устойчивого развития, теории экологического и риск-менеджмента, а также методы экспертных оценок.

Исследования включали изучение и систематизацию требований к проектированию объектов водопроводно- канализационного хозяйства на опасных производствах, фундаментальных принципов наилучших доступных технологий.

Обработку результатов экспериментов производили с использованием программно-инструментальных методов математической статистики. Выполнен регрессионный анализ ряда экспериментальных данных с использованием коэффициента детерминации  $R^2$ .

**Научная новизна** заключается в следующем:

- Впервые разработана система развития водного хозяйства промышленных предприятий с большой водоемкостью, заключающаяся в комплексной оценке

эффективности использования воды и утилизации образующихся отходов, что позволяет организовать ЗВС; на основе принципа эколого-экономической сбалансированности разработаны критерии оценки технологий и оборудования, применяемых для очистки сточных вод в крупнотоннажных системах.

- Обосновано применение перспективных технологий, основанных на сорбционном методе и деминерализации электродиализом, для организации крупных водооборотных систем предприятий нефтехимического комплекса для осуществления перехода на принципы НДТ; процент использования воды в обороте увеличивается до 90% и более.

- На основании структурной оценки и физико-химических свойств опоки обоснована и экспериментально подтверждена возможность ее использования взамен традиционных фильтрующих и сорбционных материалов; установлены общие закономерности, влияющие на технологические показатели сорбционной очистки сточных вод; полученный сорбент в 20 раз дешевле АУ, но обладает достаточной высокой сорбционной емкостью, что позволяет в 2-3 раза чаще производить его замену, при этом научно обоснована технология получения из отработанного сорбента вторичного материального ресурса с позиции показателя степени опасности.

- Теоретически и экспериментально подтверждены закономерности электродиализного метода очистки сточных вод с использованием импульсного электрического тока. Впервые установлено, что использование импульсного униполярного электрического тока плотностью 5-15 мА/см<sup>2</sup>, частотой 500±20 Гц, скважностью импульсов 2, позволяет более, чем в 2 раза снизить энергозатраты на деминерализацию и в 1,2-1,5 раза увеличить скорость массообмена. Показана возможность регулирования явлений электроконвекции, кислотной диссоциации и подавления генерации ионов водорода и гидроксила. Впервые предложен механизм массопереноса, лежащий в основе преимуществ использования импульсного электрического тока, таких как, уменьшение поляризации мембран, снижение образования отложений на мембранах.

**Практическая значимость работы** состоит в следующем:

- На основе полученных данных была усовершенствована технология доочистки производственных сточных вод с использованием опоки. Выполнены расчеты промышленных фильтров с двухслойной загрузкой. Применение опоки в качестве фильтрующего материала вместо песка позволило уменьшить объем промывной воды и частоту промывок, уменьшить типоразмер промывных насосов, что повлияло на энергоэффективность станции в целом. Из отработанного фильтрующего и сорбционного материала получен вторичный материальный ресурс вместо отхода III класса опасности;

- Обоснованы технологические и конструктивные параметры промышленных электродиализаторов в крупнотоннажных водооборотных системах. Это решение позволяет снизить затрат электроэнергии в 1,2-2,4 раза и увеличивает обменную производительность мембраны в 2 раза по сравнению с использованием постоянного электрического тока;

- На примере трех предприятий нефтехимического комплекса (ООО «ЗапСибНефтехим», ООО «НГХК», НПЗ ЮАО) показана эффективность опоки, как с позиции рационального природопользования, так и с экономической;

- Разработана методика выбора оптимальных решений на ранних стадиях подготовки к реконструкции, модернизации или новому строительству водоочистных сооружений, включающая систему оценок экологических рисков, капитальных и эксплуатационных затрат и позволяющая выбрать проект с приемлемой эффективностью;

- Подготовлены и реализованы проекты модернизации, реконструкции и строительства водоочистных сооружений промышленных предприятий, основанные на концептуальном подходе к обоснованию инвестиций, разработанных методиках эколого-экономических расчетов, которые позволяют оптимизировать проектные решения на начальной стадии с поэтапным внедрением. По ряду проектов получено положительное заключение государственной экспертизы проектной документации. Резюме проектов приведено в работе в Приложении Б;

- Разработанные технические и технологические решения по очистке СВ вод защищены 6 патентами. На их основе разработаны и внедрены технологии и технические устройства: ТУ3859-002-44487397-2005. «Блочно-модульная установка «UniRain»; ТУ3859-001-44487397-2005. «Блочно-модульная установка «UniDEF»; ТУ 28.2912-097-00137182-2022. «Установки водоподготовки»; ТУ 28.2912-098-00137182-2022. «Установки очистки сточных вод».

- На основании результатов работы освоен серийный выпуск экологического оборудования предприятиями машиностроения АО «ГМС Нефтемаш», ООО «ЮниЭкоПром».

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Разработана концепция совершенствования водохозяйственной системы предприятий нефтехимического комплекса, позволяющая организовать замкнутые водооборотные системы, направленная на комплексное использование и охрану водных ресурсов; принцип эколого-экономической сбалансированности, позволяющий установить критерии оценки технологий и оборудования, применяемых для очистки сточных вод в крупнотоннажных системах.

2. Установлены общие закономерности, влияющие на технические и технологические показатели сорбционной очистки сточных вод. Применение опоки в качестве сорбционной и фильтрующей загрузки вместо традиционно применяемых на практике материалов, позволяет решать двуединую задачу минимизации экономических затрат с одновременно высокой степенью очистки воды для организации замкнутых водооборотных систем и вовлечения в оборот экологически безопасных вторичных материальных ресурсов. Обоснована возможность применения для этих целей дисперсных кремнеземов различных месторождений.

3. Обоснован механизм и эмпирические зависимости массопереноса при электродиализном обессоливании сточных вод с использованием импульсного электрического тока взамен традиционного постоянного тока.

4. Обоснованы с экономических и технологических позиций усовершенствованные процессы для организации крупных водооборотных систем,

соответствующие НДТ, и базирующиеся на использовании отечественного оборудования и материалов.

5. Разработана методика выбора оптимальных решений на ранних стадиях подготовки к модернизации, реконструкции или строительству водоочистных сооружений, базирующаяся на системе оценок экологических рисков, капитальных и эксплуатационных затрат и позволяющая выбрать проект с приемлемой эффективностью.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Научные результаты выполненной работы обладают высокой степенью достоверности, что обеспечивается использованием общепризнанных экспериментальных методик и метрологических характеристик поверенных средств измерения, а также статистической обработкой результатов измерений. Отдельные результаты физико-химического анализа получены в аккредитованных испытательных лабораториях (центрах). Результаты исследования подтверждаются сходимостью аналитических, лабораторных, пилотных испытаний, а также получением положительных заключений и согласований уполномоченных организаций по разработанным техническим условиям, технологическим регламентам, проектной документации.

**Апробация результатов.** Основные положения диссертации доложены, обсуждены и одобрены на международных и всероссийских конференциях, симпозиумах, форумах, выставках с 1996г. по н.в., в том числе: «Сертификация, экология, энергосбережение». Международная научно-практическая конференция (Анталия, 1998г); «Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций»; «Гальванотехника и обработка поверхности» всероссийская научно-техническая конференция (г.Москва, 1996-99гг); «Мембранные и сорбционные процессы» международная конференция (г.Сочи, 2000г.); «Безопасность жизнедеятельности, XXI век» международный научный симпозиум (Волгоград, 2001г.); Ежегодная международная промышленная выставка «Металл-Экспо» (г.Москва, 2018-20г.г.); «Экология, промышленная безопасность и охрана труда». Ежегодный международный форум. «Seymartec Ecology»

(г.Челябинск,2019г,2020г.); «Яковлевские чтения»: Системы водоснабжения и водоотведения. Современные проблемы и решения. XVII Международная научно-техническая конференция (г.Москва, 2022г.); 80-я Всероссийская научно-техническая конференция «Традиции и инновации в строительстве и архитектуре», г.Самара, 2023г.; «Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности: Всероссийская научная конференция с международным участием, 2023г. г.Казань; «Технологии очистки воды: «Техновод» XIV и XV Международная научно-практическая конференция г.Кисловодск, 2023г., 2024г. и др.

**Реализация работы.** Диссертация базируется на результатах исследований, выполненных в течение 1996-2023г.г. лично автором и под его руководством при подготовке магистерских диссертаций (НИТУ МИСИС, НИУ ВШЭ, ВолГТУ). А также личного опыта реализации более двадцати проектов строительства и реконструкции водоочистных сооружений для предприятий ПАО «Газпром», ПАО «Роснефть», ПАО «Лукойл», ПАО «Новатэк», ПАО «Сибур холдинг, ПАО «ЧТПЗ», ЕВРАЗ, ОАО «НКМК», ПАО «НКНХ» и др. Резюме проектов приведено в диссертационной работе в Приложении Б.

**Личный вклад автора** включает постановку цели и задач исследования, выбор и анализ материалов из научно-технических источников, проведение теоретических исследований, планирование и выполнение экспериментальных исследований, а также обработку и анализ полученных результатов; разработке и практической реализации перспективных технологий на основе сорбционных и электрохимических методов, направленных на рациональное природопользование и экологическую безопасность промышленных предприятий; в разработке теоретических и модельных исследований и их применении в практике проектирования промышленных объектов. Научные публикации и заявки на изобретения выполнены лично автором и в соавторстве.

Опираясь на собственный научный и практический опыт, автор принимал участие в работе технической рабочей группы «Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных

предприятиях» (ТРГ-8), созданной Минпромторгом РФ, Приказ №809 от 15.03.2022, по актуализации справочника НДТ ИТС 8-2022.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано – 67 работ, в том числе 1 монография, 2 учебника и учебных пособий, 23 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых ВАК, из них 7 статей в рецензируемых журналах, входящих в международные базы цитирования Web of Science, Scopus, CA(pt). Автор имеет - 6 патентов по теме диссертации.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения и приложений. Работа изложена на 404 страницах и содержит 108 таблиц и 101 рисунок, 7 приложений. Список использованной литературы включает 522 наименования.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую признательность своим учителям: профессору, д.т.н. В.Т.Фомичеву; профессору, д.т.н. Е.В.Москвичевой; глубокую признательность и благодарность за помощь и критические замечания при подготовке диссертационной работы Л.Н.Фесенко, д.т.н., профессору Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И.Платова; благодарность за помощь и критические замечания Е.Ю. Куликовой профессору, д.т.н., НИТУ МИСИС; коллегам по работе в НИТУ МИСИС (П.И. Черноусову, Л.А. Полулях., С.Н. Майко); «ЮниЭкоПром» (Ю.А. Бирману); сотрудникам кафедры «Водоснабжение и водоотведение» института архитектуры и строительства ФГБОУ ВолгГТУ; сотрудникам кафедры «Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов» НИТУ МИСИС за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

## **Глава 1. Анализ использования воды на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях, проблемы и перспективы**

Нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия (НПП и НХП) за последнее десятилетие претерпели сильные изменения, связанные со строительством новых установок по увеличению глубины переработки сырья [1-4]. Основным документом, определяющим векторы развития, является «Стратегия развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года» (План 2030) [5].

Неизбежно, с ростом производства нарастает экологическая напряженность в регионе размещения предприятия. Основными воздействиями на экосистему являются: выбросы в атмосферу (токсичные вещества и парниковый эффект); загрязнение водных ресурсов (недостаточно очищенные сточные воды, утечки нефтепродуктов); образование опасных отходов; изменение природного ландшафта.

В первой главе подробно рассмотрены текущее состояние водного хозяйства, отмечены ее проблемы и намечены основные пути повышения эффективности очистки сточных вод и управления водными ресурсами предприятий.

### **1.1. Основные тенденции развития отрасли**

Несмотря на замедление темпов добычи нефти в 2020 году, объемы первичной ее переработки практически не изменились (рисунок 1.1, а); продолжается модернизация и обновление оборудования предприятий в соответствии с Планом 2030. Намечен курс на увеличение глубины переработки нефти до 90% к 2035 году, что позволит нарастить выход светлых нефтепродуктов до 63% (рисунок 1.1, б). Дополнительно НПП удвоят объемы выпуска нефтехимического сырья для последующего производства на НХП базовых компонентов – этилена и пропилена, которое вырастет более, чем в 4 раза (рисунок 1.1, в).

Одним из направлений развития отрасли, согласно Стратегии [6], является «кластерный подход», предусматривающий создание центров для глубокой переработки углеводородов. Эти центры будут включать крупные нефтехимические (пиролизные) мощности с последующим производством пластмасс, каучуков и других нефтехимических продуктов.

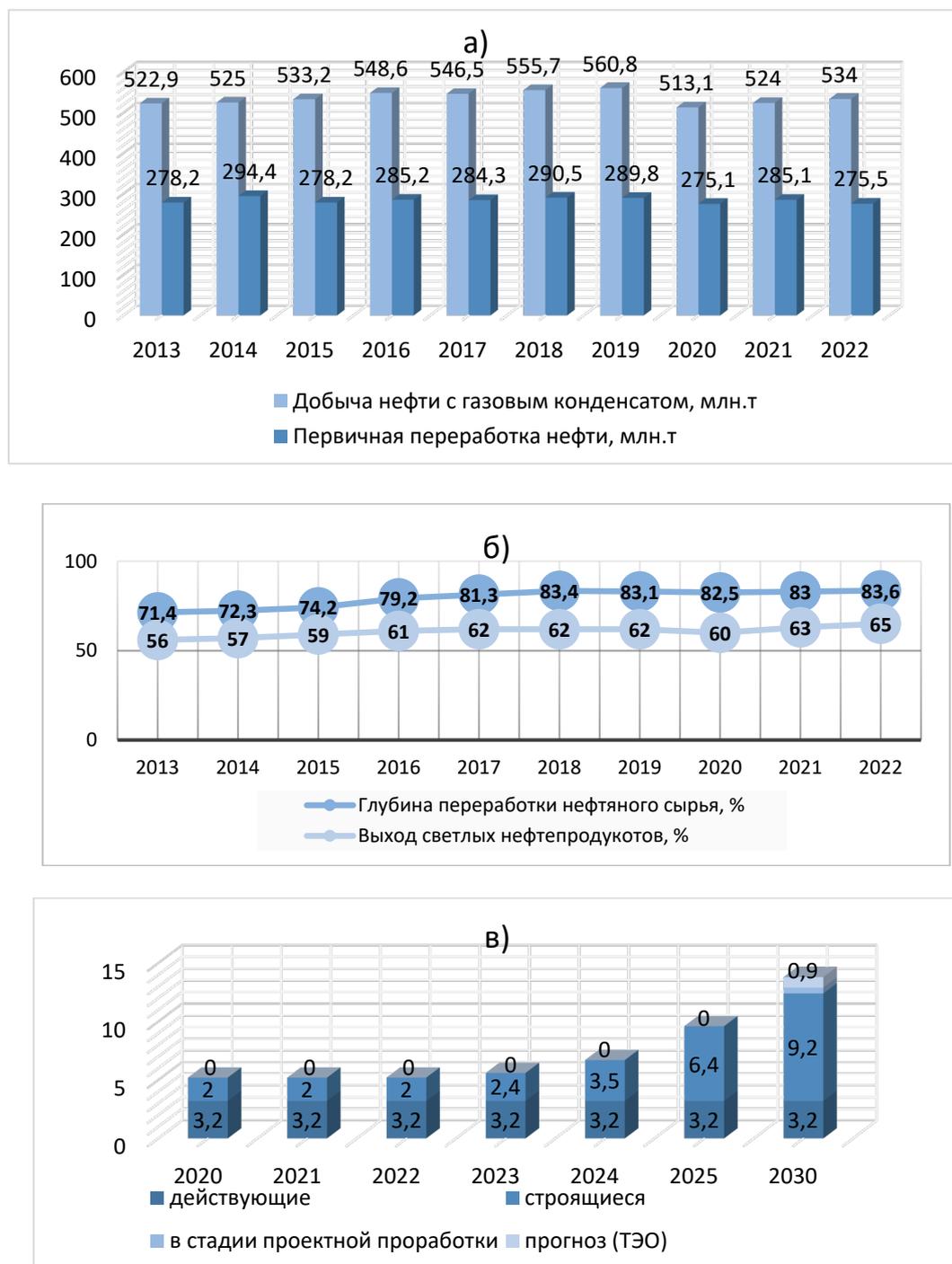


Рисунок 1.1 – Основные тенденции развития нефтяной и нефтехимической отрасли: а) динамика добычи и переработки нефти в РФ, млн.т [8], б) глубина переработки сырья, % [6], в) прогноз ввода нефтехимических заводов по производству этилена и пропилена, млн.т [7]

Соответствующие кластеры планируется создать в Волжском (Татарстан), Западно-Сибирском (Тобольская площадка), Восточно-Сибирском, Дальневосточном (Амурская площадка), Каспийском (Ставропольская площадка), Северо-Западном регионах (рисунок 1.2) [9,10]. Первые три кластера уже созданы, второй и третий находятся в стадии активного строительства.

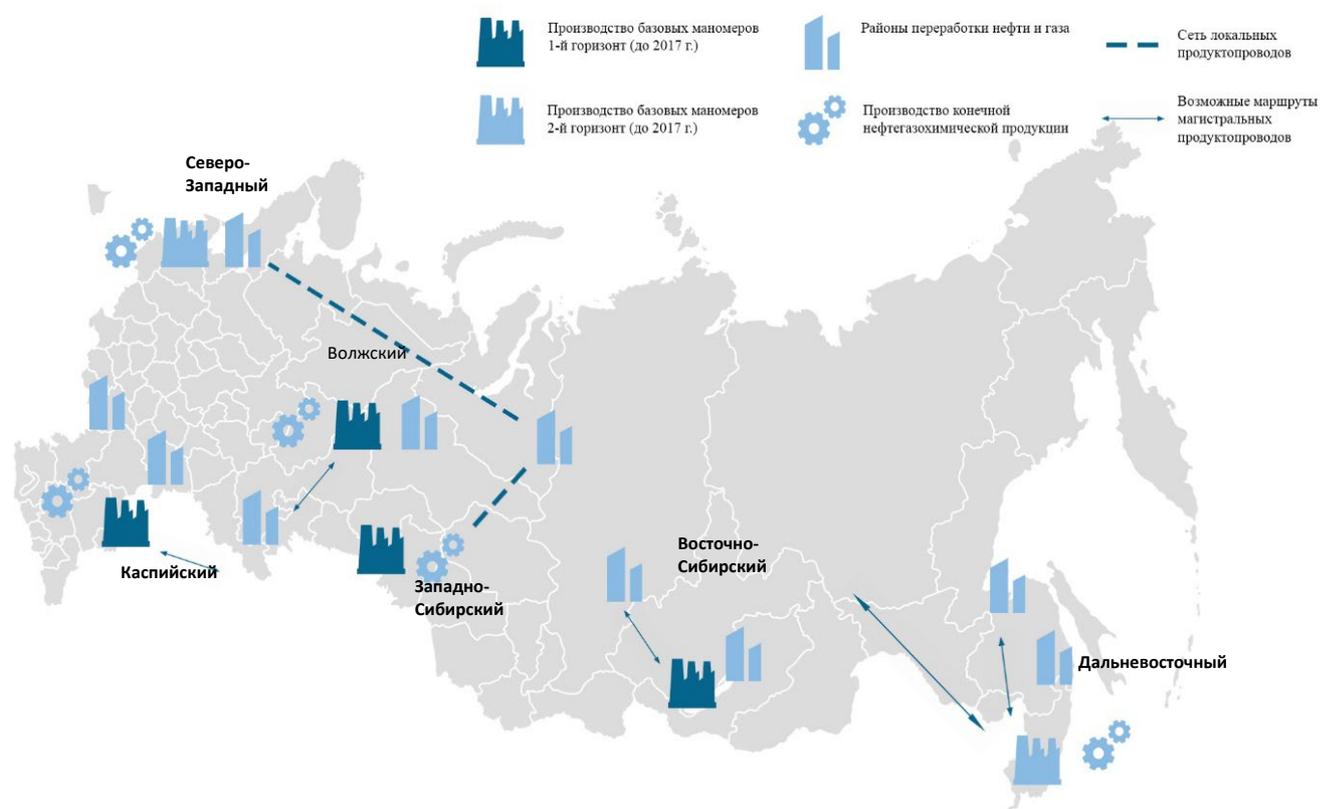


Рисунок 1.2 – Кластеры развития нефтехимических производств [11-13]

Их расположение обусловлено прежде всего близостью к источникам природных ресурсов – нефти, газа, воды, а также рынкам сбыта. При этом снижение транспортных затрат на сырье и готовую продукцию эффективно влияет на структуру ее себестоимости. Кластерный принцип предполагает создание на одной площадке целого ряда производств, близких по технологии и назначению.

Согласно документам [5,6], для нефтеперерабатывающей и нефтехимической отрасли характерны следующие проблемы:

#### 1. Экологические:

- Выбросы и загрязнения: производственные процессы НПЗ и НХП могут приводить к выбросам в атмосферу токсичных веществ и загрязнению водных ресурсов, что негативно сказывается на окружающей среде.

- Управление отходами: обработка и утилизация отходов от производства химических продуктов вызывают серьезную озабоченность, особенно в контексте токсичных и опасных веществ.

## 2. Энергетические проблемы:

- Значительное энергопотребление: многие процессы производства топлива и химических веществ требуют большого количества энергии, и отрасль часто сталкивается с необходимостью повышения энергоэффективности.

## 3. Ценовая.

- Волатильность цен: отрасль сильно зависит от цен на сырье. Перепады в ценах на нефть могут оказывать серьезное воздействие на финансовое состояние компаний в нефтехимической отрасли.

## 4. Конкуренция и маркетинг.

- Глобальная конкуренция: в виду значительной глобальной конкуренции компаниям требуется постоянное развитие инноваций, снижение затрат и повышение производительности.

- Маркетинг и диверсификация: компании сталкиваются с вызовом маркетинга своих продуктов в условиях меняющегося рынка и с поиском новых, более устойчивых рынков сбыта продукции.

## 5. Технологическая.

- Обновление оборудования: многие предприятия сталкиваются с необходимостью обновления устаревших технологий и оборудования, чтобы повысить эффективность и соответствовать современным стандартам безопасности и экологии.

- Развитие новых технологий: внедрение новых, более экологически чистых и эффективных технологий производства также может представлять сложность.

## 6. Геополитическая.

- Зависимость от поставок сырья: компании в нефтехимической отрасли подвержены геополитическим рискам, таким как изменения в поставках сырья из-за политических или экономических событий в различных регионах мира.

Решение указанных проблем требует совместных усилий отрасли, правительственной поддержки, инноваций в технологиях и стратегического управления, чтобы достичь устойчивого и ответственного развития.

Ключевыми задачами нефтеперерабатывающей промышленности являются обеспечение сырьем для нефтехимических предприятий и производство моторных топлив. В связи с этим наблюдается усиленная интеграция нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслей. Современные установки для производства основных нефтехимических продуктов характеризуются высокой мощностью, сложными технологическими процессами и требуют значительных капиталовложений. Указанные обстоятельства обусловили высокие темпы «химизации» нефтеперерабатывающей промышленности [5, 9].

Скорее всего, в будущем нефтеперерабатывающие компании сосредоточатся на производстве основных нефтехимических продуктов, включая крупные объемы термопластов. Это стало причиной появления новых типов нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) с химической специализацией, на которых, помимо топлива, производится значительное количество нефтехимической продукции.

Реализация намеченного Плана 2030 связана с серьезными капитальными вложениями, которые существенно варьируется от типа производства. Например, по данным источников [14-16], строительство установок НПЗ топливно-масляного типа потребует от 10 до 23 тыс. руб. инвестиций на тонну перерабатываемой нефти. На ввод крупного нефтехимического комплекса – уже более 300 тыс. руб. на тонну нефтехимического сырья.

Определенную долю затрат занимают вспомогательные производства общезаводского хозяйства (ОЗХ), включающие системы водоснабжения и водоотведения предприятия, которые являются неотъемлемой частью всех технологических процессов и в то же время воздействуют на окружающую среду.

Строительство современных производственных установок обуславливает пересмотр всего водного хозяйства предприятия в связи с новыми, как правило,

более жесткими требованиями к качеству используемой воды, так и изменением количества и состава сточных вод предприятия.

Рассмотрим, каким образом используется вода на предприятиях отрасли.

## 1.2. Вода в технологических процессах

Нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия относятся к категории с высоким потреблением воды и значительным сбросом сточных вод [17-19]. Поэтому развитие НПП и НХП неразрывно связаны с решением вопросов рационального использования водных ресурсов (РИВР).

Нефтеперерабатывающий завод разделяет нефть на фракции и очищает их до заданных параметров. Кроме очистки современные НПЗ ведут еще и синтез новых продуктов, которых в нефти не было [21, 22]. Сырая нефть, поступающая на НПЗ по системе магистральных нефтепроводов, может содержать до 3600 мг/дм<sup>3</sup> солей, до 1,0 % по массе воды и до 0,05 % по массе механических примесей [22]. Ее переработка осуществляется в несколько стадий (рисунок 1.3).

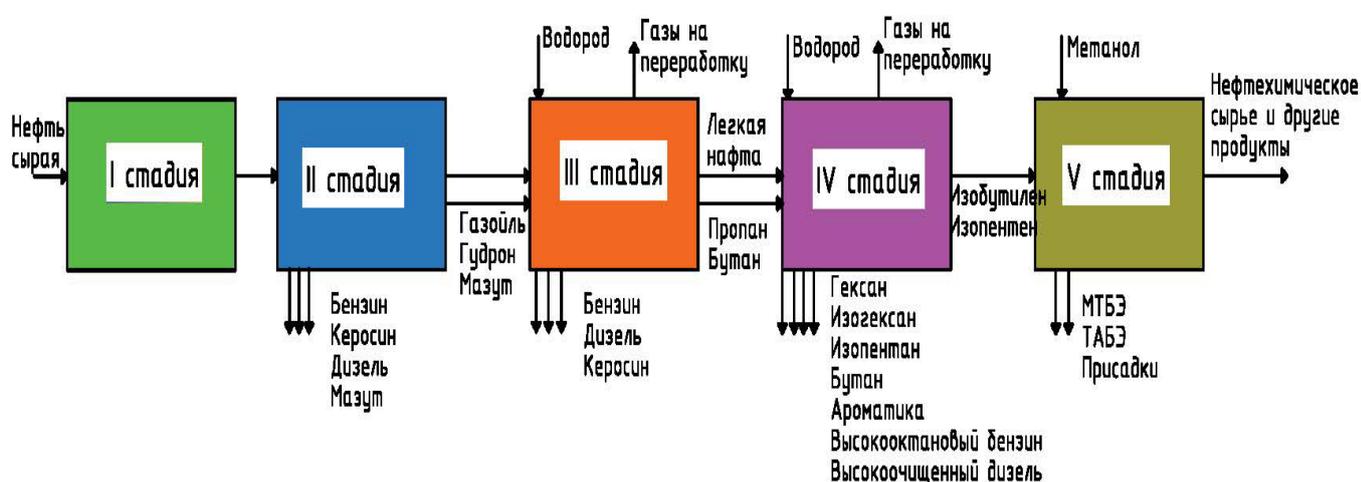


Рисунок 1.3 – Основные стадии переработки нефти [22]

*Первой стадией* переработки нефти на НПЗ всегда является обезвоживание и обессоливание. Для того чтобы разрушить эмульсию воды в нефти, ее подогревают, вводят в ее состав специальные вещества – деэмульгаторы и создают мощное переменное электрическое поле. Технологическая установка, в которой осуществляются эти преобразования называется ЭЛОУ – электро-обезвоживающая

и обессоливающая установка. Вода участвует в техпроцессе обессоливания нефти. Удельная водоемкость на этой стадии составляет 3-5 м<sup>3</sup>/т.

*Второй стадией* переработки нефти является нагрев в трубчатых печах и последующее разделение в атмосферных (вакуумных) ректификационных колоннах (атмосферно-вакуумная трубчатка, АВТ) на фракции: бензиновую, керосиновую, дизельную и прямогонный мазут (вакуумный газойль и гудрон). Вода необходима для охлаждения нефтепродуктов. Удельная водоемкость процессов 0,5- 8,0 м<sup>3</sup>/т сырья.

Заводы, имеющие в своем составе только установки первых двух стадий, достигают глубины переработки нефти до 49%.

Дальнейшая переработка нефти (*третья стадия*) осуществляется на установках вторичной переработки – висбрекинга (сырье – гудрон), коксования (сырье – гудрон), каталитического крекинга и гидрокрекинга (сырье – вакуумный газойль). Последние два процесса позволяют довести общую глубину переработки нефти на заводе до 95-97% [22]. Основная функция воды заключается в охлаждении и очистке нефтепродуктов. Удельная водоемкость составляет 6-8 м<sup>3</sup> на тонну сырья.

Повышение качества моторных топлив осуществляется на последующих стадиях (четвертая и т.д.), таких как изомеризация легких бензиновых фракций, каталитический риформинг, гидроочистка, алкилирование и олигомеризация. Основная роль воды – охлаждение и отмывка нефтепродуктов. Удельная водоемкость – 6-8 м<sup>3</sup>/т сырья.

Улучшение качества моторных топлив достигается на последующих установках (*четвертая стадия*) – изомеризации легких фракций бензина, каталитического риформинга, гидроочистки, алкилирования и олигомеризации. Основная роль воды – охлаждение и отмывка нефтепродуктов. Загрязнения, (мг/дм<sup>3</sup>): нефтепродукты – 350-750; фенолы – 10-50; растворители – 100; тепловое загрязнение (45-65<sup>0</sup>С). Удельная водоемкость – 10-50 м<sup>3</sup>/т сырья.

*Пятая стадия* – производство компонентов МТБЭ (сырье – метанол от нефтехимического производства) и ТАМЭ (сырье – изобутилен от установок

каталитического крекинга), а также различных присадок. Удельная водоемкость – 2-20 м<sup>3</sup>/т сырья.

В настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах России сырьем для нефтехимии служат в основном газы термического и каталитического крекинга [19, 26]. Суммарный выход газов термического и каталитического крекинга колеблется от 2 до 5% в расчете на перерабатываемую нефть (на нужды нефтехимии в настоящее время идет 45-70% газов термического и каталитического крекинга).

Основным промышленным методом получения этилена является пиролиз жидких дистиллятов нефти или низших насыщенных углеводородов. Это уже *шестая и последующие стадии*. Удельная водоемкость процессов составляет 100 м<sup>3</sup>/т сырья и более.

Из этого анализа следует, что вода используется в различных технологических процессах, играя важную роль в разделении, очистке и охлаждении нефтепродуктов [23]. Кроме процессов изготовления продукции, вода используется для охлаждения оборудования и при производстве теплоносителей [24,25].

С ростом глубины переработки, возрастает водоемкость процессов: водопотребление на производственные нужды и количество производственных сточных вод. Проследить это можно по данным таблицы 1.1 и рисункам 1.4 (а, б), составленным автором по материалам [16-18].

Таблица 1.1 – Удельное водопотребление на единицу продукции

№ пп	Тип производства (стадии переработки)	Удельное водопотребление производства*, м <sup>3</sup> /т нефти
1	НПЗ простые, топливного типа ( <i>первая и вторая</i> стадии)	$\frac{5}{17}$
2	НПЗ сложные, топливно-масляного типа с нефтехимическим производством ( <i>третья и четвертая</i> стадии)	$\frac{2}{50}$
3	Нефтехимические комплексы (НХП) ( <i>пятая и последующие</i> стадии)	$\frac{2}{100}$
*В числителе – расход свежей воды, в знаменателе – оборотной.		

Например, на предприятиях, построенных по технологиям XX века, на 1т перерабатываемой нефти расходуется в среднем 0,8-1,6 м<sup>3</sup> свежей воды и

17,0-27,0 м<sup>3</sup> оборотной воды (п.1, таблица 1.1) на современных НХП – в 2-10 раз больше (п.п.2,3) [20, 29-32]. Из анализа данных таблицы 1.1 наблюдается рост удельного водопотребления. Однако это увеличение происходит за счет количества оборотной (охлаждающей) воды (рисунок 1.4, а). Одновременно, как отмечено в [17, 27, 28], ужесточаются требования к качеству систем водоподготовки.

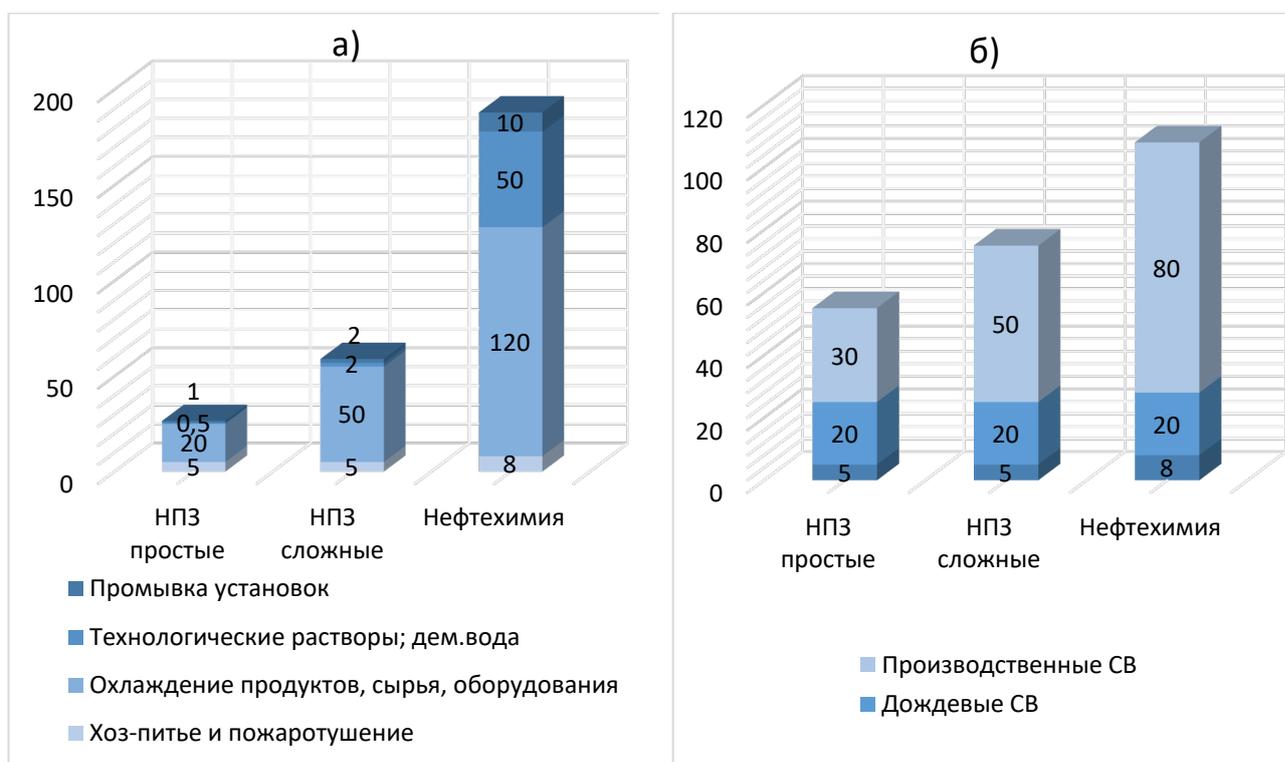


Рисунок 1.4 – Удельное водопотребление (а) и водоотведение (б) производств на единицу продукции, м<sup>3</sup>/т нефти

Происходят также изменения в количественном и качественном составе сточных вод предприятий, но они носят разнонаправленный характер. Например, объемы хозяйственно-бытовых и дождевых СВ зависят от количества персонала и региона расположения соответственно. Однако современные заводы строят по принципу малолюдных технологий с полной автоматизацией технологических процессов. Дождевые воды подлежат сбору, очистке и возврату в оборот. Поэтому независимо от мощности завода, количество указанных СВ, сбрасываемых в водоемы, будет уменьшаться. Поток производственных СВ, напротив, будет увеличиваться с ростом производств (в виду кластерного подхода) (рисунок 1.3, б), при этом ожидается усложнение его качественных характеристик.

В рамках настоящей работы рассмотрены предприятия нефтеперерабатывающие, реализующие с первой по четвертую стадии переработки (п.2, таблица 1.1), и нефтехимические с производством олефинов (этилена, пропилена) – пятая и последующие стадии (п.3, таблица 1.1).

Проведенный анализ систем водоснабжения и водоотведения предприятий за последние пятнадцать лет показал в каком направлении происходят перемены [34, 35]. Проследить их можно на рисунках 1.5-1.7. Здесь отражены основные стадии переработки нефти и каким образом задействована в них вода.

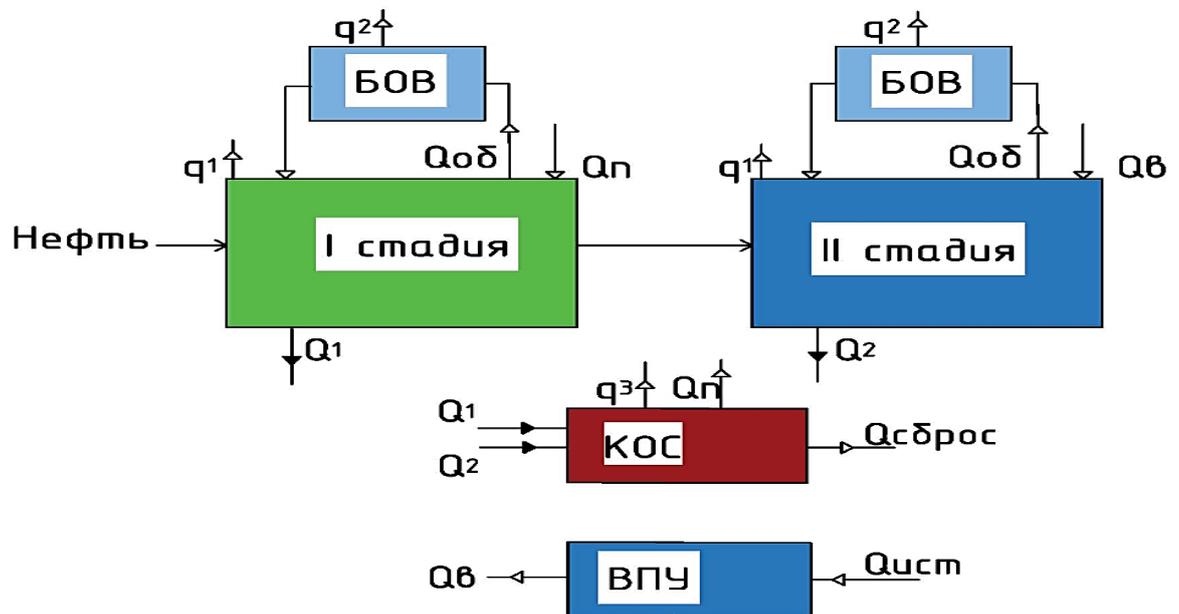


Рисунок 1.5 – Нефтеперерабатывающее предприятие, реализующее I и II стадии переработки: БОВ – блок обратного водоснабжения; КОС – канализационные очистные сооружения;  $Q_{\text{в}}$  – расход водопроводной воды;  $Q_{\text{об}}$  – расход оборотной воды;  $Q_{\text{п}}$  – расход подпиточной воды, компенсирующей безвозвратные потери:  $q_1, q_2, q_3$ ;  $Q_{\text{I,II}}$  – расход СВ с установок;  $Q_{\text{сбр}}$  – расход очищенной сточной воды;  $Q_{\text{ист}}$  – расход сырой воды; ВПУ – водоподготовительная установка

Предприятий, работающих по приведенной схеме (рисунок 1.5) мало, и их число постоянно уменьшается. Новые вызовы (План 2030) требуют пересмотра технологических процессов. Большинство переходят на мало- и бессточные схемы (рисунок 1.6 и 1.7).

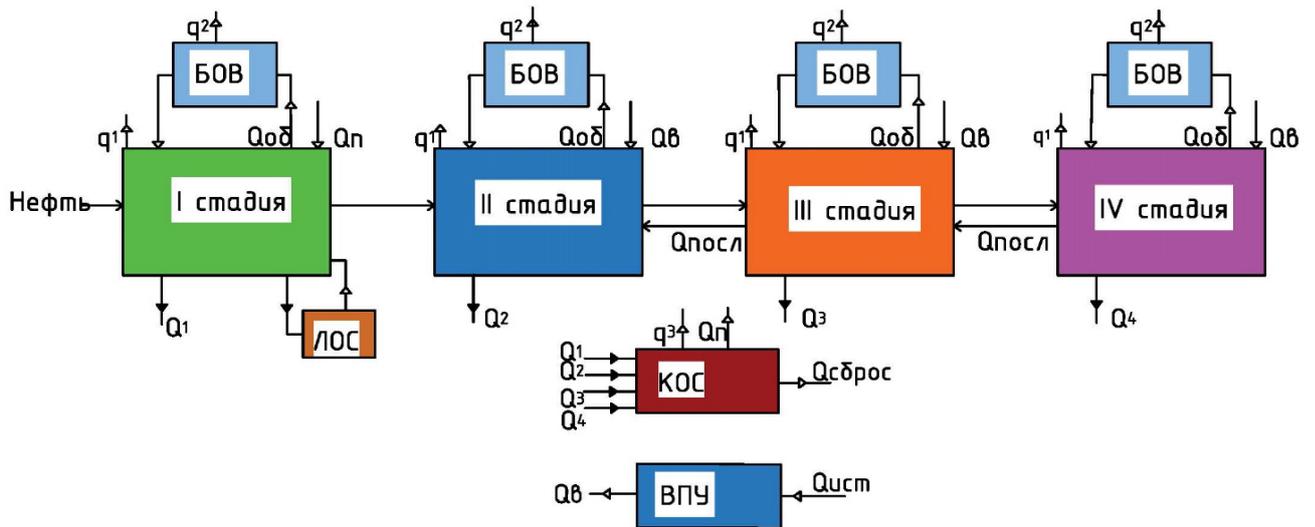


Рисунок 1.6 – Нефтеперерабатывающее предприятие, реализующее I-IV стадии переработки: (обозначения те же); ЛОС - локальные очистные сооружения

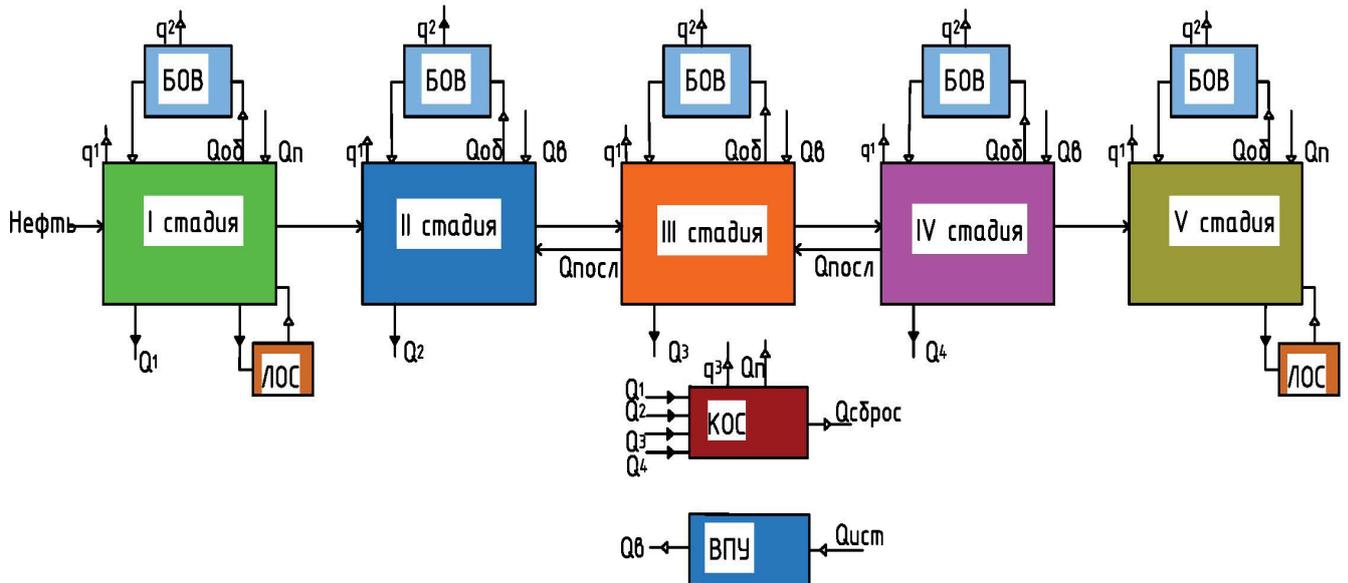


Рисунок 1.7 – Нефтеперерабатывающее предприятие, реализующее I-V стадии переработки: (обозначения те же)

Производительность БОВ может достигать от нескольких десятков на небольших предприятиях до нескольких десятков тысяч кубических метров в час на современных заводах (в составе производственных кластеров), т.е. сотни миллионов кубических метров воды в год (*крупнотоннажное производство*). Водно-химический режим (ВХР) БОВ поддерживается за счет постоянной продувки (до 10% от расхода системы) и периодической или постоянной подпитки (1-2%). Восполнение потерь воды, в том числе, капельный

Таблица 1.2 – Требования к качеству воды на НПП и НХП

№ пп	Наименование показателей качества	Требования к качеству воды на производственные нужды			Вода хозяйственная по СанПиН 1.2.3685-21 [33]	Требования к сбросу СВ		
		Вода техническая по ВУТП 97 [61]	Вода техническая для БОВ	Деминерализованная вода		в городской коллектор [44]	в поверхностный водоем [45]	
1	2	3	4	5	6	7	8	
1	рН, ед.	7,0-8,5	7,0-8,5	6,5-8,5	6,0-9,0	6,0-9,0	6,5-8,5	
2	Щелочность, мг-экв/дм <sup>3</sup> , не более,	4,0	3,5	2,0	не норм.	не норм.	не норм.	
3	Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup> , не более	15,0	10,0	1,5	1,5	300,0	3,0	
4	Нефтепродукты, мг/дм <sup>3</sup> , не более,	1,5	5,0	0,05	0,1	10,0	0,05	
5	Фенол, мг/дм <sup>3</sup>	5,0	5,0	0,01	0,001	5,0	0,001	
6	Сульфаты, мг/дм <sup>3</sup> , не более	130,0	300,0	60,0	500,0	1000,0	100,0	
7	Общие фосфаты (по фосфору), мг/дм <sup>3</sup> , не более	не норм.	10,0	0,1	3,5	12,0	0,016	
8	Хлориды, мг/дм <sup>3</sup> , не более	50,0	200,0	29,0	350,0	1000,0	300,0	
9	Железо общее, мг/дм <sup>3</sup> , не более	не норм.	2,1	0,1	0,3	5,0	0,1	
10	Кальций, мг/дм <sup>3</sup> , не более	не норм.	не норм.	8,0	35,0	не норм.	не норм.	
11	Магний, мг/дм <sup>3</sup> , не более	не норм.	не норм.	2,0	50,0	не норм.	не норм.	
12	Марганец, мг/дм <sup>3</sup> , не более	не норм.	не норм.	0,06	0,1	1,0	0,01	
13	Медь, мг/дм <sup>3</sup> , не более	не норм.	не норм.	0,013	1,0	1,0	0,001	
14	Алюминий, мг/дм <sup>3</sup> , не более	не норм.	не норм.	0,2	0,2	5,0	0,04	
15	БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> , не более	10,0	25,0	3,0	не норм.	300,0	3,0	
16	ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> , не более	40,0	50,0	8,0	не норм.	500,0	30,0	
17	Азот аммонийный, мг/дм <sup>3</sup> , не более	не норм.	не норм.	1,35	2,0	50,0	0,38	
18	Азот нитратный, мг/дм <sup>3</sup> , не более	20,0	20,0	2,0	45,0	не норм.	9,12	
19	Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup> , не более	не норм.	не норм.	0,02	3,0	не норм.	0,02	
20	Общее микробное число, число образующих колоний бактерий в 1 мл, не более	1000	1000	Отс.	50		не норм.	не норм
21	Общие колиформные бактерии, число бактерий в 100 мл, не более	500	20	Отс.	Отс.			500
22	Термотолерантные колиформные бактерии, число бактерий в 100 мл, не более	100	10	Отс.	Отс.	не норм.	100	
23	Скорость коррозии, мм/год, не более	0,1	0,1	0,1	не норм.	не норм.	не норм.	
24	Общее солесодержание, мг/дм <sup>3</sup> , не более	1000	1000	100	1000	не норм.	1000	

унос на градирнях (около 0,5%), продувки, испарение, производят за счет подпитки свежей водой, как правило, специально подготовленной на ВПУ. В таблице 1.2 приведены основные требования к качеству воды на производственные нужды.

Для предприятий, работающих по схеме на рисунке 1.5, требования к качеству воды,  $Q_{п}$ , показаны в столбцах 3 и 4 (таблица 1.2); для предприятий на рисунках 1.6 и 1.7 – кроме этой воды требуется водопроводная,  $Q_{в}$ , или деминерализованная (столбец 5 и 6, таблица 1.2).

Очевидно, что эффективное управление водными ресурсами в указанных процессах является важным фактором устойчивости предприятия. Отсюда возникает необходимость проанализировать эффективность использования воды на предприятиях отрасли.

### **1.3. Эффективность использования воды**

Анализ эффективности использования воды на НПП и НХП, по мнению авторов [40], становится неотъемлемым элементом стратегического планирования и управления, направленного на обеспечение устойчивости производственных процессов и соблюдение стандартов комплексного использования и охраны водных ресурсов (КИОВР).

Рассмотрим ключевые аспекты этого анализа, сгруппировав их по восьми параметрам:

1. Общий объем воды - параметр охватывает как количество пресной воды, задействованной в технологических процессах, так и объемы, требуемые для обеспечения инфраструктуры завода. Точное измерение этого показателя является отправной точкой для определения эффективности использования водных ресурсов.

2. Технологические процессы - подробный анализ использования воды в различных технологических процессах необходим для выявления ключевых этапов, где вода играет определяющую роль. Это может быть гидроочистка нефти, дистилляция, каталитические процессы и другие, где оптимизация может привести к существенным экономиям водных ресурсов.

3. Системы охлаждения - занимают важное место в обеспечении стабильности работы оборудования. Анализ эффективности этих систем, объемов потребления воды для охлаждения нефти, газов и паров, а также поиск инновационных технологий в этой области являются ключевыми шагами.

4. Очистка сточных вод - эффективная система очистки сточных вод не только соблюдает экологические стандарты, но и предотвращает загрязнение водных ресурсов. Анализ эффективности систем обработки сточных вод помогает выявить не только возможности сокращения использования воды, но и обеспечивает экологическую ответственность предприятия.

5. Водо-эффективность - развитие стратегий повышения водо-эффективности является неотъемлемой частью анализа. Внедрение технологий рециркуляции, оптимизация производственных процессов и внедрение новых методов – все это направлено на уменьшение общего потребления воды и повышение эффективности ее использования.

6. Соблюдение стандартов - важным аспектом анализа является проверка соответствия использования воды экологическим и безопасным стандартам. Включает в себя не только нормы сброса сточных вод, но и стандарты качества воды, обеспечивая высший уровень социальной ответственности предприятия.

7. Мониторинг водных ресурсов - оценка воздействия НПП и НХП на местные водные ресурсы требует постоянного мониторинга. Анализ изменений качества воды в окружающей среде и взаимодействия с природной экосистемой предоставляет ценные данные для корректировки производственных процессов.

8. Развитие альтернативных источников воды - включение в анализ возможностей использования альтернативных источников воды, таких как очищенные сточные производственные и дождевые воды и другие ресурсы, способствует дополнительным источникам водоснабжения и сокращению зависимости от ограниченных пресных водных ресурсов.

Сбор, обработка и систематизация указанной информации необходима, в том числе, для разработки программы повышения экологической эффективности предприятий [89]. По результатам сопоставления достигаемых технологических

показателей, характеризующих каждую из применяемых на объекте технологий, с установленными нормативными документами в области охраны окружающей среды технологическими показателями наилучших доступных технологий разрабатываются мероприятия по реконструкции и техническому перевооружению предприятия.

Авторами [37-39] отмечается, что радикальным решением задачи повышения экологической безопасности на крупных предприятиях является КИОВР за счет создания на предприятиях ЗВС без сброса сточных вод и с забором минимального количества свежей воды из водных объектов. В таблицах 1.3-1.5 приведены данные использования воды в оборотных, прямоточных с полным сбросом очищенных сточных вод и бессточных системах значения для предприятий, первого, второго и третьего типа производства, схемы которых изображены на рисунках 1.5-1.7.

Таблица 1.3 – Водный баланс для НПП **первого** типа, мощностью переработки 8 млн.т, тыс.м<sup>3</sup>/сут

Значение Параметры						
		q <sub>1</sub>	q <sub>2</sub>	q <sub>3</sub>	Q <sub>п</sub>	Q <sub>в</sub>
Q <sub>I</sub>	15	2	0,3	0,5	2,8	-
Q <sub>II</sub>	7	1	0,1	0,1	-	1,2
Q <sub>сброс</sub>	22,0					
Q <sub>ист</sub>	26,0					
Q <sub>об</sub>	120,0					

Таблица 1.4 – Водный баланс для НПП **второго** типа, мощностью переработки 15 млн.т, тыс.м<sup>3</sup>/сут

Значение Параметры								
		q <sub>1</sub>	q <sub>2</sub>	q <sub>3</sub>	Q <sub>п</sub>	Q <sub>в</sub>	Q <sub>посл</sub>	Q <sub>лос</sub>
Q <sub>I</sub>	18,0	3,0	0,4	0,5	21,9	-	-	1,0
Q <sub>II</sub>	10,0	1,0	0,2	0,1	-	11,3	-	-
Q <sub>III</sub>	11,9	3,0	0,4	0,5	-	9,7	6,1	-
Q <sub>IV</sub>	0,7	0,5	0,1	0,1	-	1,1	0,3	-
Q <sub>сброс</sub>	34,2							
Q <sub>ист</sub>	50,4							
Q <sub>об</sub>	200,0							

Таблица 1.5 – Водный баланс для НХП **третьего** типа, мощностью переработки 15 млн.т, тыс.м<sup>3</sup>/сут

Значение		Параметры						
		q <sub>1</sub>	q <sub>2</sub>	q <sub>3</sub>	Q <sub>п</sub>	Q <sub>в</sub>	Q <sub>посл</sub>	Q <sub>лос</sub>
Q <sub>I</sub>	18,0	3,0	0,4	0,5	21,9	-	-	1,0
Q <sub>II</sub>	10,0	1,0	0,2	0,1	-	11,3	-	-
Q <sub>III</sub>	11,9	3,0	0,4	0,5	-	9,7	6,1	-
Q <sub>IV</sub>	0,7	0,5	0,1	0,1	-	1,1	0,3	-
Q <sub>V</sub>	0	0,1	0,1	0,1	-	0,3	-	8,0
Q <sub>сброс</sub>	34,2							
Q <sub>ист</sub>	50,7							
Q <sub>об</sub>	240							

Эффективность использования воды при этом оценивается коэффициентами, определяемыми согласно формулам (1.1, 1.2, 1.3)[39]:

- по проценту использования воды в обороте:

$$P_{об} = \frac{Q_{об}}{Q_{ист} + Q_{об} + Q_c} \cdot 100 \Rightarrow 100\%, \quad (1.1)$$

где  $Q_{ист}$ ,  $Q_{об}$  – количество воды, забираемой из источника и используемой в обороте,  $Q_c$  – количество воды, поступающей с сырьем (0,5% по ГОСТ Р 55858-2020). В среднем  $P_{об} \approx 60\%$ , на некоторых промышленных предприятиях  $P_{об}$  доходит до 90-96% [39].

- по рациональности использования воды источника:

$$K_{и} = \frac{Q_{ист} + Q_c - Q_{сбр}}{Q_{ист} + Q_c} \leq 1, \quad (1.2)$$

где  $Q_{сбр}$  – количество сбрасываемой воды. В среднем  $K_{и} \approx 0,27$ ; на некоторых промышленных предприятиях  $K_{и} = 0,75-0,87$ .

- по проценту потерь воды:

$$P_{пот} = \frac{Q_{ист} + Q_c - Q_{сбр}}{Q_{посл} + Q_{ист} + Q_{об} + Q_c} \cdot 100 \Rightarrow 0, \quad (1.3)$$

где  $Q_{посл}$  – количество воды, используемой последовательно. В среднем по промышленным предприятиям страны  $P_{пот} = 2,5$ .

В оборотной системе водоснабжения часть воды вновь возвращается в производство после охлаждения, водоподготовки на ВПУ или очистки на КОС. Из общего количества воды  $Q$ , циркулирующей в оборотной системе, часть ее  $q_1$  расходуется на безвозвратные потери, часть составляют потери в охладителях  $q_2$  или на очистных сооружениях  $q_3$ . Для поддержания требуемого солевого состава

воды в оборотном цикле обычно предусматривают продувку, или периодический сброс части воды  $Q_{\text{сбр}}$  в систему водоотведения на КОС [39].

Обеспечение требуемого объема в системе оборотного водоснабжения осуществляют подпиткой, этот расход воды  $Q_{\text{п}}$  составит:

$$Q_{\text{п}} = q_1 + q_2 + q_3 + Q_{\text{сбр}} \quad (1.4)$$

За пределы предприятия сбрасывается только расход  $Q_{\text{сбр}}$ , равный величине продувки. Частным случаем оборотных систем являются ЗВС, для которых  $Q_{\text{сбр}}=0$ [39].

Используя данные таблиц водного баланса предприятий (таблицы 1.3-1.5), определим указанные коэффициенты. Для предприятия на рисунке 1.5:

$$P_{\text{об}} = \frac{120}{26 + 120 + 0,3} \cdot 100 = 82\%; \quad K_{\text{и}} = \frac{26 + 0,3 - 22}{26 + 0,3} = 0,14;$$

$$P_{\text{пот}} = \frac{26 + 0,3 - 22}{26 + 120 + 0,3} \cdot 100 = 2,5.$$

Для предприятия на рисунке 1.6:

$$P_{\text{об}} = \frac{200}{50,4 + 200 + 0,3} \cdot 100 = 79,8\%; \quad K_{\text{и}} = \frac{50,4 + 0,3 - 34,2}{50,4 + 0,3} = 0,32;$$

$$P_{\text{пот}} = \frac{50,4 + 0,3 - 34,2}{6,4 + 50,4 + 200 + 0,3} \cdot 100 = 6,4.$$

Для предприятия на рисунке 1.7:

$$P_{\text{об}} = \frac{240}{50,7 + 240 + 0,3} \cdot 100 = 83\%; \quad K_{\text{и}} = \frac{50,7 + 0,3 - 34,2}{50,7 + 0,3} = 0,33;$$

$$P_{\text{пот}} = \frac{50,7 + 0,3 - 34,2}{6,4 + 50,7 + 240 + 0,3} \cdot 100 = 5,5.$$

Полученные значения коэффициентов показывают, что, несмотря на наличие блоков оборотного водоснабжения на предприятиях (рисунок 1.5, 1.6, 1.7), с долей воды в обороте  $P_{\text{об}} = 82; 79; 83\%$ , эффективность ее использования достаточно низкая  $K_{\text{и}} = 0,14; 0,32; 0,33$  соответственно. Что свидетельствует о большом сбросе сточных вод в виду возможно недостаточной степени их очистки для производственных нужд. На это также обращают внимание авторы [41-43].

Для нормальной работы блоков оборотного водоснабжения завода необходим постоянный контроль ВХР [42]. Осуществляется он по анализу

технологических показателей, основными из которых являются коэффициент упаривания,  $K_y$  (величина, показывающая во сколько раз концентрация не выпадающей в осадок соли (иона) в оборотной воде больше, чем в добавочной); солесодержание; щелочность; жесткость; pH; уголекислота; микробиология.  $K_y$  колеблется в пределах 1,2-1,5. С увеличением коэффициента упаривания растет содержание солей в оборотной воде, что, в свою очередь, усиливает её агрессивные свойства. При беспродувочной эксплуатации солесодержание может превысить 2000 мг/дм<sup>3</sup>, что приводит к повышению коррозионной активности и образованию накипи. Поэтому потребуются дополнительная реагентная обработка оборотной воды в целях предотвращения коррозии, карбонатных отложений и биологических обрастаний теплообменной аппаратуры и трубопроводов. С применением реагентных программ, зарекомендовавших себя на различных предприятиях, можно ознакомиться в [46-51]. С уходом иностранных компаний в данном направлении возникли серьезные проблемы [47].

Другим ключевым условием для создания оборотных систем без сброса сточных вод в водоемы, по мнению авторов [52-54], помимо минимизации объема сточных вод, является их разделение в зависимости от типа загрязнений и проведение локальной очистки (см. рисунки 1.6 и 1.7).

Рассмотрим сказанное, используя данные таблицы 1.2. Традиционный подход к водоподготовке для БОВ одинаковый и заключается в следующем. Свежая вода из поверхностного водоисточника забирается водозаборными сооружениями и при необходимости подвергается минимальной подготовке до следующих требований (столбец 3 или 4). Эта же вода используется для пожаротушения и на полив [59, 60, 62].

В зависимости от качества воды в источнике производят ее очистку фильтрованием на скорых, напорных или дисковых фильтрах и обеззараживанием. Подробнее с применяемыми методами можно ознакомиться в [55-58]. На практике для многократного ее использования (т.е. увеличения  $K_y$ ) необходима подпитка обессоленной и/или умягченной водой, требования к ее качеству указаны в столбце 5 (таблица 1.2).

Современные технологические установки на НХП требуют более тщательную водоподготовку, вплоть до получения глубоко обессоленной с удельной электропроводностью  $\sim 0,06$  мкСм/см. В монографиях [63-66] приведены отдельные технологии получения воды такого качества. Как правило, тонкую очистку применяют на установках водоподготовки тепловых станций [67,68].

Однако, концепция КИОВР предполагает повторное использование очищенных стоков. Поэтому, сравнивая требования к качеству технической воды (столбец 3 или 4, таблица 1.2) и к сбросу очищенных стоков завода (столбец 7 или 8), можно заметить существенную разницу. По большинству показателей для возврата СВ в оборот не требуется высокая степень очистки. И это становится не только экологически приемлемо, но и экономически выгодно, т. к. требования к сбросу очищенных сточных вод в городские коллекторы и поверхностные водоемы, установленные в государственных нормативных актах [44, 45], гораздо строже.

В связи с этим, создание замкнутых водооборотных систем (ЗВС) должно предусматривать интеграцию систем: водоподготовки, охлаждения, очистки сточных вод, а также управления, автоматизации и мониторинга. Эта взаимосвязь осуществляется с учетом технических, экономических и экологических аспектов. В результате компании сокращают потребление пресной воды, оптимизируют производственные процессы и соблюдают стандарты по охране окружающей среды.

Важно добавить, что в своем развитии предприятия должны опираться на положения Федерального закона «Об охране окружающей среды» [69, 70], которым введены новые требования о соответствии технологических процессов, оборудования, технических способов, методов, применяемых на объекте, оказывающем негативное воздействие на окружающую среду, наилучшим доступным технологиям (НДТ<sup>1</sup>).

---

<sup>1</sup> НДТ – это технология производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, определяемая на основе современных достижений науки и техники и наилучшего сочетания критериев достижения целей охраны окружающей среды при условии наличия технической возможности её применения [69].

Например, для нефтехимического сектора разработаны следующие информационно-технические справочники (ИТС) НДТ: по переработке нефти ИТС 30 [71], по обращению со сточными водами в химическом производстве [ИТС 47 [73], по добыче нефти ИТС 28 [74].

Руководствуясь указанными узкоотраслевыми справочниками, а также «горизонтальными» справочниками по вопросам очистки воды – ИТС 8 [75] и ИТС 10 [76], по обращению с отходами ИТС 9 [77], ИТС 15 [78], ИТС 17 [79], по производственному экологическому контролю ИТС 22.1 [80], предприятия должны формировать свою политику в сфере промышленной и экологической безопасности. К сожалению, техногенные аварии [81,82] свидетельствуют об иных, не экологических, приоритетах для крупных предприятий.

Любое крупное промышленное предприятие является загрязнителем окружающей природной среды, особенно НХК, которые относятся к 1-ой категории негативного воздействия на окружающую среду (НВОС). В то же время, ритмично работающие предприятия приносят в регион присутствия рабочие места и доходы в местный бюджет [83]. Возникает задача: как найти компромисс между экономикой, экологией и социумом при функционировании такого завода.

#### **1.4. Эколого-социально-экономическая оценка водного хозяйства**

В современных условиях глобальные экологические тенденции получили широкую поддержку на международном уровне и вплотную влияют как на экономику государств, так и отдельных компаний, а также являются неотъемлемой частью стандартов устойчивого развития при ведении бизнеса [84, 85]. Предприятие при этом управляется как коммерческая структура, что предусматривает управление потерями, повышение эффективности оборудования и управление стоимостью для того, чтобы оказывать положительный экономический эффект на всю экосистему, в которой данная компания функционирует. В последнее время в РФ приняты единые критерии для оценки проектов, которые направлены на устойчивое, в том числе «зеленое» развитие, что

позволяет сформировать экономические стимулы для перехода на передовые экологические стандарты [86-88, 93].

Со вступлением в силу положений закона «Об охране окружающей среды» предприятия первой категории НВОС обязаны получить комплексное экологическое разрешение (КЭР). Теперь необходимо согласовывать не только нормативы допустимых выбросов и сбросов (НДС) загрязняющих веществ, но и Программу повышения экологической эффективности [89]. Для получения КЭР предприятиям должны предоставить данные для оценки соответствия технологических процессов, оборудования, технических способов, методов, применяемых на объекте, оказывающем НВОС, наилучшим доступным технологиям (НДТ) [90]. Такое повышенное внимание со стороны государства и общественности, которое уделяется экологической ситуации в стране, заставляет промышленные предприятия активнее заниматься внедрением малоотходных систем водоподготовки и водоотведения, основанных на *современных* технологиях.

Однако, следует признать, что современный уровень очистки СВ по данным статистики не соответствует нормам [84, 91] (рисунок 1.8).

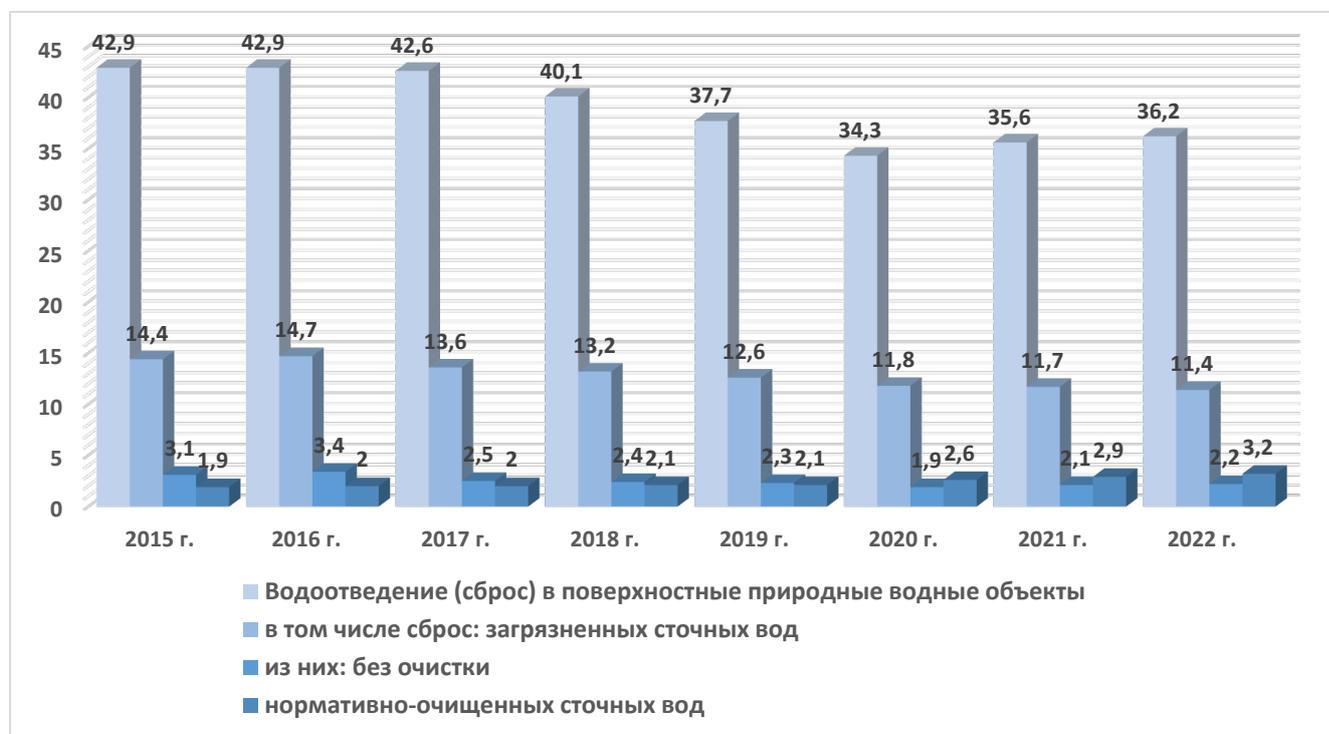


Рисунок 1.8 – Динамика ряда показателей водопользования в РФ, млрд. м<sup>3</sup>, (составлено автором по [84,91])

Сброс неочищенных или недостаточно очищенных СВ является основной причиной возникновения чрезвычайных экологических ситуаций: в 2015 году он составил 33,6%, а в 2022 г. 31,5% от всего количества сбрасываемых в водоемы сточных вод [84, 91, 92]. При этом за последние 8 лет произошло уменьшение объема отводимых СВ (на 15,6%) (рисунок 1.8); уменьшился забор свежей воды и увеличился объем оборотного водоснабжения на 4,5% [84]. Из этого следовало ожидать значительного улучшения качества воды в самих природных водных объектах. Тем не менее, по большинству речных бассейнов состояние качества воды остается неудовлетворительным и по-прежнему не отвечает нормативным требованиям [84].

Предполагается [91], что такой эффект вызван воздействием множества неконтролируемых источников загрязнения<sup>2</sup>, а также источников вторичных (накопленных) загрязнений. Более того, по экспертным оценкам целого ряда авторитетных специалистов [94, 95], именно неконтролируемые источники вносят в настоящее время основной вклад в загрязнение водных объектов.

Сложившееся положение, объясняется дополнительным влиянием значительного количества чрезвычайных ситуаций (ЧС) в результате аварий и катастроф в промышленности, залповыми сбросами в водоемы и/или смывом в них соответствующих разливов и т.п. Указанные ЧС попадают в категорию экологических рисков (ЭР) промышленного предприятия [96-99].

Базовые принципы к оценке ЭР предложены академиком В.А.Даниловым-Данильяном в работе [100], в которой отмечает, что «...уровень экологического риска определяет уровень экологической безопасности (ЭБ), то есть обеспечения защиты жизненно важных интересов личности, общества, государства и окружающей среды от негативных воздействий антропогенного и природного характера. ЭБ достигается снижением ЭР до некоторого приемлемого уровня».

---

<sup>2</sup> К неконтролируемым (слабо контролируемым) источникам негативного воздействия на водные объекты относятся: поверхностный смыв с селитебных территорий, промплощадок, сельскохозяйственных угодий; влияние водного транспорта; побочные результаты добычи полезных ископаемых; поступления от мест складирования отходов производства и потребления и т.д.[84].

Для повышения своей экологической устойчивости и обеспечения ЭБ предприятия вынуждены анализировать ЭР, чтобы управлять ими и разрабатывать противорисковые мероприятия. Например, в работе [101] акад. РАН А.Ф.Алимова и сотрудники делятся опытом поддержки принятия решений в управлении водными ресурсами по Ленинградской области. Однако количественная оценка ЭР в работе не проводилась. Кирсанов В.В. [102] разработал авторскую систему мониторинга уровня ЭБ за счет проведения технико-профилактической работы на очистных сооружениях нефтеперерабатывающего предприятия. Но не предложил механизма оценки возможных экологических ущербов.

В монографии с участием автора диссертации [103], а также другими исследователями [104-107] рассматриваются различные подходы к управлению ЭБ предприятия. Общая тенденция такова, что для обоснования ЭБ экологические и экономические факторы не учитываются взаимосвязано. По мнению автора [108], экологические проблемы, за исключением природного характера, имеют *экономические* основания. Комплексная оценка экологических рисков позволит сбалансировать эти показатели. Но в настоящее время нет общепризнанной единой методики идентификации и оценки ЭР для предприятий-природопользователей, что также подчеркивают авторы [109-111].

Авторы [112-114] отмечают, что эколого-экономические риски для промышленно предприятия (ЭЭР ПП) проявляются в возможности экономических потерь в результате ухудшения состояния окружающей среды от его деятельности. Например, профессором Мочаловой Л.А. [115] предложена методика управления ЭЭР ПП, основанная на методологиях системы экологического менеджмента (СЭМ) в соответствии со стандартами *ISO 14000* и методологиях риск-менеджмента. Экономическое обоснование строится на стоимостной оценке выгод от проведения противорисковых мероприятий по предотвращению этих ущербов (природных, техногенных и социальных), оценке затрат на проведение этих мероприятий и оценке эффективности управленческих решений, которые повышают «экологическую стоимость» предприятия [115, 116].

Однако, как показывает практика, не многие промышленные предприятия могут применить рассмотренные подходы. Лишь крупные компании с участием международного капитала, действительно имеют высокоорганизованную СЭМ [117,118]. Эти предприятия уже много лет готовят *ESG*<sup>3</sup> отчетность и имеют высокие рейтинги, в т.ч. международные, например, [119]. Средний и малый бизнес предпочитает следовать формальным признакам, декларируя наличие СЭМ согласно стандартам *ISO 14000*, а фактически такие мероприятия, как: планирование и управление экологической деятельностью; обеспечение готовности к нештатным ситуациям и ответным действиям; анализ и пересмотр процессов и ответных действий; документирование информации должным образом и в необходимом объеме, ведутся формально, либо вовсе не проводятся.

СЭМ предприятия применяют чаще всего для улучшения своего имиджа и конкурентных преимуществ на рынке, иногда для обеспечения требований законодательств и улучшения отношений с контролирующими органами и общественностью.

Такая ситуация объясняется следующими *эколого-социальными проблемами*, которые, на наш взгляд, являются наиболее существенными после экономических:

1. Отсутствует экологическая осознанность как у менеджеров, принимающих решения, так и у остальных сотрудников ПП, проявляющаяся прежде всего в слабой осведомленности персонала о проводимой на ПП экологической политике.

2. Существует устойчивое мнение о вторичности «экологических» проблем перед «экономическими». Представление о том, что вода является дешевым и богатым ресурсом приводит к отсутствию срочности и мотивации для инвестирования. Такое положение свойственно прежде всего ПП по добыче полезных ископаемых, нефти и газа. Чему способствует удаленность и закрытость таких объектов.

---

<sup>3</sup> *ESG*-отчетность (нефинансовая отчетность в области устойчивого развития) — информация о деятельности компании в экологической, социальной, экономической сферах и в области корпоративного управления за отчетный период. Отчеты содержат подробный анализ отношения организации к обществу, долга по отношению к сотрудникам, справедливости по отношению к клиентам, ответственности перед обществом и заботы об окружающей среде.

3. Отсутствует единый механизм оценки ЭЭР ПП.

4. При обосновании инвестиций в развитие ПП или проектов экологической направленности не учитываются риски от «не запуска» проекта, например, [81].

Поэтому в условиях постоянной ограниченности в ресурсах: финансовых и людских, ПП всегда выбирают путь на максимизацию прибыли за счет увеличения выпуска продукции, улучшения показателей операционной, финансовой или инвестиционной деятельности. Экологические показатели присутствуют в отчетах, разве что, в виде убытков за экологические нарушения.

Несмотря на разнообразие подходов, методов, а в некоторых случаях и готового промышленного оборудования для реализации ЗВС, не всегда удается снизить экологический ущерб<sup>4</sup>. Основная проблема заключается в том, что используемое на заводах оборудование давно устарело и отработало положенный ему срок. Часто именно это является причиной внезапных аварий (неконтролируемых источников загрязнений).

С другой стороны, быстрая замена оборудования на новое в большинстве случаев невозможна из-за высоких капитальных затрат. Например, стоимость нового строительства блоков БХО и доочистки обессоливанием на установках обратного осмоса производительностью 35 тыс.м<sup>3</sup> в сутки и блоком получения твердых солей (ZLD) достигает 7,0 млрд. рублей (в ценах 2021г.). Тогда как степень очистки оборотной воды может быть намного ниже, чем для это необходимо для сброса в водоем. Поэтому организация ЗВС с меньшими требованиями к степени очистки возвращаемой в оборот сточной воды может обеспечить как экономический, так и народно-хозяйственный эффект защиты окружающей среды.

Казалось бы, очевидные преимущества такого подхода, тем не менее, требуют серьезной технико-экономической проработки. Например, в СП 11-101-95\* и пособиях к нему [120, 121] указана достаточно полная структура затрат на

---

<sup>4</sup> *Экологический ущерб* окружающей природной среде означает фактические экологические, экономические или социальные потери, возникшие в результате нарушения природоохранного законодательства, хозяйственной деятельности человека, стихийных экологических бедствий, катастроф. Проявляется в виде потерь природных, трудовых, материальных, финансовых ресурсов в народном хозяйстве, а также ухудшения социально-гигиенических условий проживания для населения [89].

строительство нового объекта, но эти документы не учитывают специфики отраслей проектируемых объектов и условий осуществления их строительства, реконструкции, расширения и технического перевооружения. Имеются рекомендации по необходимости расчета инвестиционных затрат на природоохранные цели, но эти затраты сводятся к расчету платежей за загрязнение окружающей среды, и нет методик расчетов ущербов от возможных аварий. Кроме того, последние изменения в государственных нормативных документах (ГНД) требуют корректировки предлагаемых подходов и оценок. Новые стандарты [122, 123] также не содержат указанной информации. Потому вопрос приоритетности выбора (инвестирования) проекта экологической направленности по-прежнему остается открытым.

В 6-ой главе приведены результаты анализа подходов международной и отечественной практики проектирования; на примере реализации инвестиционного проекта по реконструкции канализационных очистных сооружений нефтеперерабатывающего завода предложен механизм учета экологических рисков предприятия, дополняющий оценку стоимости жизненного цикла очистных сооружений промышленного предприятия.

Итак, комплексный анализ использования воды на НПП и НХП способствует снижению вредного воздействия на окружающую среду, повышает эффективность производства, создавая более устойчивое и ответственное предприятие.

### **1.5. Пути решения комплексного и рационального использования водных ресурсов на основе НДТ**

Решение проблем загрязнения водных ресурсов требует комплексного подхода, включающего в себя использование передовых технологий, строгое соблюдение стандартов, контроль над процессами очистки, постоянный мониторинг качества воды и взаимодействие с регулирующими органами и общественностью. Принятие указанных обязательств способствует внедрению безотходного производства [36,37,124].

Организация ЗВС является частным случаем безотходного производства, получила развитие в работах отечественных ученых Аксенова В.И. [125], Ласкорина Б.Н. [126], Лотоша В.Е. [127], Передельского Л.В. и Коробкина В.И. [128], Кафарова В.В. [129], Громова Б.В. и Зайцева В.А. [130] и др. [131-135], и зарубежных ученых, например, Пальмера П. [136], Варнера Дж. [137] и др. [138, 139].

Реализация использования воды по замкнутому циклу тесно связана с разработкой технологии основного производства (см. рисунки 1.5-1.7). Зачастую на предприятиях, особенно со старыми техпроцессами, вопросы по реконструкции систем водного хозяйства решаются односторонне. Например, когда производству требуется деминерализованная вода, то ее готовят из сырой (речной) и не используют очищенные СВ, которые в свою очередь сбрасывают в водоем. Считается, что такой подход менее затратный.

С другой стороны, современные технологии и техника обеспечивают получение воды любой заданной степени чистоты из любой сточной воды, т.е. создание ЗВС может тормозиться только причинами *экономического характера* [140]. Поэтому *научно-техническую задачу* создания экономически обоснованных ЗВС следует сформулировать следующим образом: *затраты на очистку СВ до приемлемого на производстве качества должны быть ниже суммы стоимости получения технической воды из сырой и затрат на очистку СВ для сброса в водоем*. При этом должна быть проведена оценка воздействия на окружающую среду и социальную сферу (ОВОСС). В этом суть предлагаемого нами *принципа эколого-экономической сбалансированности (ПЭЭС)* [147].

В виду высокой стоимости жизненного цикла ЗВС [141-143] для поддержки принятия решения о вложениях необходимо провести большую пред-инвестиционную работу: разработать технико-экономическое обоснование, включающее несколько вариантов; провести маркетинговые исследования; осуществить выбор поставщиков, а также оценить возможные последствия от реализации или «не запуска» проекта с технической, экономической и экологической позиций. В данном исследовании впервые разработаны

рекомендации по применению комплексного подхода к оценке инвестпроектов, основанного на принципе ПЭЭС (глава 6) [144, 145].

Как было отмечено ранее, на экологическую безопасность предприятия влияет оценка эколого-экономических рисков. Используем предложенное в работе [146] деление ЭР на четыре последовательных блока: 1) идентификация, 2) оценка, 3) мониторинг и 4) управление ЭР. Для комплексного понимания рисков ситуации, устранения возможных бифуркаций, необходимо проводить количественную оценку показателей: а) вероятности возникновения негативных процессов и явлений, снижающих качество окружающей среды, и б) возможных ущербов от их проявления. Это позволит проводить более качественную оценку (блок 2). А для управления ЭР (блок 4) предлагается применять новый механизм обоснования проекта (ТЭО) [147, 148].

Таким образом, сформулируем основные проблемы, которые влияют в целом на экологическую безопасность предприятий и КИОВР, в частности.

Во-первых, внедрению ЗВС препятствует сложность и изменчивость промышленных процессов. Развитие технологий в отрасли и их специфические потребности в водоподготовке, в сочетании с ограничениями по стандартизации оборудования и процессов, затрудняют разработку и внедрение систем рециркуляции воды, которые были бы одновременно экологичными и экономичными.

Во-вторых, отсутствие системного подхода при оценке эффективности водопользования в системах водоснабжения и водоотведения промышленных объектов.

В-третьих, существующая система оценки экологических рисков не способствует привлечению инвестиций в модернизацию и внедрение водооборотных циклов на предприятиях.

В-четвертых, этап глубокой очистки играет ключевую роль в процессе возврата очищенных сточных вод в производственный цикл; однако используемые технологии, оборудование и материалы преимущественно импортные, что обуславливает их высокую стоимость и ограниченную доступность.

В-пятых, недостаточный уровень технической компетенции и слабая инвестиционная активность в области исследований и разработок технологий и оборудования для комплексного использования водных ресурсов. Для преодоления очевидной импортозависимости необходимо перестраивать подходы к КИОВР; развивать обмен опытом и знаниями, лучшими практиками отрасли; строить новые производства экологического оборудования.

**Эколого-экономические принципы создания замкнутых систем водного хозяйства.** Создание и внедрение ЗВС сочетает организационные и инженерно-технические мероприятия. Ранее при определении степени прогрессивности технологии в качестве решающих факторов принимались технические и экономические, теперь же основным должен стать экологический фактор [37, 69, 70, 211].

Несмотря на наличие исследований по совершенствованию технологических процессов основного производства и объектов ОЗХ с целью охраны окружающей среды, в целом эта проблема не решена до конца. Кроме того, учитывая новые требования перехода на соответствие НДТ [149-153], для массовой замены существующих технологий на малоотходную потребуются огромные капитальные вложения [154]. О чем говорит опыт Московского НПЗ [154] и других предприятий отрасли [157, 162, 180].

Поэтому снижение удельного водопотребления на действующих НПП и НХП может быть осуществлено в два этапа: *I этап* – выполнение организационно-технических мероприятий, не требующих капитальных затрат, и дополнительного оборудования; *II этап* – использование дополнительного или модернизация существующего оборудования.

Практический опыт автора диссертации показал [148], что только за счет реализации на первом этапе организационно-технических мероприятий можно обеспечить значительное снижение расхода свежей воды. Например, при использовании поверхностных условно чистых стоков в качестве технической воды экономится 30 % и более свежей.

Далее, на втором этапе необходимо выполнить детальный разбор функций системы водоотведения завода. Как правило, действующие системы включают сбор, транспортировку и только затем соответствующую очистку СВ. При этом происходит неизбежное смешение различных веществ, иногда близких по свойствам, а часто и совершенно различных, что значительно усложняет выделение ценных компонентов и очистку стока до необходимой степени, а в ряде случаев вообще не позволяет решить эту задачу.

Проф. Аксеновым В.И. с сотр. [125, 212] предложены *общие принципы* создания замкнутых систем водного хозяйства на промышленных предприятиях. Применительно к НПП и НХП сформулируем их в следующем виде:

1. Полная раздельная система канализования по типу, концентрации, фазовому и энтальпийному состоянию - позволит создавать локальные очистные сооружения для осуществления необходимой и достаточной глубины очистки для последующего возврата в оборот за счет более предсказуемого состава стока.

2. Многократное использование воды в циклах: термического для охлаждения; эстрогенного для промывки, растворения, выщелачивания и т. д.; транспортного для гидравлического транспортирования веществ, материалов и удаления отходов – позволяет существенно экономить свежую воду (повторно-последовательное использование воды, рисунки 1.6 и 1.7).

3. Установление научно обоснованных норм к качеству потребляемой воды и отводимых СВ – влияет на качество получаемого продукта и безаварийную работу основного оборудования (см. таблицу 1.2).

4. Комплексный подход к модернизации систем водоподготовки и очистки СВ всего предприятия с учетом местоположения (кооперация с городом, районом) – повышает экологическую безопасность предприятия и улучшает экологическую обстановку в регионе размещения предприятия.

**Инженерно-технические мероприятия создания ЗВС.** Проблема достижения наилучших технико-экономических показателей при создании ЗВС может быть решена за счет инженерно-технических мероприятий (II-ой этап).

Список мероприятий, направленных на сокращение водопотребления, и ожидаемые результаты представлены в Приложении Г.

Так, для основного производства предусмотрены следующие меры: максимальное внедрение систем воздушного охлаждения взамен водяного [154, 155]; многократное (каскадное) использование воды в технологических процессах, что позволяет минимизировать объем загрязненных сточных вод и упростить подбор эффективных локальных методов их очистки [156–161]; регенерация отработанных кислот, щелочей и солевых растворов с последующим использованием извлеченных продуктов в качестве вторичного сырья [162–165] и другие. Отметим, что все рассмотренные технологии входят в информационно-технические справочники (ИТС) НДТ, в соответствии с требованиями современного законодательства. Подробнее можно ознакомиться в Приложении Г.

При внедрении рассмотренных или других мероприятий важно учитывать, что, если технология относится к областям применения НДТ и соответствует ее критериям, а также присутствует в справочнике, ее можно внедрять на объектах первой категории негативного воздействия на окружающую среду (НВОС). Если же технология не представлена в справочнике ИТС, ее промышленное внедрение необходимо осуществить как минимум на двух предприятиях. В случае, если технология не соответствует критериям НДТ и не относится к её областям применения, ее реализация на объектах первой категории невозможна [166, 167].

Реализация мероприятий КИОВР для объектов водного хозяйства предприятия также сопряжена с решением комплекса инженерно-технических задач.

СВ предприятия поступают на КОС (рисунок 1.5 и 1.6). Классическая технология очистки включает отстаивание, механическую очистку, физико-химический и биохимический метод, а также метод доочистки – фильтрование. Очищенные сточные воды, как правило, сбрасывают в близлежащие водоемы. (рисунок 1.9, Л). Как показывает практика [168-171], достижение требуемых нормативов к сбросу в водоемы первой категории водопользования не соблюдается, что подтверждено данными государственной отчетности (см.

рисунок 1.8). Это связано, во-первых, с низкой эффективностью основного блока сооружений (рисунок 1.9, *I*), во-вторых, и в большей степени, с сооружениями глубокой доочистки (рисунок 1.9, *II*). А точнее, либо с их отсутствием, либо некорректной эксплуатацией [172-176]. Последнее обстоятельство не позволяет полностью возвращать очищенную воду в производственные процессы. То есть для организации ЗВС необходимо реализовать стадии *I* и *II*. Представляют интерес так называемые, технологии «нулевого сброса» - *ZLD*<sup>5</sup> (рисунок 1.9, *III*). *ZLD*, несомненно, является перспективным направлением модернизации производства. Однако используемое оборудование, в основном импортного производства, требует значительных энергетических затрат, что ограничивает его применение в большинстве случаев. На практике оно используется преимущественно в случаях крайней необходимости для узкого круга предприятий, таких как «ЗапСибНефтехим». Этот аспект в рамках данной работы не рассматривается подробно, а описание основных процессов вынесено в Приложение Д.

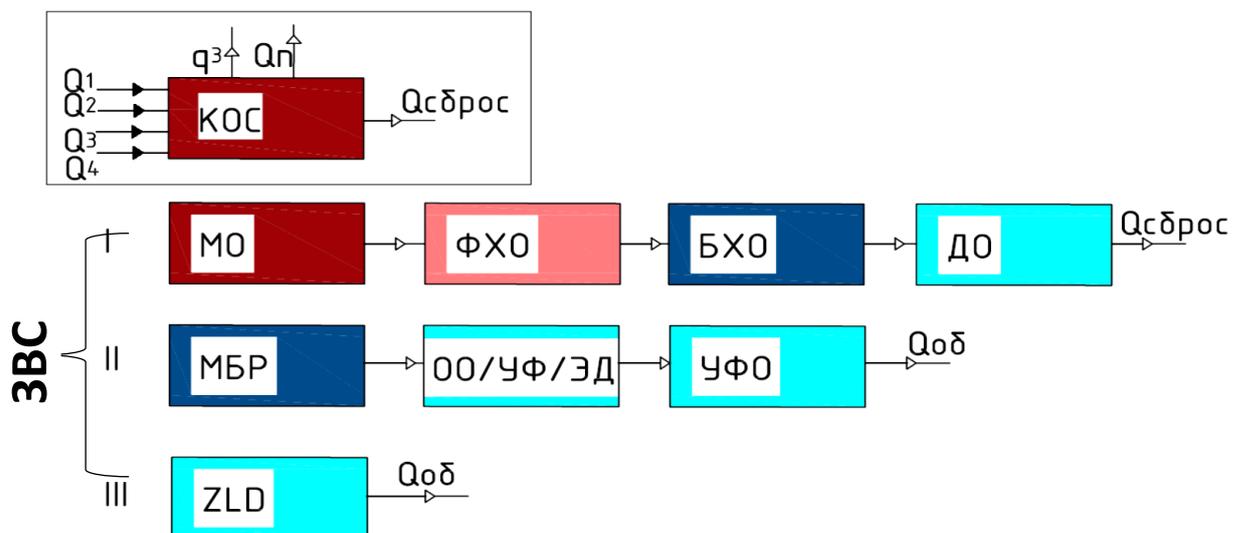


Рисунок 1.9 – Последовательность перехода на технологии «нулевого сброса»:

*I* - классическая технология: МО – механическая очистка, ФХО – физико-химическая очистка, БХО – био-химическая очистка, ДО – доочистка (фильтрование, обеззараживание), *II* - специальная доочистка: МБР – мембранное илоразделение, ОО/УФ/ЭД – обратный осмос/ультрафильтрация /электродиализ, УФО – УФ-обеззараживание, *III* - нулевой жидкий сброс: *ZLD* – технология с получением твердых солей и высокоочищенной воды

<sup>5</sup> *Zero Liquid Discharge* (англ.) – это процесс очистки сточных вод, у которого нулевое или почти нулевое воздействие на окружающую среду. Путем комбинации нескольких процессов из сточных вод извлекается соль (которую можно вновь использовать) и очищенная вода, которую можно снова использовать в технологии.

Лишь немногие нефтехимические гиганты смогли запустить или запланировать строительство ЗВС (см. Приложение Г). При всей очевидности потребности, они не спешат вкладываться в дорогостоящие проекты по очистке сточных вод. Причин здесь несколько.

Каждый метод позволяет получить определенный эффект очистки по конкретным показателям. Полный цикл для организации ЗВС выглядит следующим образом (рисунок 1.9): 1) механическая очистка (МО) → 2) физико-химическая очистка (ФХО) → 3) биохимическая очистка (БХО) → 4) фильтрование и сорбция → 5) обессоливание. При сбросе в водоем очищенный сток подвергается обеззараживанию (УФ).

На любом этапе происходит очистка СВ от определенного типа загрязнений, следовательно эффективность ( $\mathcal{E}$ ) имеет известные пределы. Поэтому постоянно ведутся исследования в развитии каждого метода, например, МО (п.1)[177-182] и ФХО (п.2) [183-185]. Отдельно следует упомянуть о БХО (п.3), как основном методе, достигаемая  $\mathcal{E} \approx 80\%$ , фундаментальные исследования содержатся в [186-189]. Опыт эксплуатации аэротенков на НПП и НХП свидетельствует о возможности очистки нефтесодержащих и химически загрязненных СВ как отдельно, так и в смеси с хозяйственно-бытовыми сточными водами при соотношении до 1:1, подробнее с современными исследованиями можно ознакомиться, например, в [190-197]. При этом качество очищенной воды после таких сооружений позволяет повторно использовать ее только в отдельных производственных операциях. Определенный интерес представляет реализация биологической очистки с использованием мембранных биореакторов (МБР) [198-201] и биосорбционного метода [202-205], как перспективных, интенсифицирующих процессов. Здесь лишь отметим, что за счет применения метода мембранного илоразделения на МБР решаются, прежде всего, проблемы по уменьшению строительных объемов сооружений БХО.

Первые два метода (п.п.1 и 2) являются минимальными для возврата части воды. Каждый последующий позволяет вернуть больший процент. Для современных хорошо работающих сооружений он составит, %: 20 → 60 → 80 →

93 → 98 соответственно (рисунок 1.10). То есть, для возврата максимального количества очищенных стоков в оборот решающими являются методы доочистки в соответствии с НДТ [166, 206]. Установлено, что при сбросе очищенной воды в водоем рыбо-хозяйственного назначения необходимо сток, прошедший стадию БХО (рисунок 1.10), доочищать по ряду показателей: БПК, ХПК, взвешенным, нефтепродуктам, сульфидам, фенолам, тяжелым металлам [198]. В качестве блоков ДО как правило применяют *двухступенчатое фильтрование на фильтрах с песчаной и загрузкой активированным углем (АУ)*. Достигаемая в настоящее время эффективность при двухступенчатом использовании,  $\approx 93\%$  [64, 65, 194, 207].



Рисунок 1.10 - Полный цикл очистки сточных вод для организации замкнутых оборотных систем, % возврата воды в производство, удельная стоимость куб. м очищенной воды

Несмотря на имеющиеся исследования, посвященные фильтрующим загрузкам, предприятия отрасли постоянно испытывают потребность в более эффективных материалах [168, 169, 208, 209]. Песок кварцевый – самый изученный фильтрант, традиционно применяется в крупнотоннажных процессах очистки СВ. Основным его недостатком является малая грязеемкость, которая устраняется частыми промывками. При этом образуется большое количество промывных СВ, требующих доочистки. Удаление органики и ионов тяжелых металлов (ИТМ) может быть решено за счет сорбционной очистки на АУ [210]. Однако стоимость этого сорбента делает невозможным (весьма затруднительным) его применение в крупнотоннажных процессах.

Кроме того, для возврата максимального количества очищенной сточной воды на производство, КОС необходимо дополнить блоками доочистки (ДО) – обессоливающими установками (рисунок 1.10). *Обессоливание* – важный метод для возврата СВ в оборот,  $\text{Э} \approx 98\%$ ; осуществляется чаще всего на полимерных мембранах, *ультрафильтрацией*, *обратным осмосом* или *электродиализом*. Исследования идут в направлении улучшения селективности и стойкости мембран, совершенствования аппаратного исполнения. Ознакомиться с последними работами отечественных ученых можно в [213-217] и зарубежных - в [218-226].

С другой стороны, любой проект реконструкции, модернизации или нового строительства начинается с обоснования инвестиций. Предлагается ввести пять критериев оценки технологий и оборудования: 1) научный, 2) технический, 3) экологический, 4) социальный и 5) экономический (таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Критерии оценки технологий и оборудования

№ пп	Критерии оценки	Характеристика
1	2	3
1	Научные	Установление научно обоснованных норм качества потребляемой и сбрасываемой воды, основанных на достоверных исследованиях водно-химического режима оборотных систем на базе экспериментального изучения и опытно-промышленных испытаниях, влияет на качество продукции и бесперебойную работу основного оборудования
2	Технические	Проектирование и строительство отдельной системы канализации по следующим характеристикам: типам, концентрации, фазовому и энтальпийному составу стока, позволит создавать локальные ОС для осуществления необходимой и достаточной глубины очистки для последующего возврата в оборот за счет более предсказуемого состава
3	Экологические	Многokратное использование воды в оборотных циклах позволяет значительно экономить свежую воду; при этом уменьшаются, либо исключаются сбросы недостаточно очищенных сточных вод в водоемы с одновременным снижением забора сырой воды и уменьшением количества трудно перерабатываемых техногенных отходов - осадков СВ

Продолжение табл.1.6

1	2	3
4	Социальные	Снижается социальная напряженность, повышается имидж предприятия в регионе и в отрасли в целом; модернизация систем водоснабжения и водоотведения предприятия с учетом сотрудничества с городом, районом – повышает экологическую безопасность предприятия и улучшает экологическую обстановку
5	Экономические	Способствуют энерго- и ресурсосбережению, снижению экологических платежей и вероятности наступления экологически рискованной ситуации, одновременно позволяют воспользоваться механизмами, связанными с финансированием зеленых проектов и инициатив в сфере устойчивого развития

На основании приведенного критического анализа методов и технологий очистки СВ с позиций организации замкнутых систем водного хозяйства наиболее реальной видится возможность поэтапной реализации проектов по реконструкции или строительству водоочистных сооружений. Используя указанные критерии выполнены проекты реконструкции ряда крупных (несколько тыс. м<sup>3</sup>/час) водоочистных сооружений: пример научного подхода представлен в главе 5, а его эколого-экономическое обоснование – в главе 6.

Исходя из рассмотренной общей проблематики организации замкнутых водных систем, а также современных требований к качественным показателям их работы, следует выполнить критический анализ применяемых методов доочистки (п.п.4 и 5), которые позволяют полностью вернуть воду в оборот [227-229].

**Доочистка сточных вод фильтрованием и сорбцией.** Процесс *фильтрования* через различные материалы – один из самых хорошо изученных процессов очистки воды. Основы современной теории были заложены учеными Минцем Д.М [230], Клячко В.А., Апельциным М.Э. [231], Аюкаевым Р.И., Мельцером В.З. [232], Журбой М.Г. [233]. *Сорбция* – более «молодой» метод, но имеющий существенный потенциал при «тонкой» очистке сточных вод. Отметим фундаментальные труды в этой области знаний Фрога Б.Н., Левченко А.П. [193], Смирнова А.Д. [210], Венецианова Е.В., Рубинштейна Р.Н. [234], Когановского

А.М. и сотр.[235]. В последнее десятилетие популярно изучение фильтрующих и сорбционных материалов на основе отходов производств [236-239]. Например, Ольшанской Л.Н. и сотруд. исследовано применение гальваношламов [243]. Свергузова С.В. с сотруд. [244] показали возможности сорбентов из природных растительных материалов на основе семян, шелухи, коры деревьев. Политаевой Н.А. исследовались сорбционные способности водорослей, целлюлозосодержащие и др. отходы [245, 246]. Авторы [240-242] исследовали свойства ископаемых компонентов: торфа, шунгизита, доломита, цеолитов и др. При таком многообразии материалов, разумеется, ключевыми факторами, особенно для применения на крупнотоннажных очистных сооружениях, станут экономические (себестоимость добычи, подготовка к применению, логистика). До настоящего времени кварцевый песок является по указанным показателям наиболее приемлемым в процессах водоподготовки и очистки промышленных СВ от суспендированных частиц. Однако требуемый фракционный состав (0,5-2 мм) становится дефицитным, с высокой стоимостью логистических затрат. При этом эффективность очистки остается невысокой  $\approx 70\%$ .

Проведенный анализ показал, что требуется поиск материалов, увеличивающих грязеемкость фильтров, обладающих высокой механической прочностью, химической устойчивостью и в тоже время более развитой, удельной поверхностью и большей пористостью.

Основные требования к сорбентам для очистки сточных вод, изложенные в работе [247], включают устойчивость к воздействию окружающей среды, высокую сорбционную способность к загрязняющим веществам и достаточную механическую прочность. Помимо этого, сорбенты должны быть доступными, распространенными и относительно недорогими материалами. В своих исследованиях авторы [248, 249] акцентируют внимание на том, что сорбенты должны рассматриваться не только как экономически выгодные и эффективные материалы для связывания и нейтрализации загрязнителей, но и как экологически безопасные, не оказывающие вредного воздействия на окружающую среду.

Заметный потенциал в достижении указанных показателей имеют дисперсные кремнеземы, ДС, (диатомиты, опоки, трепелы).

В исследованиях Алыкова Н.Н., Политаевой Н.А., Москвичевой Е.В. предварительно было установлено, что опоки обладают требуемыми свойствами и являются перспективными сорбентами [250-252].

Опо́ка – микрозернистая микропористая кремневая осадочная порода, сложенная опалом. Опоки прочные, не ломаются руками, не размокают в воде. Обычно опоки чистые (содержание  $\text{SiO}_2$  по массе до 92–98 %); встречаются с примесями глинистого и песчано-алевритового материала (кварц, полевые шпаты, глауконит и др.) [253-255].

Распространение опок наблюдается в Среднем и Нижнем Поволжье (Ульяновская, Астраханская, Оренбургская области), в Центральной России (Тверская, Владимирская, Рязанская области), в Северо-Западном регионе (Новгородская, Псковская области), на Украине (в пределах Днепровско-Донецкой впадины), на западном склоне Уральских гор (в пределах от Пермского края на севере до Оренбургской области на юге), в Сибири (Кемеровская, Новосибирская области), на Дальнем Востоке (Хабаровский край, Приморье), а также в Казахстане (Карагандинская область) и Средней Азии (Ферганская долина). По информации ФГБУ «Росгеолфонд» на 01.01.2023 г., в России зарегистрировано 62 месторождения опал-кристобалитового сырья. Суммарные балансовые запасы в категориях А+В+С1 составляют 345780 тыс. м<sup>3</sup>, в категории С2 - 185420 тыс. м<sup>3</sup>, а забалансовые запасы - 22450 тыс. м<sup>3</sup> [253]. Широкое распространение опок безусловно положительно скажется на доступности и стоимости логистических затрат.

Преимуществом опок перед трепелом и диатомитом является их большая твердость – по шкале Мооса она составляет 3-6 и не размокаемость в воде [247].

Проведенные ранее исследования показали возможность и перспективность использования как нативных, так и модифицированных (химически и/или термически) дисперсных кремнеземов для очистки СВ от нефтепродуктов [256,257]; для водоподготовки на ТЭС [258]; получения питьевой воды [259- 261].

Хотя в указанных работах приведены удовлетворительные эксплуатационные характеристики полученных сорбентов, но их подготовка (несколько стадий, включая термический обжиг) выглядит достаточно затратной.

Представляют практический интерес работы, посвященные регенерации и утилизации отработанных сорбентов [262-264], в которых указывается на возможность удаления примесей органических веществ, масел и технологических смазок из отработанного сорбента термической обработкой. Для удаления негорючих загрязнений предложены химические методы регенерации, включая обработку кислотами, щелочами или окислителями. Также используются методы экстракции, отгонки с водяным паром или удаление загрязнений с помощью инертного газа-носителя [262-264].

Однако, в работах [263, 265] также отмечено, что в случаях, когда повторное использование сорбента на очистных сооружениях не представляется целесообразным, рекомендуется утилизировать его в качестве другого полезного сырья, например, в виде строительного материала.

К сожалению, в исследованиях, посвященных регенерации отработанных сорбентов не сообщается о затратах на реализацию процессов.

Наиболее близкие исследования по решаемым в настоящей работе задачам были проведены на Ульяновских диатомитах. В исследованиях [264, 266, 267] был разработан намывной фильтр для очистки воды, в котором в качестве фильтрующего порошка использовался диатомит из Инзенского месторождения, с возможностью добавления дополнительного присадочного материала. В ходе работы были изучены и оптимизированы режимы его эксплуатации. В исследованиях [268, 269] проведено сравнение сорбента «Диамикс Аква» с другим фильтрантом – измельченным керамзитовым материалом по: насыпной плотности, стандартной потери напора (скорости) фильтрации, избираемости, измельчаемости, химической стойкости. При этом из анализа исследований не ясен однозначный вывод о возможности применения того или иного фильтранта. Что говорит о необходимости проведения дополнительных исследований в каждом случае.

Исследования диатомита Инзенского месторождения, проведенные авторами [270-272], учитывают его физико-химические и химико-минералогические характеристики. Разработанные технологии получения сорбентов ориентированы прежде всего на очистку подсолнечного масла, однако также предполагается их применение для удаления различных органических загрязнений из сточных вод.

Имеется также ряд работ с использованием опок для извлечения тяжелых металлов из СВ, которые проведены на уровне опытных испытаний, например [273-276].

Таким образом, проведенный анализ исследований, посвященных изучению адсорбционных свойств дисперсных кремнеземов показал, что аспекты получения и применения адсорбентов из опок для очистки промышленных сточных вод остаются недостаточно изученными и не систематизированными. Не был проведен анализ факторов, которые могут способствовать снижению затрат на производство таких сорбентов. В частности, расходы на механические процессы, такие как измельчение, дробление и классификация, а также на термическую обработку, включая сушку и прокаливание, должны быть минимизированы и экологически безопасны. Важное значение имеют и затраты на логистику и последующую утилизацию.

Кроме того, не проводилось изучение применения указанных сорбентов для крупнотоннажных процессов на предприятиях отрасли.

**Мембранная очистка сточных вод.** Как отмечалось ранее, для максимального возврата очищенных СВ в производственный процесс необходима стадия деминерализации: обратный осмос (ОО) или электродиализ (ЭД). Существующие критерии, удобные для сравнения методов, предложены профессором В.А.Пилатом [277, 278]. Выделим факторы, которые являются доминирующими и практически единственными, по которым следует проводить сопоставление эффективности ОО и ЭД: 1) необходимость предварительной подготовки воды; 2) частота замены мембран; 3) энергоемкость процесса.

Первый и второй факторы взаимосвязаны и являются существенным при оценке капитальных вложений в установки. Стабильная и безаварийная работа

установок обратного осмоса напрямую связана с качеством поступающей воды, т.е. очищенной на предыдущих ступенях очистки (рисунок 1.9 Л), так как мембраны для ОО, в отличие от ЭД-мембран, наиболее чувствительны к качеству предварительно подготовленной воды, о чем предупреждают мировые производители [279, 280]. Например, ЭД-мембраны могут работать с индексом Ланжелье, равным 12, тогда как для нормальной работы осмотических требуется индекс, равный 3, что требует серьезной предварительной очистки и дополнительных химикатов. Другими преимуществами электродиализа (ЭД) перед обратным осмосом (ОО) являются:

- система реверсивного электродиализа (ЭДР, то есть с периодической сменой полярности электродов) способна функционировать при остаточной концентрации активного хлора до 1 мг/дм<sup>3</sup>, в то время как для ОО требуется дехлорирование для защиты мембраны от разрушения из-за окисления свободным хлором. Способность ЭДР работать при низких концентрациях активного хлора минимизирует биологическое загрязнение мембраны, что повышает надежность системы;

- система ЭДР позволяет восстанавливать мембрану на 80-90 %, тогда как для ОО степень восстановления составляет лишь 65-75 %;

- мембрана в процессах ЭДР устойчива к воздействию бактерий и высоких температур, что исключает необходимость специальных условий хранения; при ОО требуются специальные растворы и строгий контроль температуры при хранении;

- мембрана в ЭДР может быть очищена с использованием кислоты, рассола или каустической соды, в то время как для очистки мембраны ОО необходимы дорогостоящие специализированные химические реагенты (хелаты);

- технология ЭДР подтвердила срок службы мембраны от 5 до 7 лет. Мембрана ОО, напротив, может эксплуатироваться не более 3–4 лет из-за ее высокой чувствительности к факторам предподготовки.

Существует мнение о высоких энергозатратах на процесс ЭД-опреснения – третий фактор сравнения. Однако теоретически и практически доказана его односторонность. А именно, для опреснения вод с минерализацией менее 6-8 г/дм<sup>3</sup>

выгоднее вести процесс на электродиализе: 3,5-5,5 против 8,0-9,0 кВт.ч/м<sup>3</sup> [281-283]. Практическая реализация ЭД-метода в технологиях водоподготовки и очистки промышленных СВ связана с разработкой конструкции электродиализной установки, выбором материала электродов, ионообменных мембран, отработки технологического режима процесса [284-287].

Современные научные исследования ЭД проводятся проф. В.И.Заболоцким и сотрудниками [288-290], проф. В.А.Шапошником и сотрудниками [291,292].

Традиционно улучшение электродиализаторов связано с оптимизацией межмембранного расстояния и конструкции сепаратора, который способствует турбулизации потока жидкости в канале [293-295]. Влияние состава раствора, природы растворенного вещества, а также характеристик мембран и механизма транспортировки ионов подробно рассмотрены в фундаментальных исследованиях [296-299], где представлены уравнения, которые связывают падение напряжения на мембране с интенсивностью ионного потока и индивидуальными свойствами ионов и мембран.

Тем не менее, как уже упоминалось, третий фактор - энергоэффективность процесса электродиализа - остается значительным ограничением для его промышленного применения. Хотя использование так называемого «реверсивного» электродиализа (путем периодического переключения полярности электродов) частично решает эту проблему [299, 300], но в целом вопрос остается не до конца решенным.

Поэтому для уменьшения энергоемкости процесса наиболее перспективным представляется использование импульсного (нестационарного) электрического тока (ИЭТ) вместо традиционного (постоянного) тока или падения потенциала (регулирование по току или потенциалу) [301]. Режим ИЭТ, при котором импульсы постоянного тока (или падения потенциала) чередуются с паузами, во время которых ток равен нулю, был предложен впервые нами для проведения ЭД-очистки гальванических СВ в 1993г. [302] на основе базовых принципов нестационарного электролиза, заложенных профессором А.М. Озеровым и его учениками [303,304,305].

Для увеличения степени обессоливания необходимы высокие значения чисел переноса и плотности тока, и уменьшение толщины диффузионного слоя. Из основного уравнения диффузионной кинетики следует, что предельная плотность ( $j_{lim}$ ) тока линейно зависит от концентрации электролита и коэффициента диффузии.

Также известно, что производительность электродиализатора пропорциональна его токовой нагрузке [64]. Однако бесконечно увеличивать силу тока невозможно, поскольку при увеличении плотности тока выход продукции начинает резко снижаться. Кроме того, при превышении предельной плотности тока начинают проявляться побочные процессы, такие как расщепление воды, которые препятствуют нормальному протеканию основной реакции. Высокая плотность тока также сокращает срок службы мембран, способствуя образованию осадков на их поверхности [64].

Поэтому с целью повышения скорости, степени очистки сточных вод и снижения энергозатрат предлагается вести электродиализ на импульсном униполярном токе с прямоугольной формой импульсов (рисунок 4.10) и скважностью импульсов от 2 до 10 (глава 4).

Удельные затраты электроэнергии, поток ионов через мембраны и степень концентрирования кислоты и щелочи находятся в прямой пропорциональной зависимости, в то время как эффективность использования тока, капитальные затраты и расходы на замену мембран обратно пропорциональны плотности тока. Таким образом, для каждой конкретной ситуации существует оптимальное значение плотности тока  $j_{cp}$ , о котором было указано в работах [304, 305, 308, 309].

Режим ИЭТ вызвал большой интерес в научном сообществе в связи с существенным влиянием на эффективность ЭД. С обзорами работ за последнее время можно ознакомиться в [306], из которых видно, что применение импульсного тока в электродиализе все еще находится в стадии активных исследований и разработок. Многие работы направлены на изучение оптимальных параметров импульсов для различных условий и типов сточных вод, а также на понимание механизмов, лежащих в основе преимуществ использования ИЭТ, таких как уменьшение поляризации мембран, снижение образования отложений на

мембранах, увеличение срока их службы, более низкого общего энергопотребления.

Проведенное исследование по интенсификации ЭД за счет применения ИЭТ показало существенный резерв в регулировании явлений электроконвекции, кислотной диссоциации и подавлении разложения воды (глава 4). Применение ИЭТ дает возможность снижения затрат электроэнергии в 1,2-2,4 раза и увеличивает обменную производительность мембраны в 2 раза [307]. Полученные результаты позволяют надеяться на внедрение предлагаемого метода ЭД в крупнотоннажных процессах очистки и доочистки СВ (4 глава).

Таким образом, намечены пути с применением нового научного подхода к организации замкнутых водооборотных систем крупнотоннажных предприятий с целью повышения их экологической безопасности.

## Выводы по главе 1

1. Развитие предприятий отрасли направлено на увеличение глубины переработки сырья, укрупнение (кластеризацию) новых нефтехимических мощностей. При этом строительство современных производственных установок обуславливает пересмотр всего водного хозяйства предприятия в связи с новыми, более жесткими требованиями к качеству используемой воды, так и с изменением количества и состава сточных вод.

2. С ростом производств неизбежно возрастает экологическая напряженность в регионе размещения предприятий, связанная в том числе с загрязнением водных ресурсов за счет сброса недостаточно очищенных сточных вод, что требует строительства или модернизации блоков доочистки. Высокая водоемкость основного производства, наличие крупнотоннажных блоков оборотного водоснабжения требуют управления водными ресурсами предприятия, как важнейшего фактора его экологической устойчивости.

3. Впервые разработана система развития водного хозяйства промышленных предприятий с большой водоемкостью, заключающаяся в комплексной оценке эффективности использования воды и утилизации образующихся отходов, что позволяет организовать ЗВС; на основе принципа эколого-экономической сбалансированности разработаны критерии оценки технологий и оборудования, применяемых для очистки сточных вод в крупнотоннажных системах.

4. На основании научного анализа современного состояния эффективности использования воды на предприятиях отрасли по восьми параметрам с определением достигаемых технологических показателей, показано отсутствие на практике использования подходов КИОВР. Установлено, что подпитка блоков оборотного водоснабжения осуществляется свежей водой из поверхностных водоисточников. На примере трех предприятий получены достаточно высокие коэффициенты оборота воды:  $P_{об} = 82; 79; 83\%$ , однако эффективность ее использования остается крайне низкой  $K_{и} = 0,14; 0,32; 0,33$ , что свидетельствует о большом объеме сброса сточных вод в виду недостаточной степени их очистки.

5. Обосновано применение перспективных технологий, основанных на сорбционном методе и деминерализации электродиализом, для организации замкнутых водооборотных систем на предприятиях с большой водоемкостью для осуществления перехода на принципы НДТ; процент использования воды в обороте увеличивается до 90% и более.

6. В качестве сорбентов предложено применение дисперсных кремнеземов, таких как опока. Были исследованы их адсорбционные свойства и физико-химические характеристики для разработки адсорбентов, предназначенных для очистки сточных вод. Выполнена оценка эффективности полученного сорбента в сравнении с традиционными сорбционными и фильтрующими материалами; установлена возможность применения в крупнотоннажных процессах на предприятиях промышленного сектора.

7. Для интенсификации процесса электродиализного обессоливания предложено использовать импульсный электрический ток. Для этого необходимо разработать теоретические положения электродиализного метода, определить основные параметры, влияющие на удельные затраты электроэнергии, уменьшение поляризации мембран и предотвращение осадкообразования.

8. Предложен комплекс мероприятий, направленных на формирование новых подходов к управлению экологическими рисками на этапах обоснования инвестиций, проектирования и строительства систем водоотведения с учетом принципов эколого-экономической сбалансированности.

## **Глава 2. Объекты и методы исследований**

Основным объектом исследования являются сточные воды (СВ) нефтеперерабатывающих (НПП) и нефтехимических (НХП) заводов. Сточные воды предприятий представляют собой сложные гетерогенные системы, которые могут содержать десятки загрязняющих веществ в зависимости от особенностей технологических процессов. Эти воды обязаны подвергаться локальной очистке в соответствии с действующим законодательством, при этом необходимо максимально эффективно их повторно использовать [69].

В связи с развитием производства, также изменяются требования к количеству и качеству воды, используемой в различных технических процессах. Поэтому необходимо провести комплексный анализ систем водоснабжения (водно-химического режима) и водоотведения предприятий с обоснованием их реконструкции и модернизации. Для этих целей необходимо проведение опытно-промышленных испытаний технологий и оборудования, что является обязательным этапом обоснования инвестиций. В то же время для действующих предприятий большие трудности возникают при безостановочном режиме их работы. А предлагаемые методы и аппараты для их реализации должны быть технически легко реализуемыми, доступными, эффективными и экологически безопасными.

### **2.1. Характеристика объектов исследования**

#### **2.1.1 Сточные воды НПП и НХП**

Эффективность работы очистных сооружений оценивают путем проведения регулярного технологического (производственного) контроля по утвержденным методикам, который включает в себя измерение в контрольных точках наиболее важных параметров, таких как температура, рН, взвешенные вещества, БПК, ХПК, формы азота, растворенный кислород, тяжелые металлы, нефтепродукты и т.д., а

также расчет отдельных параметров. Основной задачей технологического контроля является комплексная оценка технологической эффективности работы очистных сооружений для своевременного принятия мер по обеспечению их бесперебойной работы с заданной производительностью, требуемой степенью очистки воды и обработки осадка.

В качестве основных объектов исследования использовались сточные воды нефтеперерабатывающего завода ЮФО, «Новоуренгойского химического комплекса», расчетные материалы со строительных объектов «ЗапСибНефтехима», «Амурского нефтехимического комплекса» (глава 5). Исследования качественного состава сточных вод в 2002-2022 гг. проводились на реальных объектах отрасли. В Приложении Д приведены усредненные показатели, наиболее характерные для указанных производств.

Для приготовления модельных сточных вод использовалась добавка индустриального масла И-8А. Растворы солей металлов готовили из реагентов «хч» и «чда». Для изучения возможности повторного использования очищенных СВ были проведены измерения по основным показателям. Для этих целей использовались стандартные методики ПНД Ф, МВИ или РД, согласно справочнику «Характеристика загрязняющих веществ» [310].

### **2.1.2 Исследование качественного состава сточных вод и воды блоков оборотного водоснабжения**

Состав сточных вод предприятий осуществляется их аккредитованными химическими и бактериологическими лабораториями и является обязательным в соответствии с разрабатываемыми программами экологического контроля (ПЭК). ПЭК разрабатываются, в том числе, для получения комплексного экологического разрешения (КЭР) в соответствии с Федеральным законом «Об охране окружающей среды» [69].

Кроме того, на выпусках очищенных сточных вод в водные объекты устанавливаются приборы автоматического контроля по ряду показателей. Многие современные предприятия также оснащают свои очистные сооружения автоматическими пробоотборниками, собирающими данные для автоматизированных систем управления канализационными очистными сооружениями (КОС) и водопроводными станциями. Эти меры позволяют достаточно оперативно собирать необходимые для анализов данные. Требования к качеству очищенных сточных вод, сбрасываемых в городской коллектор или рыбохозяйственный водоем, приведены в главе 1 (таблица 1.2, п.п. 7 и 8).

Для вновь проектируемых производственных объектов руководствуются государственными нормативными документами (СП, РД, ВНТП и т.д.). В случае, когда новый завод строится одним холдингом, можно применить проекты-аналоги. Такое же решение может быть использовано, если проектирование выполняется одним институтом. В других случаях использование проектов-аналогов затруднено или невозможно.

Для того чтобы провести комплексный анализ водного хозяйства предприятия, необходимо провести исследования системы водоподготовки, а именно, водно-химического режима (ВХР) [311-313].

### **2.1.3 Водно-химический режим оборотных систем**

ВХР поддерживается постоянной продувкой (1-2% от общего потребления оборотной воды) системы и периодической или постоянной подпиткой (до 10%). Показатели, подлежащие постоянному контролю (глава 1.3): коэффициент упаривания,  $K_u$ ; солесодержание; щелочность; жесткость; рН; углекислота; микробиология. В случае несоответствия требованиям ВХР проводится продувка на КОС. Восполнение потерь воды, в том числе, за счет капельного уноса на градирнях, продувки, испарения, осуществляется путем подачи в БОВ свежей воды, как правило, специально подготовленной на станции водоподготовки (ВПУ).

На практике для увеличения коэффициента  $K_y$  системы для подпитки используется опресненная и/или умягченная вода. Технологические установки нефтехимических заводов требуют более глубокой водоподготовки - деминерализации, минимальные требования отражены в (табл. 1.2, п. 5). Качество питательной воды котлов ТЭС должно соответствовать [311, 313].

Исследование систем водоснабжения предприятий проводилось следующими методами.

#### **Электрохимический метод коррозионных испытаний.**

Электрохимическим методом с помощью прибора «Монитор-2М» в различных пробах воды изучалась скорость коррозии стальных электродов, при постоянном перемешивании со скоростью – 0,6 м/с. Испытания проводили при температуре 25 °С. Электроды перед экспериментом зачищались наждачной бумагой, промывали дистиллированной водой, протирали спиртом, сушили фильтровальной бумагой.

Функционирование прибора «Монитор-2М» основано на принципе Штерна-Гири, полученном теоретически, путем дифференцирования уравнения поляризационной кривой вблизи стационарного потенциала коррозии. В общем случае этот принцип читается так: ток коррозии ( $I$ ) обратно пропорционален поляризационному сопротивлению ( $R_p$ ) поверхности электрода, измеренному вблизи стационарного потенциала коррозии [314]. При испытании ингибиторов коррозии прибор позволяет проводить экспресс-анализ реагентов по защитному действию ингибиторов.

Эффективность защитного действия ингибиторов коррозии, характеризуется коэффициентом торможения  $\gamma$  (ингибирующий эффект) и степенью защиты  $Z$ , %

$$Z = (V_0 - V_{инг}) / V_0 \cdot 100, \quad (2.1)$$

где  $V_0$ ,  $V_{инг}$  – скорость коррозии образцов в воде без ингибитора и с ингибитором соответственно ( $г/м^2 \cdot ч$ ).

**Определение эффективности ингибиторов, предотвращающих образование карбоната кальция.** Испытания ингибиторов осуществляли путем добавления определенных дозировок в конические колбы с оборотной водой при температуре  $\approx 80^\circ\text{C}$  в статических условиях в течение 24 часов. После испытания в

исследуемой воде без ингибитора и с добавлением ингибиторов определяли содержание общей и кальциевой жесткости. Эффективность действия ингибиторов накипеобразования ( $\mathcal{E}_{ин}$ ), %, определяется по изменениям значений содержания кальция до и после термостатирования по формуле:

$$\mathcal{E}_{ин} = (C_u - C_x) / (C_o - C_x) \cdot 100, \quad (2.2)$$

где  $C_u$ ,  $C_x$  – содержание ионов анализируемого вещества в пробах с добавлением ингибитора и без ингибитора после термостатирования, мг-экв/дм<sup>3</sup>;  $C_o$  – содержание ионов анализируемого вещества в исходной пробе, мг-экв/дм<sup>3</sup>.

Эффективность ингибиторов солеотложений оценивалась по нескольким критериям:

- предотвращение образования карбоната кальция;
- устойчивость окислов железа;
- определение размера и количества кристаллов с помощью микроскопа.

**Кристаллооптический метод.** Исследование защиты ингибиторов от накипеобразующей способности воды проводилось на подпиточной воде (Заказчика) с добавлением определенной дозы ингибиторов в условиях термостатирования в течение 24 часов при температуре 80°C в пробах с ингибитором и без него. Образовавшиеся кристаллы (осадок) были перенесены на предметные стекла микроскопа.

Размер частиц на стеклянных пластинках определяли визуально, с помощью микроскопа NF с 180-кратным увеличением. Для этого пластинки поочередно помещали в поле зрения микроскопа. На каждой пластинке в 5-10 полях выбранного размера определяли максимальный размер кристаллов и количество кристаллитов различного размера. Эффективность ингибиторов определяли путем сравнения полученных данных.

**Определение биологической активности.** Степень загрязненности оборотной воды, измеренная люменометром, определяется по показателю «биологическая активность» [315]. Аденозин-трифосфат (АТФ) – это вещество, которое содержится во всех живых клетках. Люменометр способен измерять это вещество, используя ту же химическую реакцию, которая позволяет светящимся насекомым («светлячкам») испускать свет в природе: АТФ + реагент люцифераза →

свечение. При точном измерении интенсивности светового излучения, высвобождающегося в результате этой реакции, люменометр позволяет точно определить количество присутствующего АТФ. Интенсивность измеряемого света выводится на экран в относительных световых единицах (*RLU*). Эта величина прямо пропорциональна количеству АТФ, и, следовательно, активности биомассы и микробов. Уровень АТФ измеряется в относительных световых единицах – *RLU*. Одной единице *RLU* соответствует 1 фемтомоль ( $10^{-15}$  моль) АТФ [315].

System SURE P – портативный люменометр нового поколения, позволяет быстро, в течение 15 секунд, оценить степень микробиологической безопасности объектов окружающей среды.

Для тестирования необходимо извлечь пробник из пробирки, обмакнуть на 5-10 с в жидкий образец. Поместить в пробирку, переломить стержень запорного клапана, согнув колпачок контейнера. Выдавить жидкий реагент из колпачка на образец и встряхнуть пробирку вместе с образцом в течение 5 секунд.

**Определение общего числа микроорганизмов, образующих колонии на питательном агаре.** Метод позволил определить в воде общее число мезофильных аэробных, и факультативно – анаэробных, микроорганизмов (ОМЧ), способных образовывать колонии на питательном агаре при температуре 37 °С в течение 24 часов, видимых с увеличением в два раза. Результат был выражен числом колониеобразующих единиц (КОЕ) в 1 см<sup>3</sup> исследуемой пробы воды. Испытания были проведены на Дип-слайдах ОМЧ Envirocheck Contact TVC (Total Viable Counts).

**Определение гетеротрофных бактерий.** Выявление гетеротрофных бактерий и учет их численности проводили путем посева оборотной воды в чашки Петри на мясопептонный агар (МПА) с последующим подсчетом выросших колоний через 48-72 часа после инкубации в термостате при температуре 37°С. Результат был выражен в виде колониеобразующих единиц (КОЕ) в 1 мл исследуемой пробы воды.

**Определение содержания различных видов микроорганизмов.** Для определения содержания сульфатвосстанавливающих, слизиобразующих и

гетеротрофных аэробных бактерий применялись тесты BART SRB, BART SLYM и BART HAB соответственно.

**Титриметрический анализ.** Для определения показателей общей жесткости и содержания хлоридов применялись титриметрический тест AQUAYER GH и тест-комплект «Хлориды» ЗАО «Крисмас+» соответственно.

**Расчетные параметры оборотной воды.** Ряд показателей ВХР получают расчетным методом (таблица 2.1). Стабильной считается вода, которая не выделяет и не растворяет осадка карбоната кальция. Это свойство воды характеризуется показателем стабильности – индексом Ланжелье.

Таблица 2.1 – Расчетные параметры оборотной воды

Наименование показателя	Расчетная формула	Интерпретация результатов
1	2	3
Индекс Ланжелье	$J = pH_u - pH_s, (2.3)$ где $pH_u$ и $pH_s$ – значение $pH$ исходной воды и насыщенного карбоната кальция	$J < 0$ – образования накипи нет, раствор агрессивен (высокая коррозия); $J = 0$ – раствор стабилен; $J > 0$ – наблюдается образование накипи, коррозии не наблюдается
Индекс Ларсона-Скольда	$ИЛС = \frac{[Cl^-] + [SO_4^{2-}]}{[HCO_3^{2-}] + [CO_3^{2-}]} (2.4)$	$ИЛС < 0,8$ – хлориды и сульфаты не влияют на естественное образование защитной пленки; $0,8 < ИЛС < 1,2$ – хлориды и сульфаты затрудняют образование защитной пленки. Наблюдается более высокая, в сравнении с нормальной, скорость коррозии стали; $ИЛС > 1,2$ – высокая скорость точечной коррозии по мере повышения значения индекса
Коэффициент упаривания	$K_y = \frac{[Cl^-]_{оборот}}{[Cl^-]_{подпит.}} (2.5)$	$K_y$ – концентрирование солей в охлаждающей воде в системе водо-оборота, с достаточной точностью определяется по соотношению концентрации заведомо не выпадающих в осадок хлорид-ионов $Cl^-$ в оборотной и добавочной воде

Продолжение табл.2.1

1	2	3
Транспорт кальция	$\text{Tr Ca} = \frac{[\text{Ca}]_{\text{оборот}}}{[\text{Ca}]_{\text{подпит}} \cdot K_y} \cdot 100\%.$ (2.6)	Определяет склонность воды к образованию карбонатных и/или сульфатных отложений и эффективности применяемого ингибитора солевых отложений

Если измерения показывают, что величина  $pH_u$  превышает  $pH_s$ , то вода будет иметь положительный индекс Ланжелье и будет пересыщена  $\text{CaCO}_3$ ; такая вода вероятнее всего будет способствовать образованию накипи. Если фактическая величина  $pH_u$  воды ниже расчетной величины  $pH_s$ , то вода имеет отрицательный индекс Ланжелье и будет растворять  $\text{CaCO}_3$ .

## 2.2. Методики проведения экспериментальных исследований по сорбционной доочистке сточных вод

### 2.2.1 Сорбционные и фильтрующие загрузки

В качестве метода доочистки сточных вод предприятий исследовали сорбционный. В качестве фильтрующих материалов для загрузки осветлительных и сорбционных фильтров использовали природные минералы, опоки месторождения Каменный Яр (Астраханская обл.). Кроме того, проведено сравнение фильтрующих свойств опоки Инзенского месторождения, опок Свердловской области под торговыми марками «ОДМ-2Ф» и сорбента «АС», песка Волгоградской области, гидроантрацита марки А, крошки диатомитовой «Diamix Aqua».

Дисперсные кремнеземы или, согласно петрографическим определениям [254] – опал-кристобалитовые породы, относятся к числу полезных ископаемых, характеризующихся широким диапазоном полезных свойств, которые имеют разнообразные области применения в народном хозяйстве. Важнейшим аспектом

при использовании ДК в качестве сорбционных материалов является установление возможности их взаимозаменяемости на основе изучения физико-химических и адсорбционных свойств [257].

### 2.2.2 Физико-химический анализ сорбента

В соответствии с методиками [316, 317] определяли основные физико-химические и механические характеристики фильтрующих материалов: гранулометрический состав, эквивалентный диаметр, плотность насыпную, химическую стойкость и механическую прочность (измельчаемость и истираемость).

Опоки Каменнаярские являются достаточно твердыми образованиями. Для разного вида использования требуется различная пробоподготовка. В целом мы исходили из необходимости дальнейшего применения полученных результатов для разработки технологии сорбционной очистки промышленных СВ в больших объемах. Этим обусловлена первоочередная задача в изучении максимально пригодного для указанной цели недорогого сорбента. Общая схема подготовки исходного материала приведена на (рисунке 2.1).

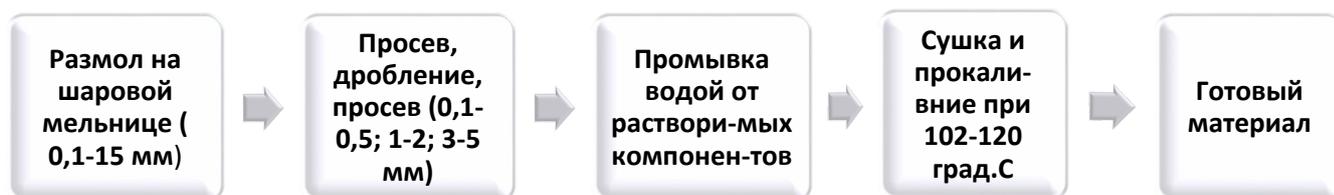


Рисунок 2.1 - Схема получения сорбента

**Исследование химического состава, микроструктуры и текстуры опок.** Исследования элементного состава образцов проводились на кафедре «Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов» НИТУ МИСИС. Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с микрофотографиями и рентгеноспектральным микроанализом с дисперсией по

энергии исследовались образцы пород на растровом электронном микроскопе Vega 3 Tescan с ЭДС-приставкой X-Act от Oxford Instruments. Получены электронные микрофотографии образцов с увеличением в 100 и 250 раз.

Для рентгенофазового анализа использовался рентгеновский дифрактометр Дифрей-401.

Потерю массы образцов при прокаливании (п.п.п.) определяли по изменению массы при прокаливании образцов при 900 °С.

Текстурные и адсорбционные характеристики образцов пород исследовали по изотермам адсорбции азота при -196,15 °С на установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Согласно паспорту установки, перед измерением проводилась дегазация образцов при 105 °С и остаточном давлении 10-3 мм рт. ст. в течение 12 часов. Установка позволяет получать следующие данные: удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) образцов по уравнению БЭТ, энергию адсорбции ( $E_0$ ) по уравнению Дубинина-Радушкевича, объем мезопор ( $V_{me}$ ) методом распределения пор по размерам Баррета-Джойнера-Халенда (ВЖН). Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор ( $V_s$ ) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления 0,995. Объем микропор ( $V_{mi}$ ) измеряли с помощью  $t$ -plot-метода. Средние диаметры микропор ( $D_{mi}$ ) и мезопор ( $D_{me}$ ) вычислялись с использованием метода DFT (Density Functional Theory). Суммарный объем пор ( $V_{\Sigma}$ ), включающий объем всех разновидностей пор (82 см<sup>3</sup>/г сорбента), определяли по методике, описанной в монографии [210].

*Суммарный объем пор  $V_{\Sigma}$  материалов с  $d_{э\text{кв}} = 0,2- 5$  мм может быть установлен при измерении объема воды, которая полностью заполняет поры при кипячении. Для этого определяли массу 10 см<sup>3</sup> сорбента, далее необходимо произвести кипячение в течение 15 минут, добавив 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Смесь охлаждали для итогового измерения. Отфильтровывали суспензию на воронке Бюхнера (ø80 мм), разрежение которой составляет 8 кПа (60 мм рт. ст.) не более 3 мин. После чего, еще влажный сорбент необходимо взвесить, разность измерений дает искомый показатель массы воды в порах.*

**Определение плотности, пористости и влажности.** Плотность образцов (истинную, среднюю, относительную) и водопоглощение определяли по методикам [317, 322]. Истинную плотность измеряли пикнометрическим методом, в то время как среднюю плотность и водопоглощение определяли с использованием метода гидростатического взвешивания. Водопоглощение выражают отношением количества поглощенной воды к массе сухого материала (водопоглощение по массе  $W_m$ ) или степенью заполнения объема материала водой (водопоглощение по объему  $W_o$ ).

*Истинная плотность*  $\rho$ , г/см<sup>3</sup> – это масса единицы объема материала в абсолютно плотном состоянии (без пор и пустот) [317, 322].

Навеску порошка материала массой 10–15 г засыпают в предварительно взвешенный пикнометр. Пикнометр взвешивают с навеской, затем заполняют инертной жидкостью до метки и снова взвешивают. После этого пикнометр освобождают от содержимого, промывают, снова заполняют до метки жидкостью и проводят взвешивание. Истинную плотность материала вычисляют по следующей формуле:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1) \cdot \rho_B}{(m_4 - m_1) \cdot (m_3 - m_2)}, \quad (2.6)$$

где  $m_1$  - масса пикнометра, г;  $m_2$  - масса пикнометра с навеской, г;  $m_3$  - масса пикнометра с навеской и жидкостью, г;  $m_4$  - масса пикнометра с жидкостью, г;  $\rho_B$  - плотность воды, г/см<sup>3</sup>.

*Средняя плотность*  $\rho_m$ , г/см<sup>3</sup>, – это масса единицы объема материала в естественном состоянии. Среднюю плотность материала определяли методом гидростатического взвешивания [317, 322]. Для этого предварительно взвешенный образец покрывали пленкой из парафина. Затем образец охлаждали и проводили взвешивание: сначала на воздухе, затем на гидростатических весах в воде. Среднюю плотность материала вычисляли по следующей формуле:

$$\rho_c = \frac{m}{\frac{(m_1 - m_2)}{\rho_B} + \frac{(m_1 - m)}{\rho_{\Pi}}}, \quad (2.7)$$

где  $\rho_B$  - плотность воды, 1 г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{пар}}$  - плотность парафина, 0,93 г/см<sup>3</sup>;  $m$  - масса образца, г;  $m_1$  - масса парафинированного образца на воздухе, г;  $m_2$  - масса парафинированного образца в воде, г.

*Насыпная плотность*  $\rho_n$ , г/см<sup>3</sup>, – это масса единицы объема материала в рыхло-насыпном состоянии [317, 322]. Сущность испытания заключается в следующем: мерный сосуд заполняется рыхло-зернистым материалом. Для этого под воронку ставят заранее взвешенный мерный сосуд объемом 1 л. Затем в воронку засыпают сухой материал, открывают заслонку, и с высоты 10 см заполняют сосуд с избытком. Излишек материала срезают металлической линейкой, выравнивая его по краям сосуда, при этом уплотнение материала не проводится. После этого сосуд с материалом взвешивают. Насыпную плотность материала вычисляют по формуле:

$$\rho_n = \frac{(m_2 - m_1)}{V}, \quad (2.8)$$

где  $m_1$  -масса сосуда, г;  $m_2$  -масса сосуда с материалом, г;  $V$  - объем сосуда, см<sup>3</sup>.

*Относительная плотность*,  $d$ , г/см<sup>3</sup> - отношение средней плотности материала к плотности стандартного вещества. За стандартное вещество принята вода при температуре 20 °С, имеющая плотность 1000 кг/м<sup>3</sup>.

*Пористость* материала характеризует степень его заполнения порами. Существует два типа пористости: адсорбционная (полная) пористость,  $P$ , %, которая определяется разницей между значениями средней плотности  $\rho_c$  и истинной плотностью  $\rho$ . Для вычисления пористости используется следующая формула:

$$P = \left( 1 - \frac{\rho_c}{\rho} \right) \times 100. \quad (2.9)$$

На практике часто пользуются определением технической пористости  $\Pi$ , %, по формуле (2.10):

$$\Pi = \left( 1 - \frac{d}{\rho} \right) \times 100, \quad (2.10)$$

где  $d$  – относительная плотность, г/см<sup>3</sup>, образца. Разность между значениями технической ( $\Pi$ ) и адсорбционной ( $P$ ) пористостью является величина порозности ( $\epsilon$ ) дисперсного материала.

*Порозность* (доля свободного объема) - отношение объема, занятого жидкостью, к общему объему слоя и определяли по следующей методике [322].

Максимальную и минимальную порозность рассчитывают по формулам (2.11, 2.12):

$$\varepsilon_{max} = 1 - \frac{V_1}{V_2}, \quad (2.11)$$

$$\varepsilon_{min} = 1 - \frac{V_1}{V_3}, \quad (2.12)$$

где  $V_1, V_2, V_3, \text{см}^3$  – объемы: воды, вытесненной загрузкой; загрузки после свободного осаждения исследуемого материала; загрузки после уплотнения в цилиндрах [322]

*Влажность* образца,  $W, \%$  – содержание влаги в материале в данный момент, отнесенное к единице массы материала в сухом состоянии (формула 2.13), и поэтому влажность всегда ниже *водопоглощения*, которое определяется, как разность весов образца материала в насыщенном водой и сухом состояниях и выражается в процентах от веса сухого материала ( $W_m$ ) или от объема образца ( $W_o$ ) (формулы 2.14 и 2.15):

$$W = \frac{m_{вл} - m_{сух}}{m_{сух}} \times 100, \quad (2.13)$$

$$W_m = \frac{m_{нас} - m_{сух}}{m_{сух}} \times 100, \quad (2.14)$$

$$W_o = \frac{m_{нас} - m_{сух}}{m_{сух} \cdot \rho_v} \times 100, \quad (2.15)$$

где  $m_{вл}$  – масса материала в естественном состоянии, г;  $m_{сух}$  – масса материала, высушенного до постоянной массы, г;  $m_{нас}$  – масса материала, насыщенного водой, г;  $\rho_v$  – плотность воды, г/см<sup>3</sup>.

**Гидравлическая крупность.** Опыты проводились на стенде, согласно методике [322]. Результаты опытов представлены в таблице 3.19. Гидравлическая крупность Каменноярской опоки в экспериментах составила 0,15 мм/с.

**Получение порошка.** Для изучения влияния термообработки на свойства опоки эксперименты проводили на порошке, приготовленным следующим образом [368]. Карьерную опоку сушили в лабораторной вращающейся печи при 150 °С в течение 30 мин, охлаждали, затем пропускали через лабораторную дробилку и

помещали в лабораторную шаровую мельницу, где измельчали в течение 25 мин до размера частиц менее 100 мкм.

**Истираемость и измельчаемость.** Определение показателей проводили, согласно методике НИИ ВОДГЕО, представленной в [322].

Были получены следующие результаты (усредненные на основании трех измерений механической прочности):

- измельчаемость ( $m_1$ ) – 0,227 г или 0,23 %;
- истираемость ( $m_2$ ) – 0,087 г или 0,087 %.

**Химическая стойкость.** Испытания материала на химическую стойкость проводились в более «жестких» условиях, чем в стандартной методике [316], с использованием растворов NaOH, NaCl и HCl. Определяли окисляемость, содержание кремнекислоты, оксидов металлов.

Удовлетворительный по химической стойкости материал в результате испытания должен давать следующие величины прироста: растворенного (плотного) остатка – не выше 20 мг/дм<sup>3</sup>, окисляемости – не выше 10 мг/дм<sup>3</sup>, кремнекислоты – не более 10 мг/дм<sup>3</sup>, окислов трехвалентных металлов – не более 2 мг/дм<sup>3</sup> [316].

**Исследование величины адсорбции красителя на адсорбенте.** Для определения величины адсорбции красителя (метиленового синего) на адсорбенте использовали методику, приведенную в стандарте [318] и адаптированную в [368]: готовили раствор красителя концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup>. Затем в колбу для титрования помещали 1 г адсорбента с 20 мл дистиллированной воды. Раствор красителя наливали в бюретку и, прибавляя к суспензии адсорбента по 0,5-1,0 мл раствора красителя, перемешивали. Затем каплю раствора из колбы наносили тонкой стеклянной палочкой на бумажный фильтр. Титрование продолжали до тех пор, пока ореол от красителя не станет отчетливо виден на фильтре. Наличие ореола свидетельствует об окончании титрования и достижении точки эквивалентности [368].

Адсорбцию  $A$ , мг/г адсорбента рассчитывали по формуле (2.16):

$$A = C \frac{V}{m}, \quad (2.16)$$

где  $C$  – концентрация раствора красителя, мг/мл;  $V$  – объем раствора красителя, идущего на титрование, мл;  $m$  – навеска адсорбента, г.

За результат принимали среднее арифметическое показателей трех параллельных определений.

**Построение изотермы красителя на адсорбенте.** Использована известная методика, хорошо апробированная в исследованиях, например [318, 368]. Изотерма строится по результатам измерения оптической плотности растворов красителя различной концентрации на фотоколориметре КФК-3 с длиной волны  $\lambda=670$  нм при рН=7; строили калибровочную кривую в координатах «концентрация красителя – оптическая плотность раствора». Далее к 20 мл растворов с различной концентрацией красителя добавляли по 1 г опоки, выдерживали в течение 24 часов, декантировали, измеряли оптическую плотность фугатов. По калибровочной кривой определяли равновесную концентрацию красителя в растворе после поглощения адсорбентом.

Величина адсорбции,  $A_p$ , мг/г, для равновесного значения концентрации красителя в растворе ( $C_p$ , мг/мл) рассчитана по формуле (2.17):

$$A_p = \frac{(C_o - C_p) \cdot V}{m}, \quad (2.17)$$

где  $V$  – объем раствора красителя, мл;  $m$  – масса опоки, мг.

Эффективность извлечения,  $\mathcal{E}$ , % загрязняющих веществ из растворов рассчитана по формуле (2.18):

$$\mathcal{E} = \frac{C_o - C_p}{C_o} \cdot 100\%, \quad (2.18)$$

где  $C_o$  и  $C_p$  – начальная и равновесная концентрация вещества в растворе, мг/мл (ммоль/л).

**Определение растворимости опоки.** Для определения растворимости кремнезема в воде пробы измельченной карьерной опоки подвергались прокаливанию при температуре от 100 до 1000°C в течение 90 минут. После прокалывания 10 г образцов помещали в 100 мл стаканов, в которые добавляли 50

мл раствора Рингера. Стаканы термостатировали в течение 10 дней для достижения равновесия. По завершении времени растворы осторожно декантировали. Содержание кремнезема в растворе определяли кремне-молибдатным методом, следуя методике [319].

Для оценки растворимости кремнезема в растворе щелочи использовали методику, направленную на определение химической стойкости, согласно [316].

**Термо-щелочная активация опоки.** Приготовленную фракцию (порошок, 0,05-0,1мм, 0,5-1,0 мм и т.д.) нагревали при 400-420 °С в течение 1 часа. Горячую массу помещали в воду - 100 г на 2,0 л воды. Операцию повторяли 2-3 раза. Воду сливали. В оставшуюся массу вносили 3,0 дм<sup>3</sup> 0,5М NaOH на 1 кг (ориентировочно) влажной массы опоки. Проводили перемешивание в течение 1 часа, раствор сливали. Обработанную опоку промывали водой до pH = 4-6. Далее сушили до воздушно-сухого состояния, как описано в «получении порошка».

**Исследование адсорбции тяжелых металлов и нефтепродуктов.** Модельные растворы нефтепродуктов готовили на основе стандартных образцов (ГСО 7117-94, производитель «Экметс»), используя масло турбинное Т-22 в качестве основной жидкости. Растворы, с содержанием ионов тяжелых металлов (ИТМ) готовили из солей с концентрацией по пиллютанту от 0,1 до 50 мг/л. Для получения изотерм сорбции брали навески адсорбента массой ( $m$ ) 50 мг заливали 50 мл ( $V$ ) исследуемого раствора с различной концентрацией ( $C_0$ ). Установление равновесия фиксировали по трем неизменным концентрациям  $C_p$ . После чего раствор отделяли на лабораторной центрифуге. Концентрации определяли по стандартным методикам ИТМ – на спектрофотометре [320, 323], нефтепродукты – флуориметрическим методом [324].

Сорбционная емкость по извлекаемому компоненту,  $A$ , мг/г, рассчитывалась по формуле (2.17).

**Подбор дозы отработанного сорбента для литификации.** Химический анализ образцов отработанного сорбента проводился по стандартной методике определения пиллютантов в почвах [321]. Определены у образцов водопоглощение

-13,5% и плотность насыпная – 810 кг/м<sup>3</sup>. Литификацию проводили следующим образом. Измельченную негашеную известь в заданном количестве и отработанный сорбент перемешивали в течение 3 минут. Далее добавляли рассчитанное количество воды для гашения оксида кальция с учетом содержания воды в опоке. После тщательного перемешивания в течение 10 мин за счет экзотермической реакции гашения извести смесь разогревалась до температуры 92±2 С° и переходила из вязкого текучего состояния в твердое порошкообразное. Полученную смесь выдерживали в течение 40 минут, периодически помешивая, для более полного протекания процесса капсулирования.

### 2.2.3 Механизмы сорбции и кинетические модели

В настоящее время для изучения адсорбционно-структурных показателей пористых образцов применяют часто методы физической адсорбции газов ввиду их более простой интерпретации и хорошей сходимости результатов [325].

Реакции адсорбции могут происходить в достаточно широких временных интервалах, от нескольких минут до лет в зависимости от характера, доступности и реакционной способности сорбционных центров [326]. В большинстве случаев ищется лимитирующая стадия скорости процесса адсорбции [327]. Равновесные отношения описываются изотермами. Изотермы – это количество адсорбата на адсорбенте в зависимости от его давления (для газа) или концентрации (для жидкости) при постоянной температуре:  $A = f(p)_T$ .

Полученные изотермы адсорбции были аппроксимированы уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра, подробное описание которых можно найти в [328-330]. Случай мономолекулярной адсорбции описывается теорией Ленгмюра (2.19):

$$A = A_p \frac{K_L \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}, \quad (2.19)$$

где  $K_L$  – константа Ленгмюра, характеризует энергию взаимодействия адсорбента с адсорбатом, г/ммоль (мг/дм<sup>3</sup>);  $C_p$  – равновесная концентрация адсорбированного вещества, ммоль/л (дм<sup>3</sup>/мг).

Экспериментальные изотермы не всегда описываются уравнением Ленгмюра [328]. Возможные причины отклонений: 1) неоднородность поверхности; 2) зависимость  $K_L$  от степени заполнения, часто уменьшение константы адсорбции по мере увеличения степени заполнения; 3) ассоциация адсорбированных молекул на поверхности.

Уравнение Ленгмюра справедливо для однородных поверхностей. На реальных твердых телах из-за неоднородности их геометрии адсорбционные центры энергетически неэквивалентны. В области средних концентраций и давлений адсорбция на твердых телах хорошо описывается уравнением Фрейндлиха (2.20), теоретический вывод которого предполагает экспоненциальное распределение адсорбционных центров по энергии:

$$A = K_F C_p^{\frac{1}{n}}, \quad (2.20)$$

где  $K_F$ ,  $n$  – константа Фрейндлиха и интенсивность адсорбции, зависят от природы адсорбента и адсорбата, а для  $n$  еще и от температуры, значение  $1/n$  лежит в пределах от 0,1 до 1,0.

Постоянные (константы) в уравнениях Ленгмюра и Фрейндлиха определяли графическим путем по изотермам.

Для изучения механизма адсорбции удобно линеаризовать изотермы в координатах уравнений Ленгмюра и Френдлиха [381,382]:

$$\frac{C_p}{A_p} = \frac{C_p}{A_{max}} + \frac{1}{A_{max} \cdot K_L}; \quad (2.21)$$

$$\ln(A_p) = \frac{1}{n} \ln(C_p) + \ln(K_F), \quad (2.22)$$

где  $C_0$  и  $C_p$  – исходная и равновесная концентрация, мг/л;  $A_p$  и  $A_{max}$  – равновесная и максимальная сорбционная емкость, мг/г;  $K_L$  – константа уравнения Ленгмюра, л/мг;  $K_F$  и  $n$  – константы уравнения Фрейндлиха.

По виду изотермы адсорбции по классификации БДДТ (ввели С.Бренауэр, Л.Деминг, У.Деминг, Э.Теллер) можно делать вывод о площади поверхности, пористости адсорбата и характере взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом (рисунок 2.2) [328, 331]:

I тип – изотерма «ленгмюровского типа», для неё характерно прекращение роста величины адсорбции при малых и средних значениях относительного давления. Такой тип изотерм встречается в двух случаях: 1) при протекании мономолекулярной адсорбции на макропористых адсорбентах, когда наблюдается сильное взаимодействие адсорбат-адсорбент; 2) при адсорбции на микропористых адсорбентах (например, активированном угле). В отличие от первого случая, при наличии микропор на изотерме будет наблюдаться крутой подъём в области малых значений относительного давления ( $\frac{p}{p_s} < 0,1$ ), что обусловлено высоким адсорбционным потенциалом. Кроме того, удельная поверхность микропористых образцов значительно превышает удельную поверхность макропористых или непористых тел.

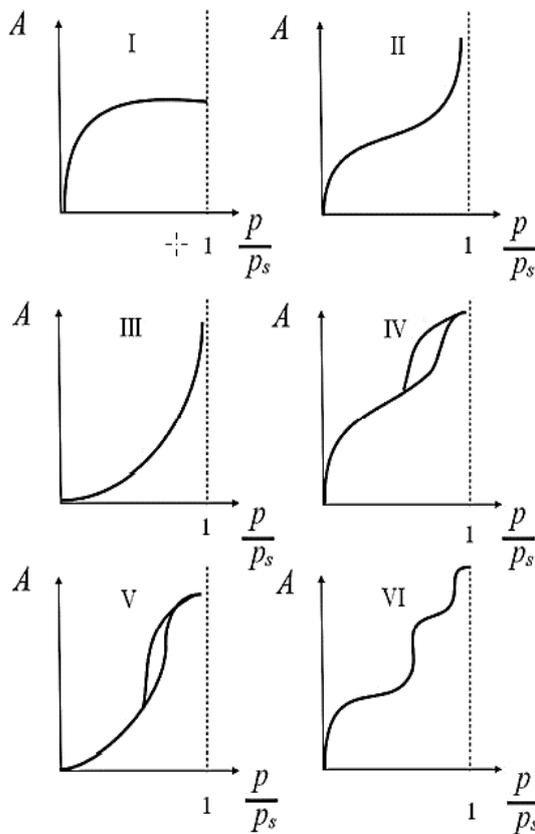


Рисунок 2.2 – Типы изотерм адсорбции по классификации БДДТ

IV тип - имеет начальный участок, схожий со II-ым типом, что свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции и участок, свидетельствующий о наличии капиллярной конденсации в мезопорах.

V тип - также имеет два характерных участка – сначала изотерма является вогнутой (тип III), затем появляется участок, характерный для протекания капиллярной конденсации на мезопористых материалах.

VI тип – «ступенчатая изотерма» характерна для протекания полимолекулярной адсорбции адсорбата со слабым межмолекулярным взаимодействием на однородной поверхности непористых материалов. Данный тип изотермы встречается крайне редко и характерен для адсорбции инертных

II тип – «S-образная изотерма». Такая форма изотермы свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции. Как правило, такая форма изотермы характерна для дисперсных макропористых и непористых материалов.

III тип - «вогнутая изотерма». Характерна для адсорбции веществ со слабым взаимодействием адсорбат-адсорбент на непористых материалах. На начальном участке изотермы из-за слабого взаимодействия адсорбат-адсорбент наблюдается незначительная адсорбция. По мере заполнения поверхности адсорбированными молекулами адсорбция возрастает, так как молекулы адсорбата взаимодействуют друг с другом значительно сильнее, чем с поверхностью адсорбента.

газов при 77 К на однородной поверхности графитизированных саж или монокристаллов [328, 331].

Величину  $A_p$  определяли из изотермы, задавшись определенной моделью ее описания.

**Теоретические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка.** Кинетика адсорбции является важнейшим аспектом в химии поверхности. Оценка скорости процесса, его лимитирующей стадии, влияет на выбор адсорбента и конфигурацию аппаратов. Процесс адсорбции из растворов разделяют на три последовательных этапа диффузии: объемную (внешний массоперенос), через пленку и в порах (внутренняя диффузия). Скорость адсорбции в первый момент времени, обычно менее 10 минут, зависит от интенсивности внешнего массопереноса. Затем лимитирующими становятся факторы внутренней диффузии. Поэтому последние два этапа считаются основными, влияющими на скорость адсорбции из раствора [327]. Известны несколько моделей, применяемых для получения кинетических уравнений [332]. Модель псевдо-первого порядка описывается уравнением Лагергрена (2.30) [333], псевдо-второго порядка уравнением Хо и Маккея (2.31) [334]:

$$\ln(A_p - A_t) = \ln A_p - K_1 \cdot t, \quad (2.30)$$

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{K_2 \cdot A_p^2} + \frac{t}{A_p}, \quad (2.31)$$

где  $A_p$  – равновесная адсорбционная емкость, мг/г,  $A_t$  – адсорбционная емкость, мг/г, за время  $t$ ;  $K_1$  – константа скорости псевдо-первого порядка, 1/мин;  $K_2$  – константа скорости псевдо-второго порядка, мг/(г · мин).

**Время защитного действия адсорбера.** В процессе изучения кинетики сорбции можно проанализировать и определить расчетные параметры, которые характеризуют систему сорбционной очистки воды. Среди таких параметров выделим следующие: эффективность адсорбции; длина зоны массопереноса и скорость ее движения; время защитного действия адсорберов.

В расчетах часто применяют уравнение кинетики сорбции, которое было предложено Н. А. Шиловым:

$$\tau_{np} = kL - \tau_0 \text{ или } \tau_{np} = k(L - h), \quad (2.32)$$

здесь  $\tau_{np}$  - время до «проскока» - время защитного действия адсорбента;  $L$  - высота адсорбента;  $\tau_0$  и  $k$  - константы:  $\tau_0 = h/v$  характеризует пространство и время, необходимые для формирования и проведения собственно массообменного процесса;  $k = A_0/C_0v$  - коэффициент защитного действия;  $h$  - «мертвый» слой;  $v$  - скорость потока жидкости;  $A_0$  - предельная динамическая емкость адсорбента при данной исходной концентрации  $C_0$ .

Другим подходом является уравнение материального баланса веществ Родзиллера [186]:

$$v \frac{\partial C}{\partial L} + \frac{\partial A}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} + D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial L^2} = 0, \quad (2.33)$$

где  $\varepsilon \approx 0,5$  - порозность слоя адсорбента;  $L$  - высота адсорбента.

Первый член уравнения (2.33) характеризует фактическое количество поступающих загрязнений, во втором определяются количество задержанных в адсорбенте, в третьем рассчитывается количество загрязнений, которые остаются после прохождения через адсорбент, в четвертом рассчитывается показатель продольной диффузии. Для фильтров-адсорбентов с зажатым (плотным) слоем последний член уравнения (2.33) равен 0. Из уравнения (2.33) можно получить выражение для определения эффекта очистки воды ( $C/C_0$ ):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(\gamma C_0 \tau)}{\exp(\gamma C_0 \tau) + \exp[\gamma C_0 \tau (K_d + B)] - \exp\left(\gamma C_0 \varepsilon \frac{L}{v}\right)}, \quad (2.34)$$

здесь  $\gamma$  - коэффициент);  $K_d = \frac{A_0}{C_0}$  - константа равновесия, в первом приближении равная  $K_d = \frac{A}{C_p}$ ;  $L/v = \tau_k$  - время контакта раствора и адсорбента.

В случае применения адсорбента с высокими сорбционными свойствами, уравнение (2.34) будет изменяться, в частности, член  $\varepsilon \partial C / \partial \tau = 0$  в уравнении (2.33). Тогда уравнение (2.34) упростится до следующего:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(\gamma C_0 \tau)}{\exp(\gamma C_0 \tau) + \exp(\gamma C_0 \tau_k K_d) - 1}, \quad (2.35)$$

Использование уравнений (2.33), (2.34), (2.35) позволяет перейти от экспериментальных установок к промышленным. При этом, коэффициент  $\gamma$  зависит от природы адсорбата и адсорбента и его пористости. В процессе очистки

многокомпонентных СВ,  $\gamma$  уменьшается с ростом  $L$  за счет наличия «хроматографического эффекта» [210]. Например, авторами [186, 210] экспериментально получено, что при  $C_0 = 240-510$  мг/дм<sup>3</sup> и  $v = 6,5-2,0$  м/ч значения  $\gamma$  изменяются следующим образом: значение  $\gamma$  находится в диапазоне от 50-25 до 100-70 при  $C/C_0 = 0,15$  и  $L = 2-0,3$ м, а при  $C/C_0 = 0,7$  и  $L = 2-0,3$ м значение  $\gamma$  получено от 13-5 до 47-30. Таким образом коэффициент  $\gamma$  монотонно убывает при увеличении  $C/C_0$  и  $L$ .

Используя уравнения, предложенные А. М. Стадником [336], можно рассчитать адсорбцию индивидуальных загрязнений, в частности:

- время работы адсорбера с плотным слоем до проскока

$$\tau_{np} = \frac{LA_0}{vC_0} - \varepsilon\Delta\tau; \quad (2.36);$$

- время от начала проскока до полной отработки слоя адсорбента

$$\Delta\tau = \frac{d_{\text{ЭКВ}}A_0}{vC_0(1-\varepsilon)} + \frac{d_{\text{ЭКВ}}^2}{24D(1-\varepsilon)}; \quad (2.37)$$

- длина зоны массопереноса (при известном эффективном коэффициенте диффузии  $D$ , выпуклой изотерме адсорбции  $L \geq L_{mn}$ )

$$L_{mn} = \frac{d_{\text{ЭКВ}}}{1-\varepsilon} + \frac{d_{\text{ЭКВ}}^2 v C_0}{24D\varepsilon A_0(1-\varepsilon)}, \quad (2.38)$$

здесь  $v$  - фиктивная скорость фильтрования;  $A_0$  - равновесная динамическая емкость адсорбента при  $C_0$ ;  $\varepsilon$  - порозность адсорбента,  $d_{\text{ЭКВ}}$  – эквивалентный диаметр зерен материала.

Для определения величин  $A_0$  и  $D$  (или  $d_{\text{ЭКВ}}/D$ ) применяют несколько способов. Во-первых, получают экспериментальные изотермы сорбции, а также кривые кинетики сорбции (при любых  $d_{\text{ЭКВ}}$ ) и затем производят расчет  $A_0$  и  $\tau_{np}$ , и решают уравнения (2.37), (2.38). Во-вторых, можно получить полную выходную кривую сорбции и определить  $\Delta\tau$  и  $\tau_{np}$ , либо на одной и той же воде определить  $\tau_{np}$  для двух образцов с разными  $d_{\text{ЭКВ}}$ .

Эффективный коэффициент диффузии,  $D_{\text{э}}$ , рассчитывают по экспериментальным данным и формуле (2.39) [186]:

$$D_э = \frac{v_{эКВ} C_0 d_{эКВ}}{v_{эКВ} C_0 \Delta \tau_{эКВ} (1 - \varepsilon) - A_0 d_{эКВ}} \quad (2.39)$$

Порозность слоя адсорбента  $\varepsilon$  можно установить по значению насыпной  $\rho_n$  и средней  $\rho_c$  плотностям адсорбента по формуле (2.40):

$$\varepsilon = 1 - \rho_n / \rho_c \quad (2.40)$$

Если у адсорбента несферичная форма, то эквивалентный диаметр  $d_{эКВ}$  рассчитывают по формуле (2.41):

$$d_{эКВ} = (1 - k\pi^{-2})d, \quad (2.41)$$

где  $d$  - диаметр частицы;  $k$  - 0,168; 0,45 и 0,6 при  $2l/d = 1$ ; 4 и  $\infty$ , где  $l$  - длина цилиндрической частицы адсорбента.

Рассмотренные уравнения кинетики сорбции из водных растворов относятся к индивидуальным веществам или близким по адсорбционным свойствам многокомпонентных смесей, имеющих выпуклые формы изотермы (I, II, IV типа). Только при наличии указанных условий можно рассчитать длину зоны массопереноса.

Но на практике не всегда присутствуют все необходимые условия для расчетов [210], что затрудняет удовлетворительное математическое описание. Кроме того, сложный состав сточных вод обуславливает проскок плохо сорбируемых веществ, который происходит сразу и нарастает независимо от высоты слоя адсорбента. В связи с этим, показатель «проскоковой» концентрации может быть получен с помощью следующего параметра  $C_{пр} = (0,05-0,20)C_0$  [210].

Сорбция в статических и динамических условиях протекает по-разному. При *статической сорбции* поглощаемое вещество в виде газа или жидкости контактирует, или перемешивается с неподвижно расположенным сорбентом. Статическая сорбция реализуется в оборудовании с перемешивающими устройствами. При *динамической сорбции* через слой сорбента пропускается поглощаемая подвижная жидкая или газообразная фаза. Динамическая сорбция реализуется в аппаратах с псевдооживленным слоем и фильтрах разного типа, в том числе скорых напорных, расчет которых был выполнен в данном исследовании.

### 2.3. Методики исследования режима электродиализа

Принцип работы электродиализатора, представленный на рисунке 2.3, подробно описан, например, в [64]. В общем случае процесс протекает в аппарате, состоящем из нескольких камер, разделенных ионообменными мембранами, в которые подается обрабатываемый раствор электролита. В крайних камерах размещаются электроды, подключенные к источнику тока. При приложении электрического поля ионы начинают двигаться: катионы направляются к катоду, а анионы — к аноду. Чередование катионо- и анионообменных мембран в аппарате блокирует движение катионов в сторону катода и анионов к аноду. Это приводит к накоплению ионов в некоторых камерах и снижению их концентрации в других, что создается благодаря воздействию электрического поля [64].

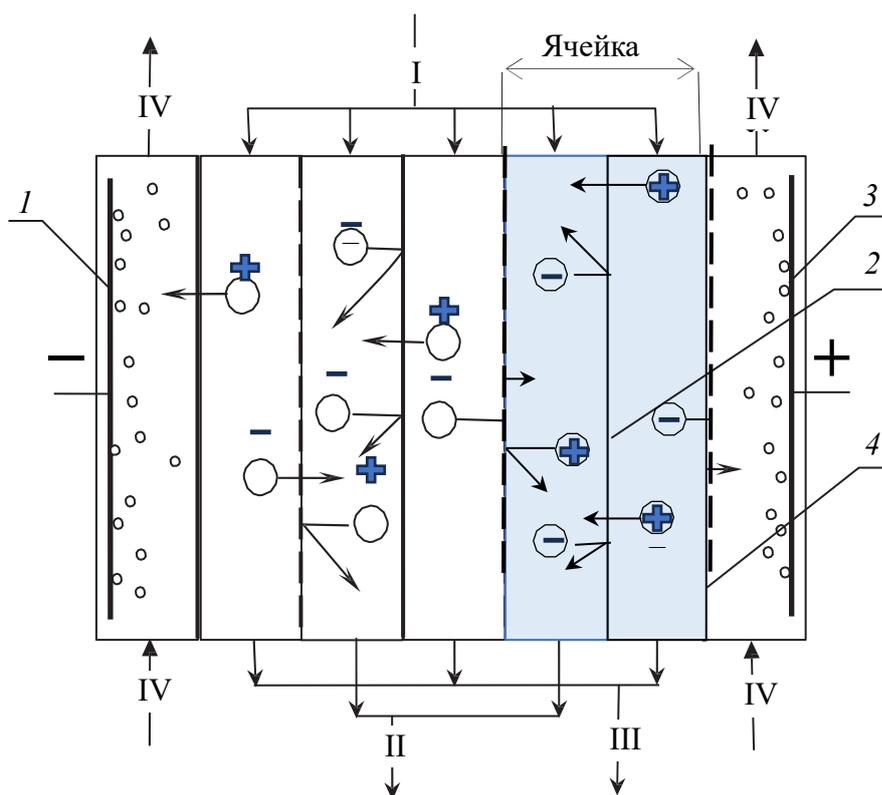


Рисунок 2.3 – Принцип работы электродиализатора: 1 – катод; 2 – катионообменная мембрана; 3 – анод; 4 – анионообменная мембрана. Поток: I – исходный раствор; II – рассол (концентрат); III – дилуат (пермеат); IV - электролиты электродных камер: анолит и католит [64]

При электродиализе исходный раствор электролита разделяется на два потока: обессоленный (диллюат) и концентрированный (рассол), каждый из которых может быть целевым в зависимости от задачи электродиализатора (рисунок 2.3). Во время работы аппарата на электродах происходят электрохимические реакции, которые изменяют химический состав и кислотность потоков. Для большинства применений электродиализа это представляет собой побочные эффекты. В таких случаях в приэлектродных камерах организуют отдельные контуры циркуляции анолита и католита, чтобы минимизировать влияние этих процессов [64].

### 2.3.1 Ионообменные мембраны

В работе проведены исследования с применением серийно выпускаемых АО «Щекиноазот» гетерогенных ионообменных мембран МК-40, МА-41. Ионообменные мембраны (ИОМ) обладают рядом характеристик, которые определяют их эффективность и применимость в различных процессах [338, 344]:

1. Обменная емкость – это количество функциональных групп, приходящихся на единицу массы или площади мембраны. Обычно измеряется в моль-экв/г или моль-экв/м<sup>2</sup>. Этот показатель отражает способность мембраны обменивать ионы с раствором.

2. Селективность (избирательность) – свойство мембраны пропускать и сорбировать ионы только одного знака (катионы или анионы) или определенного вида. Это важная характеристика для процессов, где требуется избирательный перенос ионов.

3. Влагоемкость – это способность мембраны к набуханию, которая измеряется в граммах воды (H<sub>2</sub>O), поглощаемых 1 г сухого мембранного материала. Влагоемкость мембраны напрямую связана с ее обменной емкостью, так как углеводородный каркас мембраны гидрофобен, и вода поглощается благодаря гидратации функциональных групп. Вода также может удерживаться в порах мембраны за счет капиллярных сил. Обычно, с увеличением влагоемкости,

электрическое сопротивление мембраны снижается, однако это может повлиять на ее селективность.

4. Электропроводность мембраны – это падение напряжения на мембране площадью  $1 \text{ м}^2$  при прохождении тока силой  $1 \text{ А}$  (в  $\text{См} \cdot \text{м}^{-2}$ ). Электропроводность мембраны отличается от объемной проводимости тем, что она измеряется для мембраны определенной толщины и зависит от ее структуры и материала.

Основные физико-химические характеристики приведены в (таблице 2.2), а на рисунке 2.3 показаны микрофотографии поверхности и среза мембраны МК-40.

Таблица 2.2 – Физико-химические характеристики гетерогенных ионообменных мембран производителя ООО «Щекиноазот» [338]

№ пп	Характеристики мембран	Значение			
		МК-40	МК-41	МА-40	МА-41
1	Связующий компонент	Полиэтилен			
2	Армирование	Капрон			
3	Функциональные группы	$-\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{PO}_3\text{H}_2$	$\equiv\text{N}; =\text{NH};$ $-\text{N}=\text{}$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3$
4	Полная обменная емкость в $0,1\text{М HCl}$ или $\text{NaOH}$ , ммоль/г	$2,6 \pm 0,4$	$<4,0$	$3,8 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,3$
5	Влагосодержание, %	$40 \pm 5,0$	$30 \pm 3,0$	$40 \pm 5,0$	$40 \pm 5,0$
6	Размер мембраны, мм, $L \times V \times H$ (толщина)	$1420 \times$ $450 \times 0,3$	$2000 \times$ $500 \times$ $0,5$	$1420 \times$ $450 \times$ $0,3$	$1420 \times$ $450 \times 0,3$
7	Удельное электро-сопротивление, Ом.см	220	350	240	350
8	Число переноса в $0,01/0,2\text{М NaCl}$ , доли	0,98	0,98	0,94	0,96
9	Изменение размера при набухании, %	$30 \pm 5,0$	$40 \pm 3,0$	$30 \pm 5,0$	$30 \pm 5,0$

Мембраны МА-41 и МК-40 проходили стандартную процедуру предварительной подготовки [337, 339]. Для этого поверхность ионообменных мембран обрабатывали четыреххлористым углеродом, далее мембраны выдерживались 24 часа в этиловом спирте для удаления органических примесей, после мембраны помещались в насыщенный раствор  $\text{NaCl}$ , через сутки в раствор с

концентрацией  $100 \text{ г/дм}^3$ , еще через сутки в раствор  $\text{NaCl}$  с концентрацией  $30 \text{ г/дм}^3$ . Через сутки мембраны отмывали дистиллированной водой до постоянного значения сопротивления раствора, контактировавшего с мембранами [337, 339].

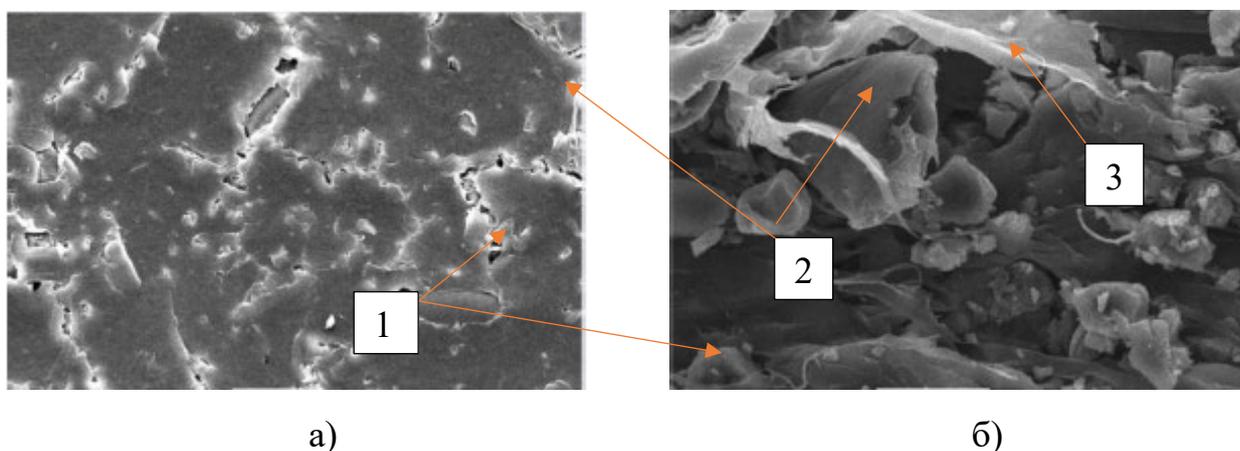


Рисунок 2.3 – Микрофотографии поверхности (а) и среза (б) ИОМ МК-40: 1- зерна ионообменной смолы, 2- полиэтилен, 3- армирующий материал [292]

### 2.3.2 Модельные растворы

Исследования проводились на модельных растворах  $0,02\text{-}0,1 \text{ М NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , многокомпонентных растворах с добавлением растворов солей тяжелых металлов  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ . Состав реальных сточных вод представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристика сточных вод НПЗ

Состав	Ед. измерения	Значение
ХПК	$\text{мгO}_2/\text{дм}^3$	50
БПК <sub>п</sub>	$\text{мгO}_2/\text{дм}^3$	20
Нефтепродукты	$\text{мг/дм}^3$	2,0
Солесодержание	$\text{мг/дм}^3$	1100
Железо (общее)	$\text{мг/дм}^3$	0,3
Медь	$\text{мг/дм}^3$	0,01
Хлориды ( $\text{Cl}^-$ )	$\text{мг/дм}^3$	300
Сульфаты ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	$\text{мг/дм}^3$	600
pH	ед.	8,4

### 2.3.3 Режимы электродиализа

Эффективность электродиализа оценивается по показателям - *выходу по току* ( $\eta$ ) и *удельным затратам электроэнергии* ( $W$ , кВт·ч/м<sup>3</sup>) на обработку раствора [342]. Теоретически перенос 1 моль-экв соли через мембрану соответствует 1 моллю электронов в цепи, что требует 26,8 А·ч электроэнергии для снижения солесодержания на 1 моль-экв/дм<sup>3</sup> в 1 дм<sup>3</sup> раствора. Выход по току рассчитывают по формуле (2.44) (табл. 2.4).

Удельные затраты электроэнергии  $W$ , кВт/ч на обработку 1 м<sup>3</sup> определяют из соотношения (2.49). Они зависят от особенностей токопереноса в мембранах, где градиент концентрации формируется в диффузионном пограничном слое толщиной  $\delta$  (рисунок 2.4) [344]. В системе электролит 1 – мембрана – электролит 2: на принимающей стороне мембраны (зона 2) концентрация ионов ( $C^+$  для катионообменной мембраны) снижается, что приводит к обессоливанию. На отдающей стороне (зона 1) поток противоионов превышает их поступление из раствора, вызывая диффузионный перенос электролита к поверхности мембраны.

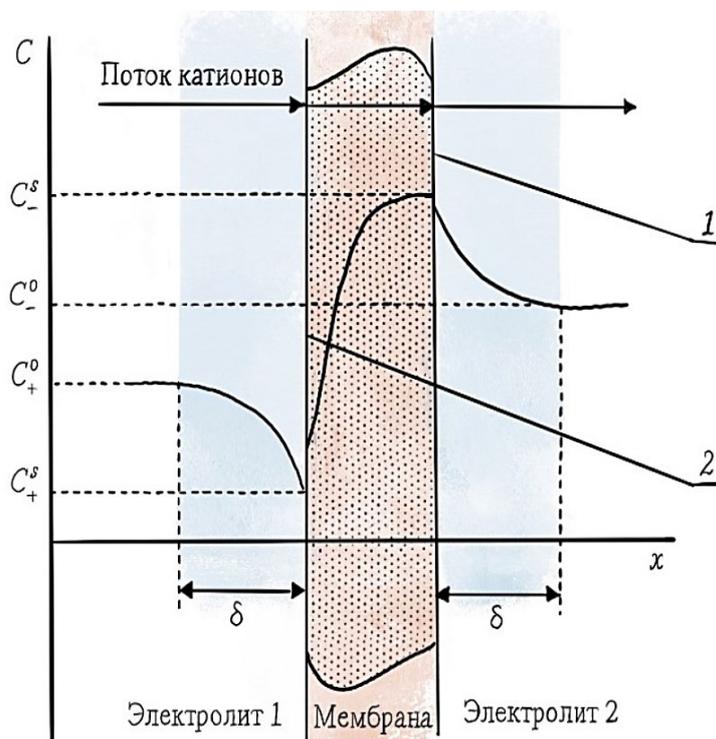


Рисунок 2.4 – Концентрационный профиль у катионообменной мембраны:  $\delta$  - толщина диффузионного пограничного слоя;  $C^+$ ,  $C^-$  – концентрации на принимающей и отдающей сторонах мембраны [344]

Концентрационная поляризация, обусловленная градиентом концентраций, требует: повышения чисел переноса (0,96–0,99 для униполярной проводимости); увеличения плотности тока (до достижения локальной концентрации  $C_s = 0$ ); уменьшения толщины  $\delta$  за счет роста скорости подачи раствора. Предельная (диффузионная) плотность тока определяется уравнением Пирса, которое является основным уравнением диффузионной кинетики:  $j_{lim} = k \cdot C \cdot D$ , где  $k$  – константа,  $C$  – концентрация,  $D$  – коэффициент диффузии.

При дальнейшем повышении плотности тока или напряжения возникают ряд нежелательных эффектов, которые накладывают ограничения на процесс [341, 344]. Так, при превышении  $j_{lim}$  в массопереносе участвуют ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , генерируемые на границе раствор-мембрана, что снижает выход по току  $\eta$ ; снижение объемной концентрации электролита ( $C_0$ ) в камере обессоливания уменьшает  $j_{lim}$ , требуя оптимизации толщины диффузионного слоя  $\delta$ .

В сверхпредельном токовом режиме накопление ионов  $OH^-$  (для катионообменных мембран), как правило, приводит к образованию нерастворимых соединений (гидроксидов, карбонатов) [344]. Повышение концентрации электролита на стороне мембраны, где происходит прием ионов, в присутствии веществ, способных образовывать малорастворимые соединения (например,  $CaCO_3$  или  $Mg(OH)_2$ ), может вызвать кристаллизацию солей или гидроксидов на поверхности мембраны. Образование таких отложений приводит к увеличению электрического сопротивления мембран, что может привести к снижению эффективности работы оборудования и даже его поломке.

Ключевыми ограничениями широкого внедрения электродиализа в процессах очистки сточных вод, помимо высоких энергозатрат, являются:

- Загрязнение мембран труднорастворимыми солями, нарушающее гидродинамику системы.
- Необходимость частой замены мембран из-за деградации их функциональности.

Удельный расход электроэнергии является ключевым показателем эффективности электрохимической очистки, показывающим затраты энергии на

достижение требуемой степени очистки одного объема. Для минимизации этого показателя необходимо подавление побочных реакций, что обеспечит максимально возможный выход по току основной электродной реакции, близкий к 100%. Это достигается в случае, если весь заряд  $I \cdot \tau$  расходуется исключительно на целевую электрохимическую трансформацию.

Общее напряжение на электролизаторе  $U_{\Sigma}$  можно представить в виде следующей суммы [307]:

$$U_{\Sigma} = (\varphi_a + \varphi_k + \eta_a + \eta_k) + U_{эл} + U_k + U_a + U_{конт} + U_m, \quad (2.42)$$

где  $\varphi_a$  и  $\varphi_k$  - равновесные потенциалы анода и катода;  $\eta_a$  и  $\eta_k$  - перенапряжение на аноде и катоде;  $U_{эл}$  - падение напряжения на преодоление электрического сопротивления электролита (в случае многокамерного ЭД);  $U_a$  и  $U_k$  - падение напряжения в анолите и католите;  $U_{конт}$  - падение напряжения в контактах, подводящих ток к электродам;  $U_m$  - падение напряжения в мембране.

Параметры, указанные в скобках (ф.2.42), характеризуют энергозатраты, связанные с электродными процессами, такими как образование водорода и кислорода. Равновесные потенциалы электродов ( $\varphi_a$  и  $\varphi_k$ ) формируются под воздействием электрохимических реакций на их поверхностях и зависят от химического состава и температурных условий анолита и католита. Перенапряжения электродных реакций ( $\eta_a$  и  $\eta_k$ ) определяются плотностью тока, свойствами материала электродов, морфологией их поверхности, составом электролита и температурой процесса. Эти значения могут быть рассчитаны с использованием уравнений Нернста и Тафеля [345] или получены экспериментально.

Стабильная эксплуатация электродных материалов снижает их влияние на общее падение напряжения. Этого достигают за счет отдельных контуров циркуляции в электродных камерах (анолите и католите), которые характеризуются высокой электропроводностью и коррозионной инертностью к материалу электродов.

Падение напряжения в электролите ( $U_{эл}$ ) зависит от химического состава и концентрации электролита, конструкции сепараторов и прокладок, а также

количества электрохимических ячеек. Потери напряжения в анолите и католите ( $U_a$  и  $U_k$ ) зависят от геометрии электродных камер, выбранного материала электродов, гидродинамических условий и плотности тока. Для стандартной конфигурации электродиализатора с параллельно расположенными плоскими электродами эти потери могут быть рассчитаны с использованием формулы (2.43):

$$U_{k,a} = j \cdot \rho \cdot l \cdot k, \quad (2.43)$$

где  $j$  - плотность тока,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ;  $\rho$  - удельное сопротивление электролита,  $\text{Om} \cdot \text{cm}$ ;  $l$  - расстояние между электродом и мембраной,  $\text{cm}$ ;  $k$  - коэффициент увеличения удельного сопротивления электролита вследствие газонаполнения ( $>1$ ).

Падение напряжения на мембране,  $U_m$ , состоит из омического сопротивления мембраны и мембранного потенциала. Омическое падение напряжения зависит от состава и температуры растворов, конструкции ячеек и плотности тока. Падение напряжения в металлических проводниках и контактах,  $U_{\text{конт}}$ , определяется их конструкцией и обычно не превышает 0,1 В [307].

**Конструкции экспериментальных установок.** Для оценки вклада составляющих напряжений (ф.2.42) на электродиализаторе собиралась трехкамерная установка (рисунок 2.5) [307, 340], объемом 300  $\text{dm}^3$ . Площадь электродов – 8  $\text{cm}^2$ , площадь мембран - 8  $\text{cm}^2$ . Режим процесса – гальваностатический. Электроды – ОРТА (ОКТА) и н/ж.

Методика исследования основана на работе [340], основные положения которой заключаются в следующем. Суммарное падение напряжения на электролизере ( $U_{\Sigma}$ ) регистрируется вольтметром, подключенным к точкам 1 и 2 схемы. Для измерения потенциалов электродов капилляры Луггина (8) ориентируют в направлении поверхности электродов. Капилляры (8) соединены с электродами сравнения (6) посредством солевых мостиков (7). Потенциал катода (9) в условиях протекания тока ( $\varphi_k$ ) фиксируется цифровым вольтметром  $V_1$ , подключенным к токовому выводу (3) электрода сравнения (6) и катодному токоотводу (1). Потенциал анода (11) ( $\varphi_a$ ) измеряется вольтметром  $U_2$ , соединенным с выводом (5) электрода сравнения и анодным токоотводом (2).

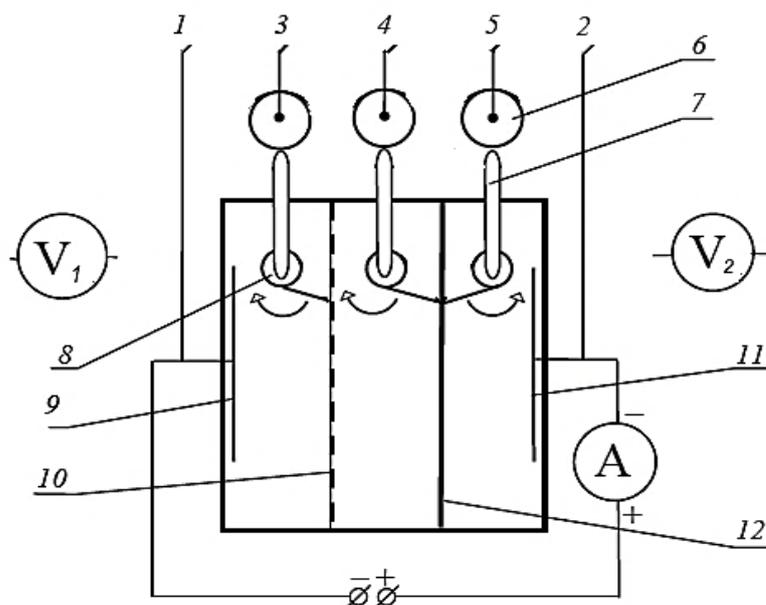


Рисунок 2.5 – Схема трехкамерного электродиализатора (пояснения приведены в основном тексте)

Падение напряжения в катодите и катионообменной мембране ( $\Delta U_1$ ) получено путем подключения вольтметра  $V_1$  к выводам (3) и (4) электродов сравнения (6). Аналогично, падение напряжения в анолите и анионообменной мембране (12) ( $\Delta U_2$ ) измеряется при соединении вольтметра  $U_2$  с выводами (4) и (5) электродов сравнения. Для регистрации падения напряжения в электролите средней камеры и материалах мембран ( $\Delta U_m$ ) капилляры Луггина ориентируют в сторону мембран, а вольтметр подключают к выводам (3) и (5) электродов сравнения.

Далее капилляр электрода сравнения (4) направляют к катионообменной мембране. Подключение вольтметра  $V_1$  к выводам (3) и (4) позволяет зафиксировать падение напряжения на катионообменной мембране ( $\Delta U_k$ ). Аналогичная процедура выполняется для анионообменной мембраны: капилляр (4) ориентируют к ней, а вольтметр  $V_2$  подключают к выводам (4) и (5), регистрируя  $\Delta U_a$ . На основе полученных данных рассчитывается падение напряжения в электролитах всех камер установки.

Результатом эксперимента принимается усредненное значение трех измерений. После завершения процесса анализируют концентрацию целевого компонента ( $C_k$ ) и величину pH в каждой камере.

Для анализа потоков ионов водорода и гидроксила авторы [341–343] предлагают устанавливать такие условия, которые исключают взаимное влияние процессов необратимой диссоциации воды, происходящих на поверхности мембран в камере обессоливания.

Схема установки, предложенная в [341] и реализующая требуемые условия, показана на рисунке 2.6.

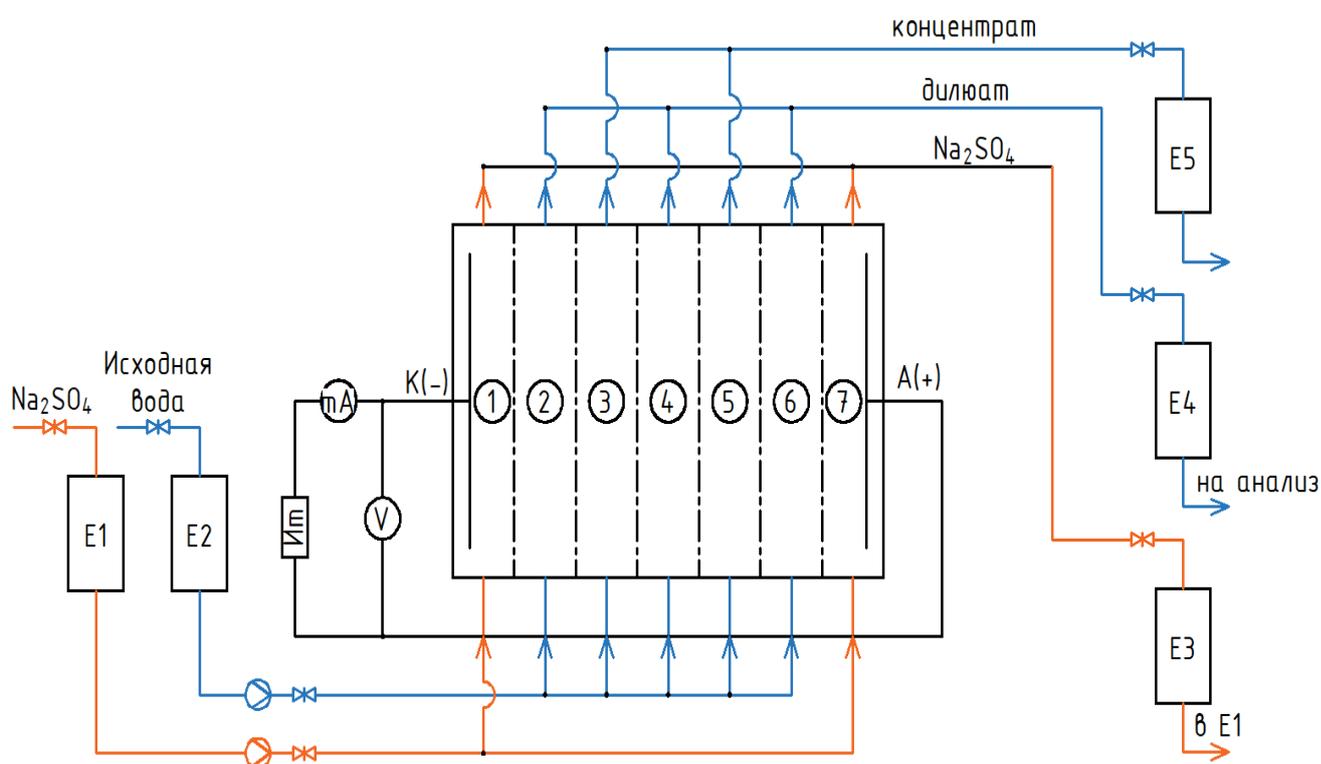


Рисунок 2.6 – Схема многокамерной установки (пояснения приведены в основном тексте)

Камера обессоливания 4 выполняет роль исследуемой. Через нее, а также через камеры 2 и 6, пропускается раствор одного электролита с различными концентрациями: 0,01 моль/дм<sup>3</sup> – в камеру 4 и 0,2 моль/дм<sup>3</sup> – в камеры 2 и 6. Для обеспечения превышения предельной плотности тока ( $j_{lim}$ ) на катионообменной и анионообменной мембране, разделяющих камеры 3 и 4, а также камеры 4 и 5

соответственно, скорость подачи раствора в камеры 2 и 6 задается существенно выше, чем в камеру 4.

Расчет предельной плотности тока производится по уравнению Левека (2.44) [344]:

$$j_{lim} = 1,47 \frac{F \cdot D \cdot C_0}{h \cdot (\bar{t}_i - t_i)} \left( \frac{h^2 v}{L \cdot D} \right)^{1/3}, \quad (2.44)$$

здесь  $h$  – межмембранное расстояние,  $L$  – длина камеры,  $v$  – средняя линейная скорость протока раствора.

Через камеры 1, 3, 5 и 7 пропускается раствор хлорида натрия (0,01 моль/дм<sup>3</sup>). Для расчета потоков ионов водорода и гидроксила требуются данные о скорости пропускания раствора и аналитической концентрации ионов в камерах 3 и 5. Во время эксперимента проводится непрерывное потенциометрическое определение рН растворов в соседних камерах концентрирования, что позволяет зафиксировать зависимость потоков  $H^+$  и  $OH^-$  от силы тока непосредственно в процессе электродиализа [341].

В экспериментах по обессоливанию как модельных, так и реальных сточных вод в электродные камеры подавался сульфат натрия 0,01 моль/дм<sup>3</sup> из емкости Е1, а исследуемые растворы (с концентрацией 0,01-0,1 моль/дм<sup>3</sup>) поступали в рабочие камеры электродиализатора [341]. Режим работы установки – гальваностатический, обеспечивался источником тока Атаком АСК-4106. Раствор из электродных секций направляется в емкость Е3. Полученные в результате электродиализа дилуат и концентрат направляются в накопительные емкости Е4 и Е5 соответственно.

### 2.3.4 Вольтамперометрия

Для регистрации напряжения на мембране и снятия ВАХ (рис. 2.7) в соседних секциях электродиализатора с обеих сторон мембраны устанавливали серебряные зондовые электроды, подготовленные в соответствии с методикой [340]. На экспериментальных кривых предельный ток ( $j_{lim}$ ) часто проявляется неоднозначно

из-за неоднородности структуры мембран, наложения процесса генерации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , а также других факторов, усиливающих ионный перенос.

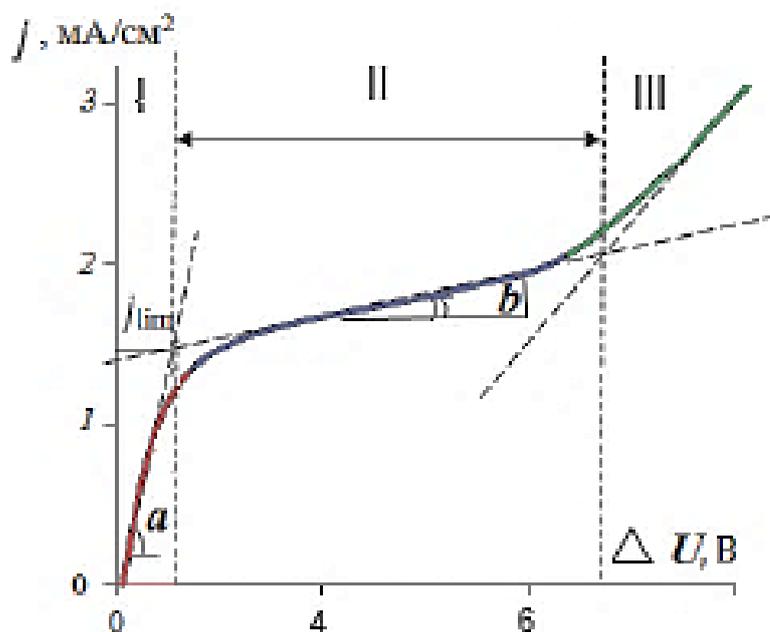


Рисунок 2.7 – Вольтамперная характеристика мембраны МК-40 в растворе 0,02М NaCl:  $j_{lim}$  – предельный ток; область I – достижения предельного тока, II область - зона предельного тока, ( $\Delta U$ ); область III -переход в сверхпредельный режим

ВАХ фиксировали путем последовательного задания фиксированного значения плотности тока. После стабилизации системы измеряли разность потенциалов на мембране с помощью вольтметра В7-22А.

### 2.3.5 Расчет основных параметров процесса

Расчет основных критериев эффективности обработки модельных растворов и сточных вод таких как производительность, удельные энергозатраты, степень обессоливания и др., проводился по формулам (2.45 – 2.52), которые представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Расчет основных параметров процесса ЭД [согласно 307, 344]

№ пп	Параметры процесса ЭД, единицы измерения	Формулы	Примечание
1	2	3	4
1	Степень обессоливания, %	$\gamma = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \cdot 100$	(2.45)
2	Удельный расход электро-энергии, Вт·ч/м <sup>3</sup>	$W = \frac{U \cdot I \cdot \tau}{V},$	(2.46)
3	Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>	$j = \frac{z_i F D C_0}{(\bar{t}_l - t_i) \delta}$	(2.47)
4	Плотность тока в импульсе, мА/см <sup>2</sup>	$j_{\max} = j_{\text{cp}} \cdot s$	(2.48)
5	Поток ионов, моль/дм <sup>2</sup> ·с	$J_i = \frac{(C'_0 - C'_\tau) \cdot \omega}{S}$	(2.49)
6	Число переноса, ед.	$t_i = \frac{z_i \cdot F \cdot J_i}{j}$	(2.50)
7	Выход по току, %	$\eta = \frac{26,8 \cdot \omega \cdot (C_0 - C_\tau)}{n \cdot j \cdot S},$	(2.51)
8	Толщина диффузионного слоя, м	$\delta = 0,71h \left( \frac{LD}{h^2 V_0} \right)^{1/3}$	(2.52)

где  $C_0, C_\tau$  – концентрация раствора на входе в камеру обессоливания (концентрирования) через время  $\tau$ , моль/дм<sup>3</sup>;  $\tau$  – время проведения эксперимента, ч;  $\bar{t}_l, t_i$  – числа переноса иона в мембране и растворе;  $I$  – рабочее (среднее за период) значение тока, А;  $U$  – рабочее напряжение, В;  $D$  – коэффициент диффузии электролита, м<sup>2</sup>/с;  $\omega$  – скорость потока раствора, дм<sup>3</sup>/с;  $n$  – число элементарных ячеек в электролизаторе;  $S$  – площадь мембраны, дм<sup>2</sup>;  $s$  – скважность импульсного тока (отношение длительности импульса к длительности периода).

## 2.4. Обработка результатов экспериментов

Обработка экспериментальных данных выполнена с применением программного обеспечения Microsoft Excel [346, 347] и методов математической статистики [346–349]. Для выполнения статистического анализа были использованы следующие вычисления:

- *среднее арифметическое* ( $\bar{x}$ ) вычисляли с помощью функции СРЗНАЧ в Microsoft Excel;

- *среднее линейное отклонение* ( $\pm\Delta$ ) рассчитывалось с использованием функции СРОТКЛ;

- *лимиты* определяли как минимальное и максимальное значения, полученные в ходе измерений.

Для каждой величины указывался объем выборки ( $N$ ).

**Коэффициент вариации** ( $C_V$ ) вычисляли как отношение стандартного отклонения  $s$  к среднему арифметическому  $\bar{x}$ , выраженное в процентах, по формуле:

$$C_V = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100. \quad (2.53)$$

*Стандартное отклонение* ( $s$ ) характеризует разброс данных относительно среднего и рассчитывается по формуле:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}. \quad (2.54)$$

При анализе минералогического состава образцов (глава 3) использовали классификацию изменчивости компонентов руд по  $C_V$  (табл. 2.5) [347, 349].

Таблица 2.5 – Классификация распределения компонентов руды по  $C_V$  (по В.М. Крейтеру)

$C_V$ , %	Распределение компонентов
До 20	Весьма равномерное
20-40	Равномерное
40-100	Неравномерное
100-150	Весьма неравномерное
Более 150	Крайне неравномерное

Стандартное отклонение вычисляли функцией СТАНДОТКЛОН.В в Excel [346].

**Корреляционный анализ.** Для оценки линейной связи между переменными применяли *коэффициент корреляции Пирсона* ( $r$ ):

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n ((x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y}))}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \times \sum (y_i - \bar{y})^2}}. \quad (2.55)$$

Уровень значимости ( $p$ ) определяли по таблицам критических значений  $r$  с учетом числа степеней свободы:

$$df = N - 2. \quad (2.56)$$

При интерпретации результатов использовали следующие положения:

- $|r| = 1$  - функциональная линейная зависимость;
- $r \approx \pm 1$  - сильная прямая/обратная корреляция;
- $r \approx 0$  - отсутствие линейной связи (не исключает нелинейной).

Расчеты проводили с помощью функции PEARSON в Excel [348, 349].

**Регрессионный анализ.** Использовали для моделирования зависимостей между переменными, включая нелинейные связи [348]. Вид регрессии выбирали по коэффициенту детерминации ( $R^2$ ): чем ближе значение  $R^2$  к 1, тем точнее модель, а именно: линейная ( $y = a \times x + b$ ), гиперболическая ( $y = \frac{a}{x} + b$ ), логарифмическая ( $y = a \times \ln(x) + b$ ), степенная ( $y = a \times x^b$ ), экспоненциальная ( $y = a \times e^{bx}$ ), показательная ( $y = a \times b^x$ ), полиномиальная ( $y = b + a_1 \times x + a_2 \times x^2 + \dots + a_n \times x^n$ ).

Регрессионные модели позволяют прогнозировать значения переменных и анализировать взаимосвязи между ними [349].

## **Выводы по главе 2**

В главе приведены данные о составе и свойствах сточных вод современных нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий.

Указаны основные методы количественного химического анализа сточных вод, применяемые на предприятиях отрасли, и перечислены основные показатели.

Приведены методики наладки водно-химического режима. Использованные методики количественного химического анализа применяются в практике заводских лабораторий.

Для изучения возможности повторного использования очищенной СВ были проведены измерения по основным показателям. Для этого использовались стандартные методики ПНД Ф, МВИ или РД.

Во второй главе дано подробное описание методик экспериментальных исследований микроструктуры и текстуры, физико-химических свойств опоки. Полученные данные необходимы для установления общих закономерностей влияния дисперсных кремнеземов на технологические показатели сорбционной очистки сточных вод.

Приведено описание методики экспериментальных исследований деминерализации модельных растворов методом электродиализа в традиционном режиме применения постоянного тока и в режиме импульсного электрического тока.

Полученные результаты исследований обработаны методами математической статистики и с использованием регрессионного анализа.

### **Глава 3. Сорбционное извлечение загрязняющих веществ из сточных вод на опоках (результаты и обсуждение)**

Нефтеперерабатывающие и нефтехимические заводы образуют сточные воды с загрязнениями, которые не удаляются при применении механических и биохимических методов обработки. Следовательно, для увеличения степени очистки СВ необходимо применять дополнительную стадию, как правило, это сорбционный метод. Среди ключевых преимуществ можно выделить высокую эффективность, способность обрабатывать многокомпонентные сточные воды и возможность восстановления ценных компонентов. Использование сорбентов не только очищает стоки без образования вторичных загрязнителей, но и эффективно удаляет биологически устойчивые вещества, поддерживая стабильность очистки даже при колебаниях объема и состава стоков.

Сорбционный метод широко используется для удаления из сточных вод таких загрязнителей, как фенолы, гербициды, пестициды, ароматические нитросоединения, поверхностно-активные вещества, красители, нефтепродукты, ионы тяжелых металлов и другие вредные соединения. Эффективность данной технологии достигает 95% и определяется химическим составом адсорбента, размерами его сорбционной поверхности и степенью ее доступности, а также химической структурой и формой загрязняющего вещества в водной среде. Для очистки воды от указанных примесей применяются материалы с развитой или специфически активной поверхностью.

Как отмечается в исследованиях [350-352], наибольшую адсорбционную активность демонстрируют тонкодисперсные и пористые материалы, обладающие диаметром частиц менее 100 мкм и удельной поверхностью в диапазоне 100–1000 м<sup>2</sup>/г. Установлено, что ключевые технологические требования к адсорбентам включают высокую сорбционную емкость, значительную удельную поверхность и развитую пористость. Структура и свойства поверхности адсорбентов оказывают решающее влияние на их технологические характеристики и механизмы взаимодействия с удаляемыми веществами.

Сорбционные свойства природных минералов обусловлены их кристаллической решеткой, наличием структурных дефектов и вторичной аморфной пористой структурой. В исследованиях Дистанова и его коллег [254, 352, 353], посвященных изучению кремнистых пород на территории нашей страны, показано, что многие природные минералы, включая цеолиты и породы, богатые опалом (например, опоку, диатомиты, трепелы), обладают выраженной способностью к адсорбции различных загрязнителей из воды. В работе [254] предложена классификация природных неорганических сорбентов на основе их строения и физико-химических свойств, согласно которой они подразделяются на три основные группы: дисперсные кремнеземы (диатомит, трепел, опока), слоистые и слоисто-ленточные силикаты (монтмориллонит, вермикулит, каолинит, глауконит, палыгорскит) и каркасные силикаты (цеолиты).

Наиболее перспективным с эколого-экономической позиции является применение природных минеральных адсорбентов, распространенных на территории РФ, для использования в крупнотоннажных процессах очистки сточных вод. Поэтому необходимо проанализировать состав и свойства сырья для определения основных технологических показателей сорбционного метода очистки воды.

Важным этапом достижения экологической безопасности предлагаемых технологических решений с использованием природных сорбентов считаем проведение комплексного исследования, результатом которого является получение безопасного для размещения в окружающей среде отработанного сорбента, либо, как в нашем случае – получение вторичного материального ресурса (ВМР). В главе 3.5 приведено подробное описание хода экспериментов и полученные результаты.

### **3.1. Применение дисперсных кремнеземов в процессах водоподготовки и водоочистки**

Как было отмечено ранее (глава 1), использование в качестве адсорбентов в процессах очистки воды природных минералов обусловлено, прежде всего, их

общедоступностью и свойствами, необходимыми для удаления коллоидных, молекулярных и ионно-растворенных веществ, а также возможностью достаточно простой утилизации отработанных материалов. На эти же преимущества обращают внимание ряд отечественных [354-356] и зарубежных [357-359] авторов.

Разработка физико-химических основ применения природных адсорбентов в процессах очистки воды требует глубокого понимания их структуры, химических свойств, а также адсорбционных и/или ионообменных характеристик. Однако в настоящее время, при использовании природных дисперсных минералов в технологических процессах, связанных с сорбцией, ионным обменом, фильтрацией и осаждением дисперсных примесей, преобладает эмпирический подход [360-362]. Это препятствует широкому использованию доступных и эффективных сорбентов, ионообменных материалов и фильтрующих порошков в разных секторах промышленности.

Активированный уголь (АУ) часто используются в качестве загрузок сорбционных фильтров как для водоподготовки, так и для водоочистки. Когановским с сотрудниками [235] и Смирновым [210] был исследован механизм адсорбции на АУ. Однако материал этот достаточно дорог, поэтому в практике очистки сточных вод его заменяют на более дешевые сорбенты, не требующие больших затрат на регенерацию и утилизацию. При этом исследованные механизмы адсорбции применимы для других материалов.

Адсорбция представляет собой адгезию атомов, ионов, биомолекул или молекул газа, жидкости или растворенных твердых веществ к поверхности [326, 329]. Этот процесс приводит к образованию пленки адсорбата, то есть молекул или атомов, которые накапливаются на поверхности адсорбента. Важно отличать адсорбцию от абсорбции, при которой жидкость проникает или растворяется в жидкости или твердом теле. Термин «сорбция» охватывает оба эти процесса, в то время как десорбция представляет собой обратный процесс адсорбции и является поверхностным явлением. В зависимости от характера сил между адсорбатом и адсорбентом выделяют два типа адсорбции: физическую и химическую [328]. Физическая адсорбция характеризуется слабыми силами притяжения между

адсорбатом и адсорбентом, такими как ван-дер-ваальсовое взаимодействие, в то время как химическая адсорбция или хемосорбция характеризуется сильными химическими связями между ними, аналогичными химическим связям. Адсорбенты привлекают загрязняющие вещества благодаря химическим и физическим процессам, которые заставляют их «прилипать» к своей поверхности для последующего извлечения. В случае физической адсорбции процесс легко обратим, что позволяет адсорбату свободно перемещаться по поверхности. Химическая адсорбция характеризуется сильными химическими связями между адсорбатом и адсорбентом, что делает процесс обратимым гораздо сложнее. Обычно адсорбция сопровождается выделением энергии, что делает большинство процессов экзотермическими. Энтальпия физической адсорбции составляет от 20 до 40 кДж/моль, в то время как для химической адсорбции эта величина значительно выше, в пределах от 200 до 400 кДж/моль [356, 364].

Большинство промышленных адсорбентов делятся на три класса [235]. Первый – это кислородсодержащие соединения, обычно гидрофильные и полярные, включая такие материалы, как силикагель, цеолиты, дисперсные кремнеземы. Второй – это соединения на основе углерода, обычно гидрофобны и неполярны, включая такие материалы, как активированный уголь и графит. Третий – это соединения на основе полимеров, это полярные или неполярные функциональные группы в пористой полимерной матрице.

Дисперсные кремнеземы (ДК), представленные диатомитами, опоками и трепелами, имеют осадочное происхождение [257]. Они состоят на 60-95% из гидратированной формы кремнезема  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (где  $x \gg y$ ), содержащей примеси как минерального, так и органического происхождения.

Согласно исследованиям Дистанова [257], диатомиты представляют собой мягкие, легкие и тонкопористые породы, сформированные преимущественно из опаловых панцирей диатомовых водорослей. Их объемная масса составляет  $0,5-0,7 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup> (в порошкообразном состоянии -  $0,3 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup> кг/м<sup>3</sup>), пористость достигает 75-90%, а прочность обычно не превышает 2,5-3,0 МПа.

Опоки – это легкие, но более плотные тонкопористые породы, содержащие частицы кремнезема размером менее 5 мкм. Их объемная масса варьируется в пределах  $1,1-1,6 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ , пористость достигает 55%, а прочность колеблется от 5,0 до 20,0 МПа, в отдельных случаях доходя до 150 МПа.

Трепелы также относятся к категории легких плотных тонкопористых пород, но состоят из глобулярных частиц кремнезема. Их объемная масса составляет  $0,7-1,2 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ , пористость достигает 70%, а прочность, как правило, не превышает 5,0 МПа.

Минеральный состав этих пород различается: в диатомитах кремнезем находится в форме опала, тогда как в опоках и трепелах преобладает опал-кристобалит и  $\alpha$ -кристобалит. Глинистая составляющая также отличается: в диатомитах она представлена каолинитом, а в опоках и трепелах – монтмориллонитом. Кроме того, в пелитовой и алевритовой фракции опок и трепелов могут содержаться цеолиты, в частности, клиноптилолит и глауконит, доля которых в некоторых случаях достигает 20-30% [254, 257].

Сорбционные характеристики природных минералов определяются их кристаллической структурой, наличием дефектов и вторичной аморфной пористой структурой [365]. Для расширения минерально-сырьевой базы, возможности применения ДК с различных месторождений, необходимо проанализировать и найти общие закономерности в физико-химических и механических свойствах.

### **3.2. Исследование строения и физико-химических свойств опоки**

Сорбционная активность дисперсных кремнеземов (ДК) определяется количеством и распределением пор в их структуре. Диатомиты характеризуются высокой пористостью за счет преобладания макропор, общий объем которых составляет  $V_{\Sigma}=0,7-2,4 \text{ см}^3/\text{г}$ , а эффективный радиус ( $r_{\text{эф}}$ ) варьируется в пределах 300-1600 нм. Доля переходных пор ( $r_{\text{пер}}=2-20r_{\text{пер}} = 2-20 \text{ нм}$ ) в структуре диатомитов незначительна и составляет всего 10-13% от общего объема пор, поэтому эти породы относят преимущественно к макропористым материалам [257, 365, 366].

В структуре трепелов также доминируют макропоры ( $r_{\text{эф}}=1000-1600r_{\text{эф}} = 1000-1600 \text{ нм}$ ), однако их содержание ниже, чем у диатомитов, и составляет до 80% от общего порового пространства. Остальная часть порового объема представлена переходными порами размером  $r_{\text{пер}}=2-7r_{\text{пер}} = 2-7$  и  $15-50 \text{ нм}$  [257, 365].

Опоки имеют схожую пористую структуру с трепелами, но отличаются более высокой плотностью (более  $1,0 \text{ г/см}^3$ ). Их суммарный поровый объем не превышает  $V_{\Sigma}=0,45 \text{ см}^3/\text{г}$ , при этом более 50% общего объема пор приходится на переходные поры размером  $r_{\text{пер}}=3-5r_{\text{пер}} = 3-5$  и  $5-50 \text{ нм}$ . Это обеспечивает опокам значительную удельную поверхность (до  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [247, 257].

Сравнительный анализ структурно-сорбционных свойств ДК (таблица 3.1) показывает, что адсорбционные характеристики данных материалов напрямую зависят от параметров удельной поверхности ( $s$ ) и суммарного порового объема ( $V_{\Sigma}$ ). В этом отношении опоки обладают преимуществами, что обусловило их широкое применение в системах водоподготовки и очистки сточных вод [367, 368].

Лучшие показатели были получены на опоках Зикеевского, Каменноярского, Комсомольского, Красногвардейского, Шебунинского месторождений [369-372]. Хорошо зарекомендовали себя в технологиях водоподготовки и водоочистки адсорбенты, изготавливаемые из опок Артемовского и Сухоложского месторождений, известные под марками «АС» и «ОДМ-2Ф», и диатомитов Инзенского месторождения – «Диамикс» [258-261, 377].

Таблица 3.1 – Структурно-сорбционных некоторых свойства дисперсных кремнеземов [247]

Адсорбент	Удельная поверхность, $s$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор $V_{\Sigma}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	Отношение объема макропор к суммарному, %
Опоки	~200	<0,75	<50
Трепелы	30-70	0,8-0,6	70-80
Диатомиты	10-20	2,4-1,0	90-95

Зачастую нативные материалы дополнительно модифицируют: подвергают термической и химической обработке, и частности, диатомиты [378-380].

Поэтому одной из задач в нашей работе было установление возможности использования эффективного сорбента на основе опоки без дополнительной обработки для уменьшения стоимости полученного адсорбента с сохранением основных физико-химических и механических свойств.

Как известно, химический состав пород изменяется в зависимости от их минерального состава и количественного соотношения компонентов. При этом в пределах одного месторождения он может сохранять относительную однородность, что отмечается в исследованиях [255, 368, 383–386]. В связи с этим важно выявить общие закономерности, определяющие технологические характеристики сорбционной очистки сточных вод.

### 3.2.1. Исследование химического состава

Основным компонентом опок является кремнезем – основной породообразующий минерал Земли. По его изучению проводятся широкие исследования [255, 381, 382, 387]. Его содержание по месторождениям ДК может составлять от 75 до 88 мас.%. В состав породы входят также другие кремнийсодержащие минералы: силикаты, алюмосиликаты, кварц, ферро-алюмосиликаты.

Другим основным компонентом опок является глинозем ( $Al_2O_3$ ), от 3,0 до 8,0 % (в глинистых материалах до 20%) который представлен в виде алюмосиликатов и ферроалюмосиликатов: иллита, монмориллонита, полевого шпата, глауконита.

Следующими минералами, имеющимися в опоке в заметных количествах (более 1,0 мас.%), являются оксиды железа (III) – от 1,5 до 5,0%, титана – до 2,0%, а также кальция и магния, калия и натрия ~1,0 %

Нами было проведено детальное исследование химического состава опоки месторождения Каменноярского (Астраханской области). Исследование проводилось на образцах, подготовленных, как описано в главе 2.2 фракций 0,7-1,8 мм и порошке.

Примеры микрофотографии образца и ЭДС-спектров показаны на (рисунках 3.1, а-г). В таблицах 3.2, 3.3, 3.4 и 3.5 приведен статистически обработанный результат.

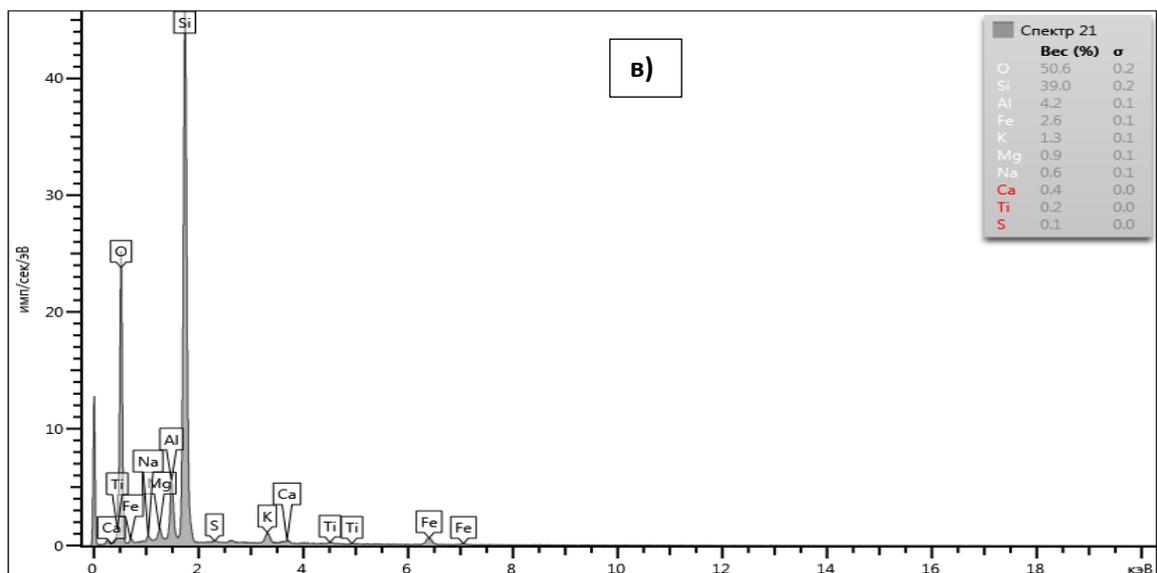
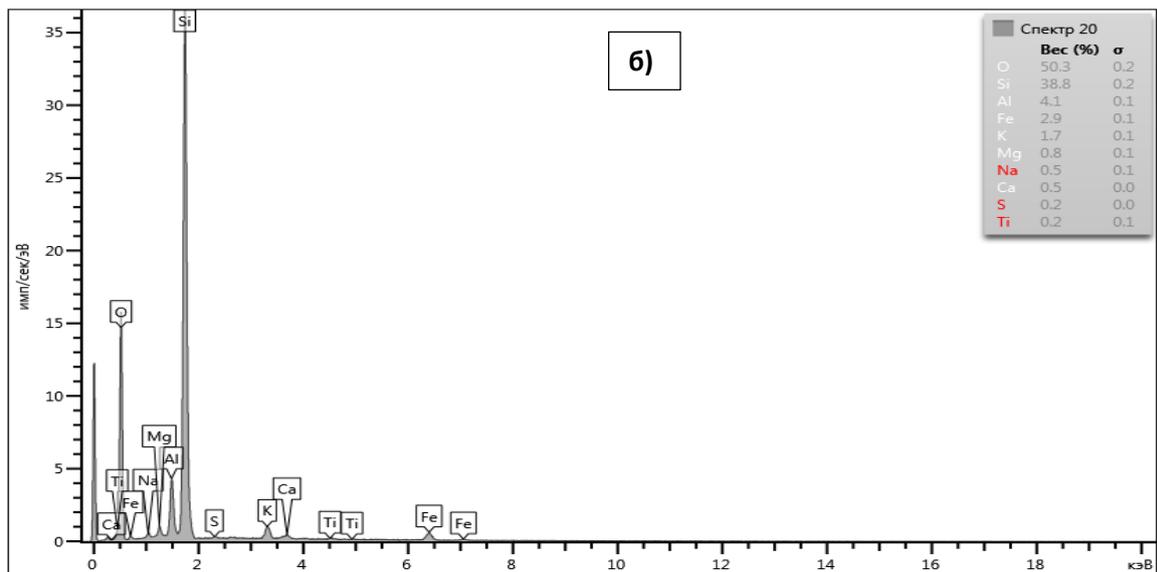
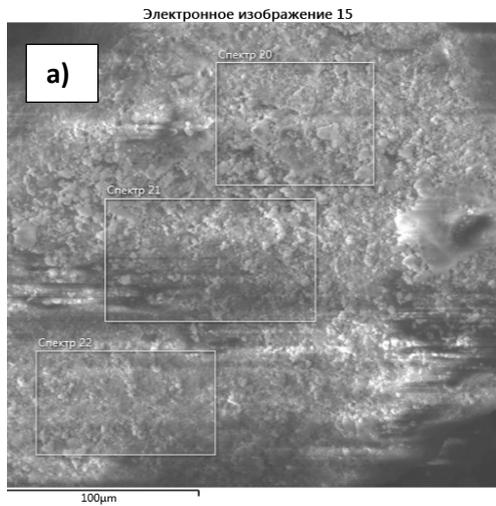




Таблица 3.3 – Химический состав опоки по данным ЭДС-спектров для фракции 100 мкм

Статистика	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe
Макс	58.14	0.63	0.93	3.98	42.77	0.17	1.98	0.72	0.33	4.72
Мин	45.76	0.34	0.56	2.55	32.44	0.04	1.03	0.24	0.10	1.56
Усреднение	53.28	0.48	0.73	3.48	37.49	0.12	1.36	0.40	0.17	2.49
Стандартное отклонение	4.51	0.11	0.11	0.47	3.63	0.04	0.33	0.15	0.08	1.00

Название спектра	Спектр 14	Спектр 15	Спектр 16	Спектр 17	Спектр 18	Спектр 19	Спектр 20	Спектр 21	Спектр 22	Спектр 24
O	57.52	56.75	57.10	50.19	48.73	45.76	52.57	56.69	58.14	49.34
Na	0.59	0.46	0.56	0.35	0.34	0.35	0.49	0.58	0.63	0.41
Mg	0.70	0.69	0.64	0.56	0.71	0.72	0.79	0.85	0.93	0.77
Al	3.52	3.04	3.09	2.55	3.37	3.74	3.98	3.77	3.94	3.83
Si	34.24	35.90	35.47	42.77	40.84	41.64	37.04	34.15	32.44	40.43
S	0.16	0.07	0.13	0.11	0.11	0.13	0.16	0.10	0.17	0.04
K	1.32	1.07	1.03	1.13	1.73	1.98	1.59	1.13	1.09	1.47
Ca	0.26	0.24	0.27	0.29	0.53	0.72	0.48	0.33	0.44	0.40
Ti	0.12	0.10	0.10	0.16	0.25	0.23	0.15	0.17	0.12	0.33
Fe	1.56	1.67	1.60	1.89	3.40	4.72	2.74	2.23	2.09	2.98
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Таблица 3.4 – Усредненный химический состав исследуемых опок для фракции 0,7-1,8 мм (мас.%)

Оксид	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	$s$	min	max	$C_v, \%$
SiO <sub>2</sub>	82,75	1,18	1,05	78,88	85,65	1,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,04	0,31	0,20	5,46	6,63	5,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,88	0,66	0,57	2,99	5,28	14,40
TiO <sub>2</sub>	0,36	0,07	0,06	0,27	0,62	19,02
CaO	1,47	0,46	0,39	0,77	2,39	31,47
MgO	1,11	0,07	0,05	0,95	1,26	6,60
Na <sub>2</sub> O	0,57	0,06	0,06	0,44	0,63	11,05
K <sub>2</sub> O	1,68	0,15	0,15	1,33	1,87	8,65
П.п.п.	2,31	0,82	-	-	-	-

Таблица 3.5 – Усредненный химический состав исследуемых опок для фракции 100 мкм (мас.%)

Оксид	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	$s$	min	max	$C_V, \%$
SiO <sub>2</sub>	82,18	5,31	5,84	75,18	88,76	6,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,12	0,64	0,77	5,38	7,52	9,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,33	1,11	1,43	2,23	6,75	25,69
TiO <sub>2</sub>	0,35	0,11	0,13	0,17	0,55	32,45
CaO	0,68	0,17	0,21	0,34	1,01	24,41
MgO	1,26	0,07	0,10	1,06	1,41	5,93
Na <sub>2</sub> O	0,68	0,09	0,10	0,54	0,85	12,96
K <sub>2</sub> O	1,80	0,42	0,56	0,39	2,39	23,41
П.п.п.	0,30	0,10	-	-	-	-

Анализ данных, представленных в таблицах 3.4 и 3.5, свидетельствует о некотором изменении состава породы в процессе ее измельчения, при этом значение параметра  $0,05 < s < 3,63$ . В виду того, что в практике водоочистки для загрузки напорных фильтров, применяемых для доочистки сточных вод, используется более крупная фракция, поэтому в экспериментах по определению технологических параметров фильтрующих загрузок будем использовать именно ее. Порошки применяются, как правило для работы в других типах фильтров, например, с намывным слоем [269], либо для изготовления гранулированных сорбентов, о чем будет изложено позднее.

Значение коэффициента вариации  $C_V$  для большинства оксидов, представленных в таблицах 3.4 и 3.5, составляет менее 20%, что указывает на достаточно равномерное распределение этих компонентов в пределах месторождения. Исключение составляют оксиды кальция, коэффициент вариации которых находится в диапазоне  $20 < C_V < 40\%$ , что свидетельствует об их относительно равномерном распределении.

Для установления однородности в пределах месторождения был проведен анализ материалов исследований, выполненных в 2000-16г.г. [250, 261, 262, 364,

372, 377, 384, 386]. Химический состав опок изучен по методикам [389, 390]. В результате опытов установлены незначительные отличия между Саратовскими и Астраханскими породами (таблица 3.6). По основным пороодо-определяющим оксидам - менее 2%.

Таблица 3.6 – Химический состав опок Астраханского (1) и Саратовского (2) месторождений, (масс.%) [384]

№ образцов	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	П.п.п.	SiO <sub>2</sub> :R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	86,23	5,67	1,56	0,22	0,74	0,58	0,3	1,13	3,98	5,26
2	82,47	5,93	2,45	0,32	0,96	1,01	0,3	1,52	4,36	9,48

В ряде исследований [391–393], посвященных использованию Каменноярских опок в качестве адсорбентов, отмечено высокое содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> около 20%, что более характерно для глинистых материалов, в частности, монтмориллонита. Важным параметром при определении минералогического состава опок является молекулярное соотношение SiO<sub>2</sub>:R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (полуторных оксидов). Для Саратовских и Астраханских опок этот показатель превышает четыре и варьируется в пределах 5,8–10, что соответствует глинам и опокам монтмориллонитового типа.

Однако в ходе наших исследований не удалось подтвердить столь высокие значения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Данные, полученные при анализе химического состава Каменноярских опок, а также образцов из других месторождений (таблица 3.7), свидетельствуют о более низком содержании глинозема в породах, что напрямую отражается на их сорбционной способности (рисунок 3.2). Установленная однородность химического состава по пороодо-определяющим компонентам опоки (SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в пределах месторождения предоставляет возможность использовать их в технологиях очистки сточных воды в качестве фильтрующих материалов.

Для оценки влияния отдельных соединений (оксидов) на сорбционную способность опоки нами проведено детальное исследование образцов ДК других

месторождений, чтобы выяснить общие закономерности в применении сорбентов из опал-кристаллитовой породы.

В рамках исследования были отобраны образцы (не менее 10 из каждого месторождения) из наиболее разрабатываемых месторождений: 1 – Каменнаярская опока (Астраханская область); 2 – Инзенский диатомит (Ульяновская область); 3 – Опока Саратовского месторождения (Лысая гора); 4 – Опока Артемовского месторождения (Свердловская область); 5 – Опока Сухоложского месторождения (Свердловская область).

Для оценки сорбционной способности исследуемых материалов использовалась стандартная методика с применением метиленового синего [394]. Этот метод широко применяется для определения сорбционной активности опок [395, 396]. В ходе работы изучалось влияние химического состава дисперсных кремнеземов (диатомитов и опок) на величину адсорбции метиленового синего ( $A_{МС}$ ), с учетом содержания основных оксидов и глинистых минералов.

Полученные результаты представлены в таблице 3.7 и на рисунке 3.2. Визуализация данных на рисунке 3.2 демонстрирует совокупное влияние основных оксидов дисперсных кремнеземов на сорбционную способность.

Таблица 3.7 – Химический состав основных компонентов ДК

№№ образ- ца	Содержание оксидов, мас.%			ГМ, мас.%	$A_{МС}$ , мг/г сорбента
	КРМ (SiO <sub>2</sub> )	ГЛМ (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	ЩМ+ЩЗМ (CaO+MgO+ Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)		
1	84,75±0,36	6,80±0,42	3,14±0,32	19,2-20,5	47,22±1,69
2	82,58±0,26	5,52±0,23	2,44±0,20	24,5-29,0	47,48±1,64
3	82,47±0,50	6,60±0,30	2,79±0,36	25,3±28,3	48,26±2,12
4	82,05±0,21	5,93±0,48	3,39±0,35	20,0±21,0	43,80±3,00
5	78,20±2,39	7,12±0,15	6,48±0,21	35,2±37,4	51,77±0,58
$C_v$ , %	2,93	10,23	44,49	25,69	5,96

Примечание. КРМ – кремнезем, ГЛМ – глинозем, ЩМ+ЩЗМ – оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, ГМ – глинистые материалы.

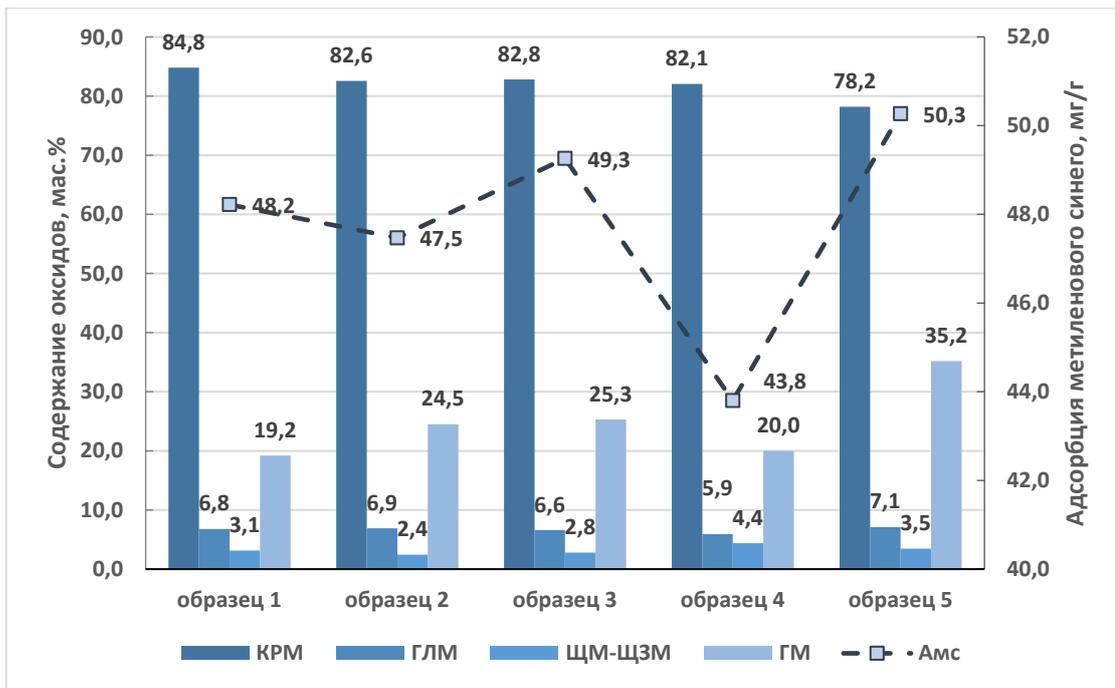


Рисунок 3.2 – Влияние химического состава исследуемых материалов на адсорбцию метиленового синего

Анализ данных таблицы 3.7 и рисунка 3.2 показывает достаточно высокую однородность химического состава исследуемых образцов как в пределах одного месторождения, так и в целом по классу дисперсных кремнеземов.

Анализ данных таблицы 3.7 показывает, что коэффициент вариации ( $C_V$ ) для оксидов кремнезема (КРМ) и глинозема (ГЛМ) составляет менее 7%, что свидетельствует о достаточно равномерном распределении этих компонентов в пределах месторождений. В то же время для оксидов щелочных и щелочноземельных металлов (ЩМ, ЩЗМ) и глинистых материалов (ГМ) коэффициент вариации находится в диапазоне  $20 < C_V < 40\%$ , что указывает на их относительно равномерное распределение.

Форма кривой (рисунок 3.2) адсорбции метиленового синего ( $A_{мс}$ ) подтверждает существующую зависимость величины адсорбции от состава исследуемых образцов. Действительно, расчет коэффициентов корреляции Пирсона ( $r$ ) на основе данных таблицы 3.7 выявил следующие закономерности: при увеличении содержания кремнезема ( $SiO_2$ ) адсорбция метиленового синего снижается  $r = -0,779$ ;  $p < 0,001$ ;  $N=18$ . Напротив, увеличение содержания глинозема

( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и глинистых компонентов коррелирует с ростом адсорбции: для  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $r = 0,677$ ;  $0,01 < p < 0,001$ ; для глинистых минералов  $r = 0,954$ ;  $p < 0,001$  при  $N=18$ .

Таким образом, содержание кремнезема отрицательно влияет на адсорбцию метиленового синего, тогда как наличие глинозема и глинистых компонентов способствует ее увеличению. Что согласуется с результатами исследований диатомитов [264,378,397,398].

Установлена зависимость величины адсорбции МС от компонентного состава опоки (рисунки 3.3, а-г), которая описывается следующими уравнениями регрессии:

$$A_{\text{МС}} = 0,1894[C_{\text{КРМ}}]^2 - 31,497C_{\text{КРМ}} + 1356,8; \quad (3.1)$$

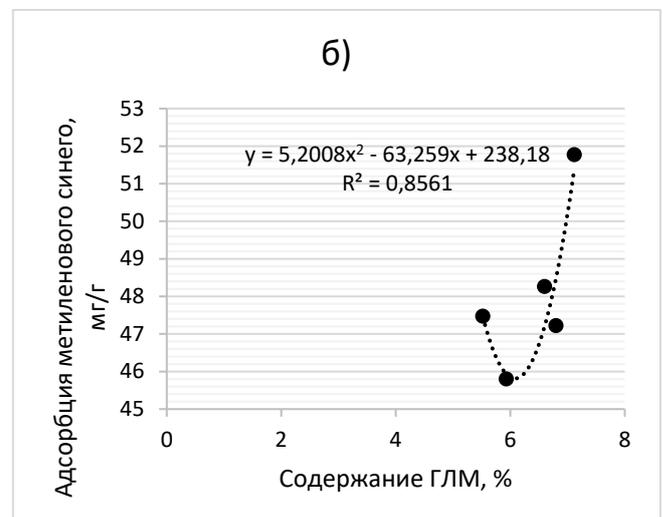
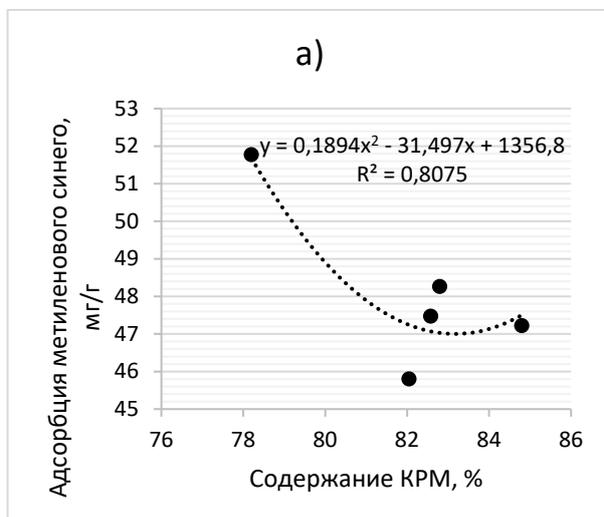
$$A_{\text{МС}} = 5,2[C_{\text{ГЛМ}}]^2 - 63,259C_{\text{ГЛМ}} + 238,18; \quad (3.2)$$

$$A_{\text{МС}} = 0,8221[C_{\text{ЩМ}}]^2 - 6,4277C_{\text{ЩМ}} + 58,878; \quad (3.3)$$

где  $C$  – количество соответствующих компонентов, %.

Полученные коэффициенты детерминации имеют значения  $R^2 > 0,800$ , что показывает хорошую сходимость проведенных измерений (рисунок 3.3 а, б, в, г).

Известно о влиянии щелочных металлов (Na) на понижение заряда поверхности кремнезема [331]. Поэтому нами выполнена проверка этого положения на исследуемых образцах. Установлена положительная корреляция (таблица 3.7, рисунок 3.3в) увеличения адсорбции метиленового синего  $A_{\text{МС}}$  с повышением содержания щелочных и щелочноземельных металлов в образце,  $r=0,931$ ;  $p < 0,001$ ;  $N=18$ .



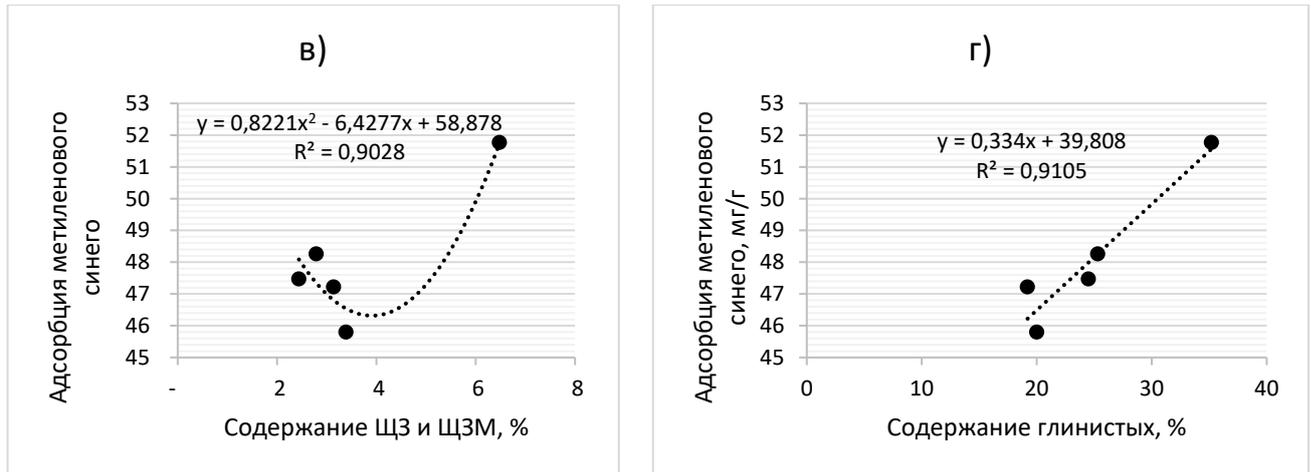


Рисунок 3.3 – Результаты статистической обработки данных химического состава исследуемых образцов

Уравнение, описывающее эту зависимость, носит линейный характер:

$$A_{MC} = 0,334C_{ГМ} + 39,808 \quad (3.4)$$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что содержание глинозема, глинистых минералов, а также оксидов щелочных и щелочноземельных металлов оказывает существенное влияние на адсорбционную способность ДК в отношении катионов метиленового синего - при их увеличении адсорбция МС возрастает.

Таким образом, выявленные закономерности адсорбции метиленового синего в зависимости от химического состава исследованных материалов характерны для пород различных месторождений. Это открывает перспективы для расширения минерально-сырьевой базы при производстве адсорбентов на основе ДК [257, 356, 387, 388].

### 3.2.2. Исследование минерального состава

Минералогические исследования состава дисперсных кремнеземов, проведенные ФГУП «ЦНИИгеолнеруд» [254], показали, что активный (опал-кристобалитовый) кремнезем, растворимый в слабых щелочных средах, содержится в количестве от 50 до 90%. Доля глинистых примесей составляет 10-40%, а песчано-алевритовых включений – до 10%. Кроме того, отмечается неоднородность минерального состава основных компонентов, а также наличие длительного переходного ряда от рентгеноаморфного опала через метастабильную

фазу опал-кристобалита к  $\alpha$ -кристобалиту и  $\alpha$ -кварцу [254]. В диатомитах кремнезем представлен рентгеноаморфным опалом  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , в трепелах и опоках – в основном опал-кристобалитом (опал-К) и  $\alpha$ -кристобалитом. В составе глинистого компонента устанавливаются минеральные ассоциации: монтмориллонитовая и монтмориллонит-бейделлитовая, монтмориллонит-гидрослюдистая – для опок и трепелов, и каолинит-монтмориллонитовая каолинит-гидрослюдистая – для диатомитов. В пелитовой части опок и трепелов нередко встречаются цеолиты из группы гейландита-клиноптилолита. В составе песчано-алевритового материала наряду с кварцем часто встречается глауконит. Опал-кристобалит-тридимитовую (ОКТ) фазу составляют соответствующие минералы рентгеноаморфного опала, кристобалита и тридимита [254].

Минеральный состав ДК-пород тесно связан с их химическим составом. Исследования минерального и компонентного состава, а также изучение микроструктуры и пористости играют ключевую роль в оценке адсорбционных и каталитических свойств диатомитов, трепелов и опок. Согласно геологические исследованиям [254], породы представляют собой неравномерно пористые сорбенты, которые можно разделить на несколько групп: 1) крупнопористые опоки и трепеловидные опоки с диаметром пор 8–10 мкм и удельной поверхностью 90–130×10<sup>3</sup> м<sup>2</sup>/кг; 2) мелкопористые опоки с диаметром пор менее 80 нм, но увеличенной удельной поверхностью - 100×10<sup>3</sup> м<sup>2</sup>/кг и выше; 3) мелкопористые трепелы и опоки с диаметром пор менее 6 нм и удельной поверхностью менее 60×10<sup>3</sup> м<sup>2</sup>/кг; 4) опоки с удельной поверхностью 20-50×10<sup>3</sup> м<sup>2</sup>/кг, обилием микропор и макропор (диаметры 3-5, 20-30 и 1000 нм). Благодаря своим уникальным характеристикам - высокому содержанию активного кремнезема, мелкопористости, легкости и высокой удельной поверхности - диатомиты, трепелы и опоки находят широкое применение в разных отраслях.

В работе [384] были получены результаты минерального состава Каменноярских опок, которые обработаны нами методами математической статистики. Результат показан в таблице 3.8. Проведенная нами статистическая обработка данных показала следующее. Коэффициент вариации  $C_V$  для ОКТ-

минералов, не превышающий 20%, указывает на их достаточно однородное распределение. В то же время содержание глинистых примесей и кварца находится в диапазоне  $20 < C_V < 40\%$ , что свидетельствует об их относительно равномерном распространении в пределах месторождения. Они представлены в основном монтмориллонитом. Цеолитсодержащие породы представлены в основном клиноптилолитом и его содержание в породе можно охарактеризовать как неравномерное ( $40 < C_V < 100\%$ ). Еще менее равномерно представлены полевые шпаты ( $C_V \sim 100\%$ ).

Таблица 3.8 – Фазовый состав опок Каменноярского месторождения

Глубина, м	Фазовый состав, мас.%				
	ОКТ	ГМ	Кварц	Цеолит	Полевой шпат
1	2	3	4	5	6
0,1	68	19	4	8	1
0,2	74	11	6	9	1
0,3	60	18	6	15	1
0,4	69	13	5	13	1
0,5	74	15	4	6	1
0,65	85	12	3	0	0
2,95	88	9	3	0	0
3,45	79	16	3	2	0
4,05	77	15	4	4	0
4,55	80	14	4	4	<1
5,05	83	13	4	0	<1
5,45	68	18	7	16	1
5,65	82	10	3	0	0
6,05	77	12	4	7	0
6,45	51	18	10	19	1
6,85	82	11	4	2	0
7,25	57	17	5	19	1
7,45	58	16	6	22	0
7,85	66	14	5	13	1
7,95	88	8	4	12	1
8,15	52	18	9	21	0
8,35	46	17	7	28	1
8,45	46	17	5	33	<1

Продолжение таблицы 3.8

1	2	3	4	5	6
$\bar{x}$	70,00	14,39	5,00	11,00	0,55
$\pm\Delta$	2,78	0,67	0,38	1,97	0,50
$s$	0,13	0,03	0,02	0,09	0,51
min	46,00	8,00	3,00	0	0
max	88,00	19,00	10,00	33,00	1,00
$N$	24	24	24	24	24
$C_v, \%$	19,05	22,34	37,17	86,02	92,80

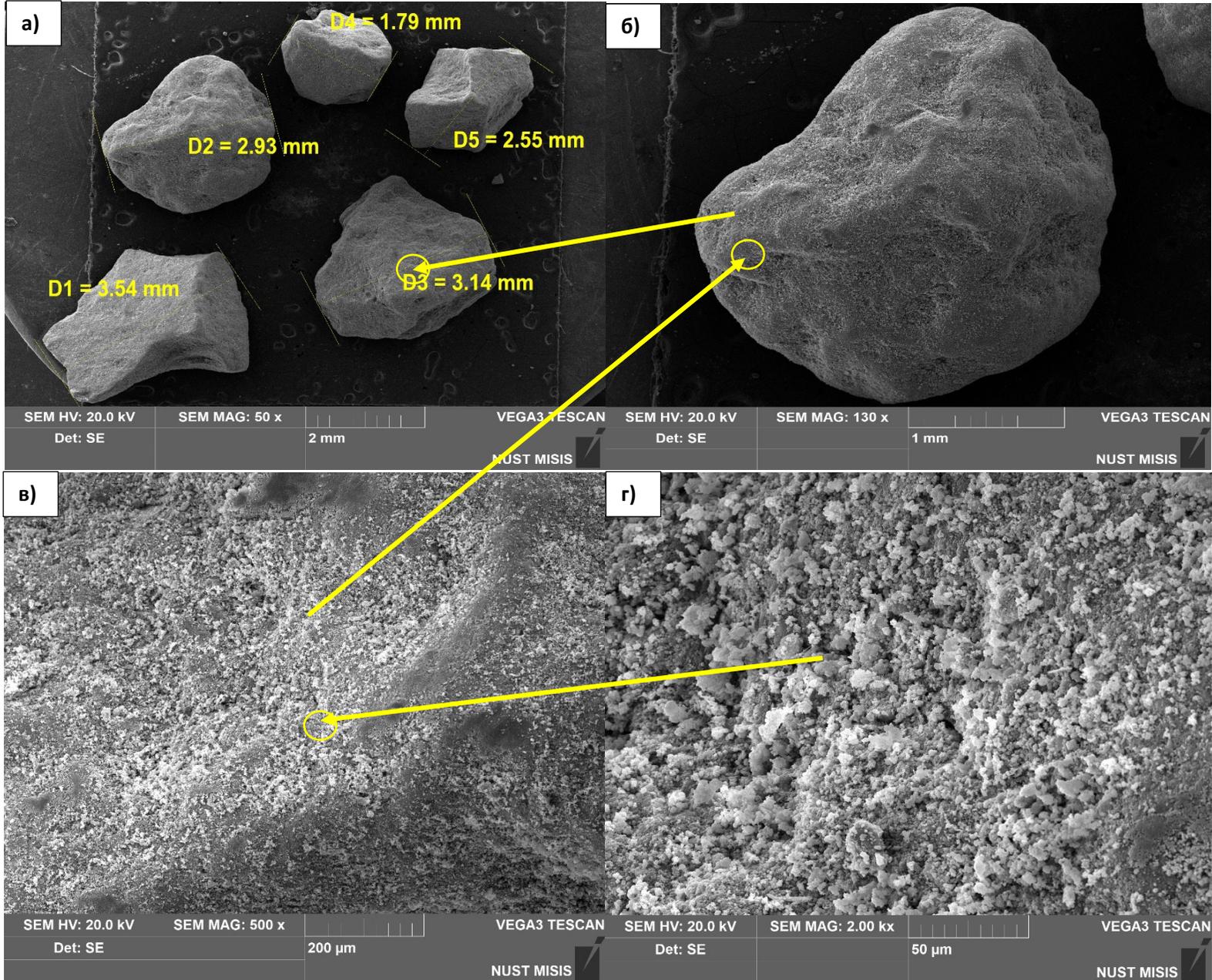
Особенностью минералогического состава Каменноярских опок является высокое содержание аморфного кремнезема с большим объемом макро- и переходных (мезо-) пор и высокой удельной поверхностью, достаточно однородные и механически устойчивые. Для проверки этого высказывания был выполнен анализ микроструктуры опоки Каменноярской (рисунок 3.9).

Исследования микроструктуры и текстуры опал-кристобалитовых пород подробно рассмотрены также в работах [331, 387]. При изучении ДК Среднего и Нижнего Поволжья было установлено, что основными породообразующими минералами являются ренгеноаморфный опал (А-опал) и опал-кристобалитовая фаза (К-опал), которая характеризует породы осадочного происхождения [399].



Опоки Поволжья характеризуются серым, желтовато-серым и голубовато-серым оттенками (рисунок 3.8). Эти породы отличаются слабовыраженной слоистостью, массивной структурой и обладают средней прочностью.

Рисунок 3.8 – Внешний вид опок



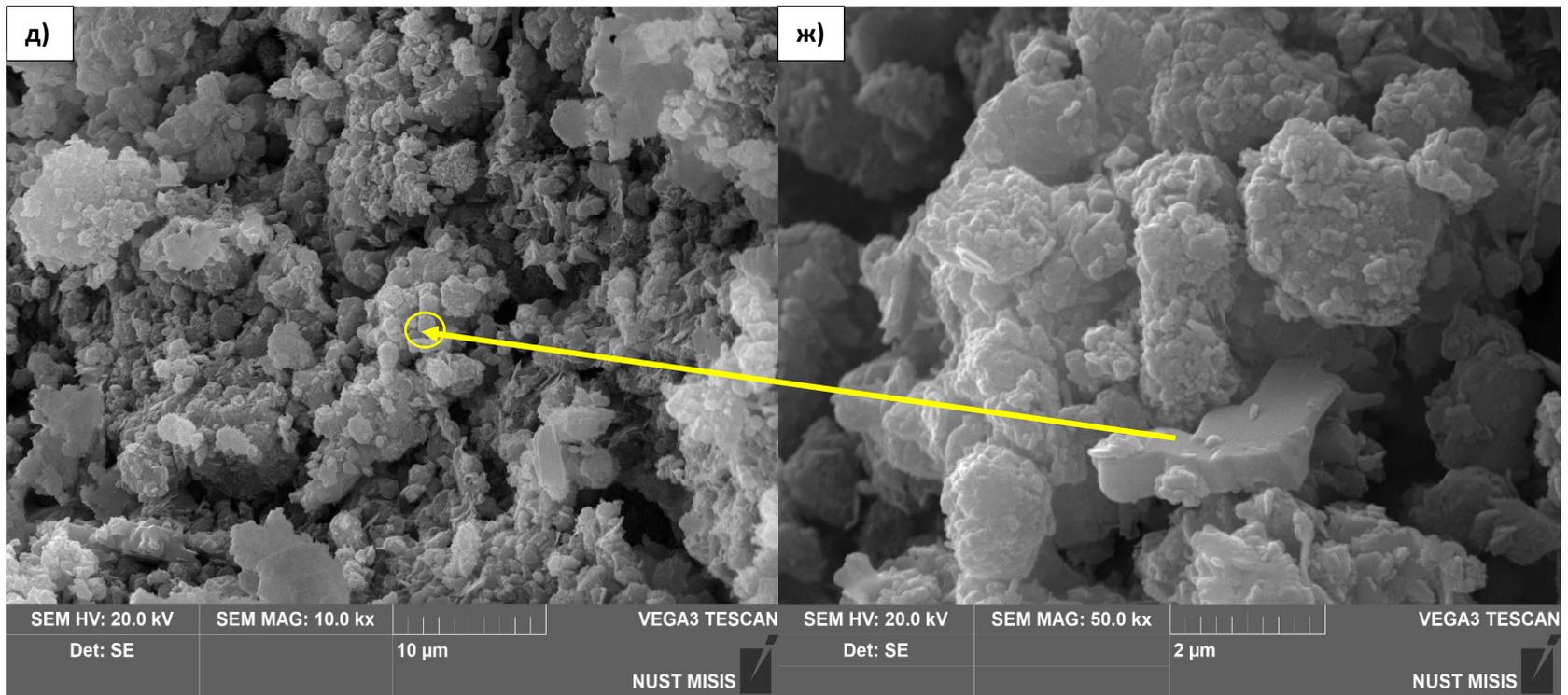
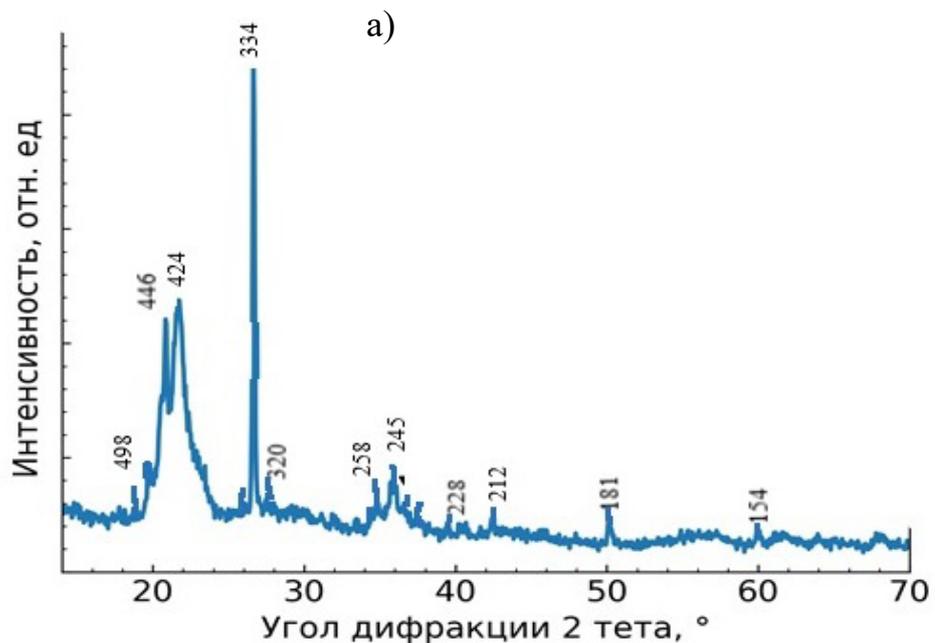


Рисунок 3.9 - Микрофотографии образцов опоки с различным увеличением: (а-б) соответственно в 50, 130, 500, 2000, 10000, 50000 крат

Микротекстура образцов отличается слоистостью, обусловленной параллельной ориентацией компонентов и неоднородной сортировкой алевритовых терригенных включений [399]. Исследованные образцы опоки имеют хлопьевидно-глобулярную структуру (рисунок 3.9). Основная масса породы (около 80%) представлена глобулярным опалом-К, который образовался в процессе перекристаллизации остатков кремнистых микроорганизмов, таких как диатомовые водоросли, губки и радиолярии. В отдельных участках порода также содержит карбонатный детрит, коколитофариды и чешуйки слюды. Поверхности бугоркового и друзового типов относятся к специфической агрегатно-глобулярно-кристаллической микроструктуре, обусловленной сочетанием леписфер опала-К и кристаллов кристобалита (рисунок 3.9). Наличие карбонатного детрита придает опокам хлопьевидно-глобулярную микроструктуру с бугорковыми, лопастевидными и субпланарно-мелкобугорковыми поверхностями сколов. В некоторых местах внутренние полости спикул кремнистых губок замещены плотно прилегающими друг к другу леписферными агрегатами (рисунок 3.9). Похожие структуры были представлены в работах [393, 396, 399].

Полученная дифрактограмма на образцах опоки (рисунок 3.10 а) является характерной для пород региона (рисунок 3.10 б).



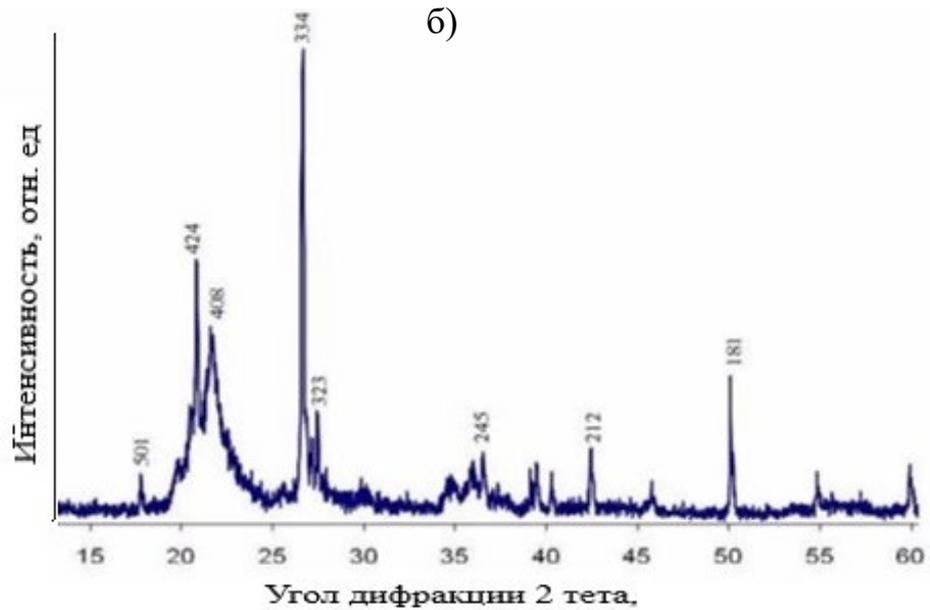


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы Каменоярской (а) и Саратовской (б) опоки

Набор гало (пиков) подтверждает их полиминеральный состав. Наиболее интенсивным и ярко выраженным у всех опок являются пики кварца: 4.24, 2.45, 2.28, 2.12, 1.54 Å, всего около 7%. Так как кварц имеет высокую степень кристалличности, то он легко диагностируется даже при небольшом содержании. Крестобалит в породе присутствует также в свободном состоянии. Наличие кальцита подтверждается рефлексами на 2,45 и 2,28 Å. Глинистые минералы, представленные монтмориллонитом и иллитом, определяются по рефлексам на 4,98; 4,46; 2,58 Å и 4,46 Å соответственно. В опоках также обнаружены минералы группы цеолитов: гейландит идентифицируется по рефлексу 3,94 Å, а клиноптилолит - по рефлексу 8,98 Å. Среди других минералов в составе породы встречаются сидерит (2,12 Å) и мусковит (1,98 Å).

Таким образом, выявленные характеристики свидетельствуют о постоянстве ОКТ-фазы опок, что позволяет сделать вывод об относительной стабильности структурного состояния месторождения.

### 3.2.3. Адсорбционно-структурные свойства

При исследовании адсорбции ключевыми параметрами являются кинетика процесса, форма изотермы, наличие плато, тип адсорбции (мономолекулярная или

полимолекулярная), ориентация молекул в адсорбционном слое, а также влияние температуры и природы взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью.

В анализе пористых материалов часто используется классификация пор по размерам, предложенная М. М. Дубининым и принятая Международным союзом теоретической и прикладной химии (*IUPAC*) [363, 400]. Согласно этой классификации, поры делятся на: микропоры (0,6-2,0 нм), мезопоры (2-50 нм), макропоры (50-500 нм), а также добавленные позднее ультрамикропоры (0,3-0,6 нм).

Классификация основывается на связи между размером пор и их адсорбционными свойствами, что отражается в характерных изотермах адсорбции. В микропорах, из-за близости стенок, потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами значительно выше, чем в более широких порах, что приводит к увеличению адсорбции при данном относительном давлении. В мезопорах происходит капиллярная конденсация, сопровождаемая появлением петли гистерезиса на изотермах. Макропоры же настолько широки, что их изотермы адсорбции сложно детально изучать.

Границы между классами пор не являются строго определенными, так как зависят от формы пор и свойств молекул адсорбтива (особенно их поляризуемости) [328, 402]. Поэтому для различных размеров пор используют разные методы: оптическая микроскопия не подходит для анализа нанометровых пор, для этого применяются ртутная порометрия и адсорбционно-структурный анализ по изотермам азота при температуре 77 К [403–405].

Существует три типа взаимодействия, приводящие к адсорбции – это физическое или химическое взаимодействие и ионный обмен. Физическое относится к слабым типам и обусловлено ван-дер-ваальсовыми слабыми силами, является обратимым процессом.

Химическое взаимодействие (или хемосорбция) происходит с образованием новой химической связи между адсорбатом и адсорбентом, как правило, является необратимым процессом.

Ионообменная адсорбция протекает за счет обмена между ионами адсорбента и адсорбтива (раствора).

Было проведено исследование влияния крупности образцов на их структурные особенности. На рисунке 3.12 представлены полученные изотермы адсорбции на крошке (0,7-1,8мм) и порошке опоки. Изотермы можно отнести к IV типу, согласно классификации БДДТ. Начальный выпуклый участок изотермы свидетельствует о присутствии небольшого количества микропор наряду с мезо- и макропорами. Как известно [328], в микропорах и мезопорах происходит монослойная и полимолекулярная адсорбция, после чего в мезопористой области наблюдается капиллярная конденсация азота, что подтверждается наличием гистерезисной петли на десорбционной ветви (рисунок 3.12).

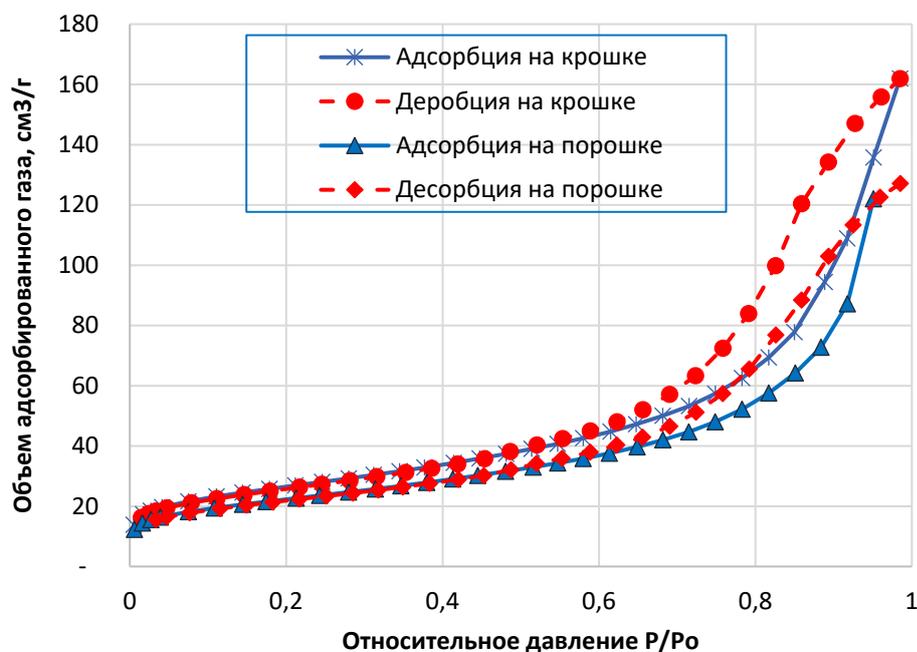


Рисунок 3.12 – Изотерма адсорбции азота на нативной опоке различных фракций: крошка (0,7–1,8 мм) и порошок

Одинаковый вид кривых говорит об отсутствии значимых различий в механизме адсорбции в зависимости от крупности материала. Адсорбент относится к мезопористым, что подтверждено полученными данными о дифференциальном распределении пор (рисунок 3.13).

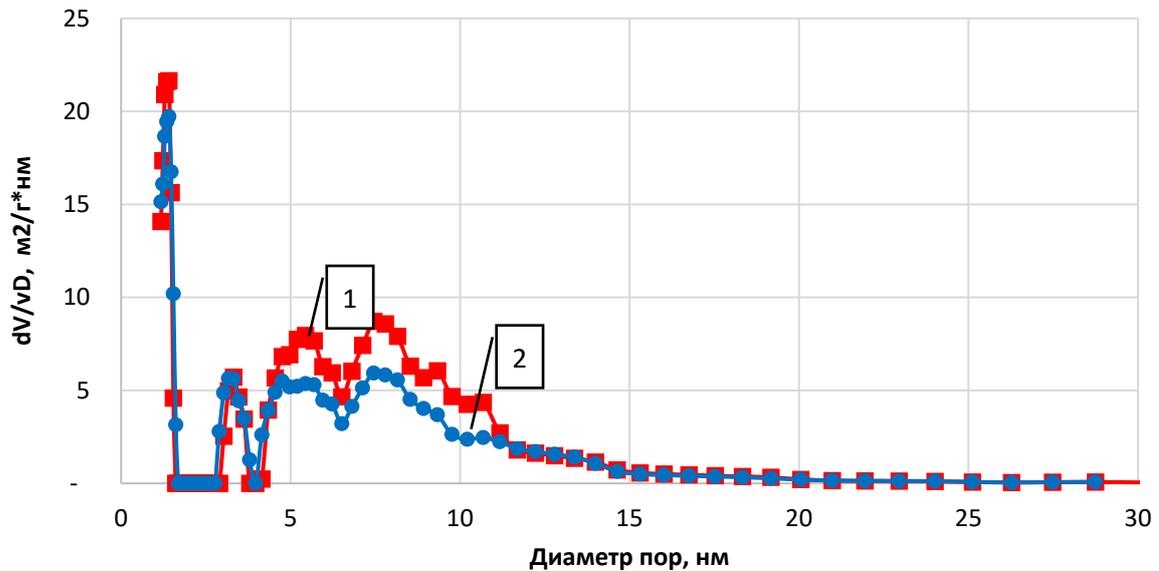


Рисунок 3.13 – Дифференциальное распределение пор по размерам нативной опоки фракции 0,7-1,8 мм (1) и порошка (2)

При этом количественные соотношения также меняются незначительно, в пределах 5%, а общий объем мезопор составляет 63% от их общего количества: у порошка - 0,191 см<sup>3</sup>/г, у крошки - 0,251 см<sup>3</sup>/г. Однако средний диаметр мезопор предсказуемо меняется (рисунок 3.13) и составляет: у порошка – 11,197 нм, у крошки – 9,495 нм. Полученные данные сведены в (таблицу 3.9).

Таблица 3.9 – Структурные и адсорбционные характеристики нативной опоки

№ пп	Наименование показателя	Ед. измерения	Фракции адсорбента	
			порошок	0,7-1,8 мм
1	Суммарный объем пор, $V_{\Sigma}$	см <sup>3</sup> /г	1,02	1,31
2	Объем сорбирующих пор, $V_s$	см <sup>3</sup> /г	0,197	0,251
3	Объем мезопор, $V_{me}$	см <sup>3</sup> /г	0,191	0,249
4	Объем микропор, $V_{mic}$	см <sup>3</sup> /г	0,005	0,003
5	Средний диаметр мезопор, $D_{me}$	нм	11,197	9,495
6	Средний диаметр микропор, $D_{mic}$	нм	1,3	1,3
7	Удельная поверхность (БЭТ), $S_{уд}$	м <sup>2</sup> /г	77,210	91,408
8	Удельная поверхность (по Лэнгмюру), $S_{уд}$	м <sup>2</sup> /г	134,571	158,661
9	Энергия адсорбции, $E_0$	кДж/моль	5,967	5,960

Из анализа данных таблицы 3.9 следует, что при дроблении теряется часть (до 18%) доступных к адсорбции пор. Удельная поверхность также больше у

крупного образца. То есть для нативной породы следует применять материалы более крупных фракций, приготовленных по методике (см. главу 2.2). Для целей нашей работы – получения недорогого, но эффективного адсорбента, установленные особенности являются важным практическим выводом. Что также согласуется с результатами исследований [250, 372, 386]. Тем не менее, многие исследователи сорбционных свойств ДК сообщают о необходимости термо- и/или химическом модифицировании нативных материалов, например [397, 404, 406]. Действительно, несмотря на высокие сорбционные характеристики опоки, у нативных опок имеются недостатки, которые охарактеризуем следующим образом:

1. Полученные только дроблением и промывкой в воде материалы из опоки при длительном использовании набухают, дробятся, могут образовывать взвеси в воде (повышают мутность).

2. Наличие карбонатов и сульфидов уменьшает твердость опок и снижает их удельную поверхность.

Устранение данных недостатков может быть решено дополнительной термохимической обработкой. Для подтверждения указанных положений проведена термощелочная обработка нативной породы Каменноярского месторождения (рисунок 3.14, кривые 1, 2) по методике [376]. Получена изотерма адсорбции на обработанном образце, которая показана на рисунке 3.14 (кривые 3, 4), которая также может быть отнесена к IV типу. Однако есть некоторые отличия – более резкий ее подъем при определенном давлении и практически отсутствующая петля гистерезиса позволяют говорить об изменении формы пор после обработки нативного материала (рисунок 3.14, кривые 3, 4). При этом очевидно уменьшение сорбционного объема у обработанного образца, что должно сказаться на уменьшении удельной поверхности.

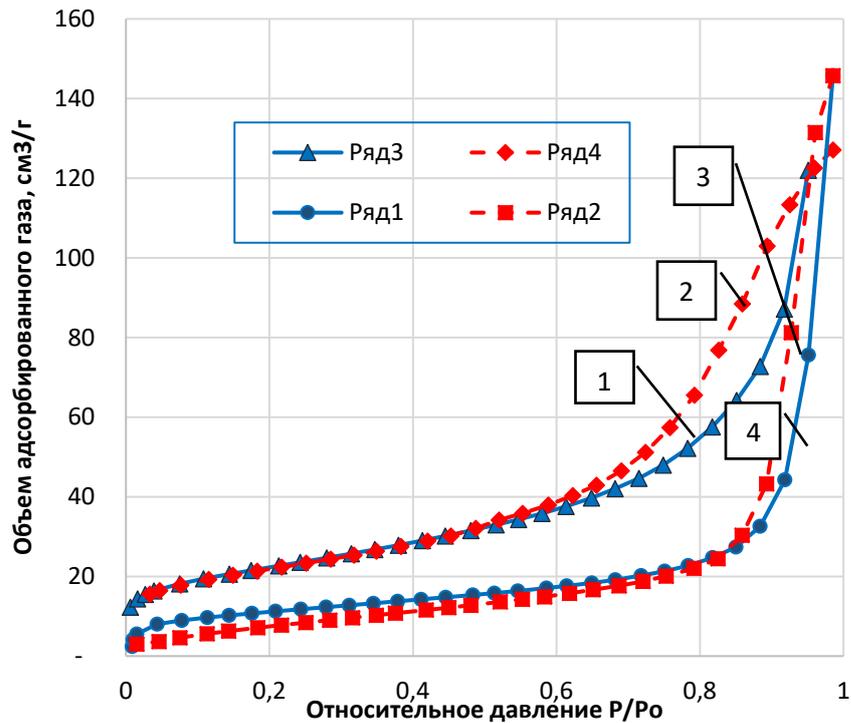


Рисунок 3.14 – Изотермы адсорбции азота на опоке (07-1,8 мм): нативной (1,2) и модифицированной (3,4)

На рисунке 3.15 представлена дифференциальная кривая распределения пор по размерам. Из нее видно, что для нативной породы характерны выраженные пики на уровне 2–3 нм (микропоры) и 5-10 нм (мезопоры).

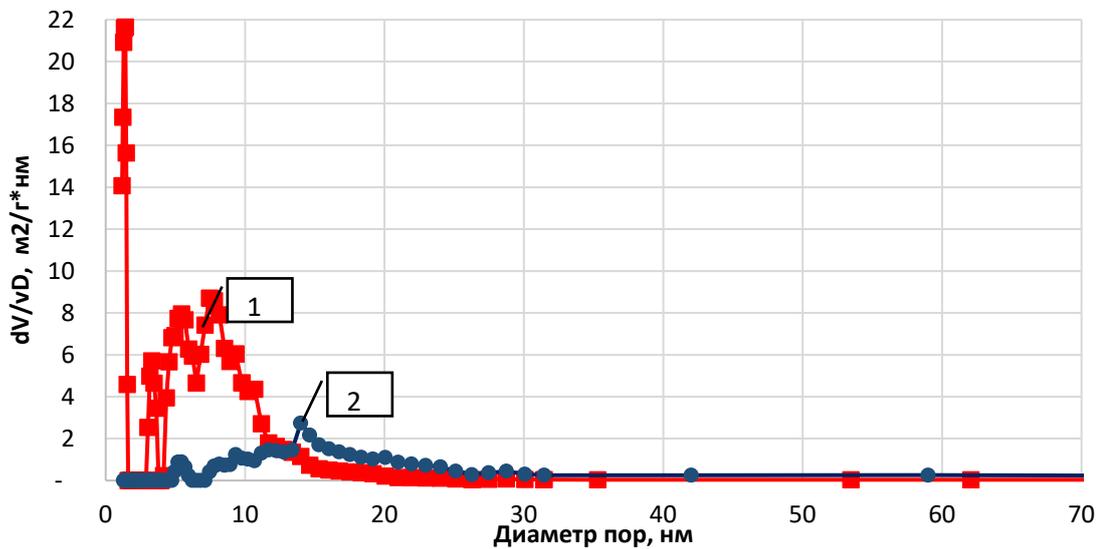


Рисунок 3.15 – Дифференциальное распределение пор по размерам опоки фракции 0,7-1,4 мм: нативной (1) и модифицированной (2)

У обработанного образца количество микропор (~3 нм) сократилось до 1%. Объем мезопор доминирует в обоих образцах и слегка увеличивается после

обработки: с 63% до 68%. Мезопоры со средним диаметром 13,992 нм занимают объем 0,226 см<sup>3</sup>/г, в то время как макропоры (радиус более 50 нм) составляют объем 1,562 см<sup>3</sup>/г, что составляет 85% от общего объема пор в модифицированной опоке. Удельная поверхность обработанного образца по методу БЭТ составляет 49,243 м<sup>2</sup>/г (таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Структурные и адсорбционные характеристики модифицированный опоки

№ пп	Наименование показателя	Ед. измерения	Обработка адсорбента	
			Термо- щелочная	Без обработки
1	Суммарный объем пор, $V_{\Sigma}$	см <sup>3</sup> /г	1,462	1,31
2	Объем сорбирующих пор, $V_S$	см <sup>3</sup> /г	0,228	0,251
3	Объем мезопор, $V_{me}$	см <sup>3</sup> /г	0,226	0,249
4	Объем микропор, $V_{mic}$	см <sup>3</sup> /г	0,002	0,003
5	Средний диаметр мезопор, $D_{me}$	нм	23,770	9,495
6	Средний диаметр микропор, $D_{mic}$	нм	1,5	1,3
7	Удельная поверхность (БЭТ), $S_{уд}$	м <sup>2</sup> /г	49,243	91,408
8	Удельная поверхность (по Лэнгмюру), $S_{уд}$	м <sup>2</sup> /г	92,077	158,661
9	Энергия адсорбции, $E_0$	кДж/моль	5,691	5,960

Полученные результаты говорят о том, что в результате термохимической обработки произошло частичное закрытие микро- и мезопор малых диаметров (менее 15 нм), однако при этом на 25,2% увеличилось общее количество пор за счет прироста макропор. Что должно положительно сказаться на адсорбционной способности материала. Для подтверждения это положения исследовали адсорбцию метиленового синего (рисунок 3.16). Изменение вида изотермы (рисунок 3.16) после проведения термообработки подтверждает сделанное предположение: адсорбционная способность модифицированной опоки увеличивается, но незначительно, менее, чем на 20%.

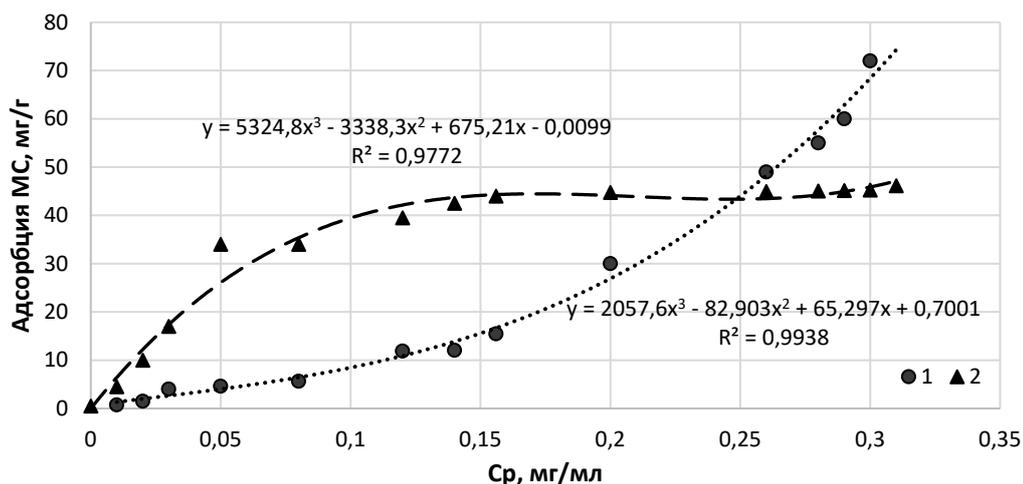


Рисунок 3.16 – Адсорбция МС на опоке, модифицированной термощелочной обработкой (1) и без обработки (2)

Для описания свойств пористых материалов кроме удельной поверхности, размера пор и распределения их по размерам исследовались такие физико-механические характеристики, как пористость, плотность, прочность механическую, износостойкость и другие.

Физико-механические свойства исследуемых образцов ДК представлены в таблице 3.11. Анализ полученных данных показывает, что исследуемые адсорбенты имеют общий химико-минералогический состав (таблица 3.7) и физико-механические свойства (таблица 3.11), что позволяет использовать их в технологиях сорбционной очистки сточных вод. Из факторов, влияющих на скорость адсорбции, выделим в первую очередь, площадь поверхности адсорбента.

Таблице 3.11 – Физико-механические свойства дисперсных кремнезёмов

№ образца	Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup>	Прочность механическая, кгс/см <sup>2</sup>	Пористость, %	Водостойкость, %	Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	Виброизнос, %
1	0,9	110	41	98	1,42	0,6
2	0,6	-	45	85	1,31	-
3	0,7	80	69	90	0,51	0,4
4	0,8	140	32	98	0,98	0,3
5	0,9	120	35	97	0,56	0,8

Примечание. Насыпная плотность зависит от размера фракции.

Скорость адсорбции увеличивается с увеличением площади поверхности адсорбента. Скорость адсорбции равна единице, деленной на диаметр адсорбента для порошкового адсорбента. Еще один фактор, влияющий на скорость адсорбции, - это природа растворенного вещества (адсорбата). Она зависит от растворимости растворенного вещества, длины молекулярной цепи, размера молекулы растворенного вещества (увеличение размера молекулы растворенного вещества способствует адсорбции). Из других важных условий отметим геометрию молекул (разветвленные легче удаляются, поскольку легко захватываются в пустотах), а также степень ионизации. Нативные ДК не обладают высокими показателями сорбционной емкости, которая связана как с площадью поверхности пор, доступных к сорбции, так и с количеством активных центров на поверхности адсорбентов. Поэтому проводят модифицирование природного сырья химическими или термическими способами, например [261, 383, 397].

Однако, для целей нашего исследования, рассматриваемая область применения изучаемых адсорбентов в крупнотоннажных процессах водоочистки накладывает ограничения экономического характера. Поэтому исследование влияния термохимического модифицирования не будет проводиться в рамках данной работы.

#### **3.2.4. Современное представление о природе адсорбционных явлений на поверхности адсорбента**

Адсорбционная способность опоки, также, как и дисперсных кремнеземов в целом, обусловлена наличием активных центров на ее поверхности [328, 331].

Согласно полученным данным и исследованиям других авторов (глава 3.2.2), опоки Каменоярские состоят преимущественно из опала-К (до 80%), а их химически активная часть представлена алюмосиликатами, включая глинистые минералы (иллит, монтмориллонит), до 30 мас.%, а также цеолитовыми породами (гейландитм, клиноптилолитм), до 6 мас.%. Авторами [407-410] неоднократно отмечалось влияние наличия поверхностных гидроксильных групп на активные центры адсорбции на поверхности ДК. Известно также, что указанные группы

обуславливают такие свойства поверхности адсорбента, как гидрофильность, растворимость, заряд, кислотность, ионный обмен и способность к адсорбции. Таким образом, физическая и химическая адсорбция на ДК в основном обусловлена «реакционноспособными гидроксильными группами» различного типа [407].

Известно, что поверхностные ОН-группы являются одним из тех активных центров, с которыми взаимодействуют молекулы сорбционно связанной воды [325, 328, 329, 411]. Кроме того, поверхностные и структурные гидроксильные группы являются потенциальным источником следов молекулярно связанной воды. В самом деле, при дегидроксилировании дисперсных гидрофильных материалов, протекает ли она по гомогенному, или по негетогенному механизму топотаксических превращений, всегда наблюдается образование молекул воды. Последние под действием температуры или разряжения десорбируются с твердой поверхности. Десорбция, однако, сдвигает равновесие указанного типа (формула 3.11) в сторону образования новых молекул воды



Исследования, проведенные Лыгиным В.И. и его коллегами [405, 411], показали, что в выделение воды в основном происходит за счет взаимодействия соседних силанольных групп -Si-OH. Однако эти группы могут входить в состав различных силикатных структур, включая цепные и кольцевые образования. В результате часть силанольных групп остается внутри структуры кремнезема, тогда как другая часть локализуется на поверхности пор. Некоторые из этих поверхностных гидроксильных групп образуют устойчивые водородные связи, особенно в областях с высокой кривизной поверхности, в узких порах или в местах контакта глобул.

Современные теории, объясняющие природу адсорбционных центров кремнезема, опираются на два ключевых подхода. Первый, предложенный Киселевым А.В. и его соавторами [325, 326], утверждает, что «...основную роль в адсорбции играют поверхностные гидроксильные группы». Вторым подходом, представленным в работах Лыгина и его коллег [405, 411], допускает возможность

адсорбции «...на координационно ненасыщенных атомах кремния и силанольных группах».

В исследованиях [365, 406, 407] также обосновано существование на поверхности кремнеземов двух типов гидроксильных групп - слабокислотных и слабоосновных (рисунок 3.19). Причем большей кислотностью обладают тройные группы (из трех ОН-групп) (рисунок 3.19, а), но количество таких центров невелико (~ 6% от количества всех ОН-групп поверхности). Эти центры являются наиболее сильными в энергетическом отношении, сорбируют сразу «гроздь» 3-5 молекул воды.

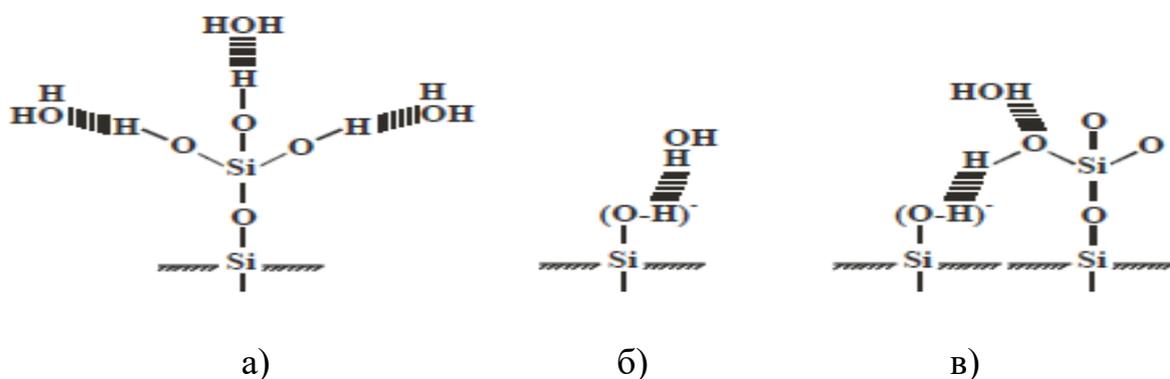


Рисунок 3.19 – Центры адсорбции на кремнеземе, согласно [365]: а) катионные гидроксилы, б) анионные гидроксилы, в) Н-связные катионные гидроксилы

В процессе дальнейшего заполнения (регидроксилирования) происходит адсорбция на анионных ОН-группах (рисунок 3.19, б) за счет водородных связей. В последнюю очередь адсорбция происходит на катионных гидроксилах (рисунок 3.19, в). По мере заполнения активных центров происходит смыкание всех молекул воды – образуется пленка. Дальнейшая адсорбция происходит за счет водородных связей с нижними слоями воды, пора заполняется и наступает стадия капиллярной конденсации.

Такая схема адсорбции воды позволяет объяснить механизмы получения модифицированных кремнеземов при создании материала с гидрофобными свойствами, например, для адсорбции нефтепродуктов [365, 406, 411].

Существуют еще несколько факторов, влияние которых было подтверждено как нашими исследованиями, так и работами других авторов. В работах [328, 364, 377] указывается, что присутствие примесей алюминия на поверхности

кремнезема, а также их диффузия из внутренних областей частиц в процессе термической обработки «...усиливают взаимодействие поверхности с органическими основаниями, аммиаком, водой и другими веществами, способными передавать протон, электрон или оба одновременно». Поэтому наличие примесей алюминия, а также бора, считается положительным явлением для адсорбционных процессов. В ряде исследований [365, 369, 372, 411] предлагаются возможные механизмы образования энергетически устойчивых систем в процессе адсорбции: координация алюминиевых катионов с ближайшими ионами кислорода в кремнекислородной матрице, связывание алюминия с адсорбированной молекулой (при условии, что энергия взаимодействия компенсирует затраты на структурные перестройки), а также внедрение алюминиевого катиона в структуру кремнезема для повышения его координации с поверхностью (рисунок 3.20).

Лыгиным [411] также установлено, что электронно-акцепторные свойства координационно ненасыщенных атомов алюминия по отношению к адсорбируемым молекулам зависят от их способности к протонизации соседних гидроксильных групп, связанных с кремнием. Этот процесс приводит к усилению кислотных характеристик материала по Бренстеду.

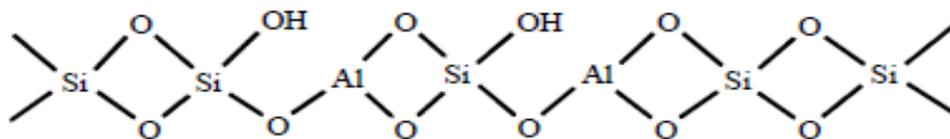


Рисунок 3.20 – Структурная модель кислотных центров на поверхности опоки с алюминиевыми примесями, согласно данным [411].

Проявляемые алюминиевыми примесными центрами кислотные свойства во многом определяются условиями предварительной обработки кремнезема. Термическая обработка также может влиять на количество реакционноспособных групп на поверхности опоки. При уменьшении площади силоксановой поверхности снижается адсорбционная способность материала, поскольку первыми на поверхности адсорбируются молекулы воды, вызывая регидроксилирование [409, 410].

Для повышения эффективности сорбционной очистки сточных вод с применением дисперсных кремнезёмов в качестве адсорбента необходимо подбирать оптимальный средний диаметр частиц, обеспечивающий баланс между проницаемостью и адсорбционной способностью. Увеличение проницаемости материала возможно за счет повышения температуры прокаливании нативной породы, так как этот процесс способствует росту среднего диаметра ее частиц.

Таким образом, возникает необходимость проверить предположение о роли гидроксильных групп в адсорбционной способности опок. Для этого провели исследование влияния термообработки опоки на ее растворимость. На рисунке 3.21 приведена зависимость растворимости кремнезема опоки в воде при температуре 20 °С.

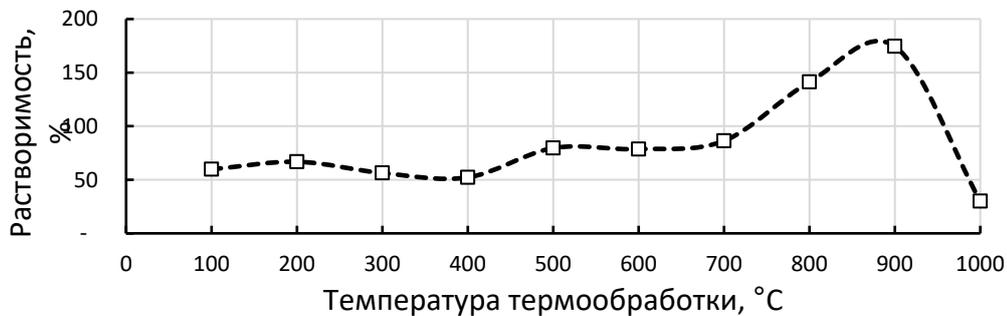


Рисунок 3.21 – Растворимость опоки в воде после прокаливания

Повышение растворимости кремнезема должно было сказаться на адсорбционной способности образца. Для подтверждения этого предположения исследовали адсорбцию метиленового синего на образцах опоки. Полученные результаты приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Исследование  $A_{мс}$ , мг/г, на образцах опоки фракций 0,7-1,4 мм (опыт 1) и порошке (опыт 2)

Опыт	Температура термообработки, °С							Коэффициент $r$
	100	200	400	500	600	800	1000	
1	39,20	34,25	28,56	25,47	20,69	17,54	5,61	0,979, $p < 0,001$ , N=10
2	34,25	30,12	25,11	21,30	15,62	10,12	2,32	0,993; $p < 0,001$ , N=10

Из анализа данных таблицы 3.12 можно сделать вывод о снижении адсорбционной способности прокаленного до 1000 °С образца опоки за счет уменьшения количества кремнезема. Тогда как ранее нами была установлена

обратная зависимость адсорбции  $A_{MC}$  ( $r=-0,779$ ;  $p < 0,001$ ). Что позволило сделать вывод о существенном влиянии уменьшения количества активных центров адсорбции (гидроксильных групп) на поверхности образцов.

Однако, как отмечают авторы [365, 407] после термообработки ДК не становятся гидрофобными, а могут поглощать влагу, т.е. способны к регидроксилированию поверхности. Для подтверждения общего характера найденной закономерности для ДК была исследована зависимость водопоглощения,  $W_m$ , образцов пород №1-5, подготовленных одинаково: породы сушили при 170-200 °С, затем измельчали, делали ситовый рассев и отбирали фракцию для исследований ~100 мкм. Дополнительно исследовали зависимость содержания глинозема в образцах (таблица 3.13).

Таблица 3.13– Влияние водопоглощения на адсорбцию метиленового синего

Порода, месторождение	Водо-поглощение, W, %	Содержание глинозема, мас. %	$A_{MC}$ , мг/г (концентрация раствора 1 г/л, 20 °С)
Песок кварцевый (Волгоградский карьер)	34,15±0,50	0,30±0,10	7,15±0,65
Опока Каменоярского мр	59,5±0,50	6,80±0,42	47,22±1,69
Опока Саратовского мр	76,02±0,02	6,58±0,18	48,5±1,50
Опока Артемовского мр	55,2±0,18	5,93±0,48	43,80±3,00
Опока Сухоложского мр	71,02±0,30	7,12±0,15	51,77±0,58
Диатомит Инзенского мр	149,77±0,34	5,52±1,49	47,48±1,64
Бентонит Березовское мр	150±10	16,5±3,5	136,5±6,0

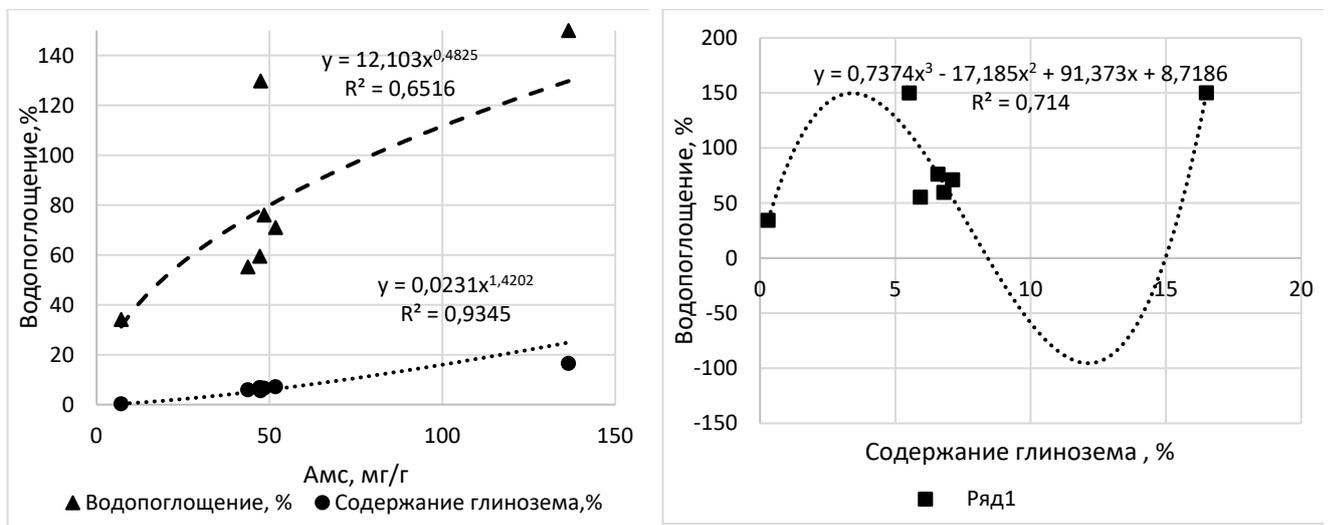
Для наглядности сравнения показателей проводили с материалами, существенно отличающимися по водопоглощению и наличию глинозема – песком и бентонитом. Из анализа полученных данных следует, что между величиной адсорбции  $A_{MC}$  и водопоглощением породы существует положительная корреляция  $r=0,824$ ,  $p < 0,001$ ,  $N=12$ . Подтверждена ранее полученная корреляция между величинами адсорбции и содержанием глинозема  $r=0,992$ ,  $p < 0,001$ ,  $N=12$ . Между величинами водопоглощения и содержанием глинозема также существует положительная корреляция  $r=0,776$ ,  $0,01 < p < 0,001$ ,  $N=12$ . Уравнения регрессии, описывающие полученные зависимости, следующие:

$$A_{MC} = 12,103W^{0,48} ; \quad (3.12)$$

$$A_{MC} = 0,023C^{1,42} ; \quad (3.13)$$

$$W = 0,737C^3 - 17,185 C^2 + 91,373C + 8,719. \quad (3.14)$$

Полученные при статистической обработке коэффициенты детерминации (рисунок 3.22) имеют значения  $R^2=0,651$ ;  $0,934$ ;  $0,714$ , что показывает хорошую сходимость проведенных измерений. В связи с этим рекомендуется применять карьерный материал, обладающий достаточно высокими показателями адсорбции и низкими значениями проницаемости, без предварительной термической обработки, в качестве адсорбента для очистки сточных вод в напорных фильтрах.



а)

б)

Рисунок 3.22 – Влияние водопоглощения и содержания глинозема на адсорбционные способности образцов

### 3.2.5. Изучение кинетики адсорбции на опоке

Оценка скорости адсорбции, являющаяся ключевым аспектом при разработке сорбционной системы, существенно влияет на длительность адсорбционного процесса [381, 412]. На эту скорость воздействуют концентрация адсорбата, химическая природа растворенного вещества, температура воды, а также свойства и тип адсорбента.

Процесс адсорбции проходит в три этапа: 1) перемещение веществ из раствора к поверхности адсорбента (внешняя диффузия); 2) сам процесс адсорбции; 3) перемещение вещества внутри зерен адсорбента (внутренняя

диффузия). Из них последние два этапа наиболее значимы для скорости адсорбции из раствора [413-415].

Обычно считают, что скорость адсорбции высокая, и этап адсорбции не ограничивает процесс. Поэтому определяющими стадиями выступают внешняя или внутренняя диффузия, хотя в некоторых случаях обе могут ограничивать процесс [416]. В зоне внешней диффузии скорость переноса вещества зависит от уровня турбулентности потока, определяемого скоростью жидкости. Во внутридиффузионной зоне интенсивность массопереноса зависит от характеристик адсорбента - его структуры, размера и формы пор, размеров зерен и молекул адсорбируемого вещества, а также от коэффициента массопереноса.

Оптимальные условия для эффективной адсорбции сточных вод предполагают ограничение гидродинамического режима в области внутренней диффузии. Снижение сопротивления внутри диффузионного процесса достигается подбором адсорбента с подходящей структурой и уменьшением размера его зерен.

При адсорбции из растворов наряду с поглощением нейтральных молекул может происходить и адсорбция ионов. Положительно заряженные ионы обычно адсорбируются на сорбентах с отрицательно заряженной поверхностью и наоборот, что сопровождается обменом ионов между раствором и адсорбентом - так называемой ионообменной адсорбцией [234, 235].

Для установления кинетических параметров сорбции на опоке провели серию экспериментов в статических условиях на модельных растворах, содержащих нефтепродукты и ИТМ, которые готовили по методике (глава 2.2.2) Сорбционную емкость определяли по формуле (ф. 2.19). Для точной интерпретации экспериментальных данных важно установить стадию, которая ограничивает скорость адсорбционного процесса и определяет механизм сорбции. Любой из трех ранее упомянутых этапов может выступать в качестве лимитирующей стадии адсорбции. Основные факторы, влияющие на скорость адсорбции из раствора, - это диффузия в порах и пленочная диффузия. Поскольку они действуют совместно, более медленный из этих процессов считается лимитирующей стадией в адсорбционном процессе [416].

Внутренняя диффузия может быть описана уравнениями модели Вебера и Морриса [414]. Так как нами установлено, что исследуемые образцы опоки относятся к мезопористым, наличие микропор составляет менее 3%, то обработка результатов по этой модели не проводилась.

Таким образом, кинетические зависимости позволяют установить скорость поглощения адсорбата на границе твердая поверхность-жидкость, время удаления извлекаемого компонента, скорость достижения адсорбционного равновесия, максимальную емкость сорбента, а также установить механизм взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Полученная информация позволяет рассчитать установки для реализации процесса. Результаты экспериментов показаны на (рисунке 3.23).

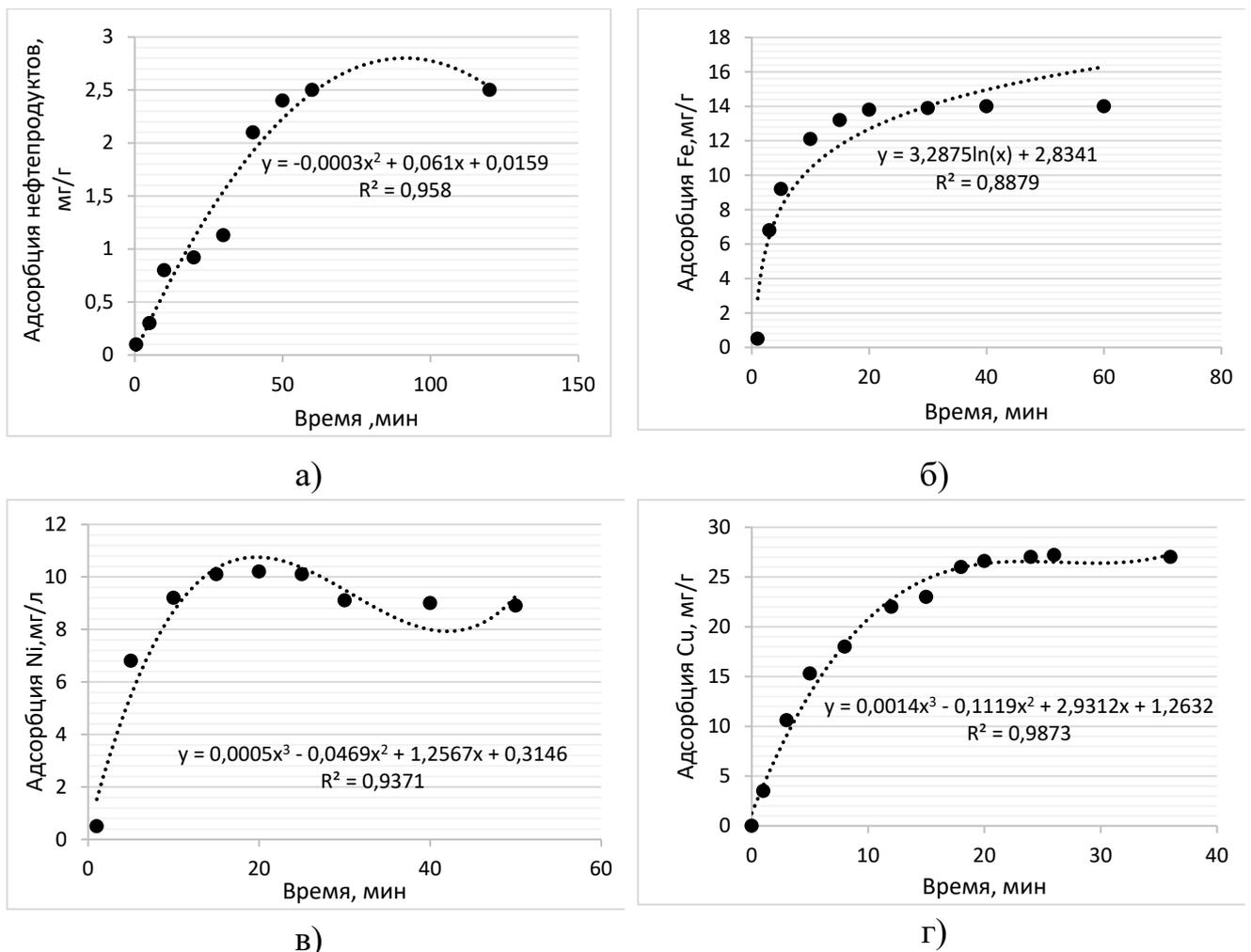


Рисунок 3.23 – Кинетические зависимости процесса сорбции: нефтепродуктов (а),  $Fe^{2+}$ (б),  $Ni^{2+}$ (в),  $Cu^{2+}$ (г)

Из анализа рисунка 3.23 видно, что время достижения максимальной адсорбции для ИТМ составляет ~20-30 мин, для нефтепродуктов ~2 часа.

Следующие эксперименты проводили уже с учетом полученного результата. Форма кинетических кривых показывает, что в течение первых 10-15 минут происходит активная адсорбция ИТМ. Это связано с наличием отрицательно заряженной поверхности адсорбента при  $pH = 7,5$ . Что подтверждается другими исследованиями ДК, например [354,412].

Для уточнения самой медленной стадии адсорбции была выполнена обработка полученных кинетических зависимостей в координатах уравнений псевдо-первого порядка (ф.2.30)  $\ln(A_e - A_t)$  и псевдо-второго порядка (ф.2.31)  $\frac{t}{A_t}$  от времени контакта ( $t$ ). Линеаризованные кривые показаны на рисунках 3.24 и 3.25.

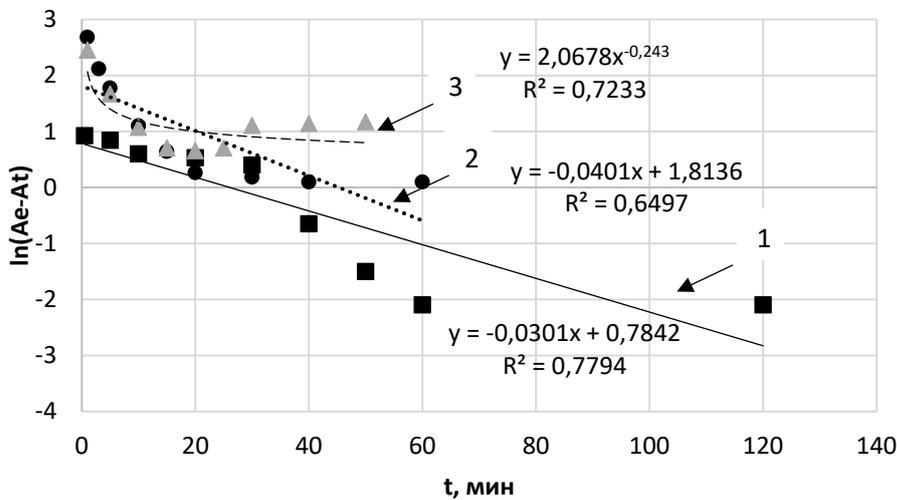


Рисунок 3.24 – Кинетические зависимости адсорбции нефтепродуктов (1),  $Fe^{2+}$ (2),  $Ni^{2+}$ (3), в координатах модели псевдо-первого порядка

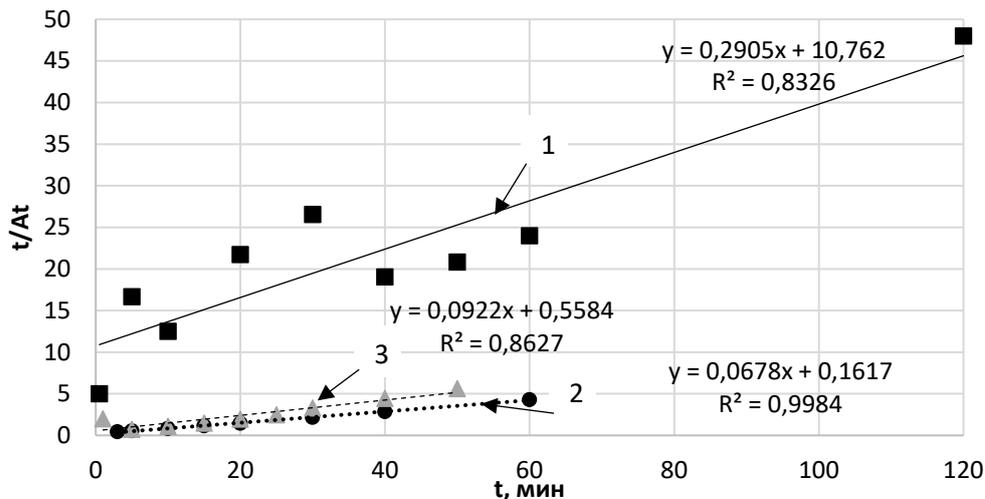


Рисунок 3.25 – Кинетические зависимости адсорбции нефтепродуктов (1),  $Fe^{2+}$ (2),  $Ni^{2+}$ (3), в координатах модели псевдо-второго порядка

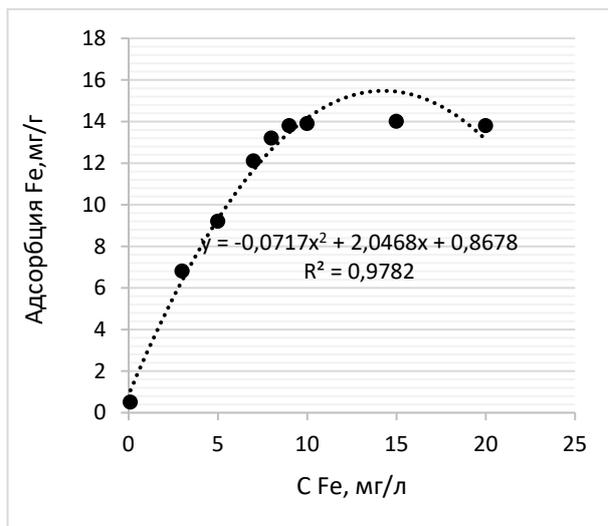
Параметры моделей сведены в таблицу 3.14.

Таблица 3.14 – Параметры кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка

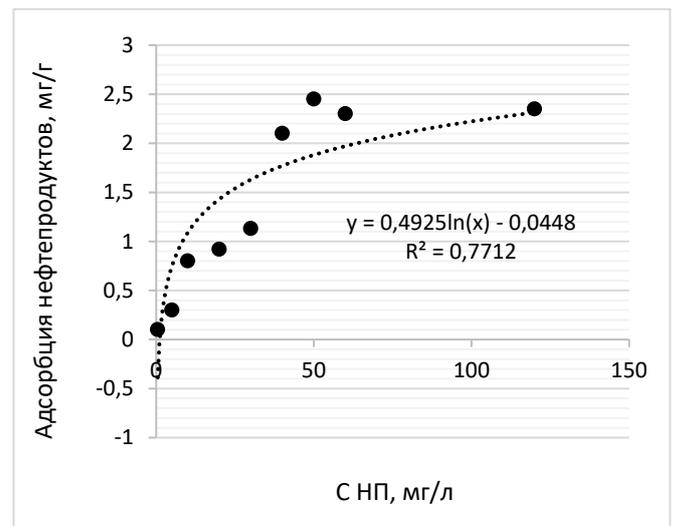
Адсорбат	$A_e$ , мг/г	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка		
		$K_1$ , мин <sup>-1</sup>	$A_t$ , мг/г	$R^2$	$K_2$ , г·мг <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	$A_t$ , мг/г	$R^2$
Нефтепродукты	2,623	0,033	2,614	0,7794	0,291	2,731	0,8326
Железо (II)	15,082	0,069	14,356	0,6497	0,068	15,296	0,9984
Никель (II)	12,126	0,040	11,841	0,7233	0,071	12,630	0,8627

При сравнении коэффициентов регрессии  $R^2$  полученные кинетические зависимости более точно описываются уравнением псевдо-второго порядка. Аналогичные результаты получены авторами исследования [354] на трепеле. Установленные зависимости говорят, что скорость процесса адсорбции изученных компонентов на опоке определяется не только скоростью диффузии, но в большей степени скоростью химического взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом. Поэтому лимитирующей стадией в процессе адсорбции  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и нефтепродуктов на опоке хемосорбция.

Представленные на рисунке 3.26 (а, б, в) изотермы по классификации БДДТ относятся к I типу.



а)



б)

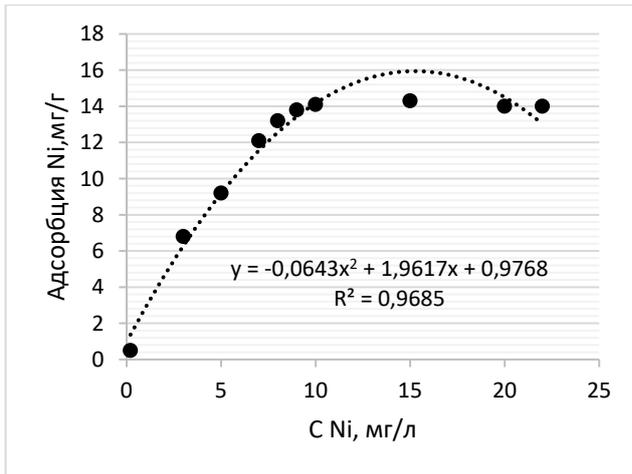
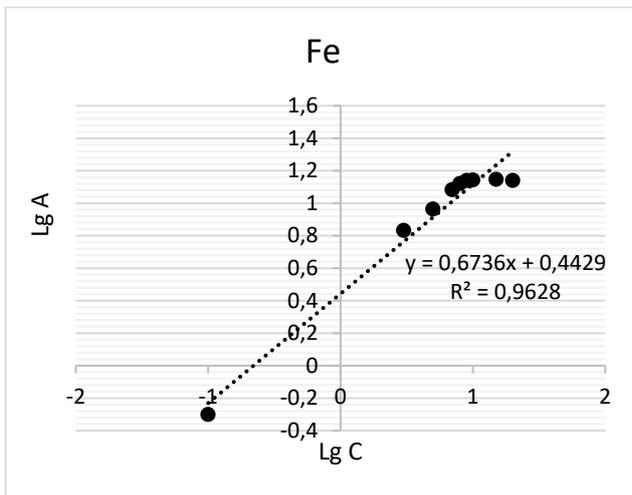


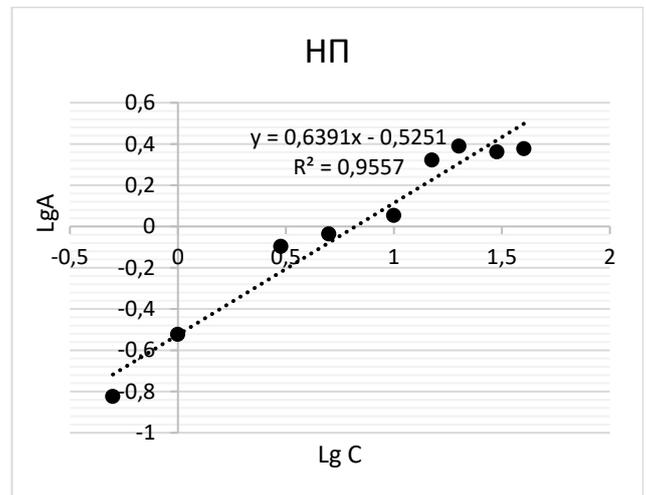
Рисунок 3.26 – Изотермы адсорбции  $\text{Fe}^{2+}(a)$ , нефтепродуктов ( $\delta$ ),  $\text{Ni}^{2+}(e)$

в)

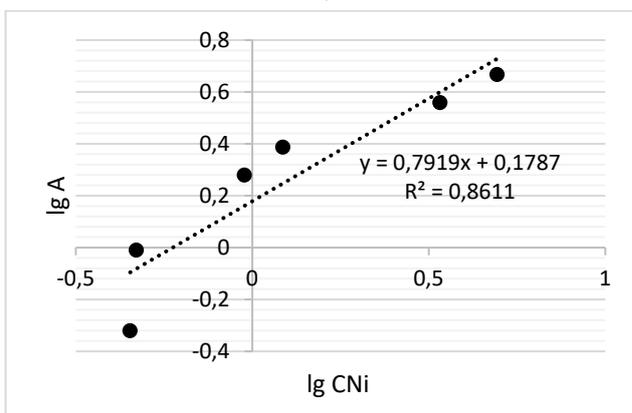
Для изучения удобно линеаризовать изотермы в координатах уравнений Ленгмюра или Фрейндлиха [381,382] (рисунок 3.27).



а)



б)



в)

Рисунок 3.27 – Изотермы адсорбции  $\text{Fe}^{2+}(a)$  и нефтепродуктов ( $\delta$ ),  $\text{Ni}^{2+}(e)$  в координатах уравнения Фрейндлиха

На основании полученных значений коэффициентов корреляции  $R^2$  можно сделать вывод о хорошей аппроксимации изотерм сорбции железа и никеля

уравнением Ленгмюра, что говорит об адсорбции на отдельных адсорбционных центрах с образованием мономолекулярного слоя. Тогда как распределение нефтепродуктов – уравнением Фрейндлиха, что говорит об полиномиальном распределении нефтепродуктов на поверхности опоки (таблица 3.15).

Константы адсорбционного равновесия, рассчитанные по равновесной кривой, характеризуют крутизну изотермы адсорбции и степень использования сорбента, а значение равновесной удельной адсорбции позволяет определить необходимую дозу сорбента для статических условий адсорбции. В динамических условиях доза сорбента при стабильной работе адсорбера увеличивается на 15-20% [210].

Таблица 3.15 – Результаты обработки изотерм

Адсорбат	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	$A_{max}$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
Нефтепродукты	3,832	0,859	0,665	0,598	0,519	0,958
Железо (II)	15,113	0,589	0,998	0,639	0,422	0,963
Никель (II)	10,954	0,621	0,598	0,792	0,189	0,861

Для определения кинетических характеристик процессов извлечения нефтепродуктов из воды с использованием сорбента, необходимых для расчета основных параметров фильтра-адсорбера, была построена выходная кривая для извлечения индустриального масла Т-22 (ГСО) из водной эмульсии (высота слоя фильтра,  $h = 1,4$  м) (рисунок 3.26). Дополнительно было изучено влияние температуры на скорость адсорбции.

Как и ожидалось, с увеличением температуры обрабатываемого раствора скорость извлечения нефтепродуктов увеличивается.

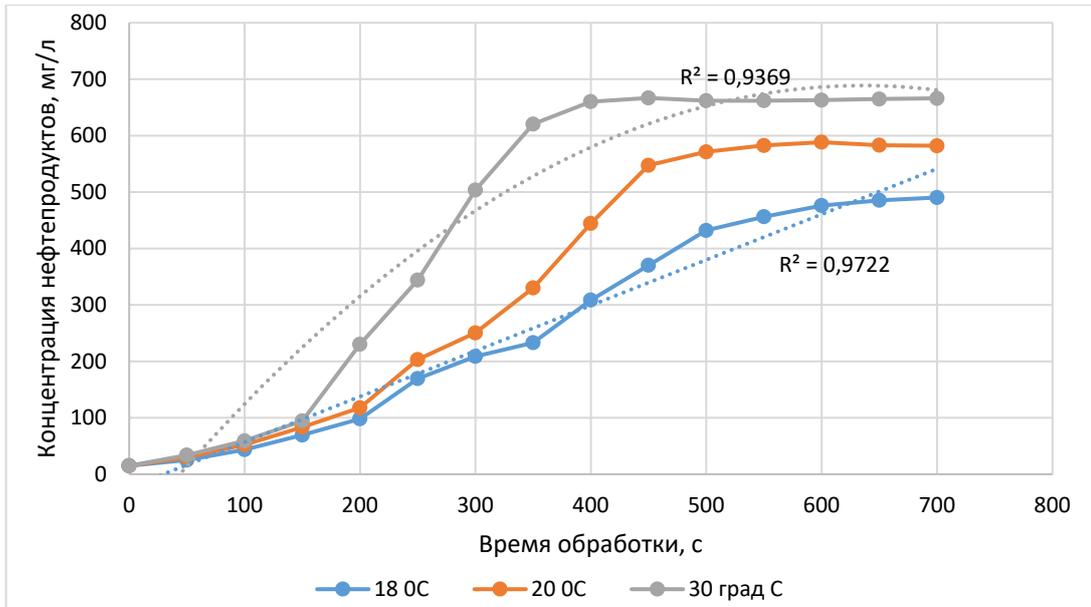


Рисунок 3.26 - Кинетика извлечения нефтепродуктов из водной эмульсии масла промышленного при разной температуре

### 3.3. Особенности фильтрующих свойств опоки

Осветление воды путем фильтрации – основной рабочий процесс, сопровождающийся изменением гидравлического сопротивления фильтрующего слоя, что важно учитывать при проектировании и эксплуатации фильтров [187].

Существует несколько теорий очистки слабо концентрированных суспензий методом фильтрации, предложенных как отечественными [232, 233], так и зарубежными исследователями [417, 418]. Все они сходятся во мнении, что со временем снижается задерживающая способность фильтрующей загрузки из-за накопления осадка в порах. Однако механизмы влияния осадка на снижение эффективности загрузки интерпретируются по-разному [192, 193, 231, 419].

Одна группа исследователей объясняет снижение задерживающей способности изменениями в геометрии пористой среды. Другая группа считает, что основная причина кроется в изменении динамических условий фильтрации, что зависит в первую очередь от прочности осадка, накопленного в глубине загрузки.

Наиболее известная теория фильтрационной очистки воды разработана Д.М. Минцем [230]. Суть ее в том, что вода, проходя через зернистую загрузку, теряет

взвешенные частицы, которые задерживаются на поверхности фильтрующего материала. Эффективность этого процесса зависит от физико-химических свойств загрязнений, свойств фильтрующей загрузки и гидродинамических факторов. По мере накопления загрязнений поровый объем загрузки сокращается, гидравлическое сопротивление возрастает, что приводит к увеличению потери напора. Фильтрация делится на несколько стадий: перенос частиц к поверхности фильтра, закрепление их на зернах и последующий отрыв и возвращение в поток.

Удаление примесей происходит благодаря силам адгезии. Осадок на зернах загрузки имеет слабую структуру, которая может разрушаться под воздействием гидродинамических сил. Часть прилипших частиц отрывается и транспортируется в глубину фильтрующего слоя, где снова оседает в поровых каналах (суффозия). Таким образом, осветление воды можно рассматривать как результат процессов адгезии и суффозии. Процесс осветления воды в фильтрующей загрузке продолжается до тех пор, пока частицы загрязняющих веществ прочно удерживаются на ее поверхности и скорость их закрепления превышает скорость отрыва. По мере заполнения верхних слоев загрузки задержанными частицами зона активной фильтрации постепенно смещается вниз по потоку. В конечном итоге, при полном насыщении фильтрующего материала, эффективность очистки снижается, и концентрация взвешенных веществ в выходном потоке начинает расти.

Промежуток времени, в течение которого фильтр поддерживает заданную степень осветления, называется временем защитного действия загрузки,  $t_3$ . При достижении этого времени или предельной потери напора ( $H_{np}$ ),  $t_n$ , фильтр переводится в режим промывки обратным током воды для очистки загрузки, а загрязнения сбрасываются в дренаж. Основные уравнения, описывающие эти два условия, (3.30) и «3.31) аналогичны уравнению Шилова (2.32) для расчета времени задерживающей способности сорбционного фильтра:

$$t_3 = \frac{1}{k} \cdot \frac{b}{a} \cdot \left( x - \frac{x_0}{b} \right), \quad (3.36)$$

$$t_n = \frac{H_{np} - H_0}{\varphi_{H_0} F(A)} x \frac{a}{b}, \quad (3.37)$$

где  $\varphi = \left(\frac{d_3}{d_{20}}\right)^2$  – коэффициент неоднородности загрузки; (3.38)

$x$  – толщина слоя загрузки;  $k$  и  $X_0$  – константы, зависят от требуемого эффекта очистки  $C/C_0$  (принимаются по номограммам Минца);  $b$  – интенсивность задержания взвеси,  $\text{м}^{-1}$ ;  $a/b$  – параметр, характеризующий скорость проникновения взвеси в глубь загрузки,  $\text{м/ч}$ ;  $d_3$  и  $d_{20}$  – диаметр зерен загрузки,  $\text{мм}$ , эквивалентный и средний диаметр зерен первого слоя загрузки толщиной 20 % от полной.

С технико-экономической точки зрения оптимальной считается ситуация, когда  $t_3 = t_n$ . Из анализа уравнений (3.36) и (3.37) следует, что за счет изменения толщины загрузочного слоя или эквивалентного диаметра зерен и увеличения скорости фильтрации можно сократить  $t_3$  или  $t_n$ , чтобы достигнуть равенства, при котором производительность фильтра максимальна.

Способность фильтра удерживать взвешенные частицы определяется массой для крупных взвесей и поверхностными силами для мелких и коллоидных частиц. Заряд взвешенных частиц имеет важное значение, поскольку частицы с одноименным зарядом не способны объединяться, образуя осадок. Это ограничение преодолевается с помощью искусственной коагуляции. В традиционных осветлительных фильтрах чаще наблюдается пленочная фильтрация, тогда как объемная фильтрация применяется в двухслойных фильтрах. В таких фильтрах нижний слой состоит из кварцевого песка с размером зерен 0,65-0,75  $\text{мм}$ , а верхний слой - из адсорбента меньшей плотности (в данном исследовании 1,6  $\text{г/см}^3$ ) с диаметром зерен 1,0-1,25  $\text{мм}$ . Взвеси проникают в глубину слоя и оседают в его порах, на поверхности зерен. Более мелкие взвеси, прошедшие через верхний слой, задерживаются в слое песка. Во время промывки слои не смешиваются, так как плотность опоки почти вдвое меньше плотности песка.

**Скорость фильтрования** определяется рядом факторов, включая свойства фильтрующего материала, характеристики загрязняющих частиц (например, сминаемые – гидроксид железа, и несминаемые – кварцевые частицы), толщину слоя загрузки и температуру воды. Так, в песчаных фильтрах повышение температуры воды с 20 до 60  $^{\circ}\text{C}$  позволяет вдвое увеличить скорость фильтрации без потери эффективности.

**Условия применения.** Осветлительные фильтры используются для удаления взвешенных частиц, концентрация которых достигает  $100 \text{ мг/дм}^3$  при применении двухслойных загрузок и до  $50 \text{ мг/дм}^3$  – в однослойных системах. Если исходная вода обладает перманганатной окисляемостью свыше  $15 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$  или цветностью более  $30^\circ$  по платиново-кобальтовой шкале, требуется применение двухслойных фильтров. В случае, если окисляемость не превышает  $8 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ , достаточно однослойной фильтрационной системы.

**Фильтрующие материалы.** При выборе фильтрующего материала необходимо учитывать его химическую стойкость и механическую прочность. Наиболее часто используются кварцевый песок, антрацит, шунгизит, аглопорит и керамзит. Керамзит широко исследован как зернистый материал, в то время как шунгизит и аглопорит – менее. Исследования показали схожесть их технологических характеристик, при этом керамзит доступен в большинстве промышленных регионов.

Для повышения эффективности осветления и увеличения грязеемкости фильтра применяют многослойные загрузки. В двухслойных фильтрах верхний слой состоит из легких крупных частиц, а нижний – из более тяжелых и мелких. При выборе новых загрузок предпочтение отдают материалам с высокой удельной поверхностью и пористостью, что обеспечивает увеличение грязеемкости и улучшает фильтрационную эффективность.

Параметры фильтрующей загрузки, такие как химическая стойкость и механическая прочность, регулируются стандартом [316]. После определения этих параметров оценивают технологические характеристики: фильтроцикл, режим промывки и другие показатели. Важнейшие факторы, влияющие на свойства загрузочного материала, включают эквивалентный диаметр зерен, их размер, время эксплуатации и интенсивность подачи воды.

В водоочистке на крупных промышленных объектах требуются фильтры, не нуждающиеся в высоком давлении, например, с крупнозернистой загрузкой, где осадки накапливаются внутри фильтрующего слоя. Анализ процесса фильтрования

позволяет определить параметры для конкретного качества воды и использовать их для расчета фильтрующей загрузки.

В ходе исследования были определены физико-химические свойства опоки, такие как истираемость и измельчаемость, которые показывают ее механическую прочность: измельчаемость не превышает 4 %, а истираемость - 0,5 %, что соответствует требованиям прочности. В таблицах 3.16 и 3.17 представлены данные по механической прочности опоки и других материалов, применяемых в фильтровании.

Таблица 3.16 – Характеристика механической прочности опоки

Показатель	Значение			
	max	min	среднее	норма
Измельчаемость, %	0,22	0,14	0,20	4,0
Истираемость, %	0,09	0,06	0,08	0,5

Таблица 3.17– Сравнительные данные показателей механической прочности (составлено автором с использованием [367])

№ пп	Материал	Истираемость, %	Измельчаемость, %
1	2	3	4
1	Дробленый антрацит ПКФ «Синтез»	0,30	2,87
2	Кварцевый песок «Гора Хрустальная»	0,15	2,60
3	Кварцевый песок (Волгоградский карьер)	0,14	1,17
4	Кварцевый песок (Криводановский карьер)	0,40	15,9
5	Дробленый керамзит	2,12	0,12
6	Шунгизит	0,20	1,50
7	Клиноптилолит	0,40	3,40
8	Гранитный песок	0,11	1,40
9	Опока Каменнаярская	0,08	0,20
10	Опока Саратовская	0,08	0,40
11	Опока Артемовская	0,08	0,20

Химическая стойкость сорбционных материалов является важным технологическим показателем. Результаты определений представлены в таблице 3.18. Данные таблицы 3.18 показывают, что исследуемый образец соответствует требованиям к химической стойкости, предъявляемым к сорбционным материалам. Хотя плотность материалов не регулируется нормативными документами, она остается важным технологическим показателем сорбента.

Таблица 3.18 – Показатели химической стойкости опоки

Раствор	Окисляемость, мг/дм <sup>3</sup>	Кремнекислота, мг/дм <sup>3</sup>	Прирост, мг/дм <sup>3</sup>	
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NaOH, 1н.	9,0/10,0	7,1/10,0	не обн./2,0	не обн./2,0
HCl, 1н.	9,8/10,0	7,6/10,0	не обн./2,0	не обн./2,0
NaCl, 1н.	8,6/10,0	7,6/10,0	не обн./2,0	не обн./2,0

Примечание: в знаменателе указаны предельно допустимые значения нормируемых параметров.

Результаты измерений плотности и пористости опоки приведены в таблице 3.19. Как видно из таблицы, пористость образцов варьируется в пределах 24,5% - 34,3%.

Таблица 3.19 – Плотность и пористость опоки

№ пробы	Вес сухой пробы, г	Вес пробы после кипячения, г	Объем пробы, см <sup>3</sup>			Пористость, %		Плотность, г/см <sup>3</sup>
			V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	Max	Min	
1	182,96	259,84	185	285	240	33,3	22,9	1,69
2	181,85	262,46	180	290	245	36,2	26,5	1,83
3	183,12	263,84	190	293	250	33,4	24,0	1,79
						34,3	24,5	1,77

Проведено измерение гидравлической крупности опоки – это скорость оседания твердых частиц в воде при определенной температуре (мм/с). Результаты замеров представлены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Гидравлическая крупность опоки

Образец \ Время, мин	2	5	15	30	60	120	300
Вес исходного образца, г	0,52	-	-	-	-	-	-
Вес осевшего, г	0,08	0,24	0,38	0,44	0,48	0,49	0,49
Вес осевшего, %	16	48	74	88	93	98	98

**Исследование свойств отработанного сорбента.** Было проведено исследование физико-механических свойств опоки, использовавшейся в реальных производственных условиях [401,402]. Адсорбент был загружен в фильтр в 2012 году и служил основной загрузкой более четырех лет (очистные сооружения ООО «ЗапСибНефтехим»). В проекте очистки химически загрязненных сточных вод применялся адсорбент ОДМ-2Ф [398] (опока Артемовского месторождения, Свердловская область) - его описание дано в главе 5. ОДМ-2Ф обладает высокой механической прочностью, превосходя известные отечественные фильтрующие материалы (таблица 3.15). Благодаря своей сорбционной способности, он успешно используется для удаления растворенного железа, марганца и других веществ из воды. Размер его макропор составляет около  $1 \cdot 10^{-3}$  мм.

Удельная поверхность ОДМ-2Ф около  $140 \text{ м}^2/\text{г}$ , что свидетельствует о его развитой пористой структуре. На практике установлено, что для оптимального качества фильтрата и работы фильтра размер зерен должен составлять 0,8–2,0 мм.

Для оценки фильтрующих материалов важны физико-механические свойства, такие как объемный и удельный вес, механическая прочность и пористость. Опока ОДМ-2Ф была разделена на четыре фракции: 3,0–2,5; 2,5–2,0; 2,0–1,5; 1,5–1,2 мм.

Сравнительный анализ показал, что процент измельчаемости и истираемости опоки не превышает допустимый износ для фильтрующих материалов. С увеличением времени эксплуатации сколов острых граней не наблюдается, так как зерна имеют близкую к шарообразной форму, что говорит о прочности материала и подтверждается низким процентом износа.

Анализ данных также показал, что по мере увеличения объемного веса загрузки ОДМ-2Ф общий процент износа уменьшается. При продолжительной эксплуатации темп износа материала также снижается.

Объемный вес загрузки ОДМ-2Ф определялся после высушивания до постоянного веса. В таблице 3.21 приведены результаты измерений для нового, неиспользованного и отработанного материала.

Таблица 3.21 – Результат определения объемных весов

Фракция, мм	Диаметр средний, мм	Объемный вес опоки, г/см <sup>3</sup>	
		новой	отработанной
1,0-1,5	1,21	0,80	0,89
1,5-2,0	1,47	0,78	0,82
2,0-2,5	1,81	0,71	0,76
2,5-3,0	2,25	0,72	0,74

Анализ полученных результатов (таблица 3.21) показывает, что объемный вес в процессе эксплуатации будет увеличиваться в процентном соотношении около 5%.

Важным этапом достижения экологической безопасности предлагаемых технологических решений с использованием природных сорбентов считаем проведение комплексного исследования, результатом которого является получение безопасного для размещения в окружающей среде отхода, либо как в нашем случае – получение вторичного материального ресурса (ВМР). В главе 3.5 приведено подробное описание хода экспериментов и полученные результаты на опоках Каменноярского месторождения.

Все полученные данные показали положительные результаты и показали возможность использование рассматриваемой технологии на практике.

Для проведения динамических испытаний был собран стенд (рисунок 3.29). Основные функции лабораторного стенда:

1. Определение сопротивления материала в режиме фильтрования.
2. Определение оптимальных скоростей потоков при фильтровании.

3. Определение скорости потока жидкости необходимой для взрыхления зернистой загрузки, в режиме обратной промывки.

4. Определение степени расширения слоя загрузки при разной скорости потока жидкости, в режиме обратной промывки.

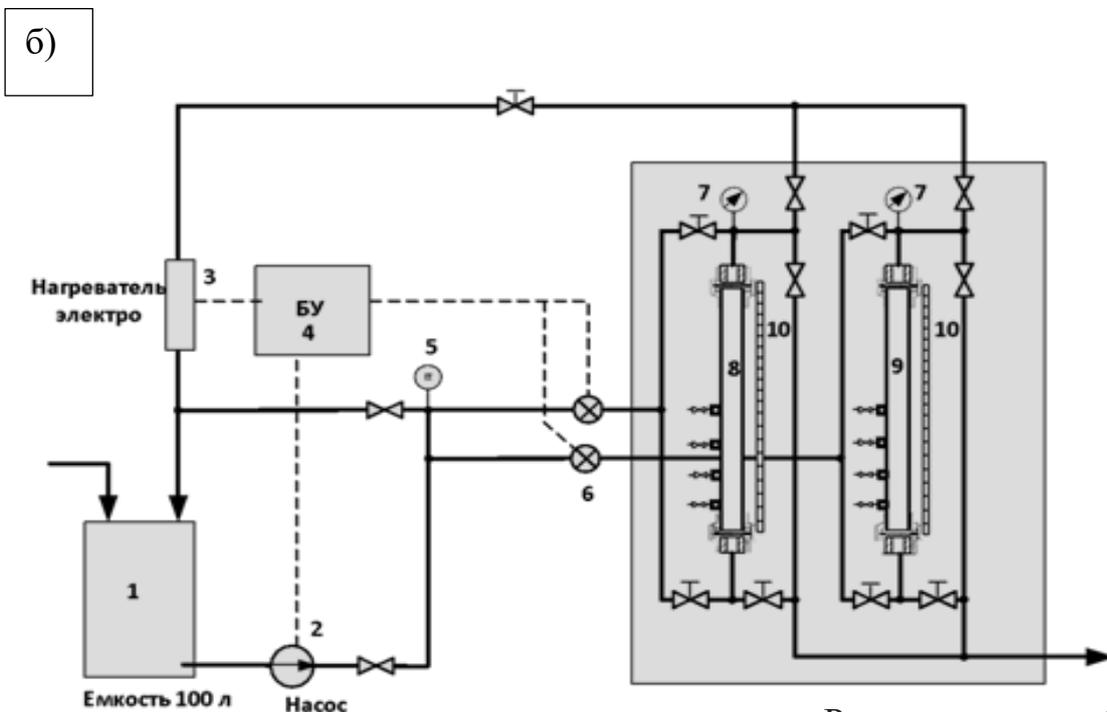
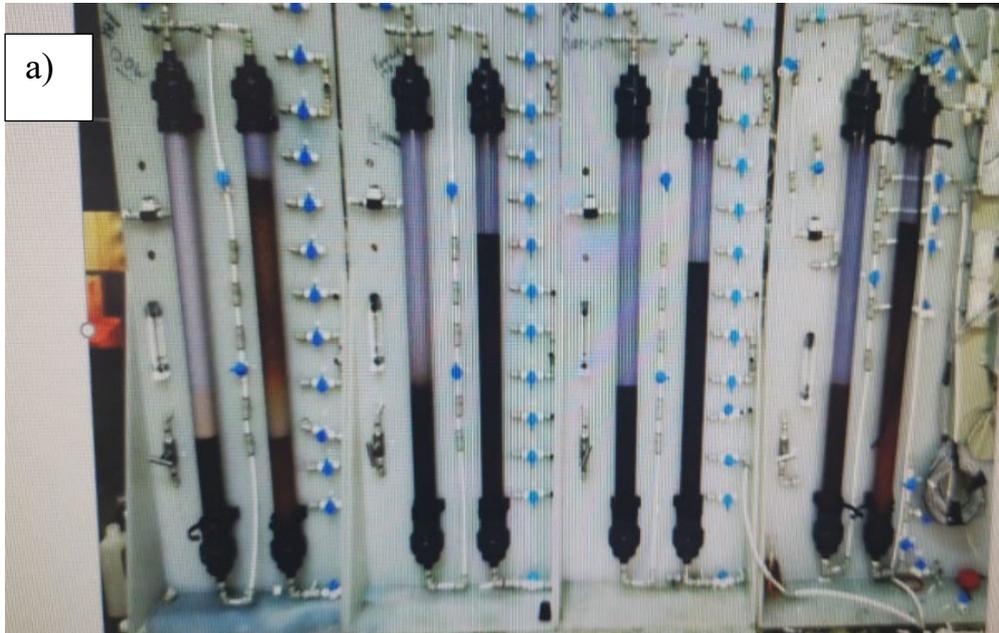


Рисунок 3.29

Экспериментальный стенд (а) и его схема (б) для испытания фильтрующих загрузок: 1 – емкость объемом 100 л; 2 – насос; 3 – нагреватель 3 кВт; 4 – блок управления; 5 – термометр; 6 – расходомеры; 7 – дифференциальные манометры; 8, 9 – колонки; 10 – мерные линейки

Выполнена серия сравнительных экспериментов с подбором фильтрующего материала для моделирования процесса доочистки промышленных сточных вод нефтеперерабатывающего предприятия. Результат лабораторных исследований на модельном растворе приведен в таблице 3.22.

Таблица 3.22- Очистка сточных вод в лабораторных условиях на разных типах фильтрующих сред

Ингредиенты	Концентрация в исход. воде, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрация в очищенной воде, мг/дм <sup>3</sup> , и эффективность очистки, Э, %					
		Песок кварцевый	Э	АУ	Э	Опока	Э
Взвешенные вещества	35,00	2,30	93	3,40	90	3,00	91
БПК <sub>п</sub>	11,20	9,80	13	3,07	73	3,44	69
Нитрит-ион (по NO <sub>2</sub> )	0,31	0,35	-	0,13	58	0,14	55
Нитрат-ион (NO <sub>3</sub> )	38,40	25,10	35	5,80	85	15,10	61
АПAB	0,34	0,015	96	0,009	97	0,006	98
Фосфат-ион	1,55	0,26	83	0,17	89	0,20	87
Нефтепродукты	0,54	0,40	26	0,04	93	0,05	91
ХПК	13,53	10,50	22	4,00	70	5,00	63

Установлена эффективность опoки по показателям: БПК<sub>п</sub> (69%), аммоний-ион (64%), нитрит-анион (55%), АПАВ (98%), фосфат-ион (87%) и нефтепродукты (98%). На основе полученных данных были рассчитаны технологические параметры процесса доочистки производственных СВ: размеры и количество фильтров, объем загрузки, скорости и количество промывок и т.п.

На рисунке 3.30 приведены данные по экспериментальному моделированию технологических процессов извлечения загрязняющих веществ из сточных вод - взвешенных веществ (а) и ионов железа (II) (б).

Проверка эффективности очистки воды сорбентом показала (таблица 3.23), что он обладает высокой поглотительной способностью к токсичным металлам и органическим соединениям.

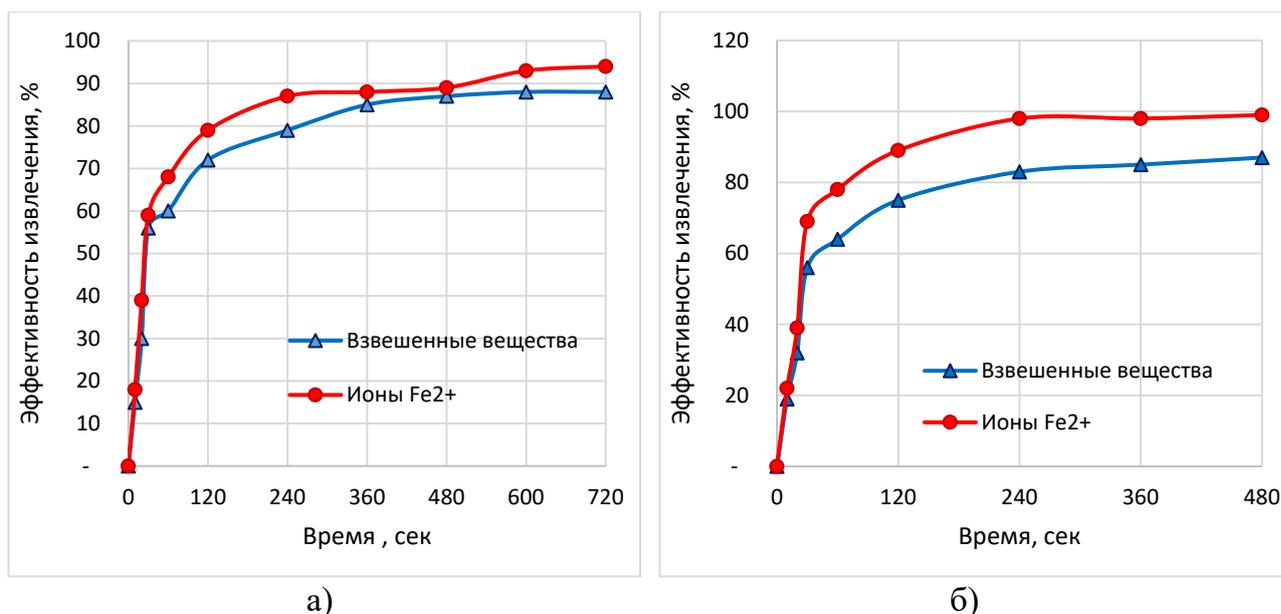


Рисунок 3.30 - Эффективность удаления на опоке нативной (а) и модифицированной (б): взвешенных веществ (1), ионов Fe<sup>2+</sup> (2) и нефтепродуктов (3)

Проведены эксперименты с реальными природными и сточными водами (таблицы 3.23 и 3.24). В природную воду дополнительно вносили загрязнитель - определенное количество смеси мазута и дизельного топлива (5:1 объемных частей). Пропускали воду через слой сорбента, далее определяли содержание нефтепродуктов в воде на выходе из колонки сорбента. Общие условия проведения опытов: объем воды - 100 дм<sup>3</sup>; масса сорбента - 1,0 кг; скорость фильтрования соответствовала 8 м/ч.

Таблица 3.23- Эффективность очистки воды от токсичных ионов металлов и органических соединений на опоке из модельных растворов в статических условиях

Ингредиент	Количество, мг/дм <sup>3</sup>		Эффективность очистки, %
	До сорбции	После сорбции	
Железо (II)	3,0	0,003	99,0
Цинк	3,3	0,004	99,8
Медь	3,2	0,001	99,9
Масло промышленное	5,0	0,050	98,0
Фенол	1,0	0,001	99,9

Таблица 3.24 - Эффективность очистки воды от органических соединений на опоке из природных и сточных вод НПЗ

Место отбора пробы	Количество, мг/дм <sup>3</sup>		Эффективность очистки, %
	До сорбции	После сорбции	
Вода из реки ниже места сброса с КОС на 500 м	1,0	0,003	99,7
с добавлением смеси нефтепродуктов	50,0	0,01	99,9
	100,0	0,15	99,8
	1000,0	9,50	99,0
СВ 1ой системы канализации НПЗ до физико-химической очистки	10000,0	50,00	99,5
СВ 2-ой системы канализации до физико-химической очистки	1000,0	14,20	98,5

Установлено, что опоки имеют соизмеримую эффективность в сравнении с другими известными природными и искусственными материалами (таблица 3.25).

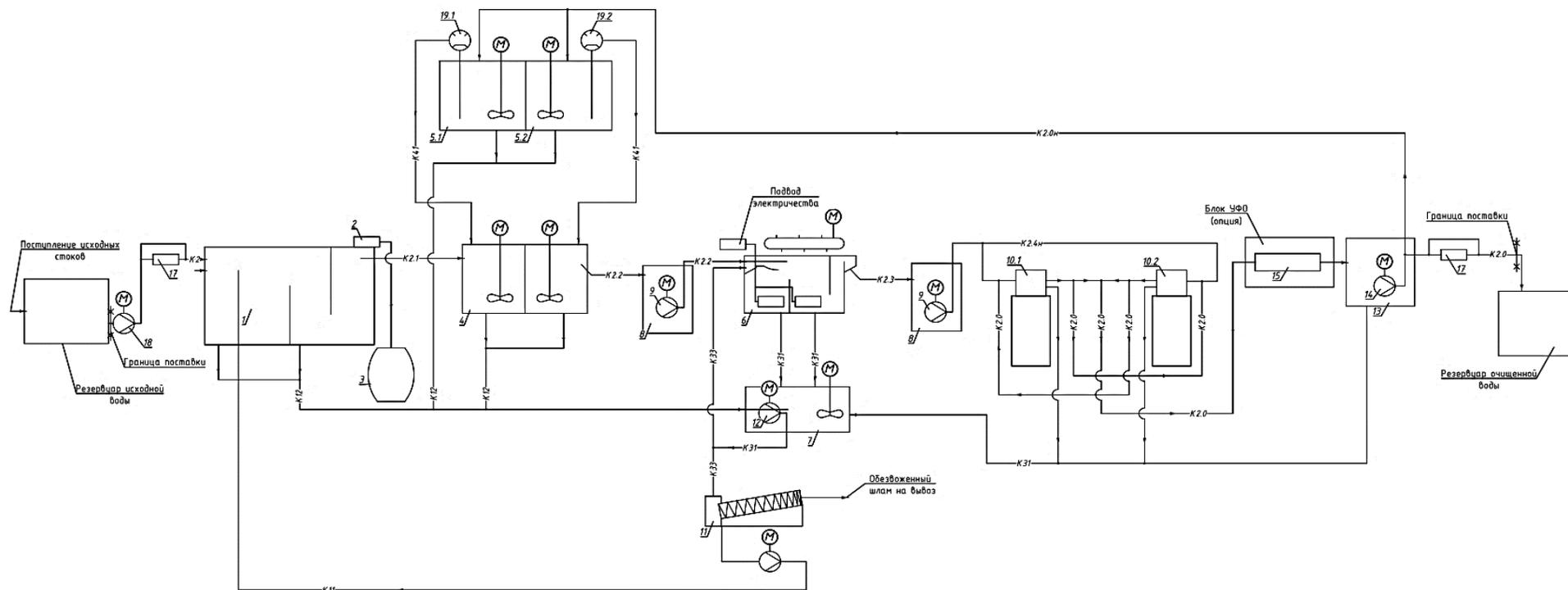
На основе полученных экспериментальных данных были выполнены технологические расчеты напорных сорбционных фильтров для промышленного применения.

Таблица 3.25 – Эффективность различных сорбентов

Сорбент	Сорбционная емкость, мг/г						
	Углеводороды	Фенол	ПАВ	Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
Опока 0,8-1,5мм	6,0	6,5	9,0	12,0	5,0	10,0	8,0
Силикагель 60	2,0	4,0	5,0	6,0	3,0	3,0	3,0
Уголь активированный БАУ 0,8-5,0 мм	15,0	10,0	12,0	3,0	3,0	2,5	2,0
Полиуретан	2,5	3,5	4,0	2,5	2,5	2,5	3,0
Катионит КУ-23	-	-	-	4,5	8,5	10,0	5,0

### 3.4. Результаты расчета технологических характеристик фильтра-адсорбера

На основе полученных данных были рассчитаны технологические параметры процесса доочистки производственных сточных вод: размеры и количество фильтров, объем загрузки, скорости и количество промывок и т.п. (рис. 3.31) [422].



Экспликация оборудования				Экспликация оборудования одного блока			
Позиция	Наименование	Кол-во	Примечание	Позиция	Наименование	Кол-во	Примечание
1	Песконефтеловушка	2		11	Установка обезжележивания мешочная	1	
2	Скипер	2		12	Насосная станция подачи осадка на установку обезжележивания	2	
3	Емкость для сбора нефтепродуктов	1		13	Накопительная емкость	1	
4	Двухступенчатый реактор с мешалками	2		14	Насосная станция очищенной воды	1	
5.1	Блок пропорционального дозирования флокулянта с электрической мешалкой	2		15	УФ0 (опция)	1	
5.2	Блок пропорционального дозирования коагулянта с электрической мешалкой	2		16	Комплект трубопроводов, фитингов и запорной арматуры	1	
6	Электрофлотатор с блоками электродов, скребковым механизмом, блок питания со стабилизацией по силе тока	2		17	Расходомер	4	
7	Приемная емкость для флотошлама	2		18	Насосная станция подачи воды на установку очистки стоков	1	
8	Промежуточная емкость	1		19	Насосная станция подачи воды на приготовление реагентов	1	
9	Насосная станция подачи	2					
10.1-10.2	Осветлительный фильтр 3072 с автоматическим управляющим клапаном	4					

K2	- Сеть подачи поверхностных сточных вод от заказчика
K2	- Сеть подачи поверхностных сточных вод от насосов в песко-нефтеловушку
K2.1	- Сеть подачи стоков из песко-нефтеловушки в двухступенчатый реактор
K2.2	- Сеть подачи стоков из двухступенчатого реактора во флотатор
K2.3	- Сеть подачи стоков из флотатора в промежуточную емкость
K2.4н	- Сеть подачи стоков из промежуточной емкости на фильтры
K2.0	- Сеть очищенных стоков
K2.0н	- Сеть очищенных стоков, напорный
K11	- Сеть отвода артезианской воды от мешочной установки
K12	- Сеть опорожнения емкостей
K31	- Сеть механически загрязненных вод
K33	- Сеть шламособирающих загрязненных вод
K41	- Сеть раствора реагента

Рисунок 3.31 – Технологическая схема очистки производственных сточных вод с применением сорбционных фильтров

Таблица 3.26 - Химический состав и структурно-сорбционные свойства ДК основных отечественных месторождений, имеющих промышленное значение

Адсорбент	Состав, %							Удельная поверхность, $s, m^2/g$	Средний радиус пор, $r_{пер}, \mu m$	Предельный сорбционный объем пор, $v_s, cm^3/g$	Суммарный объем пор, $v_{\Sigma}, cm^3/g$	Источник данных
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	п.п.п					
Диатомит Инзенский (Ульяновская обл.)	82,58	4,55	3,21	0,69	0,37	0,13	4,78	38*-130	5,5	0,1	0,514	[258, 368]
Диатомит Камышловский (Свердловская обл.)	79,92	7,06	3,56	0,98	-	-	4,91	35*	-	-	-	[247]
Опока Зикеевская (Брянская обл.)	78,50	6,60	4,56	2,26	0,98	-	7,10	90	5,8	-	0,43	[247]
Опока Каменнаярская (Астраханская обл.)	86,93	4,75	3,21	1,23	0,47	-	4,78	140-150	9,8	0,33	0,76	[178, 384]
Опока Саратовская	82,80	6,60	4,95	0,78	1,18	-	4,15	100	2,4	0,25	0,44	[247, 272, 377]
АС (опоки Сухоложского м/р, Свердловская обл.)	85,59	8,62	2,2	0,5	1,38	2,80	-	130-150	-	-	-	[258, 259]
ОДМ-2Ф (опоки Артемовского, Свердловская обл.)	86,0	9,4	3,2	5,0		3,0	-	100	-	0,6	-	[377, 398]
* нативный материал												

Особо следует отметить, что применение опоки в качестве фильтрующего материала вместо песка позволило уменьшить объем промывной воды и частоту промывок, следовательно, уменьшился типоразмер насосов. Все это повлияло на энергоэффективность станции в целом.

В таблице 3.26 приведены химический состав и структурно-сорбционный свойства ДК основных отечественных месторождений, имеющих промышленное значение. Приведены также данные по коммерчески доступным сорбентам.

Эксплуатационные показатели исследуемых материалов: гранулометрический состав, пористость, плотность, измельчаемость, избираемость, механическую прочность, химическую стойкость определены, согласно ГОСТ [316].

Выполнены расчеты промышленных фильтров, согласно СП (СНиП) с использованием полученных экспериментальных и расчетных данных, а также с учетом рекомендаций от завода изготовителя. Рекомендовано применение многослойных фильтров из двух и более типов загрузок. В таблице (3.27) представлены результаты определения основных показателей, по которым как правило, выполняется подбор оборудования [64]. Фильтрация через различные слои, различающиеся по плотности (крупности) материалов, существенно улучшает эффективность процесса, особенно в случаях применения специальных загрузок, обладающих сорбционными, окислительными и другими специфическими свойствами [144, 401, 402, 422].

Таблица 3.27 – Рекомендуемые основные технологические показатели очистки на опоке в напорных фильтрах

Показатели качества фильтрующих материалов	Кварцевый песок	Опока
1	2	3
Диаметр зерен, мм,		
оптимальный $D_{\text{опт}}$	0,5 – 1,6	0,8-2,0
эффективный $D_{\text{эф}}=D_{10}$ , не менее	0,35	0,60
средний $D_{\text{ср}}=D_{50}$	0,7 – 0,8	1,2 – 1,3
эквивалентный $D_{\text{экв}}$	0,7 – 1,2	1,1
Коэффициент однородности зерен, $D_{80}/D_{10}$ , не более	2,2	1,7

Продолжение таблицы 3.27

1	2	3
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,6 – 2,7	1,4 – 1,7
Плотность насыпная, т/м <sup>3</sup>	1,6 – 1,7	0,6 – 0,8
Истираемость, %,	0,5	0,08
Измельчаемость, %,	4,0	0,2
Пористость, %,	35	45
Водородный показатель (рН) фильтруемой воды	<9	<9
Прирост содержания сухого остатка, мг/л, не более	Не регл.	8 - 10
Годовые потери материала, %, не более	10	10
Температура воды, °С, не более	80	80
Высота фильтрующего слоя, м	0,7 – 2,0	0,7 – 2,0
Расчетная скорость фильтрования, м/ч:		
Нормально	8	12
Форсировано	10	14
Интенсивность промывки, л/(с·м <sup>2</sup> ), не менее	12	8
Режим водо-воздушной промывки при температуре ≈ 20°С (состоит из трех последовательных операций: продувка воздухом, совместная водо-воздушная промывка, промывка водой):		
Интенсивность продувки воздухом, (л/с· м <sup>2</sup> )	15-20	10-13
Время продувки воздухом, мин	2-5	2-3
Интенсивность подачи воздуха во время совместной водо-воздушной промывки, (л/с·м <sup>2</sup> )	15-20	13-15
Интенсивность подачи воды во время совместной водо-воздушной промывки, (л/с·м <sup>2</sup> )	2,5-3,0	2,5-3,0
Время совместной водо-воздушной промывки, мин	4-5	4-5
Интенсивность подачи воды, (л/с·м <sup>2</sup> )	6-8	6-8
Время промывки водой, мин	5-8	5-8
Режим промывки в отсутствии воздуха (промывка предусматривается фильтрованной или водопроводной водой, в крайнем случае, осветленной водой после осветлителя):		
Интенсивность промывки, (л/с·м <sup>2</sup> ), не менее	12-16	8-10
Время промывки, мин, не менее	20	15

Окончание таблицы 3.27

1	2	3
Расширение фильтрующего слоя, %	30-50	
Напор воды, необходимый для промывки фильтров, при высоте фильтрующего слоя 1000 мм, $10^5$ Па, не менее	1,0	1,0
Напор воздуха, необходимый для продувки фильтров, $\cdot 10^5$ Па, не менее	0,1+ две высоты столба воды в фильтре	

Выпускаемые отечественными предприятиями фильтры большой единичной производительности представляют собой вертикальные цилиндрические стальные аппараты, включают корпус, нижнее и верхнее распределительные устройства, трубопроводы, пробоотборные устройства и фильтрующие загрузки (рисунок 3.32).

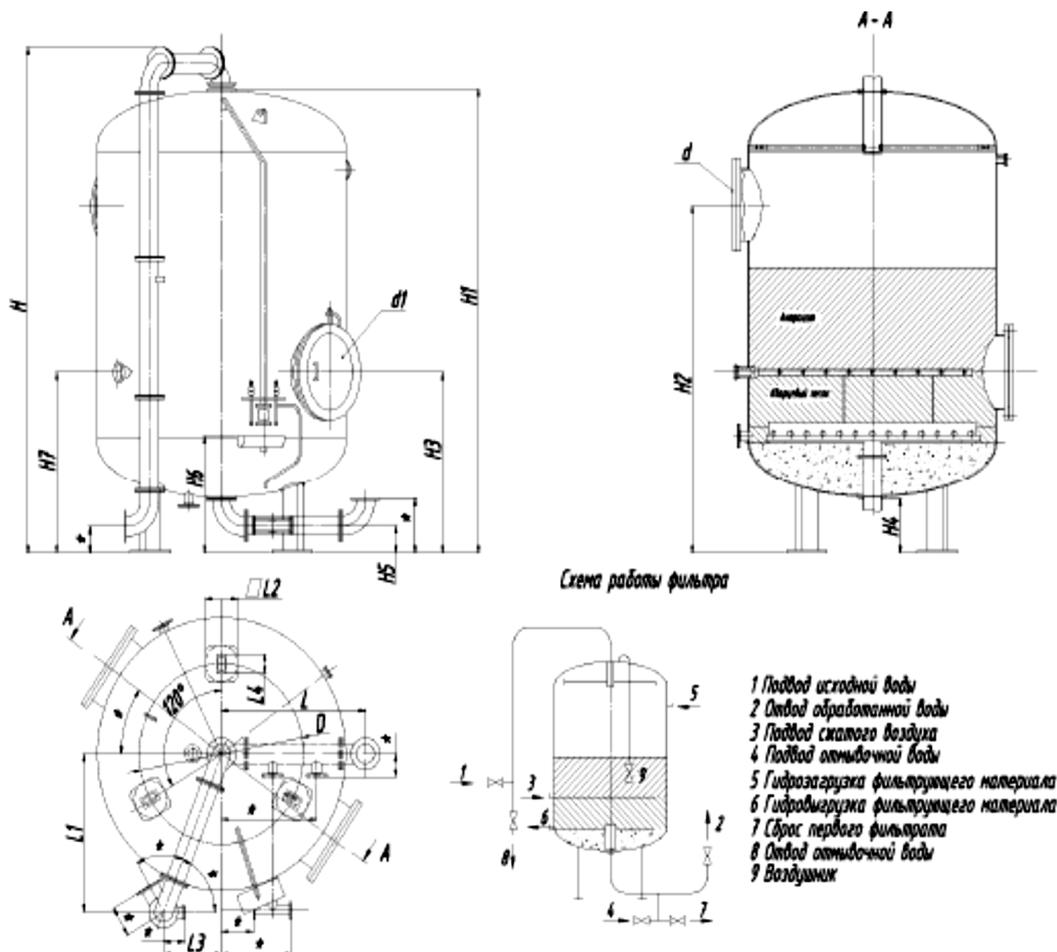


Рисунок 3.32 – Общий вид вертикального однокамерного фильтра с двухслойной загрузкой

Фильтры могут быть одно-, двух- или трех-камерными с однослойной или мультимедийной загрузкой. Для фильтра  $D=3,4$ м, показанного на рисунке 3.32, основные технические характеристики и размеры, мм, приведены в таблицах 3.28 и 3.29 [421].

Таблица 3.28 – Основные габаритные размеры однокамерного фильтра, мм [421].

H	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	D	d	d <sub>1</sub>	L	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>
5750	5350	2900	2100	220	800	800	1800	1750	400

Таблица 3.29 – Основные технические характеристики однокамерного фильтра с двухслойной загрузкой (песок+опока)

№ пп	Технические параметры, единицы измерений	Значения
1	Диаметр фильтра, м	3,4
2	Площадь фильтрации, м <sup>2</sup>	9,1
3	Давление, МПа: рабочее гидравлическое пробное	0,6 0,9
4	Температуры воды, °С, максимально	40
5	Производительность, м <sup>3</sup> /ч	90-100
6	Высота фильтрующей загрузки двухслойной, м: общая сорбент песок кварцевый	1,0 0,5 0,5
7	Объем загрузки, м <sup>3</sup> , общий сорбент песок кварцевый	9,1 4,55 4,55
8	Масса фильтра (конструктив), т	6,93

Поскольку насыпная плотность загрузки из опоки вдвое меньше, чем у кварцевого песка, требуемый напор и объем воды для промывки фильтров также снижаются почти в два раза. Эти свойства позволяют предусмотреть использование насосного оборудования с меньшей мощностью при разработке технологической схемы очистки воды, что дополнительно экономит промывную воду и уменьшает затраты на строительство очистных сооружений для обработки промывных вод.

По ряду характеристик опока значительно превосходит традиционный кварцевый песок. Длительность фильтрационного цикла увеличивается в 2–3 раза,

а потребление воды на промывку и регенерацию существенно снижается. Опока успешно заменяет кварцевый песок, антрацит, керамзит и другие фильтрующие материалы как российских, так и зарубежных производителей. Использование модифицированной опоки позволяет повысить пропускную способность очистных сооружений, сократить потребление воды для собственных нужд и снизить энергозатраты на промывку фильтров, а также упростить достижение норм качества воды, установленных СанПиН [33].

Таким образом, сорбенты из опоки характеризуются как прочный фильтрующий материал с высокой развитой удельной поверхностью.

Сорбент из опоки обеспечивает высокое качество очищенной воды, задерживая загрязнения, как своей развитой поверхностью, так и внутри поровым пространством; обеспечивает адсорбцию органики. Сорбент успешно конкурирует со многими фильтрующими и сорбционными загрузками как Российского, так и импортного производства, такими, как: кварцевые пески, активированные угли, антрациты, керамзиты, «АПТ1», «Filter Ag», «Filter Ag plus», керамзит и т.д., без изменения конструкции фильтра, без увеличения мощности и производительности насосного оборудования, без капитальных затрат на реконструкцию сооружений.

Сорбенты получают путем измельчения, сушки, дробления и затем просева измельченных частиц. Такая технология позволяет получить форму гранул с неравномерной структурой и шероховатой поверхностью, за счет чего они предотвращают экранирование и «спекание» верхней части слоя загрузки при фильтровании, как это часто наблюдается в песчаных фильтрах.

Сорбенты из опоки обладают высокой прочностью и химической стойкостью к таким распространенным окислителям, как гипохлорит натрия, растворы марганца, коагулянты, озон и другие. Их физико-химические свойства соответствуют требованиям ГОСТ Р 51641. Опоки выступают оптимальным и экономически выгодным решением для удаления широкого спектра загрязнений:

- удаляют механические взвеси, органические и бактериологические загрязнители, нефтепродукты;

- удаляют железо, марганец, мышьяк, медь, нефтепродукты, фенолы;
- снижают содержание радионуклидов, тяжелых металлов;
- снижают цветность и улучшить органолептические показатели воды;
- применяются при любом уровне рН от 2 до 10.

На основе результатов проведенных исследований была разработана технология с использованием сорбента из опок различных месторождений, которая подтверждена патентом РФ № 2023113857 [422]. Результаты выполненного исследования опубликованы в работах [144, 177, 178, 401, 402].

### **3.5. Исследование способов переработки отработанной опоки**

Для обеспечения комплексного подхода по обеспечению экологической безопасности предлагаемых технологий важно рассмотреть вопрос переработки получающихся при очистке производственных сточных вод нефтесодержащих твердых отходов – отработанного адсорбента. Как правило, их относят к III классу опасности согласно ФККО [72, 423].

Адсорбент из опоки способен отработать в режимах доочистки на канализационных очистных сооружениях от 3 до 5 лет и более. Отработанный адсорбент имеет темно-коричневый цвет гранул и содержит весь спектр компонентов, присутствующих в сточных водах предприятия: ионы цинка, меди, хрома, железа, стронция и др., углеводороды.

Поэтому было проведено исследование способа утилизации: реагентного, а также возможность получения вторичного материального ресурса (ВМР) – технического грунта.

Эксперименты по реагентному капсулированию (литификации) отработанного сорбента были проведены в научно-исследовательской лаборатории на базе ООО «БМТ» - одной из ведущей российских компаний в области промышленной водоподготовки и очистки сточных вод.

#### **3.5.1. Реагентный способ**

Реагентный способ утилизации нефтесодержащих отходов (НСО) является наиболее распространенным в виду его относительно простой и недорогой реализации, например [424-427].

Основой метода является капсулирование твердых и пастообразных отходов с помощью реагентов щелочных и щелочноземельных металлов. Как правило применяют негашеную известь, которая «упаковывает» в водонепроницаемые капсулы нефтесодержащие отходы [388, 428, 429].

Литификация происходит за счет протекания экзотермической реакции при гашении извести (1164 кДж/кг Са) (ф.3.42), которая увеличивает свою удельную поверхность в 20 и более раз, вовлекая в известковые оболочки (капсулы) разогретые нефтепродукты.



Для полного протекания процесса необходимо перемешивание, что способствует лучшему проникновению воды в оксид кальция. Далее полученный гидроксид кальция при взаимодействии с углекислым газом воздуха образует нерастворимый карбонат кальция:



В результате протекания реакций (1 и 2) нефтезагрязненные частицы покрываются капсулой – карбонатной оболочкой. Ионы тяжелых металлов при гашении извести превращаются в нерастворимые в воде гидроксиды, которые также заключаются в гидрофобные капсулы [430].

В случае литификации кремнеземсодержащего материала, например, опоки, она сорбирует известь с образованием гидратированных силикатов кальция по реакции:



Для протекания реакций (3.42 и 343) необходима вода. Ее количество  $V_{\text{H}_2\text{O}}$ , мл, определяют по формуле (3.45):

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{18M_{\text{CaO}}}{56} + W_C \cdot M_C, \quad (3.45)$$

где  $M_{\text{CaO}}$  – масса оксида кальция, г;  $M_C$  и  $W_C$  – масса и влажность опоки, г.

При взаимодействии негашеной извести с нефтезагрязненной опокой на начальной стадии гидрофобная пленка на поверхности частиц извести замедляет процесс ее гашения. Это позволяет образовавшейся гомогенной массе эффективно поглощать нефть, тяжелые металлы и другие неполярные органические вещества за счет гидрофобной (битуминизированной) поверхности оксида кальция до начала полномасштабной реакции гидратации (рис. 3.33, а). В процессе перемешивания абразивное воздействие частиц опоки на битумную оболочку приводит к образованию микротрещин и царапин, через которые вода проникает внутрь частиц реагента (рис. 3.33, б). Начинается реакция гидратации (гашения извести), сопровождающаяся выделением тепла и значительным увеличением объема за счет диспергирования оксида кальция [429, 431].

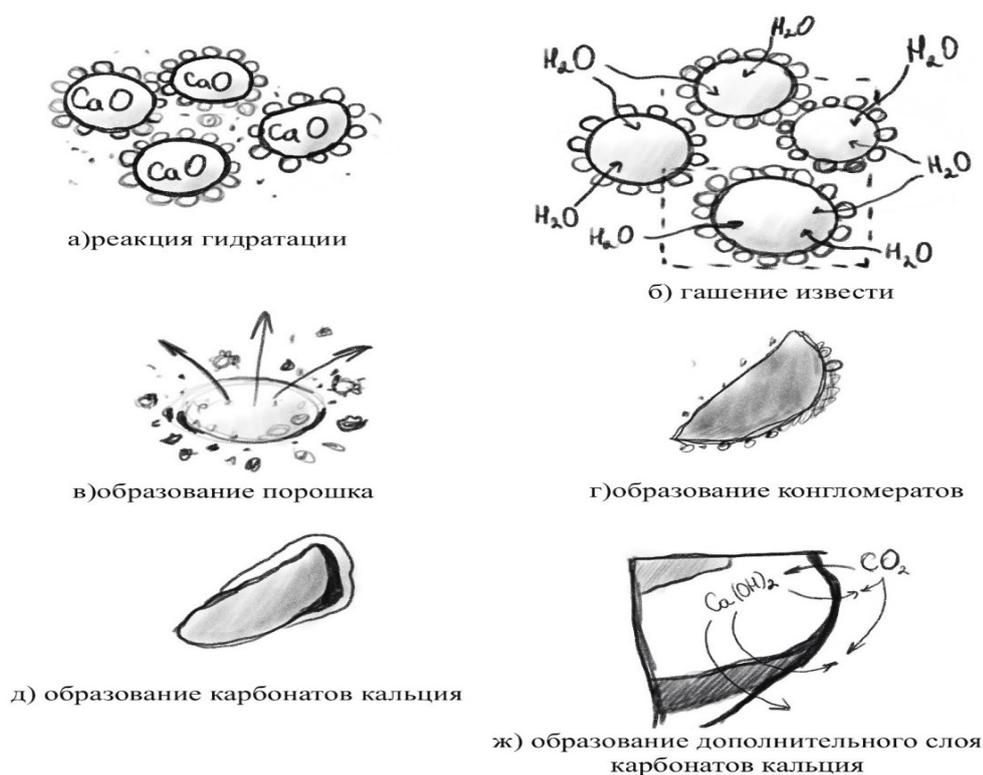


Рисунок 3.33 – Схема реagenтного капсулирования (пояснения в тексте), составлено автором с использованием [428, 429]

В результате разрушения поверхности частиц происходит нагрев реакционной зоны, что облегчает доступ воды к оксиду кальция. Это значительно ускоряет процесс гидратации, вызывая диспергирование всей массы извести. Образующиеся при этом силы разрушают структуру суспензии, превращая ее в

мелкодисперсный порошок (рис. 3.33, в). Образовавшийся гидроксид кальция характеризуется высокой активной поверхностью и покрывает каждую частицу шлама, формируя капсулы. Отдельные капсулы могут объединяться в конгломераты, обладающие сложной многослойной структурой (рис. 3.33, г). Взаимодействие гидроксида кальция с атмосферным или растворенным в воде углекислым газом приводит к образованию малорастворимого карбоната кальция (рис. 3.33, д).

Процесс образования нерастворимого карбоната протекает как на поверхности частиц, так и в их объеме, поскольку углекислый газ проникает внутрь структуры материала. В отличие от других щелочных гидроксидов, гидроксид кальция, имеющий низкую растворимость в воде, вступает в реакцию с углекислым газом в водной среде, формируя труднорастворимый карбонат кальция. Будучи естественным и экологически безопасным компонентом, углекислый газ активно способствует этому процессу. Карбонат кальция постепенно покрывает свободные поверхности гидроксида кальция плотной мелкокристаллической пленкой. При дальнейшем контакте углекислого газа с вновь образовавшимся гидроксидом кальция происходит дополнительное нарастание слоя карбоната кальция (рис. 3.33, ж). В итоге каждая частица представляет собой капсулу, внутри которой находятся надежно изолированные токсиканты, сорбированные гидроксидом кальция под нерастворимой известковой оболочкой. Процесс карбонизации протекает достаточно медленно, поэтому практически можно считать, что карбонизация происходит непрерывно и толщина карбонатной оболочки при этом увеличивается.

На рисунке 3.34 приведена механизированная технологическая линия по переработке НСО [431].

Известно большое количество обезвреживающих композиций, с помощью которых производят капсулирование нефтесодержащих отходов: двух-, трех- и более компонентных составов. Основой, как правило, является оксид кальция. Далее добавляют различные гидрофобизирующие модификаторы, например, технические жиры и воски [424, 434], ПАВ и дорожные битумы [428, 432] или сорбенты, дополнительно поглощающие тяжелые металлы и другие токсиканты. В

качестве сорбентов могут применяться активированный уголь, в т.ч. из отходов из отходов растительного происхождения, кремнеземсодержащие материалы, зола ТЭЦ и другие [429, 430].

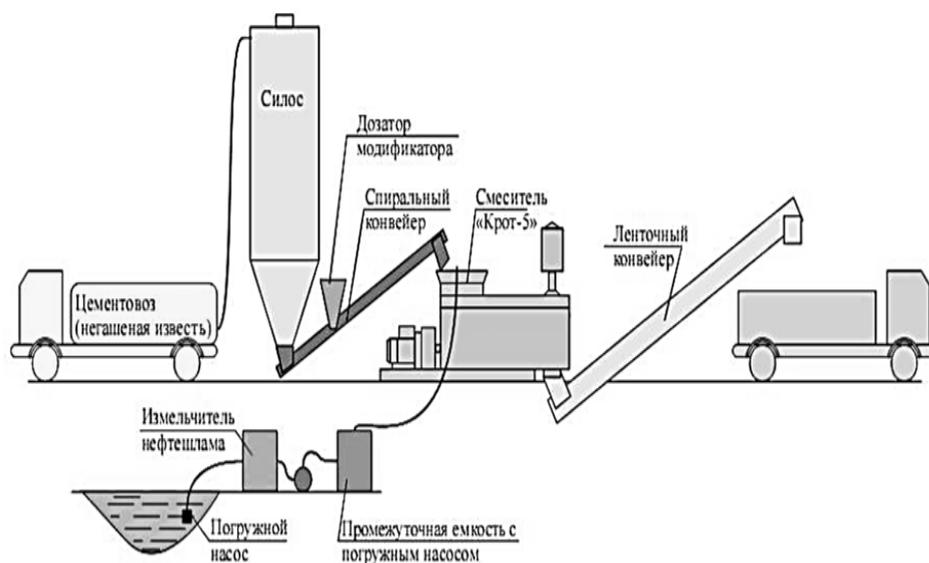


Рисунок 3.34 – Схема механизации участка по реагентному обезвреживанию НСО, согласно [431]

В любом случае, выбор способа переработки НСО должен отталкиваться от его состава и возможности получения вторичного материального ресурса (ВМР) для использования в отраслях: строительных и гидроизоляционных материалов, дорожного строительства и др. [388, 522].

**Подбор дозы отработанного сорбента для литификации.** Методика приведена в главе 2.2. Химический анализ отработанного сорбента показан в таблице 3.30.

Таблица 3.30 – Химический анализ отработанного сорбента

№ п/п	Наименование показателей	Единицы измерений	Значение
1	2	3	4
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	мг/кг	51852,3
2	Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	мг/кг	722200,0
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	мг/кг	31362,2
4	CaO	мг/кг	30050,6
5	MnO	мг/кг	404,3
6	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	мг/кг	805,4
7	Медь (Cu <sup>2+</sup> )	мг/кг	29,6

Продолжение табл. 3.30

1	2	3	4
8	Никель ( $\text{Ni}^{2+}$ )	мг/кг	30,5
9	Цинк ( $\text{Zn}^{2+}$ )	мг/кг	99,1
10	Кобальт ( $\text{Co}^{2+}$ )	мг/кг	15,3
11	Свинец ( $\text{Pb}^{4+}$ )	мг/кг	28,5
12	Хром ( $\text{Cr}^{3+}$ )	мг/кг	92,2
13	Стронций ( $\text{Sr}^{2+}$ )	мг/кг	120,3
14	Нефтепродукты	мг/кг	52320,0

Опыты выполнялись с разными соотношениями извести и опоки. В таблице 3.31 приведены полученные результаты.

Таблица 3.31 – Результаты опыта по капсулированию отработанной опоки

(1ч СаО:Х ч опока) (1ч = 25г)		Температура макс., °С	Результаты наблюдения	
Часть	Масса, г			
1	2	3	4	5
1	25,0	82		Литифицированный образец представляет собой рассыпчатую, порошкообразную, сухую смесь.
0,9	22,5	92		Литифицированный образец представляет собой рассыпчатую, порошкообразную, сухую смесь.
0,8	20,0	72		Литифицированный образец представляет собой рассыпчатую, порошкообразную смесь.

Продолжение табл. 3.31

1	2	3	4	5
0,7	17,5	62		Литифицированный образец представляет собой рассыпчатую смесь с включениями среднего размера.
0,6	15,0	52		Литифицированный образец представляет собой влажную, но рассыпчатую смесь с включениями среднего размера.
0,5	12,5	48		Литифицированный образец представляет собой влажную, но рассыпчатую смесь с включениями среднего размера.

При сравнении литифицированных образцов были выбраны образцы с лучшими характеристиками и соотношением извести и опоки: 1:1, 1:0,9 и 1:0,8. С выбранными образцами были проведены дальнейшие исследования – поставлены десятикратные водные вытяжки, для этого взяли по 10г каждого образца и добавили по 100 мл дистиллированной воды. Емкость с водной вытяжкой закрыли пробкой и взбалтывали в течение 2 часов на лабораторном шейкере. Далее каждый образец был отфильтрован через воронку с фильтром белая лента. Фильтрат анализировали в аналитической лаборатории. Результаты исследования представлены в таблице 3.32.

Таблица 3.32 – Анализ водной вытяжки литифицированных образцов

№ п/п	Наименование показателей, единицы измерения	Водная вытяжка образца №1	Водная вытяжка образца №2	Водная вытяжка образца №3
1	2	3	4	5
1	рН, ед.	10,43±0,2	10,58±0,2	10,29±0,2
2	ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	38,2±0,3	52,1±0,2	31,5±0,3
3	Солесодержание, мг/дм <sup>3</sup>	3500±2	4200±8	3600±6
4	Нефтепродукты, мг/дм <sup>3</sup>	1,79±0,3	1,80±0,3	1,76±0,2

Определен класс опасности литифицированного образца расчетным методом, согласно методике [475], по вымываемости загрязняющих веществ в водную вытяжку по ГОСТ [476]. Результаты выполненных расчетов по определению класса опасности отработанного образца приведен в таблице 3.33.

Таблица 3.33 – Результаты расчета класса опасности продукта утилизации

Название компонента	Концентрация i-го компонента, $C_i$ , мг/кг	Коэффициент степени экологической опасности отхода, $W_i$ , мг/кг	Показатель степени опасности отхода, $K_i$
1	2	3	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13725,61	630,957	21,754
SiO <sub>2</sub>	171212	1000000	0,171
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11006,48	1501,311	7,331
CaO	641480,4	1000000	0,641
MnO	311	398,107	0,781
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	940,725	1676,833	0,561
Медь (Cu <sup>2+</sup> )	49	2406,209	0,020
Никель (Ni <sup>2+</sup> )	24	1929,005	0,012
Цинк (Zn <sup>2+</sup> )	37	735,642	0,050
Кобальт (Co <sup>2+</sup> )	54	1584,893	0,034
Свинец (Pb <sup>4+</sup> )	14	630,957	0,022
Хром (Cr <sup>3+</sup> )	284	2201,236	0,129
Стронций (Sr <sup>2+</sup> )	2	4168,694	0,001

Продолжение табл. 3.33

1	2	3	4
CaSiO <sub>3</sub>	247000	1000000	0,247
Нефтепродукты	12570	1232,847	10,196
Итого:			41,952

Расчетная величина показателя степени опасности  $K_i = 41,952$ , согласно методике [375], позволяет отнести полученный отход к IV классу опасности. Материалы данного исследования опубликованы в [178,388,522].

### 3.5.2. Литификация нефтесодержащих отходов с использованием опоки

Для литификации были взяты образцы буровых шламов с Уренгойского месторождения (ХМАО) и донные отложения из шламонакопителя. Состав отходов и донных отложений представлен в таблицах 3.34 и 3.35.

В качестве компонента сорбента была использована кремнийсодержащая порода – опока Каменноярского месторождения.

Таблица 3.34 - Буровые шламы ХМАО «Газовый куст» и «Нефтяной куст»

№ п/п	Наименование показателей, единицы измерений	Результаты количественного химического анализа	
		Образцы шламов буровых отходов	
		«Газовый куст»	«Нефтяной куст»
1	Массовая доля нефтепродуктов, мг/кг	372	9341
2	Массовая доля органического вещества, %	3,38	8,70
3	Массовая доля золы, %	96,62	91,30
4	Массовая доля влаги, %	28,47	46,65

Таблица 3.35 – Нефтяема №2, точка отбора №5, донные отложения

№ п/п	Наименование показателей, единицы измерений	Значение	Шифр МВИ
1	Водородный показатель (рН)	8,21	ПНД Ф 14.1:2.253-09
2	Жесткость общая, мг-экв/дм <sup>3</sup>	2,43	ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000
3	Кальций (Ca), мг/дм <sup>3</sup>	37,54	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
4	Магний (Mg), мг/дм <sup>3</sup>	6,68	ПНД Ф 14.1:2:4.254-2009
5	Щелочность общая, мг-экв/дм <sup>3</sup>	1,74	ПНД Ф 14.1:2.253-09
6	Гидрокарбонаты (НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), г/дм <sup>3</sup>	106,14	ПНД Ф 14.1:2.253-09
7	Натрий (Na), мг/дм <sup>3</sup>	12,72	ПНД Ф 14.1:2.253-09

8	Калий (K), мг/дм <sup>3</sup>	2,42	ПНД Ф 14.1:2:3:4.282-18
9	Алюминий (Al), мг/дм <sup>3</sup>	10,03	ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000
10	Железо общее (Fe), мг/дм <sup>3</sup>	118	ПНД Ф 14.1:2.253-09
11	Железо II (Fe <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	<0,05	ПНД Ф 14.1:2:3:4.282-18
12	Медь (Cu), мг/дм <sup>3</sup>	0,108	ПНД Ф 14.1:2:3:4.282-18
13	Цинк (Zn), мг/дм <sup>3</sup>	0,583	ПНД Ф 14.1:2:4.187-02
14	Аммоний (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	3,89	ПНД Ф 14.1:2.253-09
15	Нитрат-ионы (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	0,85	ПНД Ф 14.1:2.253-09
16	Нитрит-ионы (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	<0,2	ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000
17	Сульфат-ионы (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	5,3	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
18	Фосфат-ионы (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	<0,25	ПНД Ф 14.1:2:4.254-2009
19	Фторид-ионы (F <sup>-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	<0,1	ПНД Ф 14.1:2.253-09
20	Хлорид-ионы (Cl <sup>-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	15,41	ПНД Ф 14.1:2.253-09
21	Сульфиды (S <sup>2-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	<0,05	ПНД Ф 14.1:2.253-09
22	АСПАВ, мг/дм <sup>3</sup>	2,14	ПНД Ф 14.1:2:3:4.282-18
23	Нефтепродукты, мг/дм <sup>3</sup>	4190	ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000
24	Фенолы, мг/дм <sup>3</sup>	3,69	ПНД Ф 14.1:2.253-09
25	Формальдегид, мг/дм <sup>3</sup>	0,234	ПНД Ф 14.1:2:3:4.282-18
26	ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	3870	ПНД Ф 14.1:2:3:4.282-18
27	Перм. окисляемость, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	368	ПНД Ф 14.1:2:4.187-02
28	Мутность, мг/дм <sup>3</sup>	4900	ПНД Ф 14.1:2.253-09
29	Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>	21620	ПНД Ф 14.1:2.253-09
30	Солесодержание, мг/дм <sup>3</sup>	139	ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000
31	Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	–	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99

**Литификация (СаО+опока).** Исходные шламы смешивали со строительной известью СаО и опокой в определенных соотношениях для нахождения оптимального соотношения и получения твердого, рассыпчатого продукта (таблицы 3.36 - 3.38).

Эксперимент №1. Лучшие соотношения получены при соотношениях:

- донные отложения: СаО: опока
- 1:0,9:0,5
- 1: 0,9: 0,2.

Таблица 3.36 – Результаты литификации НСО, эксперимент №1

Нефтяема №2, точка отбора №5, донные отложения			
Соотношения: исходный раствор: СаО: опока			
1: 1,8: 0,4	1: 1,4: 0,4	1: 1,2: 0,4	1: 1,1: 0,2



**Наблюдения:** при добавлении наименьшего количества наполнителей, смесь превращалась в пасту, грелась и подсыхала в течении 20 минут.

Мгновенное образование сыпучего продукта возможно только при повышенном расходе наполнителей (общая масса наполнителей свыше 1.4, где извести должно быть не менее 0.9 части от массы донных отложений).

Эксперимент №2. Лучшие соотношения получены при соотношениях:

- шлам ХМАО «Газовый куст» : СаО: Опока
- 1:0,2:0,2.

Таблица 3.37 – Результаты литификации НСО, эксперимент №2

Шламы буровых отходов ХМАО «Газовый куст» Соотношения: Шлам: СаО: Опока		
1: 0,4: 0,1	1: 0,2: 0,1	1: 0,2: 0,2
		

Эксперимент №3. Лучшие соотношения получены при соотношениях:

- исходный раствор ХМАО «Нефтяной куст»: СаО: Опока

- 1: 0,4: 0,2

- 1: 0,6: 0,1

Таблица 3.38 – Результаты литификации НСО, эксперимент №3

Шламы буровых отходов ХМАО «Нефтяной куст». Соотношения: Шлам: СаО: Опока		
1: 0,9: 0,2	1: 0,6: 0,2	1: 0,6: 0,1
		
1: 0,5: 0,3	1: 0,4: 0,2	1: 0,3 :0,3
		

**Наблюдения:** при добавлении наименьшего количества наполнителей, смесь превращалась в пасту, грелась и подсыхала в течении 20 минут. Мгновенное образование сыпучего продукта возможно только при повышенном расходе наполнителей (общая масса наполнителей свыше 0,8, где извести должно быть не менее 0,6 части от массы шлама).

Образцы с лучшими результатами были направлены в аккредитованную лабораторию для установления класса опасности. Подтвержден IV класс. Протоколы анализов приведены в Приложении Е.

### Выводы по главе 3

1. Применение дисперсных кремнеземов – опок, в качестве адсорбентов в процессах очистки воды обусловлено их общедоступностью и свойствами, необходимыми для удаления коллоидных, молекулярных и ионно-растворенных веществ, а также возможностью достаточно простой утилизации отработанных материалов.

2. Проведен анализ физико-химических и механических свойств опок, добываемых на пяти месторождениях РФ, выявлены общие закономерности их характеристик. Полученные данные свидетельствуют о высокой однородности химического состава образцов как в пределах одного месторождения, так и в целом по классу сырья. Значение коэффициента вариации  $C_V$  для оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не превышает 7%, что подтверждает их равномерное распределение в пределах месторождений. Для оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также глинистых компонентов коэффициент вариации находится в диапазоне  $20 < C_V < 40\%$ , что указывает на их относительно равномерное распределение.

3. Изучено влияние химического состава опок на уровень адсорбции метиленового синего. Установлено, что содержание глинозема, глинистых минералов и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов оказывает значительное влияние на сорбционную способность дисперсных кремнеземов по отношению к катионам метиленового синего. При увеличении их концентрации адсорбция МС возрастает соответственно:  $r=0,677$ ;  $0,01 < p < 0,001$ ;  $r=0,954$ ;  $p < 0,001$ ;  $r=0,931$ ;  $p < 0,001$ ; при  $N=18$ . В то же время, при росте содержания кремнезема наблюдается обратная зависимость – уровень адсорбции метиленового синего уменьшается ( $r=-0,779$ ;  $p < 0,001$ ).

4. Исследован минеральный состав опок Красноярского месторождения, микротекстура и структура породы. Установлено, что основными породообразующими минералами являются ренгеноаморфный опал (А-опал) (около 80%), кварц (около 8%), глинистые минералы (до 19%) представлены монтмориллонитом и иллитом, цеолиты (до 20%) представлены гейландитом, полевым шпат (до 1%), слюды представлены мусковитом (до 1%).

5. Проведены исследования адсорбционно-структурных свойств опок. Полученные изотермы адсорбции азота на опоке подтверждают мезопористый характер сорбента. Изучено влияние крупности образцов на распределение пор по размерам. Установлено, при дроблении теряется часть (до 18%) доступных к адсорбции пор: объем мезопор составляет 63% от их общего количества; у порошка - 0,191 см<sup>3</sup>/г, у крошки - 0,251 см<sup>3</sup>/г; средний диаметр мезопор меняется и составляет: у порошка – 11,197 нм, у крошки – 9,495 нм. Полученная величина удельной поверхности при дроблении уменьшается с 158,66 у крошки до 134,57 м<sup>2</sup>/г у порошка. Поэтому для нативных пород следует применять более крупные фракции.

6. Проведено исследование механизмов адсорбции на поверхности опоки. Установлено, что ключевую роль в процессах адсорбции играют поверхностные гидроксильные группы, которые выступают в качестве активных центров. Эти группы оказывают влияние на основные характеристики адсорбента, включая его гидрофильность, растворимость, заряд, кислотно-основные свойства, а также способность к ионному обмену и поглощению различных веществ. Подтверждена возможность использования опоки без дополнительной термохимической обработки. При прокаливании образца от 100 до 1000<sup>o</sup>C адсорбционная способность опоки снизилась на 85% от 39,20 до 17,54 мг/г (0,979,  $p < 0,001$ ,  $N=10$ ).

7. Исследована кинетика адсорбции на опоке. Скорость адсорбции ионов железа определяется уравнением псевдо-первого порядка, а ионов меди и нефтепродуктов – уравнениями псевдо-второго порядка. Установленные зависимости говорят о диффузионном механизме адсорбции в первом случае, а во втором – скорость процесса определяется не только скоростью диффузии, но и скоростью химического взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом. Изучены сорбционные возможности опоки по отношению к водорастворимым нефтепродуктам и ионам тяжелых металлов Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и изучены механизмы адсорбции. Установлено, что максимальная адсорбция для ИТМ происходит в течении 20 минут, для нефтепродуктов около двух часов. Установленные кинетические зависимости ( $R^2 > 0,882$ ) показывают влияние диффузионных

процессов на скорость адсорбции нефтепродуктов, а в случае ИТМ еще и от скорости химического взаимодействия. Сорбционная емкость опоки аппроксимируется уравнением Фрейндлиха для ИТМ и уравнением Ленгмюра – для нефтепродуктов. Полученные данные позволяют применять опоки без дополнительной термохимической обработки, как слабые катионообменные сорбенты.

8. Проведено изучение особенностей фильтрующих свойств Каменноярской опоки: химической стойкости и прочностных характеристик материала. Измельчаемость и истираемость опоки составляет 0,2% и 0,08%, что соответствует нормативным требованиям (4,0 и 0,5%), и сопоставима, а некоторых случаях существенно лучше в сравнении с традиционными фильтрующими материалами. Определены истинная ( $1,7 \text{ г/см}^3$ ) и насыпная плотность ( $0,85 \text{ г/см}^3$ ) и пористость опоки 34 %. Образцы опок с других месторождений показали близкие характеристики: установлены показатели: насыпной плотности,  $\text{кг/дм}^3$ , 0,6-0,9; прочности механической,  $\text{кгс/см}^2$ , 80-120; пористости, %, 32-60; водостойкости, %, 85-98. Полученные данные показывают, что исследуемые адсорбенты имеют общий химико-минералогический состав, их физико-механические свойства соответствуют ГОСТ Р 51641, что позволяет использовать их в технологиях очистки сточных вод.

9. Получено подтверждение возможности использования опок без дополнительной термохимической обработки. В отличие от диатомитов, нативные опоки с изученных месторождений обладают невысоким водопоглощением, %, 55,2-71,02 против диатомита 149,77, при этом установлена зависимость между величиной адсорбции  $A_{\text{МС}}$  и водопоглощением породы существует положительная корреляция  $r=0,824$ ,  $p<0,001$ ,  $N=12$ .

10. Проведены экспериментальное изучение с подбором фильтрующего материала для процесса доочистки модельных и реальных сточных вод. Установлена эффективность сорбента по сравнению с активированным углем и кварцевым песком по показателям БПКп (69%) аммоний-ион (64%), нитрит-анион (55%), АПАВ (98%), фосфат-ион (87%) и нефтепродукты (99%). На основе

полученных данных были рассчитаны технологические параметры процесса доочистки производственных СВ: размеры и количество фильтров, объем загрузки, скорость и количество промывок. Выполнены расчеты промышленных фильтров с двухслойной загрузкой. Применение опоки в качестве фильтрующего материала вместо песка позволило уменьшить объем промывной воды и частоту промывок, уменьшить типоразмер промывных насосов, что повлияло на энергоэффективность станции в целом. На основе результатов поведенных исследований была разработана технология с использованием сорбента из Красноярских опок, научная новизна которой подтверждена патентом РФ № 2023113857.

11. Для обеспечения комплексного подхода по обеспечению экологической безопасности предлагаемых технологий важно рассмотреть вопрос переработки получающихся при очистке производственных сточных вод нефтесодержащих твердых отходов – отработанного адсорбента. Предложен способ реагентного капсулирования, как наиболее распространенный и относительно простой, и недорогой в реализации; подобрано оптимальное соотношение оксида кальция и опоки (1:1, 1:0,9 и 1:0,8) для литификации образцов; расчетным методом получен IV класс опасности литифицированного образца.

12. Проведены опытно-промышленные испытания по литификации отработанных нефтесодержащих отходов – буровых шламов и донных отложений со шламонакопителя с Уренгойского месторождения; установлены оптимальные соотношения отходов, оксида кальция и опоки. Подтвержден протоколом аккредитованной лаборатории IV класс литифицированных образцов. В результате литификации отработанных отходов получены продукты утилизации, пригодные в качестве ВМР в производстве строительных материалов и дорожном строительстве.

#### **Глава 4. Исследование влияния нестационарного токового режима на электродиализное обессоливание технологических сточных вод**

Деминерализация – процесс удаления растворенных солей и примесей с целью получения воды высокой степени чистоты [432; 433]. Она необходима для технологических процессов, где содержание солей недопустимо, таких как производство электроэнергии, микроэлектроника, медицина и др. Методы обратного осмоса и электродиализа (ЭД) относятся к мембранным методам разделения сред и являются одними из самых распространенных технологий деминерализации, однако их выбор зависит от конкретных требований к воде, состава исходного раствора и экономических факторов. Они широко применяются в химической и нефтехимической промышленности, микробиологии, фармацевтике и других сферах хозяйственной деятельности. Мембранные методы активно используются для очистки и обессоливания сточных вод. Автором диссертации, в том числе и в соавторстве, опубликованы ряд исследований по интенсификации электрохимических методов, которые легли в основу данной работы [304, 305, 307, 308, 521].

Основной областью применения ЭД является опреснение солоноватых вод с минерализацией до 8 г/дм<sup>3</sup> [434-436]. ЭД находит применение при производстве различных органических соединений [437-439], в биотехнологии и фармацевтике [440,441], пищевом производстве [442], сепарации газов [443]. Актуальные исследования по применению ионообменных мембран в топливных элементах приведены в [444, 445]. Использование ЭД-метода в технологиях очистки сточных вод позволяет реализовать *ZLD* системы («нулевой жидкий сброс») [446].

Традиционно в электрохимических системах, включая ЭД, используется постоянная плотность электрического тока (ПЭТ), которая не превышает максимальную (предельную) плотность тока [447, 448]. Однако современные исследования в электродиализе направлены на другие режимы тока, превышающие предельный ток, либо используется переменный импульсный электрический ток

(ИЭТ). Авторы [298,301,449] показали, что режимы ИЭТ совместимы с новыми тенденциями в водоподготовке, основанными на технологиях нулевого сброса жидкости (ZLD). Основная идея этих гибридных схем заключается в том, чтобы обеспечить осаждение солей жесткости до мембранных модулей и хорошо растворенных солей после. Указанные режимы приводят к увеличению массопереноса в ЭД и уменьшению количества осадков на мембране. Поэтому мы поставили перед собой задачу установить различия в механизме массопереноса в ЭД и широко используемых режимах ПЭТ, а также провести сравнительный анализ энергопотребления как ключевого фактора эффективности процесса.

#### **4.1. Основы электродиализного опреснения**

Явления переноса ионов через мембраны определяются массообменом как внутри самой мембраны, так и в растворе [344]. Строение современных ионообменных мембран (ИОМ) обеспечивает перенос ионов одного знака заряда (противоионов) или определенного сорта противоионов, получая, таким образом, необходимую (специфическую) селективность. Это свойство ИОМ нашло применение в электродиализе. Для понимания процессов массопереноса в системах с ИОМ необходимо изучить структуру мембран, механизмы переноса ионов и воды в мембранах, а также закономерности протекания концентрационной поляризации, как основного движущего фактора электродиализа [344].

Исследование электродиализного метода очистки СВ было направлено на изучение физико-химических и массообменных характеристик гетерогенных ионообменных мембран на модельных и реальных сточных водах с разработкой технологии комплексной очистки, которая позволяет получить не только высокоочищенную воду, но и минимизировать затраты электроэнергии на процесс и количество побочных продуктов – осадков СВ.

### 4.1.1. Структура и электрохимические свойства ионообменных мембран

Основным компонентом электродиализатора являются мембраны - тонкие листы толщиной от 0,15 до 0,75 мм. Используются ионообменные мембраны (ИОМ), обеспечивающие преимущественный перенос ионов: катионов – через катионообменные мембраны, а анионов – через анионообменные. В зависимости от структуры они подразделяются на гомогенные и гетерогенные. Подробную информацию об их строении можно найти, например, в [449, 450]. Для повышения прочностных свойств ИОМ проводят армирование гетерогенных мембран лавсаном или капроном. На рис. (рис.4.1, а) представлена микрофотография среза катионообменной ИОМ.

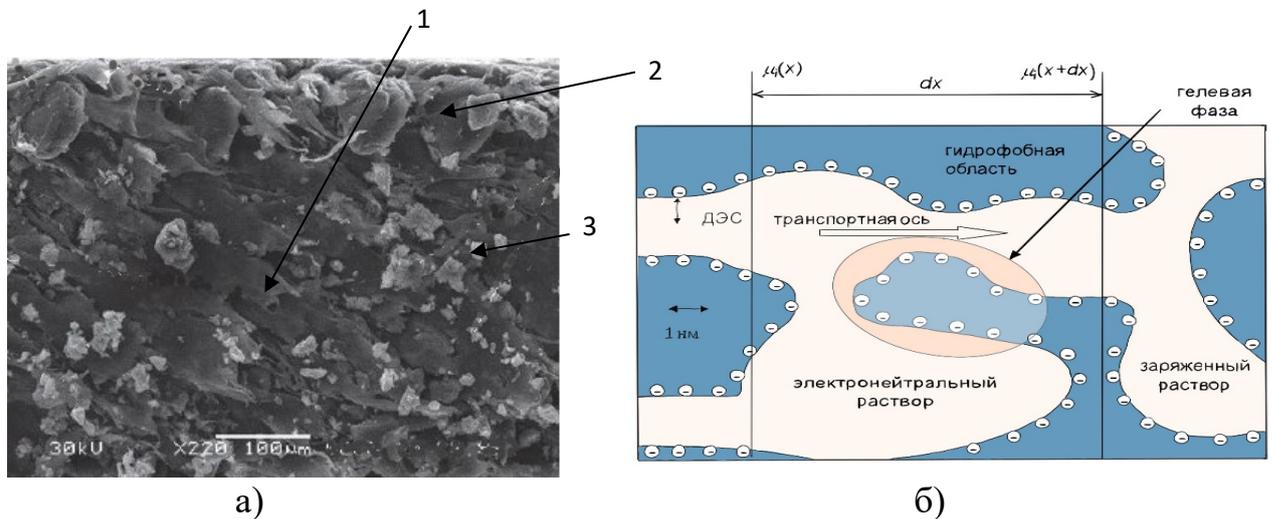


Рисунок 4.1 - Структура мембраны МК-40: (а) фотография среза при увеличении в 220 раз: 1 – армирующая ткань, 2 – полиэтилен, 3 – ионообменная смола; (б) схематическое изображение [449]

На рисунке (4.1, б) представлена схема строения ионообменной мембраны в соответствии с микрогелевой моделью, подробно описанной в [449]. Согласно модели, мембрана состоит из гидрофобной матрицы, фиксированных отрицательно заряженных ионов, двойного электрического слоя (ДЭС) и нейтральных зон внутри структуры (рисунок 4.1.б). Гелевая фаза включает в себя фиксированные ионы, полимерную матрицу и ДЭС. Основу мембраны составляют высокомолекулярные соединения, содержащие функциональные ионогенные группы, которые взаимодействуют с ионами раствора, способными к обмену на аналогично заряженные частицы.

Структура монополярной гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 основана на композитах, включающих смолы КУ-2 (полистирольная матрица, сшитая дивинилбензолом и содержащая ионогенные группы), полиэтилен и нейлон. МК-40 задерживает ионы с одинаковым зарядом (коионы) и пропускает ионы с противоположным зарядом (противоионы). Основное ее применение заключается в опреснении воды. Поскольку ионообменные мембраны являются важнейшим компонентом электродиализных установок, их вклад в общие затраты процесса (*CAPEX*), согласно данным [294], может достигать 40-50%. Исследования по диффузионной проницаемости МК-40 для растворов NaCl показали ее высокую эффективность, что дало ей преимущество перед другими мембранами при очистке промышленных сточных вод с высоким содержанием солей [293, 451-453].

Анионообменная мембрана МА-41 изготовлена на основе полиэтилена низкого давления, армированной капроновой сетки и высокоосновной смолы АВ-17-8. Основой последней является сополимер стирола и дивинилбензола с четвертичными тетраметиламмониевыми группами, связанными с полимерной матрицей [452].

В исследовании [452] предложена вакансионная модель, описывающая механизм ионного переноса в ионообменной мембране. Согласно этой модели, противоионы перемещаются к ближайшим свободным фиксированным ионам под влиянием градиента электрического потенциала. Данный процесс объясняет, почему подвижность ионов внутри мембраны выше, чем в растворе электролита. Электропроводность мембраны определяется концентрацией ионогенных групп, степенью диссоциации активных центров и подвижностью противоионов [452].

Кроме вакансионного, возможны и другие механизмы переноса: сольватационный и эстафетный. Первый предполагает движение ионов с затруднениями или «скачками» через потенциальные барьеры, когда противоион переходит из одной среды в другую. Вторым связан с «выталкиванием» противоиона фиксированной группой. В ряде случаев возможно сочетание нескольких механизмов одновременно, например, вакансионного и сольватационного, когда противоион, покинувший «потенциальную яму», остается

в пределах ионита. Подробнее указанные механизмы изложены в работах [288,433,457,458].

Общепризнано отнесение ионообменных гетерогенных мембран к униполярным проводникам второго рода подобно растворам электролитов, например [288, 433]. Ионные потоки -  $\bar{J}_i$ ,  $J_i$ , (моль/с·м<sup>2</sup>), в мембране и растворе соответственно, описываются формулами (4.1) и (4.2)[433]:

$$\bar{J}_i = \frac{j \cdot \bar{t}_i}{z_i F}, \quad (4.1)$$

$$J_i = \frac{j \cdot t_i}{z_i F}, \quad (4.2)$$

где  $j$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup>,  $\bar{t}_i$ ,  $t_i$  - числа переноса иона в мембране и растворе, (число переноса ионов  $t_+$  и  $t_-$  - доля тока, обусловленного переносом данного вида ионов),  $z_i$  – зарядовое число иона,  $F$  – постоянная Фарадея, 96485 А·с/моль.

Известно также, что противоионы обладают большими значениями потока в мембране по сравнению с раствором [433],

$$\bar{t}_i > t_i, \quad (4.3)$$

при этом появляется компенсирующий поток диффузии, поддерживающий выполнение условия непрерывности

$$\frac{j \cdot \bar{t}_i}{z_i F} = \frac{j \cdot t_i}{z_i F} + D \frac{C_0 - C_s}{\delta}, \quad (4.4)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии электролита, м<sup>2</sup>/с,  $C_0$  – концентрация раствора за пределами диффузионного пограничного слоя, моль/м<sup>3</sup>,  $C_s$  – концентрация раствора на границе с мембраной, моль/дм<sup>3</sup>,  $\delta$  – толщина диффузионного слоя, м.

Возникновение градиентов концентрации ионов с различными зарядами на поверхности ионообменных мембран в растворе приводит к эффекту концентрационной поляризации. В результате этого процесса происходит разделение растворов с разной концентрацией и частичное обессоливание жидкости по обе стороны мембраны. Как отмечается в [288, 433], концентрационная поляризация обусловлена воздействием термодинамических сил, которые выводят мембранную систему из состояния равновесия. Данный

эффект связан с формированием разнонаправленных градиентов концентрации вблизи границы раздела фаз.

Преобразуя уравнение (4.4), можно вывести формулу (4.5) для расчета плотности тока

$$j = \frac{z_i F D_i (C_0 - C_s)}{(\bar{t}_i - t_i) \delta}, \quad (4.5)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии иона, м<sup>2</sup>/с.

Анализ уравнения (4.5) показывает, что увеличение величины  $j$  возможно только за счет снижения концентрации раствора на границе раздела фаз, поскольку остальные параметры этого уравнения остаются неизменными или их влияние в процессе мембранного массообмена несущественно. Однако повышение плотности тока при уменьшении концентрации на межфазной границе имеет свои пределы и стремится к нулю при условии  $C_s = 0$ . В этом случае уравнение (4.5) преобразуется в выражение (4.6), описывающее предельную плотность тока ( $j_{lim}$ ):

$$j_{lim} = \frac{z_i F D_i C_0}{(\bar{t}_i - t_i) \delta}. \quad (4.6)$$

Эксперименты проводились в лабораторных условиях на двух-, трех- и многокамерных установках с ионообменными мембранами, выпускаемыми АО «Щекиноазот» (МК-40; МА-41). Основные технические характеристики мембран приведены в главе 2.3. На (рисунке 4.2) приведены вольтамперные характеристики (ВАХ) используемых ионообменных мембран. Анализ представленных вольтамперных характеристик (рисунок 4.2) выявляет существенные различия в длине плато предельного тока ( $\Delta U$ ), что обусловлено разной скоростью образования ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на поверхности мембран. Для мембраны МК-40 этот процесс протекает менее интенсивно, тогда как МА-41, напротив, демонстрирует повышенную активность в диссоциации молекул воды.

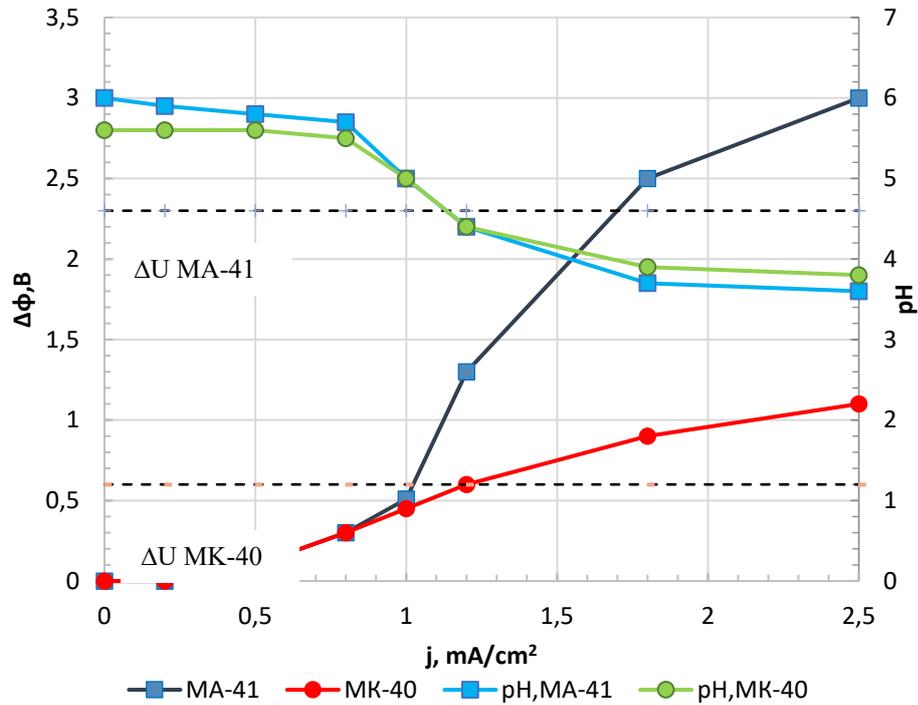


Рисунок 4.2 – ВАХ мембран МК-40, МА-41 при электродиализе 0,03 М NaCl на постоянном токе

В результате при превышении предельной плотности тока происходит значительное подщелачивание растворов в камерах концентрирования (см. таблицу 4.1).

Таблица 4.1 – Результаты анализа вольтамперных характеристик и технологических параметров электродиализа 0,03 М NaCl на постоянном токе

№ пп	Параметры	Плотность тока, $\text{mA/cm}^2$	
		1,5	5,0
1	Предельный ток $j_{lim}, \text{mA/cm}^2$ для мембраны МК-40 для мембраны МА-41	1,4 1,8	
2	Величина плато предельного тока, $\Delta U, \text{В}$ для мембраны МК-40 для мембраны МА-41	0,6 2,3	
3	Поток ионов, $10^{-8} \text{моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	3,1	4,9
4	Степень обессоливания, %	42,2	64,3
5	рН концентрата	4,3	7,6
6	Удельные затраты электроэнергии, $\text{кВт} \cdot \text{час}/\text{кг}$ извлеченной соли	4,8	10,2

Из полученных данных следует, что удельный расход электроэнергии увеличивается с ростом плотности тока. В то же время, как и ожидалось, для процесса на постоянном токе степень обессоливания изменилась незначительно [455]. Это связано с расходом электроэнергии, прежде всего, на «побочные» процессы генерации водорода и гидроксильных ионов.

Для уменьшения влияния указанных явлений ряд исследователей предлагает проводить процессы на других парах ИОМ, например, на мембранах Ralex [341] или использовать модифицированные мембраны [458]. Снижение скорости расщепления воды достигается гомогенизацией поверхности катионообменных ИОМ [454], а в случае анионообменных ИОМ эффект достигается, например, прививкой четвертичных аммониевых оснований [459] и др. Существенное влияние на механизм массопереноса установлено при проведении процессов в сверхпредельных токовых режимах [341-344, 456].

#### 4.1.2. Роль и механизм сверхпредельного токового режима

Авторы работ [456, 458] при исследовании механизмов сверхпредельного массопереноса показывают связь между свойствами ИОМ и условиями протекания процесса ЭД, выделяя четыре основных (рисунок 4.3).

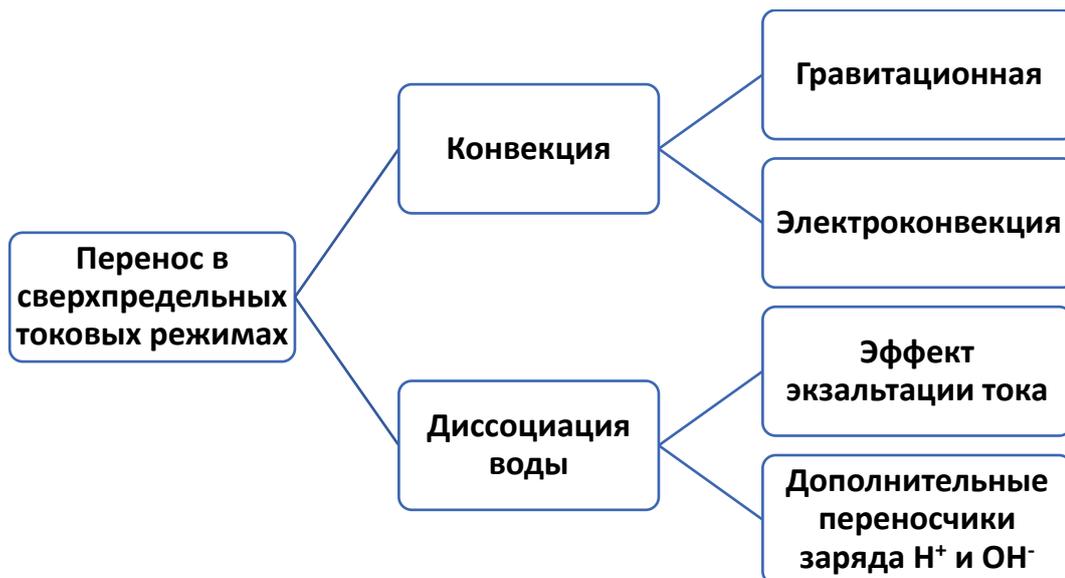


Рисунок 4.3 – Возможные механизмы переноса на предельных токовых режимах (выполнено автором с использованием [344])

Анализ современного подхода к описанию концентрационной поляризации и роли предельных токовых мод в процессах ЭД показал заметную роль механизма электроконвекции [454, 455]. Интенсивность электроконвекции определяется, как правило, свойствами поверхности ИОМ, характером ее электрической и геометрической неоднородности. Электроконвекция также связана с генерацией ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на границе раздела раствор-мембрана, «радиусом Стокса» противоионов (радиусом «твердой» сферы, гидравлическое сопротивление которой совпадает с сопротивлением гидратированного иона) и скоростью течения раствора. В работах [344, 470] изложены теоретические основы математического моделирования массопереноса при экстремальных (сверхлимитных) течениях. Рассмотрены четыре механизма, обеспечивающие сверхлимитную проводимость электрического тока. Два из них связаны с генерацией дополнительных носителей заряда – ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , а также с эффектом экзальтации (рисунок 4.3). Другие два обусловлены явлениями конвекции, частично разрушающей диффузионный пограничный слой, а именно гравитационной и электроконвекцией. Эти процессы возникают вследствие концентрационной поляризации, обусловленной протеканием тока в условиях различия чисел переноса ионов в мембране и растворе.

При значительном снижении концентрации электролита на границе раздела фаз и достижении максимального градиента концентрации вводится понятие «предельного диффузионного тока в электромембранной системе» [433]. Этот параметр аналогичен предельной плотности диффузионного тока, возникающего на границе электролита и металлического электрода. Согласно определению *IUPAC* [401]: «... предельная плотность тока – это значение плотности электрического тока, при котором в мембранной системе наблюдается резкий рост электрического сопротивления под воздействием внешнего электрического поля».

Эффект концентрационной поляризации особенно ярко выражен в процессе электродиализа, особенно при работе вблизи предельных режимов или при превышении предельной плотности тока [344, 345]. В таких условиях сопротивление мембранной системы существенно увеличивается, что ведет к росту

энергозатрат на процесс. В зоне контакта раствор–мембрана образуются ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , участвующие в массообмене через мембраны и поступающие в камеры концентрирования. Это снижает эффективность переноса ионов электролита и способствует осаждению малорастворимых соединений. При наличии в электролите солей жесткости преимущественно образуются осадки на основе карбонатов и сульфатов кальция и магния, что ведет к изменению физико-химических свойств мембраны. Это явление сопровождается пассивацией поверхности ионообменных мембран и ростом сопротивления мембранной системы [461, 462].

Осаждение малорастворимых соединений в процессе электродиализа, особенно в системах с минимальным межмембранным зазором, оказывает значительное влияние на уровень энергопотребления. Это связано с тем, что электродиализная камера быстро заполняется осадком, препятствующим свободному движению раствора. Существует несколько методов предотвращения осадкообразования на поверхности ионообменных мембран. В исследовании [463] предложено замедлять процесс осаждения путем периодической промывки камер кислотными растворами, например,  $HCl$ , либо применять специальные ингибиторы образования осадков [464]. В ряде работ рассматривается возможность использования интенсивной циркуляции опресняемого раствора или анолита, а также метода «реверсивного» электродиализа, предполагающего периодическую смену полярности электродов [466, 467].

Однако такие технологии требуют значительных финансовых вложений, поскольку требуют использования электродов из благородных металлов или разработки сложных систем управления направлением потоков электролита. Кроме того, применение ингибиторов снижает основное преимущество электродиализа – его «безреагентность» и экологическую безопасность.

Для снижения влияния перечисленных недостатков предлагается использование импульсного электрического тока [304, 307]. В этом случае мембраны начинают работать в режимах, так называемых, «сверхпредельных» токов (рис.4.3).

В исследованиях Рубинштейна, Письменской и их коллег [468, 469] отмечено, что при прохождении электрического тока через пограничный слой раствора, обедненного ионами электролита, наряду с формированием градиента концентрации растворенного вещества у границы раздела фаз раствор–мембрана и в потоке, возникают так называемые «сопряженные эффекты концентрационной поляризации». Авторы [468, 469] объясняют механизмы сверхпредельного массопереноса совокупным действием нескольких факторов: электро- и гравитационной конвекции, эффекта экзальтации, а также появлением дополнительных носителей заряда, связанных с гетеролитической диссоциацией воды на границе раздела фаз.

Процесс диссоциации воды в зоне контактирования раствора с мембраной можно эффективно применять, например, в электродиализе, когда межмембранное пространство заполняется ионообменными гранулами. Такой процесс известен, как *электродеионизация воды*. В этих условиях формируются гетерополярные контакты, такие как катионообменная ИОМ– гранулы анионообменника или анионообменная ИОМ – гранулы катионообменника. Данные контакты функционируют в качестве генераторов ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , что усиливает массоперенос и позволяет получать ультрачистую воду. Контролируемая реакция диссоциации воды может стать перспективной основой для разработки новых методов электродиализа, направленных на предотвращение образования осадков на поверхности ионообменных мембран [468].

Образование ионов водорода и гидроксила сопровождается так называемым «эффектом экзальтации предельного тока», впервые описанным Ю. И. Харкацем в работе [457]. Суть этого эффекта состоит в усилении потока противоионов электролита, которые притягиваются ионами, присутствующими в среде. Например, ионы  $H^+$ , возникающие на поверхности анионообменной мембраны, способствуют притягиванию анионов соли из раствора к границе раздела фаз. В итоге поток противоионов электролита ( $J_i$ ) можно определить по следующему уравнению:

$$J_i = \frac{2D_i C_0}{\delta} + \frac{D_i}{D_w} J_w, \quad (4.7)$$

где  $D_w$  и  $J_w$  – коэффициент диффузии и плотность потока продуктов диссоциации воды, формирующихся вблизи мембранной поверхности.

Второй член уравнения (4.7) отражает дополнительное увеличение потока ионов электролита сверх предельного значения, однако, как отмечает автор в [345], его влияние относительно невелико.

В исследованиях [289, 470] указано также о значительной роли в формировании сверхпредельного потока противоионов электролита электро- и гравитационной конвекции, возникающих при прохождении электрического тока. Данные процессы схематично представлены на рисунке 4.4. Гравитационная конвекция возникает вследствие неравномерного распределения плотности раствора в объеме, что приводит к появлению архимедовой силы [471]. Кроме того, этот процесс может быть обусловлен градиентами концентрации и/или температуры (рисунок 4.4, а) [289].

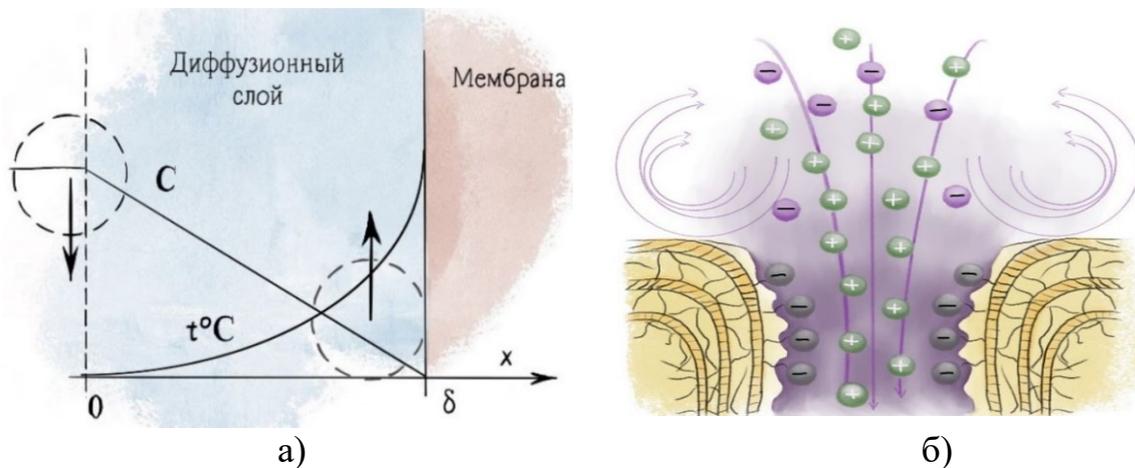


Рисунок 4.4 – Схемы: (а) гравитационной конвекции, где  $C$  – градиент концентрации,  $t$  – градиент температуры; (б) электроконвекции в области входа в пору мембраны [289]

Механизм развития электроконвекции показан на рисунке 4.4 (б): под действием электрического тока объемный заряд начинает смещаться, что приводит к локальному увеличению давления и образованию парных вихревых потоков [450]. Для запуска электроконвективных процессов необходимо локальное увеличение плотности пространственного заряда, которое может возникать как в случае неоднородных ионообменных мембран, где электрическая неоднородность

поверхности способствует формированию заряженных зон, так и в гомогенных мембранах, если их поверхность обладает микронеровностями. Эти явления приводят к росту проводимости и увеличению силы тока по сравнению с идеально гладкими мембранами.

Основные механизмы электроконвекции подробно рассмотрены в исследованиях [470-473].

Представляет интерес подтверждение зависимости интенсивности электроконвекции от «стоксовского радиуса» ионов, формирующих пространственный заряд [470, 471]. В исследовании [470] было выявлено, что для ряда изученных электролитов вклад диссоциации воды в сверхпределный ток является незначительным. Чем больше стоксовский радиус и степень гидратации иона, тем интенсивнее перемешивание раствора вблизи мембраны. Например, ионы  $\text{Na}^+$  (радиус 0,183 нм, число гидратации – 4) вызывают более выраженную электроконвекцию у катионообменной мембраны по сравнению с ионами  $\text{Cl}^-$  (радиус 0,120 нм, число гидратации – 1-2), которые оказывают меньшее влияние на анионообменную мембрану [470]. При этом происходит вытеснение ионов электролита из зоны пространственного заряда новообразованными ионами среды, что приводит к изменению механизма переноса заряда: гидродинамический перенос сменяется прототропным механизмом. В этом случае передача электрического заряда осуществляется посредством ионов среды через систему водородных связей, при этом молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в самом процессе не участвуют.

Влияние гидродинамического радиуса противоионов на электроконвекцию в процессе электродиализа изучено и в других работах. Например, в исследовании [473] показано, что многозарядные ионы с увеличенным стоксовским радиусом способствуют более активному перемешиванию раствора, тем самым ускоряя электроконвективный перенос. В работе [475] установлено, что поток ионов водорода через катионообменную мембрану уменьшается экспоненциально по мере увеличения заряда противоиона ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ). Авторы связывают это явление с ростом энергии гидратации ионов, что усиливает их взаимодействие с молекулами воды и препятствует их свободной диффузии к межфазной границе.

Новые возможности в управлении механизмами переноса на предельных токовых режимах отрываются при использовании импульсного электрического тока.

#### 4.2. Электролиз на импульсном токе

Опираясь на фундаментальные исследования профессора Озерова А.М. с сотрудниками, в работе [307], выполненной автором диссертации в соавторстве, показаны особенности проведения электролиза в нестационарном токовом режиме.

Использование импульсного электрического тока (ИЭТ) позволяет кратковременно повышать рабочую плотность тока в моменты токовых импульсов ( $j_{max}$ ) (2.51):  $j_{max} = j_{cp} \cdot S$ , где  $j_{cp}$  - среднее значение плотности импульсного тока.

Различают следующие показатели плотности тока: мгновенная плотность тока  $j(t)$  - значение в любой момент времени, периода; наибольшее значение тока в любой момент времени, для прямоугольных импульсов определяемая по формуле (2.51); средняя плотность  $j_{cp}$  за период  $T$ :  $j_{cp} = \frac{1}{T} \int_0^t j(t) dt$ , и действующее значение по формуле (4.8)

$$j = \frac{1}{T} \int_0^t j^2(t) dt. \quad (4.8)$$

Для стационарных режимов электролиза на постоянном токе (ПЭТ):  $j(t) = j_{cp} = j$ .

На (рисунке 4.5) показана схематично форма применяемого импульсного униполярного (без обратного импульса) тока. Отличительной особенностью воздействия импульсного электрического тока (ИЭТ) является влияние процессов, происходящих в паузах между импульсами и благодаря его высокой амплитуде [304, 307]. Импульсы прямого тока обычно рассматриваются как основные «рабочие» импульсы электролиза, но каждый импульс вносит свои особенности, отличающиеся от процессов при постоянном токе (ПЭТ). При импульсном электролизе, помимо фарадеевской составляющей, появляется дополнительная составляющая тока,

связанная с перезарядкой емкости электрода, которая влияет на эффективность использования тока.

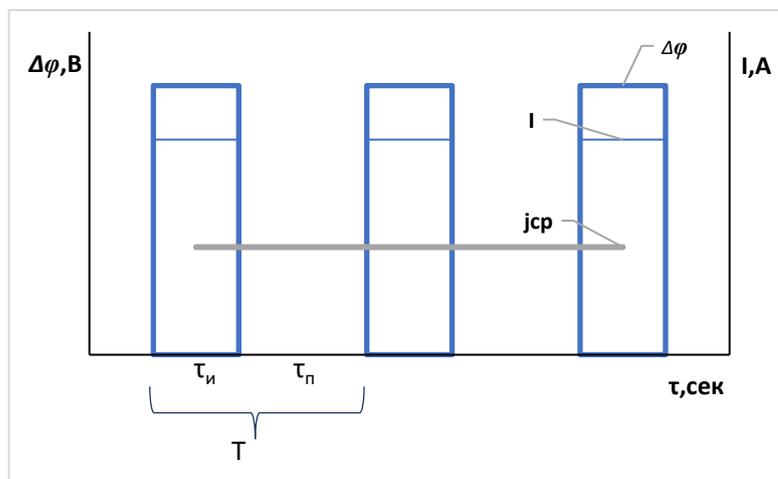


Рисунок 4.5 – Схема импульсного униполярного тока с импульсами прямоугольной формы: *скважность*,  $s$  - отношение длительности периода ( $T$ ) к длительности импульса ( $\tau_u$ ), формула (4.9)

$$s = \frac{T}{\tau_u}. \quad (4.9)$$

Также важно отметить, что прерывистый характер ИЭТ и проведение электролиза при достаточно высокой средней плотности тока  $j_{ср}$  приводят к высоким мгновенным значениям тока во время каждого импульса. Во время паузы,  $\tau_p$ , когда  $I$  (или  $U$ ) равны 0, диффузионные поверхностные слои,  $\delta$ , частично рассеиваются вблизи ИОМ. При этом изменение концентрации  $C_+/C_-$  электролита со стороны отсека концентрирования уменьшаются настолько, что сдерживается изменение величины рН примембранного слоя, вызываемое, в том числе, генерацией ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Этот локальный сдвиг рН уменьшает электростатическое взаимодействие осадкообразующих ионов с поверхностью ИОМ, а также способствует растворению на ней отдельных образовавшихся осадков. Кроме того, возможно интенсивное развитие электроконвекции, более быстрое, чем на ПЭТ, за счет колебаний поверхностной концентрации растворов электролитов. Электроконвекция перемешивает обедненный раствор, обеспечивая дополнительное ускорение доставки целевого иона к поверхности ИОМ (рисунок 4.4, б).

#### 4.2.1. Изучение влияния параметров импульсного тока на электродиализ модельных растворов

Схема лабораторной ЭД-установки представлена на рисунке 2.6 (глава 2.3). Проводилась обработка сточных вод с содержанием ионов тяжелых металлов или модельного растворов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Ключевым элементом установки является многокамерная электродиализная ячейка проточного типа, состоящая из чередующихся катионообменных и анионообменных мембран. Эта ячейка обеспечивает получение как концентрированного, так и обессоленного раствора.

На основе проведенных измерений параметров ЭД были рассчитаны показатели эффективности процесса, включая определение производительности, удельных энергозатрат на процесс, степени обессоливания и других, согласно (формулам 2.45–2.52).

Проведены исследования зависимости скорости, степени и селективности разделения смесей от технологических параметров электродиализного процесса, свойств самих мембран, получены сравнительные характеристики при использовании постоянного и импульсного тока.

Методом частотного сканирования были изучены изменения потенциала и силы тока в зависимости от частоты, скважности и плотности импульсного тока. Установлено, что на определенных частотах система демонстрирует минимальное и максимальное сопротивление, проявляющееся как пики и впадины на кривых (рисунки 4.6, 4.7). Эти особенности можно объяснить, опираясь на закон Ома: общее сопротивление в электродиализаторе представляет собой сумму сопротивлений раствора и мембраны [289]. При плавном изменении частоты импульсного тока или напряжения можно считать, что сопротивление раствора остается неизменным. В этом случае экстремальные точки на токовых кривых обусловлены изменением сопротивления мембраны, что связано с резким изменением скорости поступления ионов к ее поверхности [305].

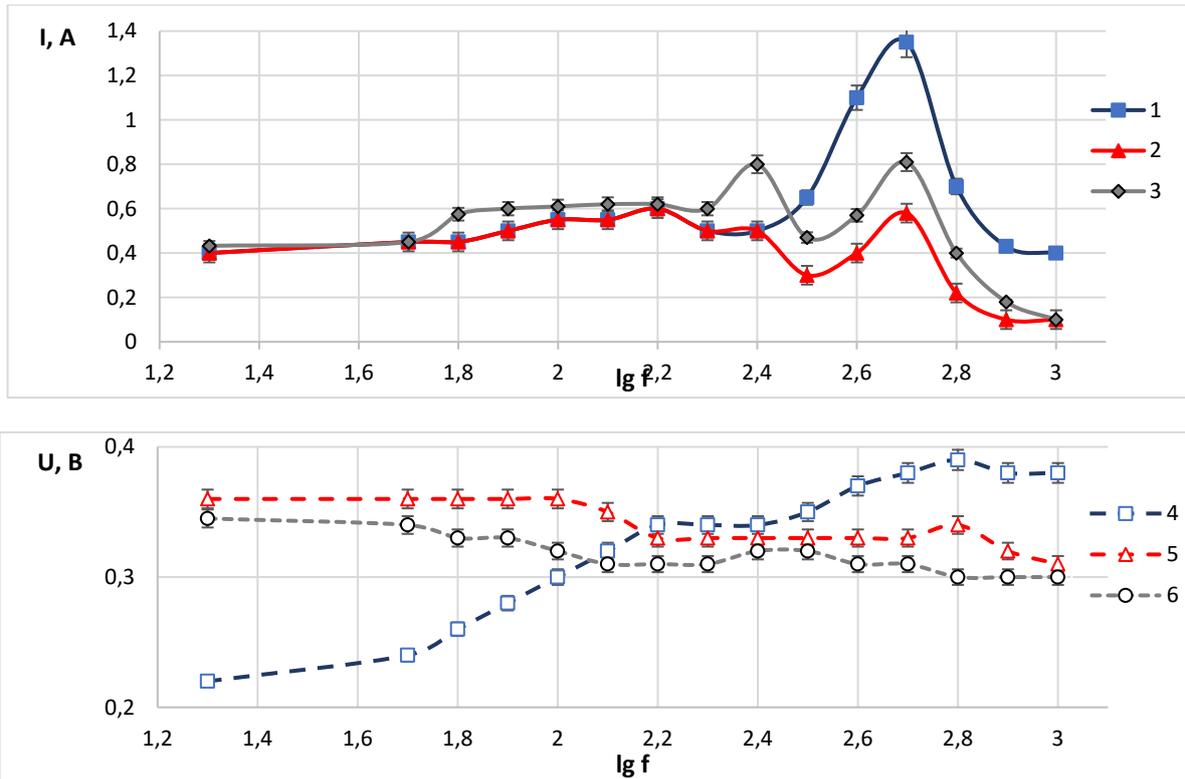


Рисунок 4.6 - Зависимость силы тока  $I$  (кривые 1, 2, 3) и напряжения  $U$  (кривые 4, 5, 6) от частоты тока  $f$  на электродиализной ячейке, при  $s$ , равной: 1 и 4 -2; 2 и 5- 5; 3 и 6 -10. Средняя плотность тока  $1,5 \text{ mA/cm}^2$ . Модельный раствор:  $\text{NaCl}$ ,  $0,03 \text{ моль/дм}^3$

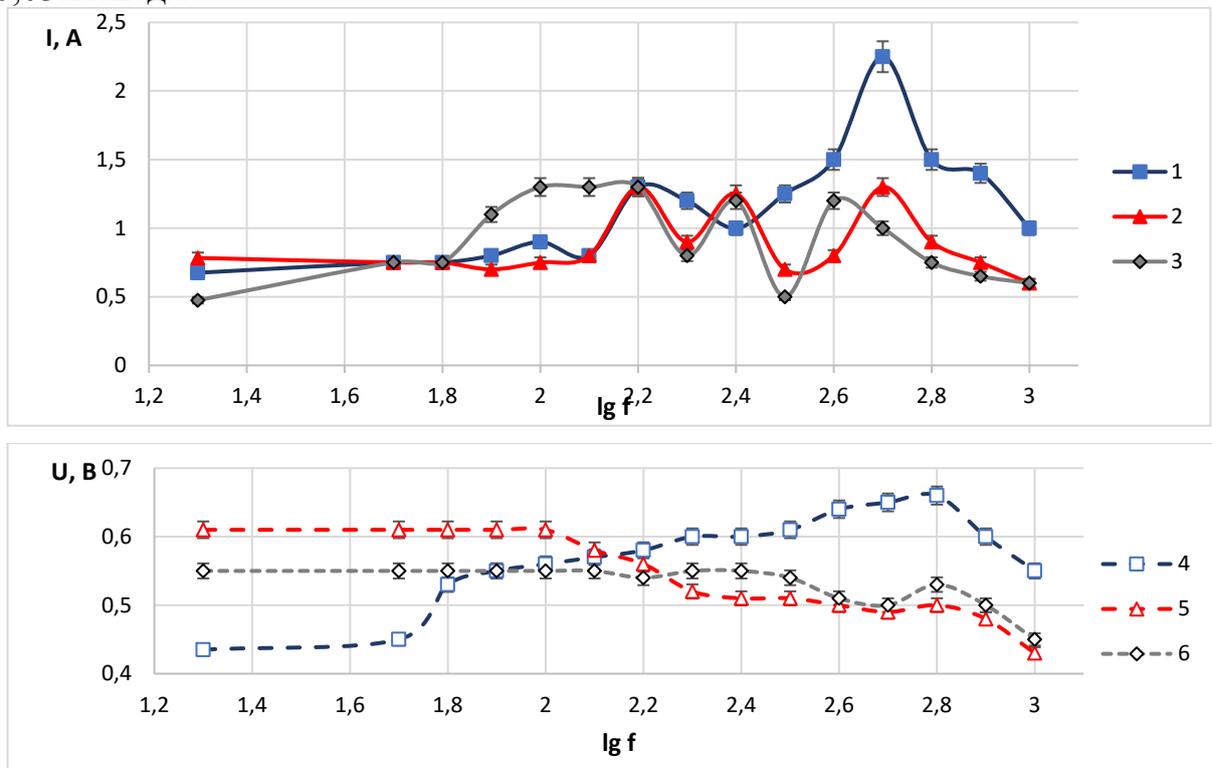


Рисунок 4.7- Зависимость силы тока  $I$  (кривые 1, 2, 3) и напряжения  $U$  (кривые 4, 5, 6) от частоты тока  $f$  на электродиализной ячейке, при  $s$ , равной: 1 и 4 -2; 2 и 5- 5; 3 и 6 - 10. Средняя плотность тока  $3,0 \text{ mA/cm}^2$ . Модельный раствор:  $\text{NaCl}$ ,  $0,03 \text{ моль/дм}^3$

На границе фаз раствор–мембрана формируется концентрационный градиент, зависящий от присутствующих ионов. При достижении оптимальной частоты для конкретного иона он начинает преимущественно проходить через мембрану благодаря своим физико-химическим характеристикам.

В результате общий поток ионов через мембрану обогащается такими приоритетными ионами, что приводит к появлению максимума на графике. Анализ зависимости потенциала системы от скважности импульсов и плотности тока (рисунки 4.6, 4.7) показал, что максимальное отклонение потенциала от его равновесного значения наблюдается при частоте  $500 \pm 20$  Гц и скважности импульса, равной 2.

Предложена гипотеза, описывающая механизм перемещения ионов в растворе и мембране под действием импульсного униполярного тока [304, 308]. Интенсивность образования ионов  $H^+$  и  $OH^-$  определяется величиной электрического поля на границе фаз мембрана–раствор. Под действием сильного электрического поля химическая связь между  $H^+$  и кислородом словно «растягивается», что приводит к снижению энергии активации диссоциации молекул воды. Этот эффект известен, как «второй эффект Вина» [345].

Опираясь на эффекты Вина, предлагается следующий механизм поведения ионов в растворе под воздействием импульсного тока [307]. Каждый ион обладает массой, размером и зарядом, которые определяют его скорость передвижения в электрическом поле, иначе говоря, его подвижность. В отсутствие электрического поля ионы подвержены беспорядочному тепловому движению. При наложении электрического поля между электродами это движение дополняется направленным перемещением ионов к электродам; к примеру, катионы движутся к катоду. Однако катионы (как и анионы) не могут двигаться совершенно свободно: в растворе они окружены ионной атмосферой, которая имеет заряд, противоположный заряду центрального иона, согласно теории сильных электролитов (рисунок 4.8, *a*).

При движении катион постепенно «покидает» свою ионную атмосферу. Когда он смещается из ее центра, вокруг него начинают формироваться новые слои ионной атмосферы по направлению движения, в то время как с противоположной

стороны эта атмосфера рассеивается. Процесс создания и разрушения ионной атмосферы требует времени из-за инертности системы. Поэтому движение катиона сопровождается задерживающим эффектом: на «покинутой» стороне ионной атмосферы остается избыток отрицательного заряда, который препятствует его движению к катоду (рисунок 4.8, б). Эффект торможения движения иона из-за деформации его ионной атмосферы называется эффектом релаксации (или асимметрии). Заряд ионной атмосферы противоположен заряду центрального иона, и ионы в этой атмосфере движутся к центральному иону, увлекая за собой сольватирующие молекулы растворителя, что вызывает дополнительное торможение движения ионов из-за как бы возросшей вязкости среды – это электрофоретический эффект. Это замедление проявляется при постоянном электрическом поле. При наложении переменного тока движение ионов происходит в обоих направлениях, и оба эффекта торможения действуют одинаково.

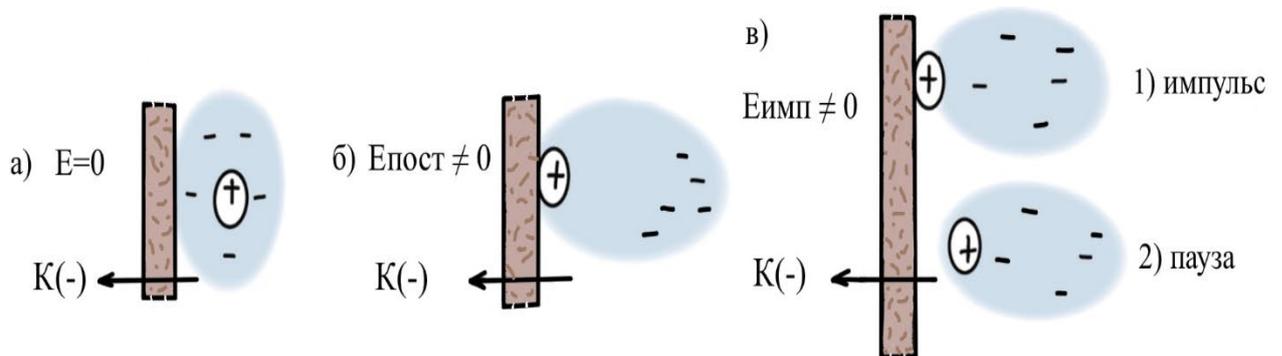


Рисунок 4.8 - Схема движения катиона у поверхности катионообменной мембраны: а) без наложения тока, при наложении б) постоянного, в) импульсного тока (адаптировано по [307])

Использование импульсного тока однополупериодного выпрямления (без обратного импульса) с частотой, совпадающей с частотой колебаний удаляемого иона на границе раствор-мембрана, ускоряет движение иона настолько, что вокруг него не успевает образоваться стационарная ионная атмосфера, что снижает релаксационное торможение. Отсутствие ионной атмосферы уменьшает и электрофоретический эффект (рисунок 4.8, в). Далее ион перемещается в фазе мембраны, где его движение определяется соотношением его размеров и плотностью среды. При проникновении в мембрану ион преодолевает

энергетический барьер и перемещается скачками от одной функциональной группы к другой, преодолевая потенциальные барьеры. Ионы, лишенные ионной атмосферы и получившие ускорение за счет высокого импульса тока  $j_{cp} \gg j_{lim}$ , получают возможность преодолеть эти барьеры значительно быстрее [307].

Для подтверждения предложенного механизма были проведены эксперименты по определению потоков ионов водорода и гидроксидов на растворах хлорида натрия в гальваностатическом режиме. Анализ зависимостей потоков ионов водорода при электродиализе раствора NaCl с концентрацией 0,01 моль/дм<sup>3</sup> в зависимости от плотности тока показывает, что в области  $j < j_{lim}$  форма подаваемого тока не оказывает влияния на интенсивность потока ионов водорода (рисунок 4.9).

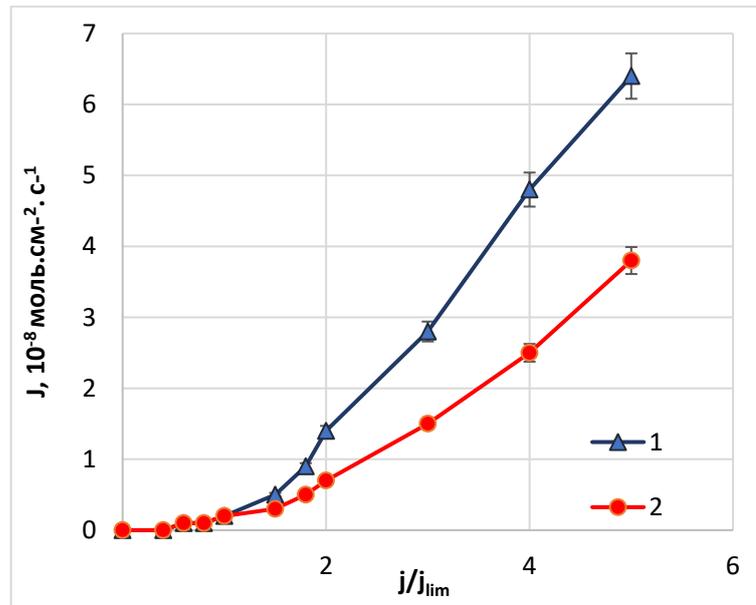


Рисунок 4.9 – Зависимость потоков ионов  $\text{H}^+$  через МК-40 от плотности тока, модельный раствор: NaCl 0,01 моль/дм<sup>3</sup>: 1- на импульсном токе ( $f=500 \pm 20$  Гц,  $s=2$ ); 2- на постоянном токе

Различия начинают проявляться, когда плотность тока приближается к  $j_{cp} \rightarrow j_{lim}$  ( $j_{lim} = 1,41 \text{ мА/см}^2$ , рассчитанное по формуле 2.10). При дальнейшем увеличении плотности тока  $j \gg j_{lim}$  наблюдается значительный рост потока ионов  $\text{H}^+$  через мембрану.

На рисунке 4.10 приведены числа переноса ионов водорода и гидроксидов в катионо- и анионообменных мембранах. Анализ полученных данных показывает, что потоки водородных и гидроксильных ионов на импульсном токе выше, чем на

постоянном. Но при  $j \geq 2j_{lim}$  выходят на плато (рисунок 4.10). Это явление, по-видимому, связано со сменой механизма массопереноса. В начале процесса, когда  $j \geq j_{lim}$ , происходит перенос ионов электролита. С ростом плотности тока (в импульсном режиме  $j_{max} = j_{cp} \cdot s$ ) начинают проявляться сопряженные конвективные эффекты, включая электроконвекцию, а также влияние источников переноса заряда  $H^+$  и  $OH^-$  ионов. Эти ионы, благодаря эффекту экзальтации тока, дополнительно усиливают перенос заряженных частиц в среде. Наличие пауз, когда приложенный ток (или напряжение) равны нулю, способствует частичному рассеиванию диффузионных пограничных слоев,  $\delta$ , (рисунок 2.4, глава 2.3) как стороны обессоливания, так и со стороны концентрирования от ИОМ.

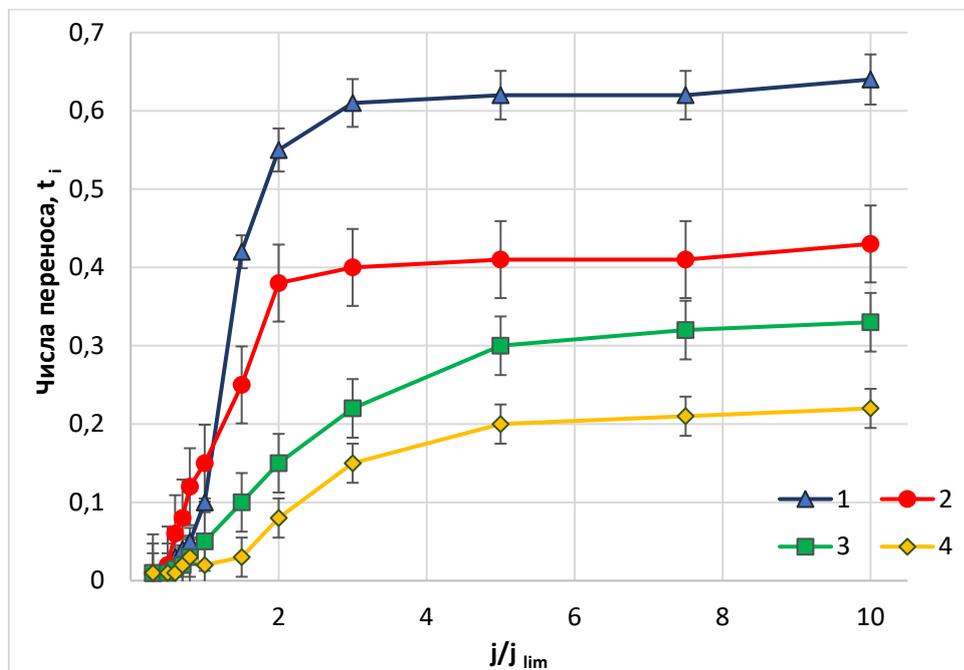


Рисунок 4.10 – Числа переноса  $H^+$  и  $OH^-$  через ИОМ: анионообменную МА-41 (1,3) и катионообменную МК-40 (2,4) при электродиализе NaCl на импульсном (1,2) и постоянном (3,4) токе

Концентрация электролитов со стороны обогащенного пограничного слоя уменьшается, снижая вероятность локального превышения произведения растворимости некоторых солей. Напротив, концентрация электролитов со стороны обедненного пограничного слоя на поверхности мембраны увеличивается, снижая тем самым скорость расщепления воды. Локальный сдвиг рН раствора в кислую область приводит к уменьшению осадкообразования на мембранах.

Для подтверждения этого положения были сняты вольтамперные характеристики ионообменных мембран (рисунок 4.11) в 0,03М растворе NaCl, которые позволили установить протекающие процессы. Полученные зависимости на постоянном токе показали заметную разницу в длине плато предельного тока ( $\Delta U$ ) на постоянном токе. Вольтамперная характеристика ВАХ при электродиализе с использованием импульсного тока  $f=500\pm 20$  Гц,  $s=2$  существенно отличается от той, что наблюдается при постоянном токе.

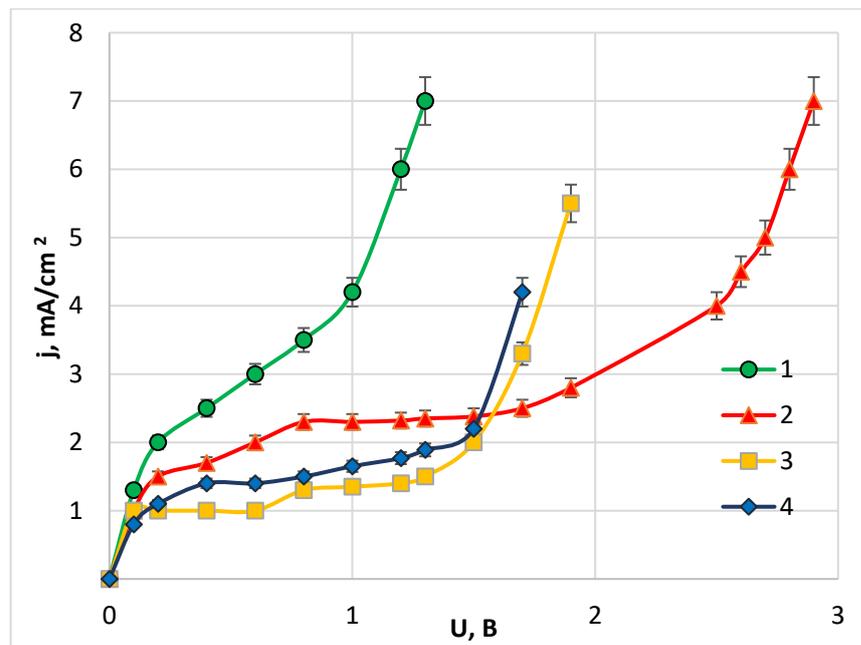


Рисунок 4.11 – Вольтамперные характеристики мембран МА-41(1, 4) и МК-40 (2, 3): на постоянном (1, 2) и импульсном (3, 4) токе

Это связано с разной интенсивностью генерации ионов среды на поверхности катионообменной и анионообменной мембран, что на постоянном токе вызывает подщелачивание в камерах концентрирования. На импульсном токе меньшая длина плато у обеих мембран приводит к повышению рН в камерах концентрирования (рисунок 4.12). Этот эффект значительно влияет на процесс образования осадков на поверхности мембран, о чем будет сказано далее.

Формирование и релаксация концентрационных профилей на ИОМ является процессом динамическим и зависят от химической природы обрабатываемых растворов. Кроме плотности тока, параметры, свойственные импульсному току (частота и скважность импульсов), расширяют возможности электродиализа.

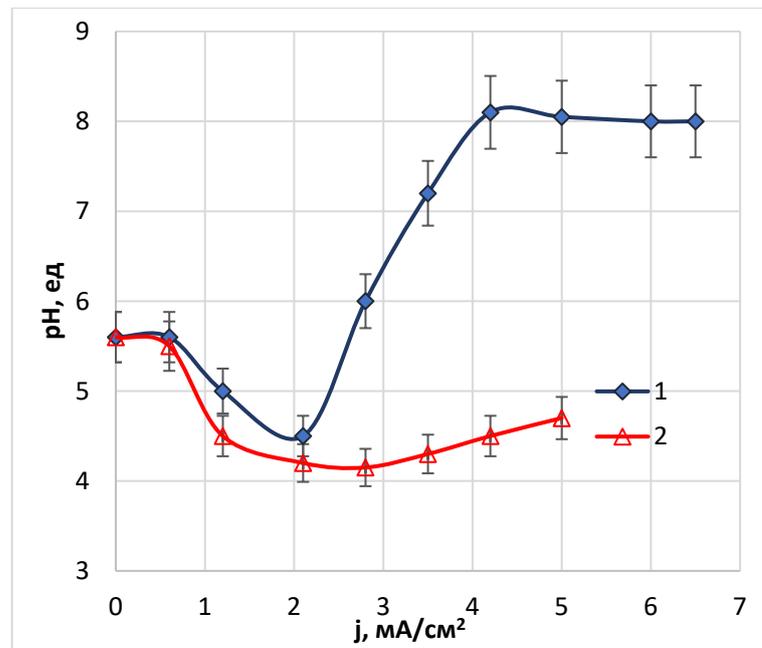


Рисунок 4.12 – Изменение pH в камере концентрирования на постоянном (1) и импульсном (2) токе

Проведена серия экспериментов на модельном растворе 0,03М NaCl (таблица 4.2). Режим – гальваностатический. Эксперименты продолжались до времени достижения степени опреснения 40-50 %.

Таблица 4.2 – Параметры режимов применяемого тока

№ пп	Форма тока	Плотность тока средняя, $j_{ср}$ , $\text{mA/cm}^2$	Плотность тока максимальная, $j_{макс}$ , $\text{mA/cm}^2$	Скважность	Частота, Гц
1	2	3	4	5	6
Эксперимент 1					
1	Постоянный, ПТ 1	1,5	1,5	-	0
2	ПТ2	5,0	1,5	-	0
3	Импульсный, ИЭТ1	1,5	3,0	2	500
4	ИЭТ 2	5,0	10,0	2	500
Эксперимент 2					
5	Постоянный, ПТ 1	1,5	1,5	-	0
6	Импульсный, ИЭТ1	1,5		2	500
7	ИЭТ2	1,5		5	500
8	ИЭТ3	1,5		10	500

Продолжение табл.4.2.

Эксперимент 3					
9	Постоянный, ПТ 1	5,0	1,5	-	0
10	Импульсный, ИЭТ1	5,0	10,0	2	500
11	ИЭТ2	5,0	25,0	5	500
12	ИЭТ3	5,0	50,0	10	500

Результаты исследования влияния плотности и скважности импульсного тока на рН примембранного слоя продемонстрировали (эксперимент 1), что при повышении средней плотности тока от 1,5 до 5,0 мА/см<sup>2</sup> рН на ИЭТ изменяется на 1...1,5 единицы, тогда как при постоянном токе – на 2...5 единиц (рисунок 4.13) [304].

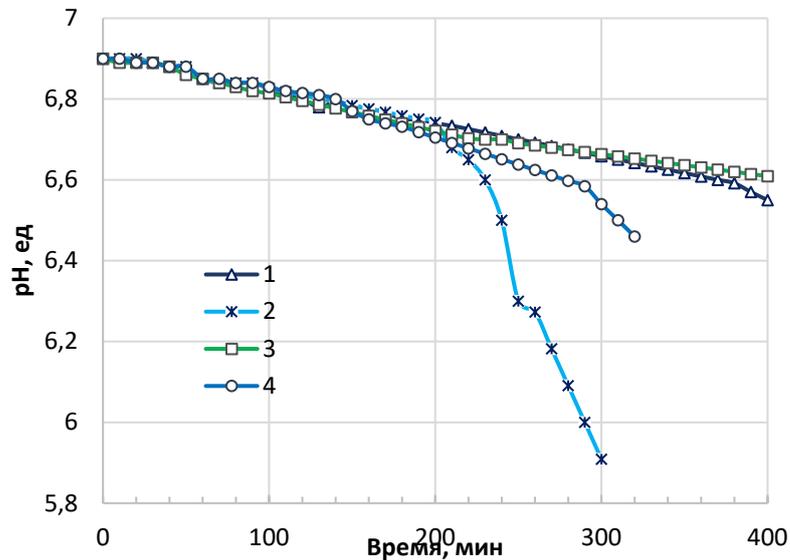


Рисунок 4.13 - Изменение рН обессоленного раствора на постоянном (кривые 1 и 2) и импульсном (3 и 4) токе при  $j_{cp} = 1,5$  (1 и 3) и 5,0 (2 и 4), мА/см<sup>2</sup>

Полученные данные подтверждают влияние формы тока на скорость генерации ионов Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup>. Теоретическая предельная плотность тока в эксперименте была рассчитана по уравнению Левека (2.10) и составила 1,41 мА/см<sup>2</sup>. Экспериментальные данные показали, что при увеличении плотности тока  $j$  свыше 1,5 мА/см<sup>2</sup> значение рН в камере концентрирования изменяется в разных направлениях в зависимости от формы подаваемого тока, вплоть до плотности 2,4 мА/см<sup>2</sup> (рисунок 4.12).

Изменение рН с ростом тока в камере обессоливания происходит за счет более интенсивного образования ионов гидроксила на постоянном токе (рисунок

4.13). В отличие от резкого изменения рН на постоянном токе, на импульсном наблюдается небольшая зависимость до достижения средней плотности тока  $j \geq 2,8 j_{lim}$ . Этот эффект можно объяснить за счет менее интенсивной генерацией ионов среды, но одновременным ростом скорости целевого процесса обессоливания, которая была установлена в последующих экспериментах.

В камере обессоленного раствора (рисунок 4.13) наблюдаются следующие зависимости. Если  $j < j_{lim}$ , то вплоть до 30 %-ной степени опреснения существенных различий в изменении рН не отмечено, не зависимо от формы тока. При дальнейшем опреснении до 40% и более на постоянном токе происходит резкое подкисление за счет роста количества протонов и усиления влияния электроконвекции. Что более наглядно при  $j \geq 2j_{lim}$  в режиме постоянного тока. Для оценки эффективности (скорости опреснения) и энергоемкости процесса была проведена следующая серия экспериментов на модельном растворе.

В экспериментах 2 и 3 получены следующие результаты. На рисунке 4.14 приведены данные по удельному расходу электроэнергии на процесс обессоливания при средней плотности тока в допредельном режиме и при  $j \geq 2j_{lim}$ .

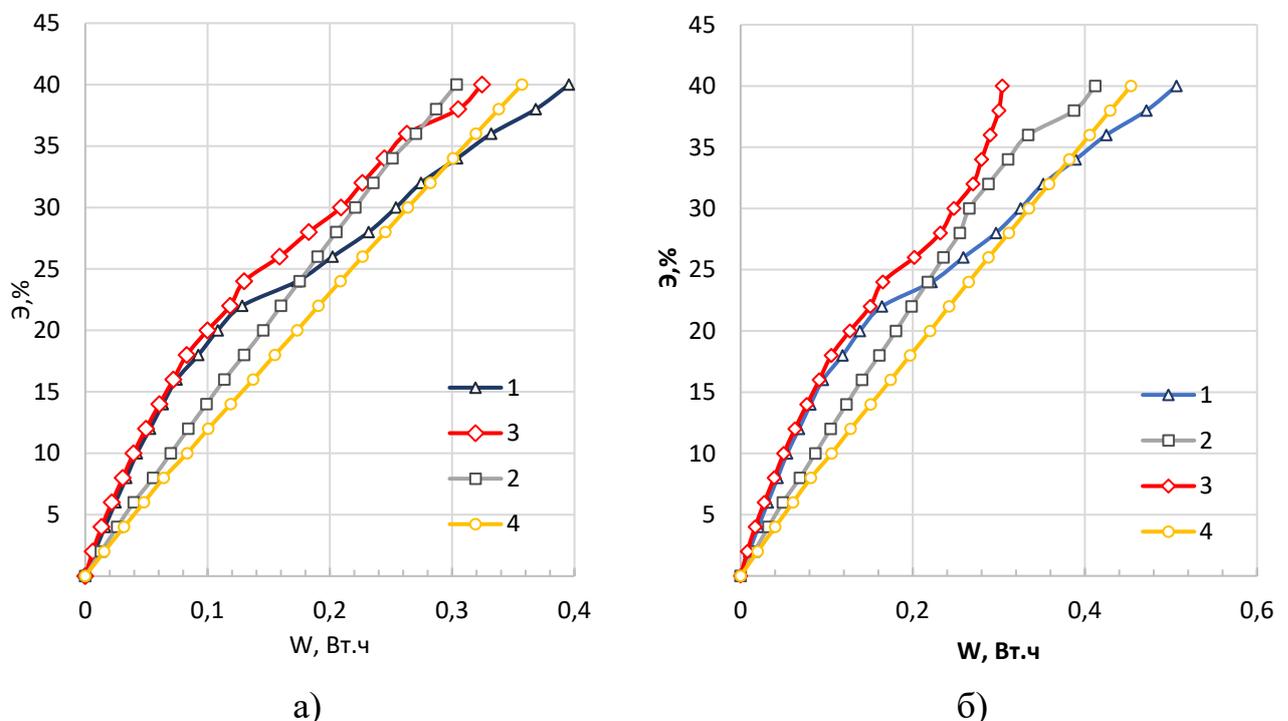


Рисунок 4.14 - Зависимость степени опреснения модельного раствора 0,03М NaCl от расхода электричества, при  $j_{cp}=1,5(a)$  и  $5,0(b)$ ,  $mA/cm^2$ : 1- на постоянном токе, 2,3,4 – на импульсном токе при  $s= 2,5,10$  соответственно

При режиме  $j < j_{lim}$  расход электроэнергии незначительно ( $\sim 20\%$ ) зависит от формы тока (рисунок 4.14, а). В случае  $j \geq 2j_{lim}$  энергопотребление на ИЭТ уменьшилось, в зависимости от скважности, в 1,2- 2,4 раза. Лучший результат был получен при скважности тока, равной двум (рисунок 4.14, б), объясняется изменением вклада генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  и усилению влияния электроконвекции. Смена механизма массопереноса позволила увеличить скорость обессоливания (рисунок 15), 50%-ная степень которой достигается за 130 минут на импульсном токе, в отличие от постоянного – за 230 минут. На рисунке 4.15 показаны изменения потенциала на ЭД-ячейке и скорость опреснения в зависимости от используемых режимов тока.

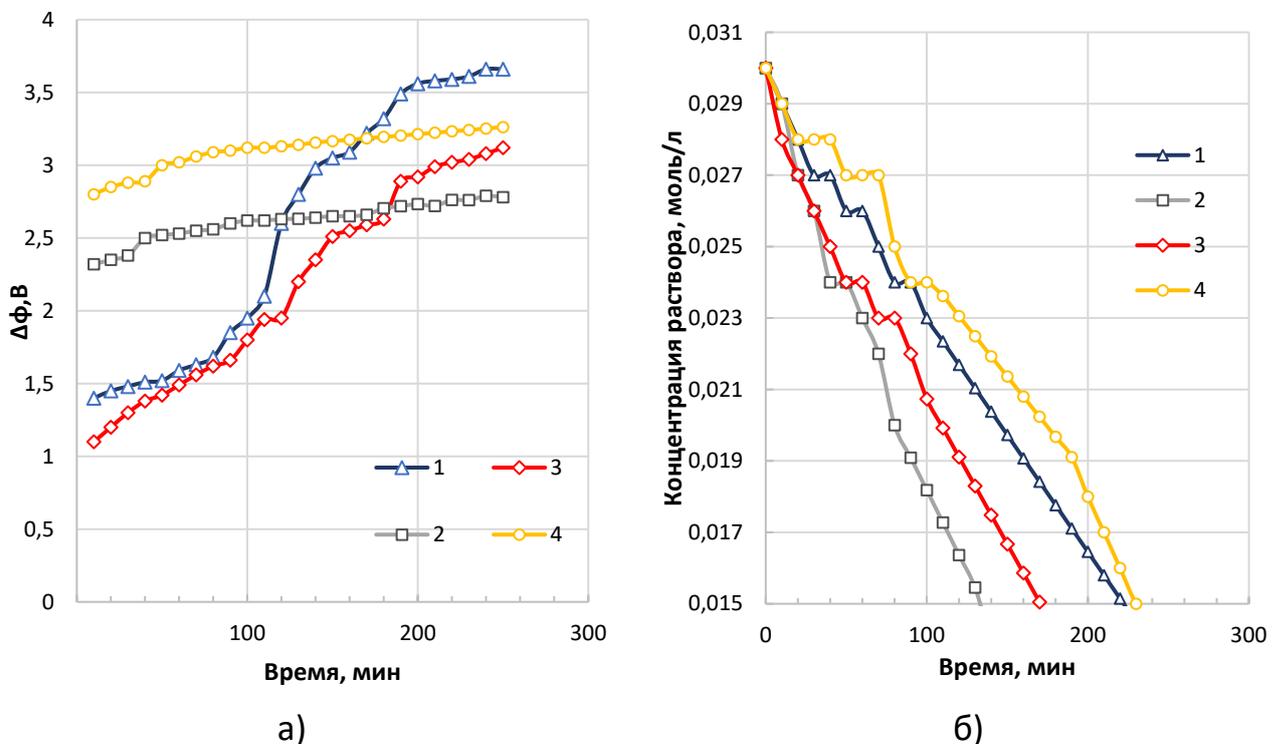


Рисунок 4.15 – Падение потенциала на мембране МК-40 (а), скорость обессоливания (б),  $j_{cp}=5,0$   $mA/cm^2$ : 1- на постоянном токе, 2,3,4 – на импульсном токе при  $s=2,5,10$  соответственно

Зависимости  $\Delta\varphi -t$ , имеют сложную форму. На постоянном токе (ПЭТ) система испытывала значительный подъем, который выходил на плато, когда степень опреснения подходила к 50%. На импульсном токе лучший результат показал себя режим со скважностью импульсов, равной двум (ИЭТ1), когда  $\Delta\varphi$  не превысил 0,5В (рис.4.15, а), при этом скорость опреснения увеличилась на 43% (рис.4.15, б). Анализ данных (рисунки 4.14, 4.15) показывает, что применение импульсного

электрического тока (ИЭТ) дает возможность не только регулировать плотность тока, но и управлять частотой и скважностью импульсов. Это значительно расширяет возможности для оптимизации электродиализного процесса в целом.

Таким образом, использование импульсного униполярного тока в процессе электродиализа позволяет сократить затраты электроэнергии в 1,2-2,4 раза и повысить обменную производительность мембраны на 20-60%. Это подтверждает особенность влияния импульсного униполярного тока на механизм массообмена ионов в мембране и растворе.

Основные технологические параметры электродиализа раствора хлорида натрия, полученные с использованием импульсного тока приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты анализа вольтамперных характеристик мембран и технологических параметров электродиализа 0,03 М NaCl на импульсном токе

№ пп	Параметры	Плотность тока средняя, мА/см <sup>2</sup>	
		1,5	5,0
1	Предельный ток $j_{lim}$ , мА/см <sup>2</sup> для мембраны МК-40 для мембраны МА-41	1,0 1,2	
2	Величина плато предельного тока, $\Delta U$ , В для мембраны МК-40 для мембраны МА-41	1,6 1,3	
3	Поток ионов, 10 <sup>-8</sup> моль/(см <sup>2</sup> .с)	6,1	10,9
4	Степень обессоливания, %	72,3	97,4
5	рН концентрата	4,3	5,1
6	Удельные затраты электроэнергии, кВт·час/кг извлеченной соли	4,2	4,9

Сравнение данных двух таблиц 4.1 и 4.3 показывает, что переход на импульсный режим электродиализа позволяет в 2 раза снизить удельные затраты электроэнергии. При этом наблюдался эффект снижения рН раствора в камере концентрирования, что должно положительно сказаться на формировании отложений осадков на поверхности мембран, о чем будет сказано далее.

В импульсном режиме можно получить более высокую среднюю плотность тока в импульсе, что соответственно увеличивает скорость массопереноса (рисунок 4.15, б). В режиме ИЭТ мембрана поляризуется в течение некоторого времени, затем

во время паузы происходит частичное восстановление концентрационного профиля. Это уменьшает омическое сопротивление и разность диффузионных потенциалов, что приводит к увеличению скорости переноса ионов.

Ряд авторов также экспериментально наблюдали другие важные преимущества при использовании режима ИЭТ: более низкую скорость генерации ионов водорода и гидроксила на границах мембрана-раствор [293], более высокую эффективность тока (выход по току) [290], существенное снижение осадкообразования на мембранах [468]. Причины наблюдаемых явлений можно объяснить следующими положениями. С увеличением плотности тока наряду с электродиффузией возникает новый механизм переноса. Это индуцированная конвекция (в основном электроконвекция в разбавленных растворах), которая усиливает поступление свежего раствора к мембране и эвакуацию обедненного раствора в объем. Если при относительно низких напряжениях электроконвекция остается стабильной, то при высоких напряжениях она становится неустойчивой и происходит в режиме, известном как электрокинетическая неустойчивость Рубинштейна [345, 470].

В качестве интерпретации усиления массопереноса в режиме ИЭТ при предельных токах Духин и Мищук [471] предположили, что из-за гидродинамической инерции потока электроконвективные вихри могут способствовать усилению массопереноса даже во время паузы. Однако, что более важно, неоднородное поле концентрации, сохраняющееся даже после паузы в несколько секунд, способствует формированию неоднородного электрического поля. Последнее способствует раннему началу электроконвекции. Во время паузы концентрация выравнивается в основном у поверхности мембраны, что способствует быстрому снижению сопротивления системы. При возобновлении подачи напряжения концентрация снижается преимущественно у поверхности, а область пространственного заряда (ОПЗ) быстро растет, достигая порога перехода к неустойчивой электроконвекции. Вдали от поверхности концентрация остается относительно высокой, обеспечивая низкое сопротивление системы в целом. Восстановление системы во время паузы должно способствовать смягчению вторичных эффектов концентрационной поляризации, таких как расщепление воды

и выпадение осадков. Эти реакции характеризуются определенной энергией активации и скоростью. Даже если концентрация соли на границе раздела фаз достигает порога, необходимого для начала расщепления воды или образования осадков, требуется некоторое время для протекания химической реакции. Во время паузы межфазная концентрация, которая восстанавливается первой, выходит из опасного диапазона гораздо раньше, чем объемная концентрация, что замедляет процесс образования осадков на поверхности мембраны. Можно также предположить, что в мембранных системах существует синергетический эффект электроконвекции, который усиливает массоперенос на границе раздела мембрана-раствор, и режим ИЭТ, который сокращает время, в течение которого межфазные концентрации реагирующих ионов высоки. В результате создаются условия, благоприятные для протекания химических реакций.

Таким образом, полученные нами и другими исследователями [290, 304, 307, 345, 472, 475] экспериментальные данные показывают, что при переходе к ИЭТ при одинаковом приложенном среднем напряжении (токе), концентрационная поляризация в меньшей степени проявляется в режиме ИЭТ. А эффекты снижения осадкообразования объясняются тем, что импульсный ток вызывает возмущения при электрофоретическом движении веществ, образующих экранирующую пленку на поверхности мембраны. Эти возмущения увеличивают перемешивание в пограничном слое и препятствуют образованию геля или солевого осадка на поверхности мембраны. Другой эффект может заключаться в том, что «джоулево тепло», выделяющееся при подаче напряжения, во время пауз диффундирует в объемный раствор, ограничивая тем самым температурный скачок. По-видимому, уменьшение расщепления воды в импульсном режиме также способствует уменьшению образования отложений и накипи.

Отметим также, что возникновение электроконвекции зависит от толщины ДЭС и расширенной области ОПЗ, которые являются функциями концентрации обрабатываемого раствора и плотности тока. Следовательно, можно ожидать, что механизмы массопереноса и химических реакций в режиме ИЭТ электродиализа

будут зависеть от этих параметров. Для прояснения этих аспектов необходимы более глубокие исследования, которые выходят за рамки данной работы.

#### 4.2.2. Электродиализ модельных и реальных сточных вод

Было выполнено исследование воздействия плотности, частоты и скважности импульсного тока на эффективность извлечения ионов тяжелых металлов (ИТМ) из модельных и реальных сточных вод [304]. В ходе эксперимента определена частота импульсов, при которой достигается максимальная скорость очистки (таблица 4.4).

Таблица 4.4 - Параметры режимов применяемого тока при электродиализе сточных вод

№ пп	Форма тока	Плотность тока средняя, $j_{ср}$ , мА/см <sup>2</sup>	Плотность тока максимальная, $j_{макс}$ , мА/см <sup>2</sup>	Скважность	Частота, Гц
Эксперимент 4					
1	Импульсный, ИЭТ1	5,0	10,0	2	100-1000
2			25,0	5	
3			50,0	10	
Эксперимент 5					
4	Постоянный, ПТ 1	1,5	1,5	-	0
5	Импульсный, ИЭТ1	1,5	3,0	2	500
6	ИЭТ2	5,0	10,0	2	500
7	ИЭТ3	10,0	20,0	2	500

В ходе исследования также определялась скорость изменения концентрации ионов общего железа и хрома (III) в зависимости от частоты импульсов (эксперимент 4, рисунки 4.16 и 4.17). Концентрации ионов измерялись колориметрическим методом с использованием фотоколориметра по методу сравнения. Резкое изменение концентрации ионов в начале эксперимента на частоте 150 Гц объясняется высокой селективностью мембраны, ранее не использованной в эксперименте. В опытах с уже работающей мембраной максимальные изменения скорости массообмена ИТМ в электролите наблюдаются при частоте импульсного тока  $500 \pm 20$  Гц.

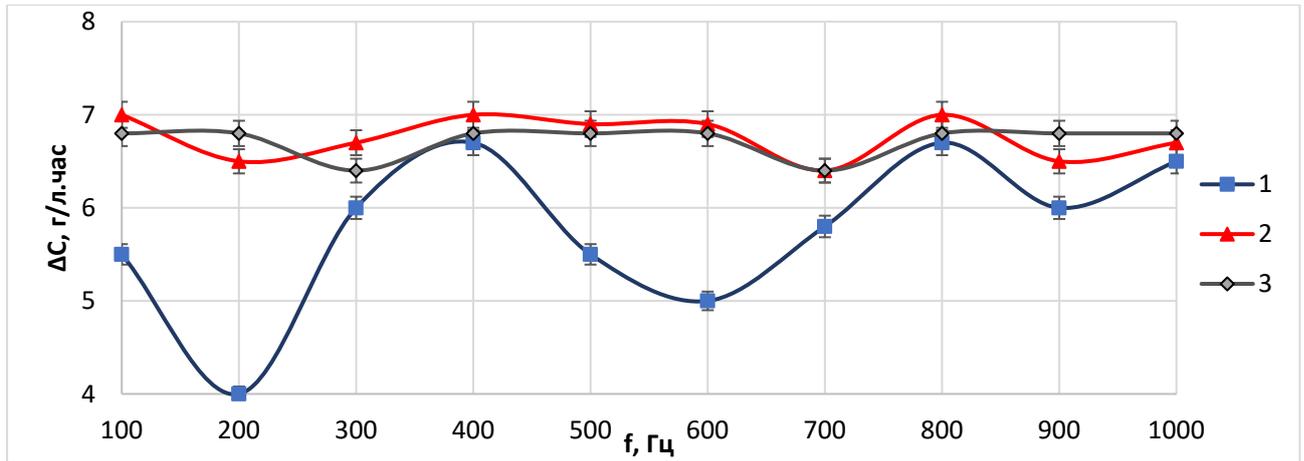


Рисунок 4.16 - Зависимость изменения концентрации ионов  $\text{Fe}_{(\text{общ.})}$ ,  $\Delta C$ , от частоты тока,  $f$ , при электродиализе модельного раствора и скважности импульсов: 1 - 2; 2- 5; 3 - 10. Средняя плотность тока  $5 \text{ mA/cm}^2$

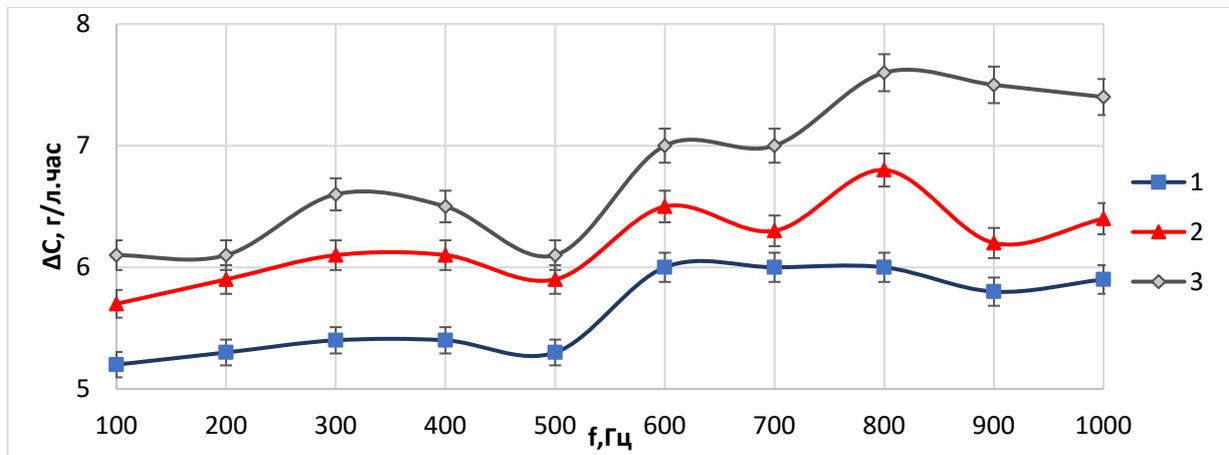


Рисунок 4.17 - Зависимость изменения концентрации ионов хрома (III)  $\Delta C$  от частоты тока  $f$  при электродиализе модельного раствора и скважности импульсов: 1 - 2; 2- 5; 3 - 10. Средняя плотность тока  $5 \text{ mA/cm}^2$

С увеличением скважности, так же, как и плотности тока, возрастает отклонение потенциала от равновесного состояния, достигая уровня разложения воды. При этом ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  начинают участвовать в переносе тока через мембрану [305, 345]. Эти процессы приводят к снижению выхода целевых ионов по току, увеличению омических потерь и, в конечном итоге, к снижению пропускной способности системы. Это явление нежелательно в электродиализе, так как при определенных значениях рН начинают образовываться гидроксиды (в эксперименте гидроксиды металлов), которые осаждаются на поверхности и в порах мембраны, снижая ее производительность [345] (рисунки 4.16 и 4.17).

Возможный механизм удаления осадков с поверхности анионообменной мембраны под действием потока ионов  $\text{OH}^-$  описан в работе [292]. Его можно представить следующим образом: допустим, что на мембране образовались отложения сульфата кальция ( $\text{PP}_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ ). При увеличении потока гидроксильных ионов через мембрану возможно формирование более устойчивого гидроксида кальция ( $\text{PP}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 5,5 \cdot 10^{-6}$ ) и его вымывание из мембраны потоком раствора. Аналогичные преобразования возможны также в случае образования карбонатов и гидроксидов железа (II) ( $\text{PP}_{\text{FeCO}_3} = 2,5 \cdot 10^{-11}$ ,  $\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 1 \cdot 10^{-15}$ ). По-видимому, при прохождении потока гидроксид-ионов через мембрану, менее устойчивые солевые отложения разрушаются, а сформировавшиеся гидроксидные осадки вымываются.

Подбор оптимальных параметров ИЭТ и времени воздействия тока открывает новые возможности для эффективной электрохимической регенерации ионообменной мембраны с использованием гидроксид-ионов, образующихся в результате необратимой диссоциации воды на границе анионообменной мембраны и раствора в обессоливающем канале. Аналогичные задачи решались автором исследования [292], но путем изменения структуры самих мембран. Используя режим ИЭТ, регулируя скважность импульсов, можно изменить соотношение времени воздействия напряжения электрического поля и времени снижения концентрационного градиента в мембране. Однако, при увеличении скважности выше 10 возрастает скорость побочных процессов: выделение водорода на катоде и кислорода на аноде, а также солеотложение на мембранах из-за интенсивного разложения воды и изменения pH в камере обессоливания. Это снижает эффективность использования электроэнергии в процессе разделения ионов, что и было продемонстрировано выше.

На рисунке 4.18 показаны микрофотографии отложений на поверхности мембраны со стороны отсека деминерализации. Видно, что слой осадка при работе на постоянном токе (рисунок 4.18, а) был более плотный, чем на импульсном (рисунок 4.18, б).

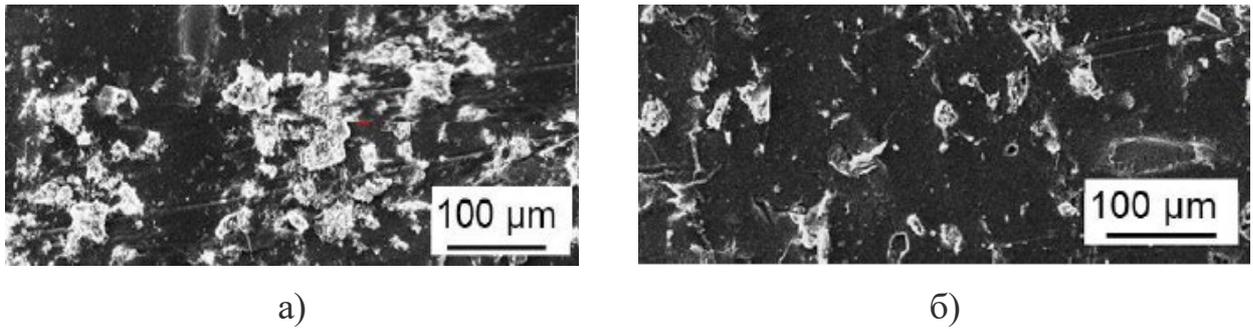


Рисунок 4.18 – Поверхность мембраны МК-40 после деминерализации модельного раствора сточных вод на постоянном (а) и импульсном (б) токе

Следовательно, влияние импульсного электрического униполярного тока на эффективность электродиализного процесса обессоливания растворов представляет собой комбинацию трех явлений: уменьшение концентрационной поляризации, подавление генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  и стимулирования явления электроконвекции.

Следующая серия экспериментов (эксперимент 5) проводилась на модельных растворах, имитирующих сточные воды, и отобранных пробах сточной воды нефтеперерабатывающего завода. Экспериментально получены следующие данные (таблица 4.5).

Таблица 4.5 - Режимы очистки модельных растворов и сточных вод НПЗ электродиализом

Обрабатываемый раствор	Плотность тока, $J_{cp}$ , $mA/cm^2$	Частота, $f$ , Гц	Скважность, $s$	Время достижения 40 % степени обессоливания $\tau$ , мин	Удельный расход электроэнергии $W$ , кВт.ч/ $m^3$
На постоянном токе					
Модельный раствор*)	1,5	-	-	240	1,9
	5,0	-	-	200	2,5
	10,0	-	-	165	3,0
Сточные воды НПЗ	5,0	-	-	380	3,5
На импульсном токе					
Модельный раствор *)	1,5	500	2	90	1,4
	5,0	500	2	80	1,5
	10,0	500	2	72	1,8
Сточные воды НПЗ	5,0	500	2	125	1,8
Примечание. 0,02M NaCl+1,5 мг/ $dm^3$ смеси нефтепродуктов (смесь мазута и дизельного топлива 5:1 объемных частей).					

Результаты проведенных исследований показали снижение удельных затрат электроэнергии при использовании ИЭТ вместо ПЭТ в 2,4 раза. Одновременно было установлено повышение скорости опреснения в 1,6-2,0 раза.

Рекомендован режим ведения процесса ЭД СВ НН: плотность тока 5-10 мА/см<sup>2</sup>, частота 500±20 Гц, скважность 2. Полученные данные позволили разработать рекомендации по расчету показателей электродиализного метода и технологическую схему очистки сточных вод. Поскольку интенсивные режимы тока делают более интенсивными все процессы внутри ЭД-стека, включая осаждение плохо растворимых солей, необходимо принимать специальные меры для предотвращения этого нежелательного эффекта: коррекцию рН, использование импульсных токов и/или реверсивный режим ЭД, или, что более радикально, осаждение солей жесткости перед мембранными модулями. Последнее условие открывает путь к технологиям *ZLD*.

Однако уровень знаний в этой области остается недостаточным. Экспериментально обнаружено несколько эффектов, но нет их математического описания: связь электроконвекции с природой электролита, а именно с радиусом Стокса; влияние степени гидрофобности поверхности на электроконвекцию; роль электрических свойств поверхностного слоя в инициировании электроконвекции. Эти исследования выходят за рамки настоящей работы, но, как мы надеемся, будут проведены в ближайшем будущем в связи с их актуальностью.

### 4.3. Расчет электродиализатора

ЭД-установки в нашей стране выпускает предприятие ОАО «Щекиноазот» под маркой «ЭДУ». Применительно к этому оборудованию (рисунок 4.19) приведем расчет и подбор основных технологических показателей для аппарата циркуляционного типа, согласно апробированной методике [307]. При проектировании электродиализатора выполняется технологический расчет.

Исходными данными являются: назначение установки; производительность; качество поступающей воды и требования к очищенной.

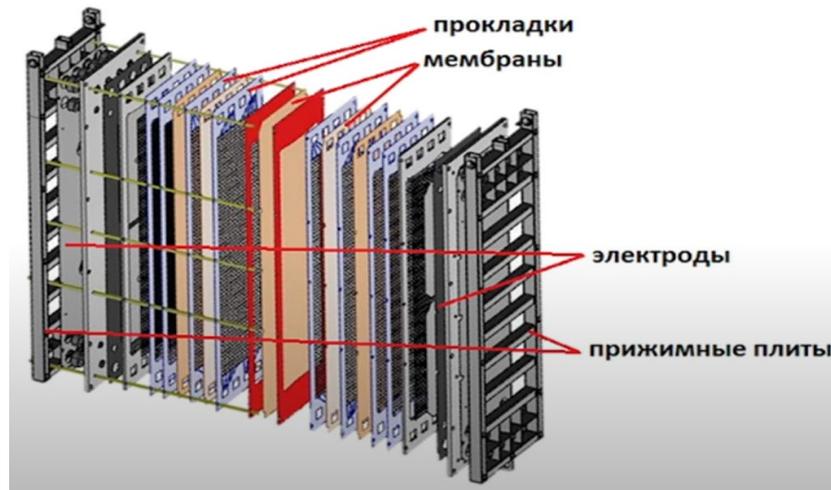


Рисунок 4.19 – Конструкция ЭД-аппарата, адаптировано из [284]

Характеристика исходной воды после блоков физико-химической и биологической очистки нефтеперерабатывающего предприятия, поступающей на деминерализацию приведена в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Характеристика сточный воды НПЗ, направляемая на деминерализацию

№ пп	Параметры				
	2	3			
1	Солесодержание общее, мг/дм <sup>3</sup>	1467,0			
1	В том числе	Катионы		Анионы	
		Ca <sup>2+</sup>	5,0-180,5	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	39,2-460,4
		Mg <sup>2+</sup>	7,8-57,2	Cl <sup>-</sup>	63,2-410,5
		Na <sup>+</sup>	15,0-300,0	F <sup>-</sup>	12,0-15,0
		Fe <sup>общ</sup>	0,2-3,2	S <sup>2-</sup>	2,0-51,2
2	Электропроводность, мкСм/см	2000-3000			
3	рН	7,2-9,4			

Расчетом определяются основные технологические показатели процесса электролиза: напряжение и сила тока на установке, площадь и количество мембран, количество аппаратов и др. В таблице 4.6 приведены исходные данные для расчета ЭД-установки.

Таблица 4.6 – Исходные данные

№ пп	Параметр	Значение
1	Расход, $Q$ , м <sup>3</sup> /час	100,0
2	Солесодержание деминерализованной воды, мг/дм <sup>3</sup>	500,0
3	Коэффициент выхода по току, $\eta$	0,8-0,85
4	Плотность тока средняя, $j_c$ мА/см <sup>2</sup>	5,0
5	Падение напряжения на электродах, В	2-5
6	Стандартные размеры мембран (сухих), $a \times b \times \delta$ , см	142x45x0,03
7	Коэффициент экранирования мембран, $K_э$	0,6-0,7
8	Расстояние между мембранами (перемычками), $d$ , см	0,08-0,10
9	Коэффициент увеличения электрического сопротивления камеры в зависимости от типа сетки-сепаратора, $K_y$	0,4-0,7
10	Удельное электрическое сопротивление мембран, $\rho_k = \rho_a$ , Ом·см <sup>2</sup>	30,0
11	Ширина камеры $B_1$ , см	360-470
12	Площадь электрода $f_э$ , м <sup>2</sup>	0,32

Результаты технологического расчета сведены в таблицу 4.7.

Таблица 4.7 – Результаты расчета основных технологических показателей промышленного электролизера

№ пп	Параметр	ЭДУ-100
1	2	3
1	Расход воды, опресняемой установкой $Q$ , м <sup>3</sup> /час	100
2	Среднее солесодержание $S_s$ , мг/мг-экв	48,9
3	Коэффициент допустимого концентрирования солей, $K_c$	4,5
4	Количество солей, удаляемое за 1 час, $S_y$ , мг-экв/час	197,7
5	Количество электричества, А·ч	6233,0
6	Площадь мембран, см <sup>2</sup>	$124,6 \cdot 10^4$
7	Площадь одной мембраны с учетом экранирования, см <sup>2</sup>	4792,5
8	Число пар мембран, шт	260
9	Число аппаратов, шт	2
10	Удельная электропроводность воды, мкСм/см, исходной $\chi_0$ в конце цикла $\chi_k$ рассола $\chi_k$	3000 988 10206

Продолжение табл.4.7

1	2	3
11	Сопrotивление электрическое на одну камеру электролизера (дильоатной или рассольной), $R$ , Ом в начале цикла в конце цикла среднее значение	$1,6 \cdot 10^{-2}$ $5,6 \cdot 10^{-2}$ $3,6 \cdot 10^{-2}$
12	Мембранный потенциал, $E_m$ , В в начале цикла в середине цикла среднее значение	0,065 0,078 0,095
13	Напряжение на аппарате $U$ , В	213
14	Рабочая плотность тока, $\text{mA}/\text{cm}^2$ в начале цикла в конце цикла среднее значение	18,3 5,9 12,1
15	Скорость движения воды в камерах электролизера, $\omega$ , см/с	6,1
16	Производительность циркуляционных насосов, $Q_n$ , $\text{m}^3/\text{час}$	26,4
17	Расход электроэнергии, кВт, на деминерализацию на перекачку дильоата и рассола	15,1 3,2
18	Удельный расход электроэнергии, $\text{kBt} \cdot \text{ч}/\text{m}^3$	1,5

Полученным расчетным показателям соответствует установка компании «Мега» (Чехия), тип RALEX® EWTU TwinLine90.

#### 4.4. Разработка технологических схем с применением электродиализа

Нами ранее (в главе 1.4) были отмечены перспективные области применения ЭД-метода. На рисунке (4.20) приведен пример промышленной ЭД-установки компании «Мега» (Чехия), производительностью  $100 \text{ m}^3/\text{час}$ , примененной для опреснения сточных вод шламонакопителя металлургического предприятия.

Одним из крупнейших в России проектов применения ЭД-технологии для очистки сточных вод, производительностью  $400 \text{ m}^3/\text{час}$ , является строящийся нефтехимический комплекс - Иркутский завод полимеров [473].

Для целей проводимой нами работы необходимо было установить место и роль ЭД в организации замкнутых водооборотных систем.



Рисунок 4.20 – Станция опреснения с использованием электродиализаторов [473]

Технологии и оборудование, позволяющие организовать ЗВС на промышленном предприятии, постоянно совершенствуются и представляют большой научный и практический интерес [521]. Наиболее передовые технологии применяются на вновь строящихся нефтехимических предприятиях (Амурский ГХК, Балтийский НХК, Иркутский завод полимеров и др.).

Система водного хозяйства этих предприятий предусматривает отдельное отведение всех видов сточных вод (хозяйственно-бытовых, дождевых, производственных), которые будут проходить очистку до соответствия к сбросу в водоемы рыбо-хозяйственного назначения. Канализационные очистные сооружения предусмотрены с использованием технологий: мембранного илоразделения в биореакторах (МБР), реверсивного электродиализа и выпаривания с термической декомпрессией пара [521]. МБР отличается компактностью, высокой степенью автоматизации и эффективностью очистки, которая недостижима на традиционных очистных установках БХО (рисунок 4.21). В международной практике такие технологии получили название – «нулевого жидкого сброса» или *ZLD* [476].

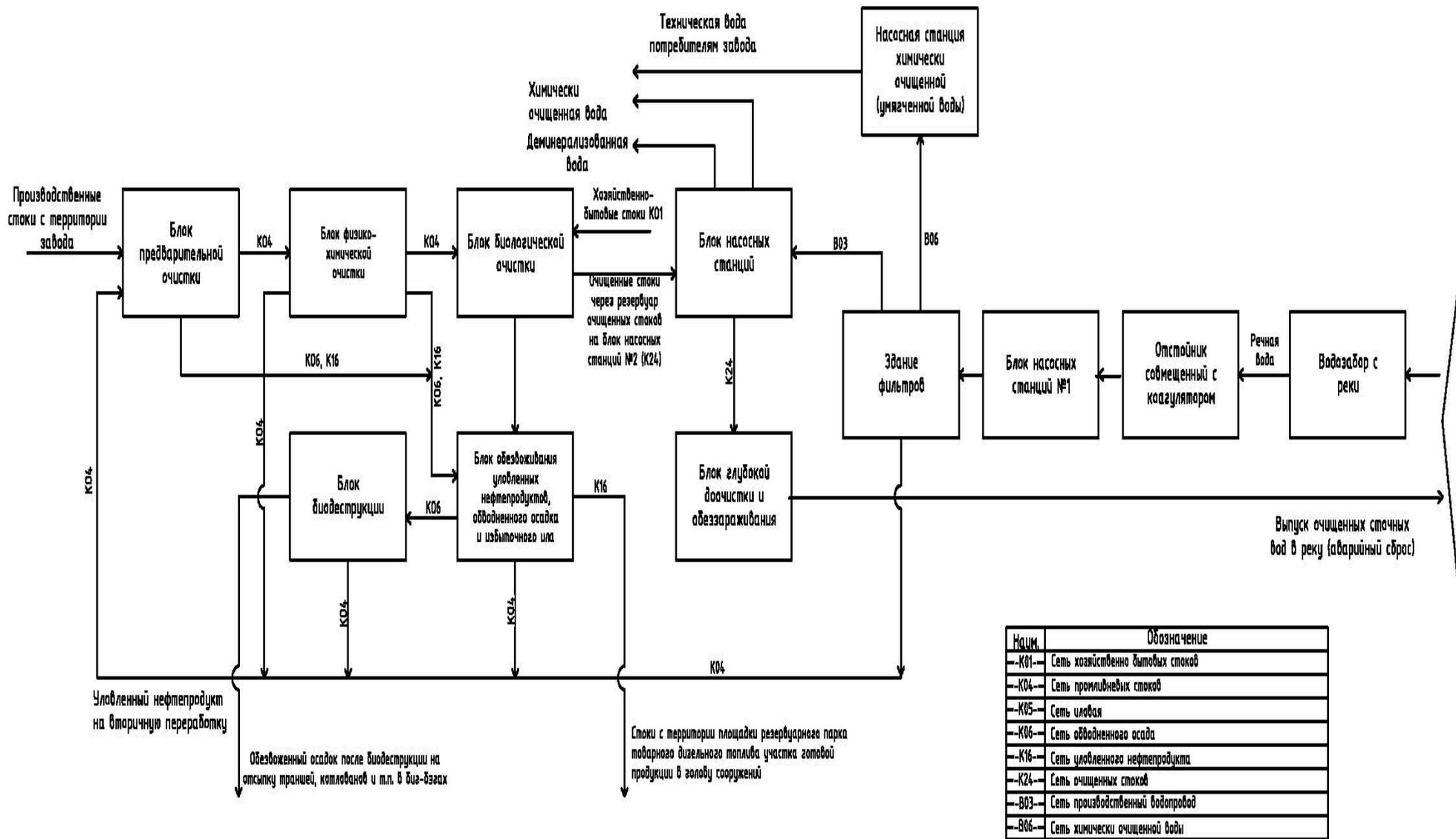


Рисунок 4.21 – Принципиальная схема очистных сооружений с технологией ЗВС

Как любой проект экологической направленности, внедрение *ZLD*-технологий требует тщательного эколого-экономического обоснования [144]. В данном исследовании рассмотрены основные преимущества и недостатки технологий, предложена методика оценки основных индикаторов процесса. Каждая технология, входящая в цепочку *ZLD*, имеет определенную стоимость приобретения, но важным параметром для расчета затрат и, в конечном итоге, срока окупаемости являются эксплуатационные расходы, о чем будет сказано в главе 6.

Проведен анализ зависимости удельных энергозатрат на процесс в зависимости от применяемой технологии. Установлено, что предварительное концентрирование солевых растворов перед испарением и кристаллизацией позволяет уменьшить энергозатраты в 1,5-2 раза.

**Сущность *ZLD*.** Нулевой жидкий сброс – это процесс, целью которого является сокращение сточных вод и производство чистой воды для повторного использования. Все более ужесточающиеся государственные нормы и правила сброса СВ из-за воздействия на окружающую среду делают *ZLD* необходимым процессом, когда в местные водоемы сброс запрещен законом [476]. Эта задача была решена при строительстве завода «ЗапСибНефтехим» (глава 5.1).

Поэтому многие промышленные предприятия сбрасывающие рассолы в близлежащие поверхностные воды, либо на очистные сооружения, пытаются найти новые способы решения этой проблемы.

Процесс *ZLD* обычно состоит из трех ключевых этапов: предварительной подготовки, концентрирования рассолов и тепловой обработка. На этапе предварительной подготовки уменьшается содержание взвешенных частиц, ХПК и мутность воды. Для этого используются методы фильтрования и сорбции, описанные в предыдущих главах. Концентрация растворенных веществ обычно осуществляется с помощью мембранных технологий, таких как обратный осмос (ОО), электродиализ (ЭД), либо их комбинации. Применение ЭД или комбинации ОО + ЭД позволяет достичь повторного использования воды на уровне свыше 98%.

Тепловая обработка - заключительный этап процесса *ZLD*, который чаще всего осуществляется с помощью комбинации установок: испарителя и

кристаллизатора. На выходе получают кристаллические соли, такие как NaCl или Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, которые можно использовать как вторичные материальные ресурсы в других процессах, а испаренная вода возвращается в систему в виде конденсата [484].

**Эксплуатационные расходы.** Являются важным фактором реализации процесса *ZLD*. Каждая технология, входящая в цепочку *ZLD*, имеет определенную стоимость приобретения (*CAPEX*), но важным параметром для расчета затрат и, в конечном итоге, срока окупаемости являются эксплуатационные расходы (*OPEX*). Эксплуатационные расходы могут резко измениться в зависимости от того, какой процесс выбран, особенно для электроэнергетических и парогенерирующих объектов. Для долгосрочных инвестиций необходимо оценить преимущества и недостатки каждого варианта.

В таблице 4.8 показаны сравнительные данные по удельному энергопотреблению технологий, на основе которых строится цепочка *ZLD*.

Таблица 4.8 – Удельные энергозатраты (УЭЗ) технологий обработки стоков для реализации нулевого сброса, составлено автором по материалам [476]

№ пп	Технология	Затраты энергии удельные, кВт-ч/м <sup>3</sup>			Производительность, тыс. м <sup>3</sup> /сут	Максимальное соле- содер- жание, г/дм <sup>3</sup>	Инвес- - тиции , \$/сут
		Элек- три- ческой	Тепло- вой	Всего, электрический эквивалент = п.3+0,45*п.4			
1	2	3	4	5	6	7	8
1	ММИ	3,68	77,50	38,56	<75,0	250,0	1800
2	МД	2,22	69,52	33,50	<28,0	250,0	1375
3	МКП	14,86	0	14,86	<3,0	250,0	1750
4	ЭД/ЭДР	6,73	0	6,73	-	200,0	-
5	ОП	0,475	65,40	29,91	-	200,0	-
6	МД	2,03	100,85	47,41	-	250,0	-

Примечание: ММИ – многостадийное мгновенное испарение; МД – многоступенчатая дистилляция; МКП – механическая компрессия пара; ЭД/ЭДР – электродиализ; ОП – осмос прямой; МД – мембранная дистилляция.

Значения энергопотребления являются средними из более, чем 20 сравнительных исследований технологий *ZLD* в период с 2009 по 2019 годы. Были

применены следующие допущения при подсчете удельных энергозатрат (УЭЗ): 1) эффективность ЭД/ЭДР - зависит от солености сырья, так как более высокая соленость требует более высоких значений УЭЗ, 2) эффективность ОП - зависит от качества раствора для выпарки и метода регенерации; в большинстве случаев предполагается использование термолитических солей и их регенерация при 60 °С; 90% необходимой тепловой энергии может быть получено за счет сбросного тепла, если оно доступно; 3) эффективность МД - зависит от конфигурации. Наиболее распространенной конфигурацией МД является процесс с прямым контактом из-за ее простоты. При этом 90% необходимой тепловой энергии может быть получено за счет отходящего тепла. Полученные данные обработали графически (рисунок 4.22).

Предварительное концентрирование стоков - очень важный этап, так как он позволяет уменьшить объем отходов и значительно сократить дорогостоящую стадию выпаривания/кристаллизации. Обычно это достигается с помощью электродиализа (ЭД) или мембранных процессов, которые состоят из прямого осмоса (ОП) и мембранной дистилляции (МД). Вышеперечисленные процессы могут концентрировать рассолы с гораздо более высоким содержанием солей, чем обратный осмос, а именно г/дм<sup>3</sup>: 150, 200, 250 и 70 соответственно.

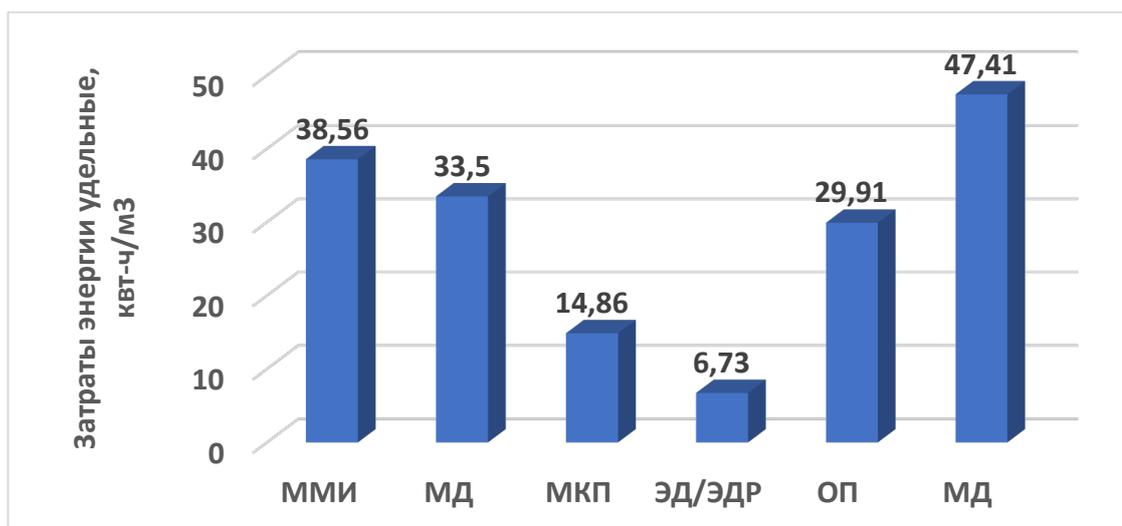


Рисунок 4.22 – Сравнение удельных затрат энергии на очистку концентратов (обозначения см. к таблице 4.8)

Предварительное концентрирование стоков является очень важным этапом, поскольку оно уменьшает объем отходов и значительно сокращает дорогостоящую

стадию выпаривания/кристаллизации. Обычно это достигается с помощью электродиализа (ЭД) или мембранных процессов, которые состоят из прямого осмоса (ОП) и мембранной дистилляции (МД). Указанные процессы могут концентрировать рассолы с гораздо более высоким содержанием соли, чем обратный осмос, а именно, г/дм<sup>3</sup>: 150, 200, 250 и 70 соответственно.

Однако *ZLD* процессы имеют существенные недостатки, ключевыми из которых являются: стоимость, техническая сложность, экологическая несбалансированность из-за дополнительных затрат на энергию, реагенты и др. Большинство предприятий, следующих концепции КИОВР, принимают подход с минимальным сбросом жидкости (*MLD*) к проблеме очистки сточных вод, используя надежные технологии на основе фильтрования, которые могут обеспечить высокую рекуперацию воды за небольшую часть затрат на реализацию *ZLD*-процесса.

Основным аргументом в пользу *MLD* является снижение капитальных и эксплуатационных затрат по сравнению с конструкцией *ZLD*. Затраты на мембранные и фильтрационные процессы пропорционально минимизированы по сравнению с термическими технологиями *ZLD*.

Новые технические достижения позволяют минимизировать размеры испарителей и кристаллизаторов и, возможно, даже отказаться от их использования. В то же время именно эти технологии обладают более высокой степенью регенерации. Особенно учитывая, что некоторые из них могут использовать отработанное тепло, важно учитывать их для дополнительного снижения затрат и повышения эффективности при проектировании процессов *MLD*.

С точки зрения соответствия требованиям к качеству воды, соблюдения законодательных и экологических стандартов, а также оптимизации капитальных и эксплуатационных расходов, технология *MLD* может стать удачным решением для широкого спектра промышленных и муниципальных предприятий, стремящихся экономически эффективно снизить свое воздействие на водные ресурсы.

## Выводы по главе 4

1. Использование ЭД-метода в технологиях очистки сточных вод позволяет реализовать замкнутые водооборотные системы. Проведенный анализ современного развития ЭД-метода свидетельствует о существенном углублении понимания интенсивных токовых режимов электрохимических процессов за последние годы. Развивается широкий научный интерес к различным режимам тока, а именно, использованию сверхлимитных токов, которые интенсифицируют процесс электродиализа. Существенный резерв в увеличении массопереноса и снижении удельных затрат электроэнергии имеет применение импульсного электрического тока.

2. Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены закономерности электродиализного метода очистки сточных вод с применением импульсного униполярного тока с плотностью 5-10 мА/см<sup>2</sup>, частотой 500±20 Гц и скважностью, равной 2.

3. Показаны новые возможности в управлении процессами электроконвекции, кислотной диссоциации и подавления образования ионов водорода и гидроксила. Предложен механизм, объясняющий преимущества импульсного электрического тока, такие как снижение мембранной поляризации, уменьшение образования отложений на мембранах и продление их срока службы.

4. Доказано экспериментально, что за счет применения ИЭТ происходит снижение затрат электроэнергии в 1,2 раза при  $j < j_{lim}$  и в 2,4 раза при  $j \geq 2j_{lim}$  и увеличивается обменная производительность мембраны в 2 раза по сравнению с использованием постоянного электрического тока.

5. На основе полученных данных произведен расчет промышленных электродиализаторов. Определено его место в технологии доочистки промышленных сточных вод. Применение электродиализного метода позволяет вернуть в оборотные системы предприятия до 96% воды. Исследованы возможности электродиализа для реализации *ZLD* -процессов.

## Глава 5. Организация замкнутых оборотных циклов на промышленных предприятиях (практический опыт)

В настоящей главе представлены основные технические решения реализованных проектов по организации водооборотных систем на крупнейших в своем сегменте предприятиях. Участие во всех стадиях, от предпроектной до ввода в эксплуатацию, позволило выявить слабые места как в традиционно применяемых технологиях водоочистки, так и подходах к обоснованиям инвестиций. Что предопределило поставку задач настоящей работы, результаты которой нашли отражение в следующем примере, при реконструкции водооборотных циклов нефтеперерабатывающего завода. Материалы исследований опубликованы автором и в соавторстве в работах [144, 145, 147, 148, 225, 226, 401, 402, 510].

### 5.1. Проект строительства объектов водного хозяйства нефтехимического предприятия (на примере объектов ООО «ЗапСибНефтехим»)

Примером реализации КИОВР в РФ является один из крупнейших нефтегазохимических комплексов мира, лидер отечественной нефтехимической отрасли – ООО «ЗапСибНефтехим» (Сибур). На предприятии возвращается в оборотный цикл практически вся очищенная вода (96%), что снижает потребление свежей воды из природных источников на 8,0 млн. м<sup>3</sup> в год. Компания «Сибур» в 2020 году стала победителем в номинации «Лучший экологический проект с внедрением эффективных мероприятий» [227].



Основные технологические решения по системам водоснабжения и водоотведения для данного завода представлены ниже. Они были разработаны при непосредственном участии автора в 2012 году и включали

Рисунок 5.1 - ЗапСибНефтехим

создание отдельных систем водоотведения и очистки сточных вод, сооружения водоподготовки технической и деминерализованной воды, установку выпаривания соледержащих стоков. Было получено положительное заключение государственной экспертизы проектной документации. В последующие годы, взяв этот проект за аналог с учетом «выученных уроков», «Сибур» приступил к реализации проекта строительства нового завода – Амурского ГХК и запланировал строительство будущего нефтехимического гиганта – Балтийского нефтехимического комплекса [8].

**Основные технические решения проекта.** Баланс по системам водоснабжения и водоотведения, принципиальная схема предприятия, перечень основного технологического оборудования и качество исходной воды приведены в Приложении Д.

К существующим источникам водоснабжения относятся: р.Иртыш и сооружения нейтрализации и очистки сточных вод (НОПСВ), к проектируемым – производственные объекты, на которых очищаются стоки и используются после очистки в качестве технической воды.

Для производственного водоснабжения используются:

- свежая осветленная речная вода после станции водоподготовки;
- очищенные производственные и промышленно-дождевые сточные воды, направляемые на повторное использование;
- подобрана специальная реагентная программа для поддержания необходимого коэффициента упаривания системы оборотного водоснабжения.

Хранение воды предусмотрено в резервуарах технической воды (РТВ). Очищенные производственные и промышленно-дождевые сточные воды поступают от следующих производственных объектов:

- проектируемой стаций очистки соледержащих стоков (очистка стоков с соледержанием не более 1,5 г/л);
- проектируемой установка выпаривания соледержащих СВ (с соледержанием не более 100 г/л);

- проектируемой установка генерации пара (обработка концентратов после установки приготовления деминерализованной воды на осмотических мембранных модулях);

-существующих сооружений нейтрализации и очистки сточных вод (НОПСВ) соседнего предприятия «Тобольскнефтехим» (очищенные сточные воды после биологической очистки).

Для хозяйственно-питьевого водоснабжения проектом предусмотрена установка водоподготовки питьевой воды и резервуары питьевой воды (в составе проектируемой станции водоподготовки).

Для противопожарного водоснабжения используется вода из проектируемых резервуаров противопожарного запаса воды. Пополнение пожарных резервуаров предусмотрено из сети производственного водоснабжения (ВЗ) и сети условно-чистых поверхностных сточных вод (К2 после предварительного осветления).

На рисунке 5.2 показана схема генплана завода. Баланс водопотребления и водоотведения рассчитан для трех режимов: 1) суточное водопотребление; 2) среднечасовое водопотребление; 3) максимальное часовое водопотребление.

Всего суточное водопотребление, м <sup>3</sup> /сут: общее	76 440;
в том числе: - вода питьевого качества	581;
- вода технического качества	75 858;
в том числе: - осветленная речная вода	57 551;
в том числе: - с ВОС	60 619;
- повторно используемая вода	18 307.
Всего суточное водоотведение, м <sup>3</sup> /сут: общее	76 440;
в том числе: - на очистку	15 554;
в том числе: - хоз-бытовые стоки на НОПСВ*	136;
- промливневые стоки на НОПСВ	1 572;
- солесодержащие стоки на КОС	10 512;
- химзагрязненные стоки на УВСС	3 273;
- утилизация солей (выпарка)(т/час)	61;
- безвозвратные потери	60 886.
Оборотное водоснабжение, м <sup>3</sup> /сут: водоблок установки пиролиза	1 704 000;
водоблок ОЗХ	956 928;
с 15% запасом	1 100 467.

Сведения о качестве осветленной речной воды на станции водоподготовки осветленной речной воды (тит.8201), качестве очищенных производственных

стоках, поступающих в резервуар технической воды (тит.6522) для повторного использования в системе производственного водоснабжения, и расчетном качестве технической воды, подаваемой в сеть (В3), а также требуемое качество технической воды, приведены в таблице 5.1.

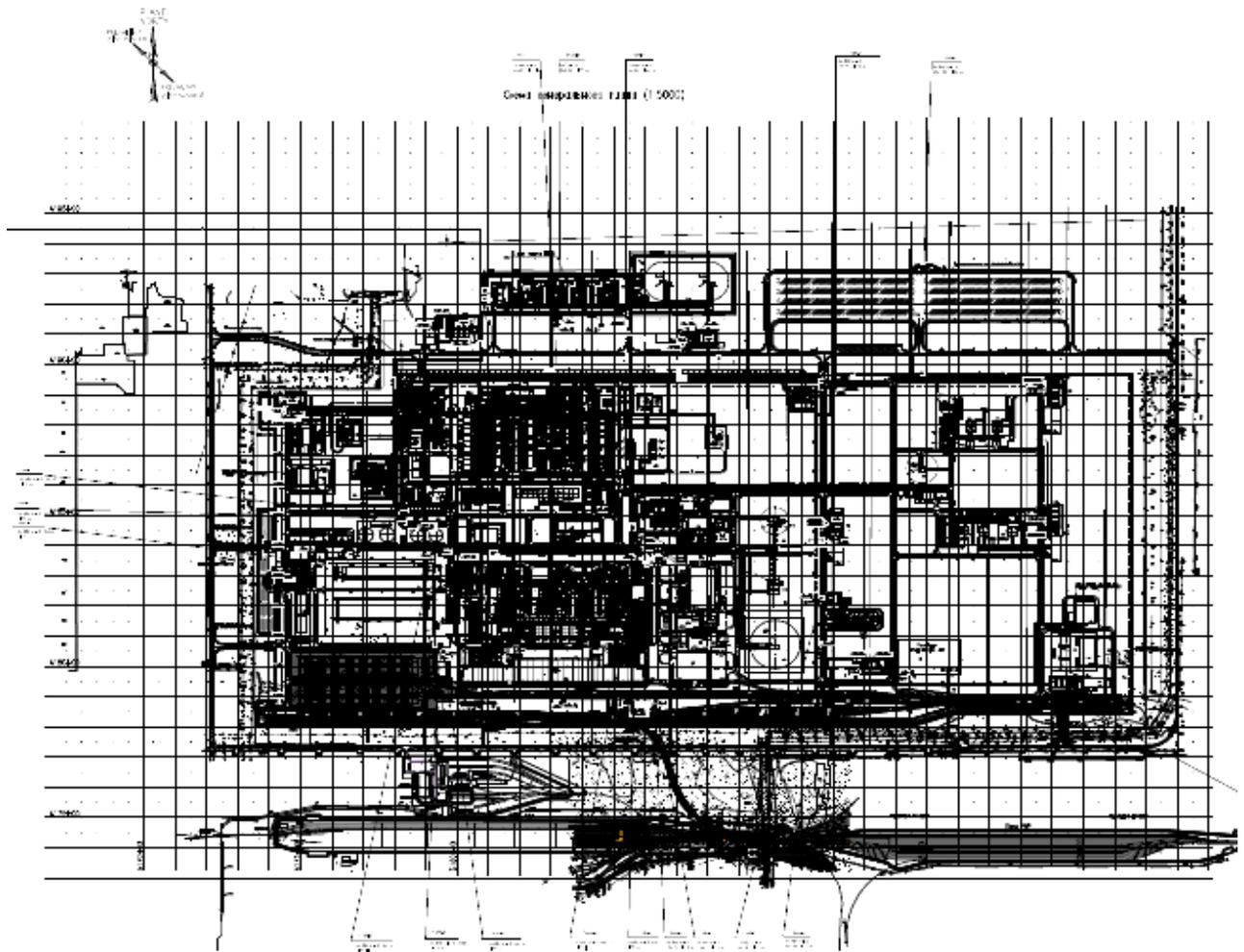


Рисунок 5.2 – Схема генплана завода ЗапСибНефтехим

Проектное качество очищенных производственных стоков определено расчетным методом, исходя из требуемого качества технической воды и расчетного качества осветленной речной воды. Предусмотрено повторное использование восстановленной воды, полученной из производственных и промышленно-дождевых стоков в открытой системе водоснабжения с учетом всех необходимых условий, при обеспечении эпидемической и экологической безопасности технической воды, согласно МУ 2.1.5.1183-03.

Таблица 5.1 – Показатели качества осветленной речной воды, качества очищенных производственных стоков, поступающих в резервуар технической воды

№ п.п.	Наименование показателя	Пермеат после УОО	Дистиллят после УВСС	Стоки от НОПСВ	Концентрат после УОО УГП	Речная вода после ВОС	Техническая вода в РТВ	Требования к технической воде
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Расход, м <sup>3</sup> /ч	318.0	132.6	131.0	3,6	2 140	2 726	-
2	Водородный показатель, ед. рН	5.0	6.0-8.0	7.1	6.5-7.5	7.1	7.1	6.8-8.5
3	ХПК, мг О/л	-	-	36	-	-	<30	36±4
4	БПК <sub>полн</sub> , мг О/л	-	-	10.5	-	-	<3	<10
5	Общее содержание растворенных веществ (ОСРЧ), мг/л	20	50	583	60	355	312	300±30
6	Общее содержание взвешенных веществ (ОСВЧ), мг/л	-	0.0	4.3	-	1.0	<3	<3
7	Нефтепродукты, мг/л	0.0	0.0	0,05	0.0	0.0	0.002	1.50±0.15
8	Общая жесткость, мг-экв/л	0.8	-	4,6	2.4	3.1	2.76	2.60±0.24
9	Кальций, мг/л	-	0.08	61,4	1.6	44.0	37.5	30±3
10	Карбонатная жесткость, мг-экв/л	0.8	0.0	2.3	2.4	2.8	2.4	2.50±0.25
11	Магний, мг/л	-	0.02	18,4	0.8	10.8	9.3	9.7±1.0
12	Хлориды, мг/л	5.0	14.9	165.0	15.0	23.0	27.4	<29
13	Сульфаты, мг/л	1	18.9	104	3.0	3	8.3	40±4
14	Нитраты, мг/л	-	-	21.6	-	3.3	3.6	3.0±0.3
15	Нитриты, мг/л	-	-	0,46	-	0.01	0.03	<0.02

Продолжение таблицы 5.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
16	Фосфаты, мг/л	-	-	9.6	-	0.2	0.6	1.0±0.1
17	Диоксид кремния, мг/л	0.01	3,2	-	0.03	-	0.16	2.0±0.2
18	Железо, мг/л	-	-	0,3	-	0.2	0.12	0.20±0.02
19	Марганец, мг/л	-	-	-	-	0.04	0.03	<0.05
20	Медь, мг/л	-	-	-	-	0.008	0.007	<0.02
21	Аммоний (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ), мг/л	-	-	0,11	-	0.08	0.07	<0.10
22	Алюминий, мг/л	-	-	-	-	0.05	0.04	<0.2
23	Запах, баллы	0	0	2	-	0	<2	2
24	Окраска, в столбике воды, см	<1	<1	31	<1	<10	<10	10
25	Общие колиформные бактерии, число КОЕ в 100 см <sup>3</sup>	0	0	32	0	0	<20	20
26	Термотолерантные колиформные бактерии, число КОЕ в 100 см <sup>3</sup>	0	0	32	0	0	<10	10
27	Колифаги, число БОЕ в 100 см <sup>3</sup>	0	0	1	0	0	<10	10
28	Токсичность	Не токсичен	Не токсичен	Не токсичен	Не токсичен	-	Не токсичен	Не токсичен

**Блок очистки химзагрязненных сточных вод.** Впервые на отечественном промпредприятии были использованы ZLD-технологии для исключения сброса СВ в поверхностный водоем (р.Иртыш). Источниками химзагрязненных сточных вод являются установки:

- обратного осмоса технологической линии очистных сооружений солесодержащих стоков (концентрат второй ступени обратноосмотической установки);

- производства этилена/пропилена;

- сток от котельной площадки ОЗХ.

Расходы поступающих химзагрязненных сточных вод приведены в таблице 5.1. Значения показателей качества химзагрязненных стоков приведены в (Приложении Д). Состав основных технологических узлов приведен в (таблице 5.2).

Таблица 5.2 - Состав основных технологических узлов

№ п.п	Наименование объекта	Марка, тип	Поз.	Кол-во, шт	Потребляемая мощность, кВт	Примечание
1	2	3	4	5	6	7
1	Узел нейтрализованной и отработанной щелочи	Minicell MNC-6 (skid)	30	2	9,96	Тип, кол-во флотаторов, 1 раб., 1 рез.
2	Узел резервуара накопительных стоков		1, 2		86	
3	Узел самопромывных сорбционных фильтров	KS-Filter	38	2	1,5	2 - рабочих
4	Узел флотационной очистки	MNC-18	5	2	15	Тип, кол-во флотаторов, 1 раб., 1 рез.
5	Узел статического миксера и напорной емкости хлопьеобразования		3, 4		-	
6	Узел усреднения стоков перед выпаркой		28, 29		37,8	

## Продолжение таблицы 5.2

1	2	3	4	5	6	7
7	Узел переработки стоков на вакуум-выпарном оборудовании	ВВУ-75/6 ПЦ	43	3	850	2 раб., 1 рез.
8	Установка для обезвоживания шлама	HUBER Ros3Q 440	22	2	3,2	Тип, кол-во прессов, 1 раб., 1 рез.

Принятая технологическая схема очистки химзагрязненных стоков включает:

- физико-химическую очистку на напорных флотаторах MNC-18, и самопромывных фильтрах KS-Filter с сорбционной загрузкой, опокой Артемовского месторождения (Свердловская обл.);
- выпаривание на вакуум-выпарном оборудовании («СвердНИИхиммаш»);
- обезвоживание осадка на шнековом прессе HUBER RoS3.

В качестве самопромывного фильтра непрерывного действия применен аналог запущенного на Новоуренгойском ГХК - KS-Filter. Преимущества работы таких фильтров состоят в следующем:

- имеют систему двойной обратной промывки фильтрующего материала, что придает гибкость и надежность в эксплуатации и дает высокое качество фильтрованной воды;
- отсутствие механической подвижной части повышает надежность в эксплуатации фильтров.

Преимущества сорбционной загрузки ОДМ-2Ф [389]: Высокая механическая прочность, увеличение продолжительности фильтроцикла, снижение в 2,0-2,5 раза расхода воды на собственные нужды (промывку фильтров) и потребления электроэнергии на питание насосных агрегатов, снижение доз коагулянта по сравнению с традиционными технологиями.

### **Описание технологии очистки химически загрязненных сточных вод.**

Обработка химзагрязненных сточных вод происходит на выпарной установке. Концентрат от установки обратного осмоса и сток от котельной подаются сразу на узел усреднения перед выпаркой. Химзагрязненные стоки от установки по производству этилена/пропилена проходят предварительную очистку.

Поток нейтрализованной и отработанной щелочи расходом 8 м<sup>3</sup>/ч, с высоким содержанием нефтепродуктов, поступает на узел очистки нейтрализованной и отработанной щелочи. В его состав входит:

- статический миксер, куда вводится раствор коагулянта (поз.42.1);

- напорная емкость хлопьеобразования (поз.42.2);
- флотатор Minicell MNC-6 (skid) (поз. 30.1, 30.2) (1 рабочий, 1 резервный).

Непосредственно перед флотаторами производится ввод флокулянта в подающий трубопровод. Прошедший флотацию поток нейтрализованной и отработанной щелочи поступает в узел резервуара накопительных стоков. Туда также поступает сток от установки по производству этилена/пропилена расходом 2000 м<sup>3</sup>/сутки, фильтрат с установки обезвоживания осадка, дренажные воды от промывки отстойника установки выпаривания.

Далее усредненный сток проходит через статический миксер, куда дозируется раствор коагулянта, и напорную емкость хлопьеобразования. После чего поступает в напорном режиме на флотационную установку (поз.5.1, 5.2) (1 рабочая, 1 резервная). Непосредственно перед флотаторами производится ввод флокулянта в подающий трубопровод.

В флотаторах (поз.30.1,30.2) и (поз.5.1,5.2) из стока, прошедшего реагентную обработку, производится удаление мехпримесей методом напорной флотации: часть стока, прошедшего очистку на флотаторе, при помощи рециркуляционного насоса, входящего в состав флотаторов, подается в камеру приготовления водо-воздушной смеси АДТ, где производится насыщение стока воздухом, после чего сток, насыщенный воздухом (водо-воздушная смесь) возвращается на вход флотатора. Подача воздуха на приготовление водо-воздушной смеси осуществляется от компрессоров. В результате падения давления в флотационной камере воздух расширяется и высвобождается в виде мелких пузырьков.

Приготовление рабочих растворов реагентов производится при помощи станций приготовления раствора коагулянта (поз.11.1; 11.2), (поз.12.1; 12.2), (поз.13.1; 13.2), (поз.14.1; 14.2) и флокулянта (поз.17.1-17.4). Работа станций максимально автоматизирована. Дозирование реагентов осуществляется при помощи плунжерных насосов-дозаторов (поз.15,16,18,19).

После флотационной установки стоки самотеком поступают на самопромывной фильтр с сорбционной загрузкой (поз.38.1, 38.2) (1 рабочий, 1

резервный) для очистки по показателям «нефтепродукты», включая «масла», «углеводороды», до значения  $<0,03$  мг/л.

Вода поступает в нижнюю часть фильтра на распределительную воронку и движется вверх через фильтрующую загрузку. Фильтрующая загрузка движется сверху вниз и отфильтровывает из воды загрязнения. Схема фильтра показана на рисунке 5.3

Очищенная вода выводится через перелив. Грязная фильтрующая загрузка из нижней части фильтра эрлифтом перекачивается в промывную камеру в верхней части фильтра. Отмывка фильтрующей загрузки от грязи осуществляется противотоком очищенной воды и воздуха. Очищенная фильтрующая загрузка возвращается под действием сил гравитации наверх подушки фильтрующей загрузки. Промывная вода удаляется из верхней части фильтра и направляется в «голову» процесса, на флотацию. Общий объем грязных промывных вод составляет  $\sim 5\%$ .

После самопромывного фильтра стоки самотеком поступают в узел усреднения перед выпаркой, где происходит смешение их с концентратом от установки обратного осмоса и стоком от котельной.

Из узла усреднения перед выпаркой стоки подаются в узел переработки на вакуум-выпарном оборудовании. При глубоком концентрировании получаем два готовых продукта: дистиллят и концентрат.

В узел переработки стоков на вакуум-выпарном оборудовании входит три вакуум-выпарных установки ВВУ-75/6 ПЦ (одна резервная) каждая производительностью по 75 м<sup>3</sup>/ч. В таблице 5.3 приведена техническая характеристика ВВУ-75/6 ПЦ. Процесс выпаривания производится непрерывно. Описание процесса переработки исходных стоков в вакуум-выпарной установке производительностью 75 м<sup>3</sup>/ч ведется по принципиальной аппаратно-технологической схеме (тит.7191, лист 2). Схема и ее описание приведены в Приложении Д. Попадая на установку выпаривания, промышленные стоки эффективно очищаются от солей. Полученный в результате этого процесса дистиллят возвращается в технологическую цепочку предприятия, а соль

выделяется как твердый осадок. Он безопасен и может использоваться при изготовлении строительных материалов. За час установка может перерабатывать до 150 кубометров соледержащих стоков, которые после очистки повторно используются в производственном цикле [165].

Таблица 5.3 - Технические характеристики ВВУ-75/6 ПЦ

№	Наименование показателя	Единица измерения	Значение
1	2	3	4
1	Производительность по исходным стокам	т/ч	75,0
2	Пар греющий:		
	расход	т/ч	11,3
	давление	МПа	0,6
	температура	°С	160
3	Дистиллят:		
	расход	т/ч	74,4
	соледержание, не более	мг/кг	50,0
	температура на выходе из установки	°С	40,0
4	Охлаждающая вода:		
	расход	т/ч	350,0
	давление	МПа	0,25
	температура	°С	20,0
5	Концентрат:		
	расход	т	1,4
	влажность	% масс.	10-12
6	Установленная электрическая мощность насосных агрегатов, одновременно находящихся в работе	кВт	425,0
7	Масса установки:		
	- комплект нестандартизированного оборудования	т	38,8
	- комплект покупного оборудования	т	14,9
8	Годовой расход химреагентов:		
	антинакипина ПАФ-13А	т	3,5
	кислота сульфаминовая	т	5,2
	едкий натр 42%-ный	т	1,2
9	Габаритные размеры блока:		
	ширина × длина × высота	м	24×42×18,5
10	Расчетный срок службы установки	лет	30
11	Конструкционные материалы:		
	АВ1-АВ5, теплообменные трубы	ЛАМш 77-2-0,05	
	корпусные элементы, АВ6	Сталь3	
	теплообменные трубы и корпусные элементы	титановый сплав ВТ10	

Таким образом на предприятии организован замкнутый водооборот: вода, применяемая в производстве, в основном для охлаждения оборудования и продукции, проходит очистку и используется в технологическом процессе многократно. Тем самым происходит значительная экономия потребления чистой речной воды и отсутствуют стоки охлаждающей воды в водоем. Для очистки промышленных и хозяйственно-бытовых вод на предприятии применяются современные технологии, в том числе установка выпаривания соледержащих стоков.

## **5.2. Проект строительства канализационных очистных сооружений газохимического предприятия (на примере объектов ООО «Новоуренгойский газохимический комплекс»)**

Проект был реализован в 2008-14 г.г., и являлся уникальным в своем сегменте: впервые в отечественной практике проектирования и строительства производства получения олефинов и полиолефинов применены полностью технологии и оборудование иностранных лицензиаров, но объекты ОЗХ, в том числе КОС проектировали по российским нормам, что потребовало дополнительных усилий по увязке исходных данных.

Во-вторых, климатические и геологические условия строительства (вечная мерзлота) объекта диктовали условия размещения оборудования производительностью более 5000 м<sup>3</sup>/сут в отапливаемом здании с проветриваемым подпольем, что обусловило применение блочного оборудования, включая аэротенки (рисунок 5.3).

В-третьих, что оказалось самой серьезной проблемой при пуско-наладке, проектные показатели качественного состава поступающих СВ существенным образом отличались от фактических из-за не учета СВ от поселка строителей, их столовых и прачечных (таблица 5.4), и частичного отсутствия производственного стока.



Рисунок 5.3 – Канализационные очистные сооружения НГХК. Производственный цех

В последующих аналогичных проектах был рекомендован подход с поэтапным вводом нескольких технологических линий, что позволило существенно сэкономить капитальные затраты. В таблице 5.4 показана эффективность канализационных очистных сооружений

В проекте впервые для промышленных предприятий отрасли применена технология (ВНИИ ВОДГЕО) биологического удаления азота. Которая в настоящее время соответствует нормам НДТ. Очищенные сточные воды направляются в систему пожаротушения и на технические нужды предприятия, избыток закачивается в пласт (рисунок 5.3).

Одним из первых примеров применения в нашей стране в качестве блоков доочистки были самопромывные фильтры фирмы Nordic Water (Швеция) (см. рисунок 5.4). Работа фильтра DynaSand основана на принципе противоточной очистки. Вода для обработки поступает через распределительную систему (1), расположенную в нижней части фильтра, и проходит очистку по мере продвижения вверх через слой загрузки (песок). Фильтрат выводится через патрубок (2). Загрязненная загрузка транспортируется из нижней части фильтра (3) при помощи

эрлифта (4) в устройство для промывки фильтрующего материала (5). Процесс отмывки начинается прямо в эрлифтном насосе, где за счет вихревого перемешивания происходит очистка.

Таблица 5.4 - Эффективность работы линии очистки хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод

Состав очистных сооружений	Наименование показателей	Проектные концентрации* до очистки, мг/дм <sup>3</sup>	Фактическое значение концентрации, мг/дм <sup>3</sup>			НДС, мг/дм <sup>3</sup>
			до очистки	после очистки	Эффективность, %	
1	2	3	4	5	6	7
1) Механическая очистка от грубодисперсных и минеральных примесей, осуществляемая на решетках и песколовках 2) физико-химическая очистка на фильтрах-сепараторах и флотаторах; 3) биологическая очистка с нитри- и денитрификацией и реагентным удалением фосфатов; 4) глубокая доочистка на биореакторе и фильтрование через песок и уголь; 5) УФ-обеззараживание.	БПКп	190,0	174,74	2,62	99	3,00
	Взвешенные вещества	89,0	165,80	4,37	97	7,44
	Фосфаты (по Р)	0,065	2,51	0,34	87	0,32
	Нитрит-ион	-	0,68	0,17	75	0,16
	Нитрат-ион	-	8,37	88,73	-	65,30
	Ион аммония (по N)	19,0	48,47	0,80	98	1,71
	АПАВ	0,4	0,51	0,04	93	0,50
	Нефтепродукты	15,0	1,05	0,03	88	0,08
	ХПК	-	361,37	9,15	97	30,00

\*приняты согласно рабочему проекту КОС «НГХК». Технологические решения. Пояснительная записка. 3267-НГХК-КОС-181-ТХ.ПЗ.

Завершающая очистка материала происходит в лабиринте (6), где он обрабатывается небольшим объемом чистой воды. Легкие частицы загрязнений удаляются через выпускной фланец для промывной воды (7), в то время как более тяжелые частицы фильтрующего материала (песка) возвращаются обратно в фильтрующий слой (8).

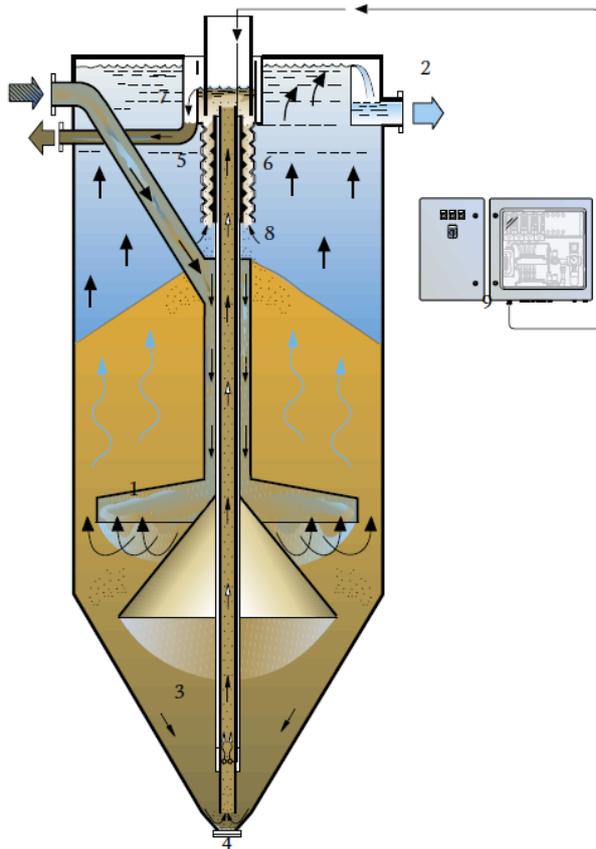


Рисунок 5.4 – Принцип работы фильтров DynaSand

В 2013 году принято решение по замене двухступенчатого фильтрования на песке и угле на одноступенчатое на природном сорбенте ОДМ-2Ф. Замена импортной загрузки на высокоэффективную отечественную позволило сохранить требуемую степень очистки сточных вод и принесло экономию в 5,8 млн. рублей в год, акт внедрения приведен в Приложении А.

В последующих проектах при строительстве газохимических заводов предложенная технологическая схема взята за аналог отраслевыми проектными институтами.

### 5.3. Повышение эффективности оборота воды на примере НПЗ ЮФО

В данном исследовании показаны результаты применения упреждающих мер, связанных с реализацией инвестиционного экологически ориентированного проекта по реконструкции систем водоснабжения и водоотведения предприятия, проработкой технических мероприятий, направленных на повышение

Таким образом, слой фильтрующей загрузки постоянно движется сверху вниз в корпусе фильтра. Регулировка подачи сжатого воздуха для эрлифтного насоса производится при помощи панели управления (9). Преимущества этих фильтров состоят в большей эффективности по сравнению с традиционными напорными фильтрами, меньшими затратами на промывку загрузки, легкой эксплуатацией.

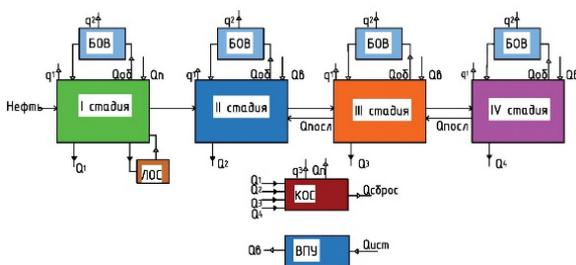
эффективности систем оборотного водоснабжения, сокращение объемов сбрасываемых сточных вод завода и уменьшение забора сырой воды из поверхностного водоисточника. Результаты ранее были опубликованы в [225,226].

При участии автора совместно с кафедрой «Водоснабжения и водоотведения» Волгоградского технического университета проведено исследование по повышению эффективности работы сооружений водоподготовки и канализации нефтеперерабатывающего завода Южного федерального округа за счет отладки водно-химического режима существующих оборотных систем, добавления нескольких стадий доочистки, усовершенствования конструкции действующих установок, изменения технологического процесса одной из стадий очистки воды на более эффективный.

Работа носила комплексный характер и включала анализ водного хозяйства предприятия по следующим параметрам (глава 1.3): общего объема воды, использования воды в технологических процессах, системы охлаждения, системы водоподготовки и водоочистки, определение водо-эффективности на предприятии, соблюдения экологических стандартов, мониторинга водных ресурсов и исследование возможности организации ЗВС. Методы проведения испытаний и методики расчетов приведены в главе 2.

### 5.3.1. Современные системы оборотного водоснабжения предприятия как важнейший этап перехода к рациональному природопользованию

На исследуемом НПЗ реализуется I-IV стадии переработки сырой нефти, а схему систем водоснабжения и водоотведения можно охарактеризовать рисунком 1.6 (глава 1.2),



Современные блоки оборотного водоснабжения не могут работать без стабилизационной обработки воды [55, 56].

Комплексная реагентная обработка оборотной воды – это наиболее экономичный способ защиты водоохлаждаемого теплообменного оборудования, элементов градирен и водопроводов от коррозии металла, солеотложений и биообрастаний.

Для внедрения на предприятии комплексной реагентной программы разработана методология, включающая три этапа: подготовительный, аналитический и испытательный [479]. На первом этапе проводилась оценка агрессивных свойств воды в действующей системе оборотного водоснабжения и установление требований к ее качеству. На втором этапе проводился качественный подбор химических реагентов и определяется их количество, необходимое для стабилизационной обработки воды. На третьем этапе проводилась одновременно промышленная апробация и экспериментальная проверка эффективности выработанных рекомендаций по обработке оборотной воды. Эффективность действия подобранных в соответствии с предложенной методологией обработки воды ингибиторов коррозии определялась по скорости коррозии на купонах, выдерживаемых в чистом цикле системы водоснабжения в течение 30-45 дней [314, 480].

Проведены исследования ВХР блоков оборотного водоснабжения и анализ работы канализационных очистных сооружений одного из НПЗ ЮФО мощностью 15 млн. тонн продукции. Исследование текущего режима ингибирования систем водооборота производили на основании данных мониторинга в период с января 2019г. по июль 2021г. Выявлены следующие проблемы.

Для 5-и исследуемых БОВ имеется проблема хронического завышения рН выше, нормируемых 8,5 ед., это связано с тем, что коэффициент упаривания системы ( $K_y$ ) значительно выше нормируемого значения, равного 2,5 (особенно на БОВ-6), на графиках ниже это наглядно продемонстрировано. Для того, чтобы снизить рН и  $K_y$  необходимо регулярно продувать оборотные системы. В целях экономии воды для предприятия специалисты компании-поставщика реагентной программы оценивают качество воды с помощью индекса Ланжелье, что позволяет

работать БОВам с более высоким  $K_y$ , без ущерба качества оборотной воды (рисунок 5.4 а, б и 5.5 а, б).

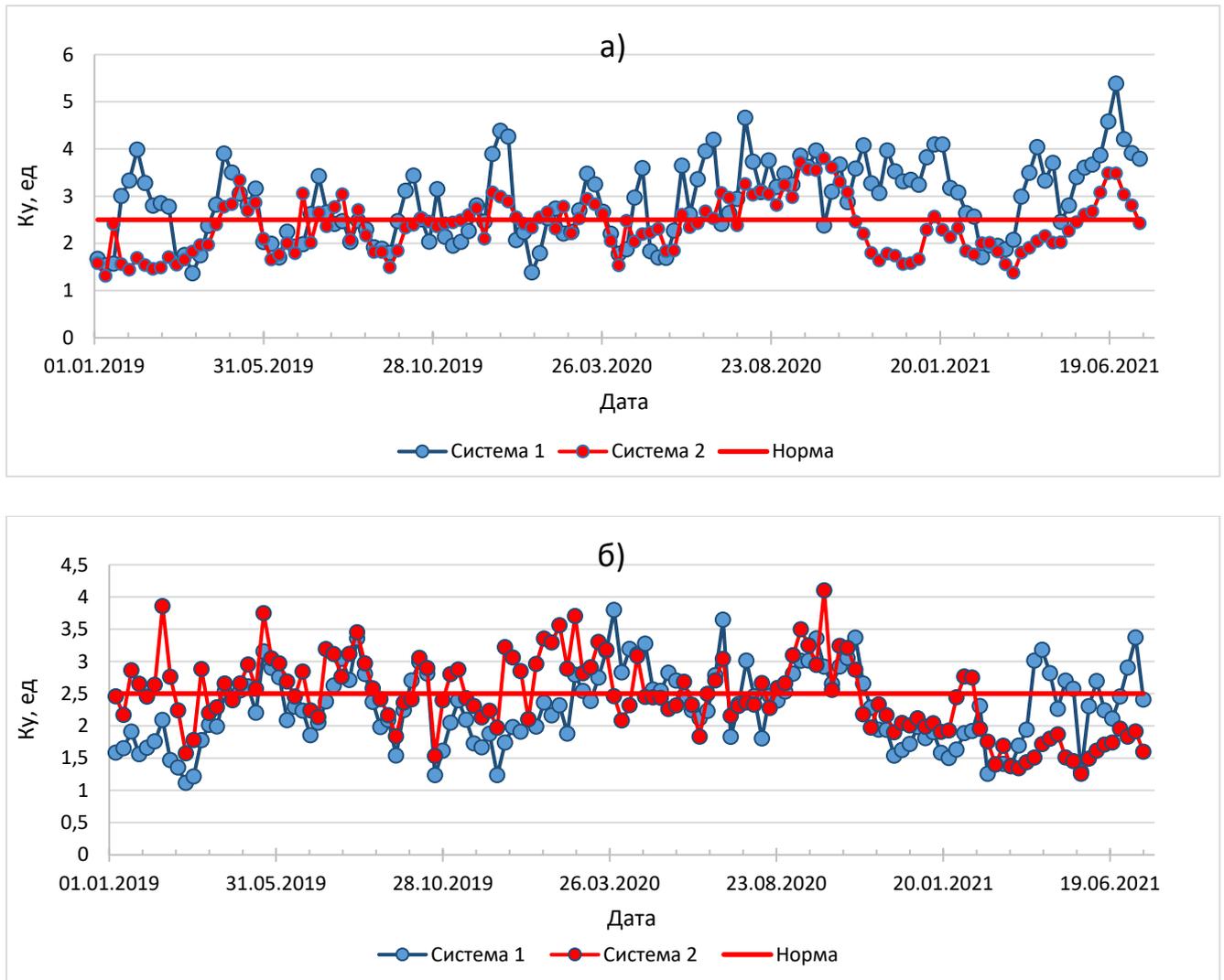


Рисунок 5.4- Мониторинг показателя коэффициента упаривания для: (а) БОВ-6 и (б) БОВ-11

Применяемая технология ингибирования с использованием неорганических фосфатов в качестве ингибитора коррозии, как правило, не рассчитана на столь высокие показатели рН, т.к. растворимость ортофосфатов в значительной степени зависит от рН воды. (рисунок 5.5 а, б). Лучшая растворимость ортофосфатов в воде при слабокислых и нейтральных значениях рН. Однако, в составе реагентной программы предусмотрен полимер, который поддерживает растворимость фосфатов в более жестких режимах работы. При рН выше 8,5 высока вероятность образования фосфатного шлама (фосфата кальция и железа), который контролируется с помощью анализа на растворенные и нерастворенные фосфаты

(норма не более 2 мг/л), в блоках TrueSense анализы делаются автоматически каждые 4 часа.

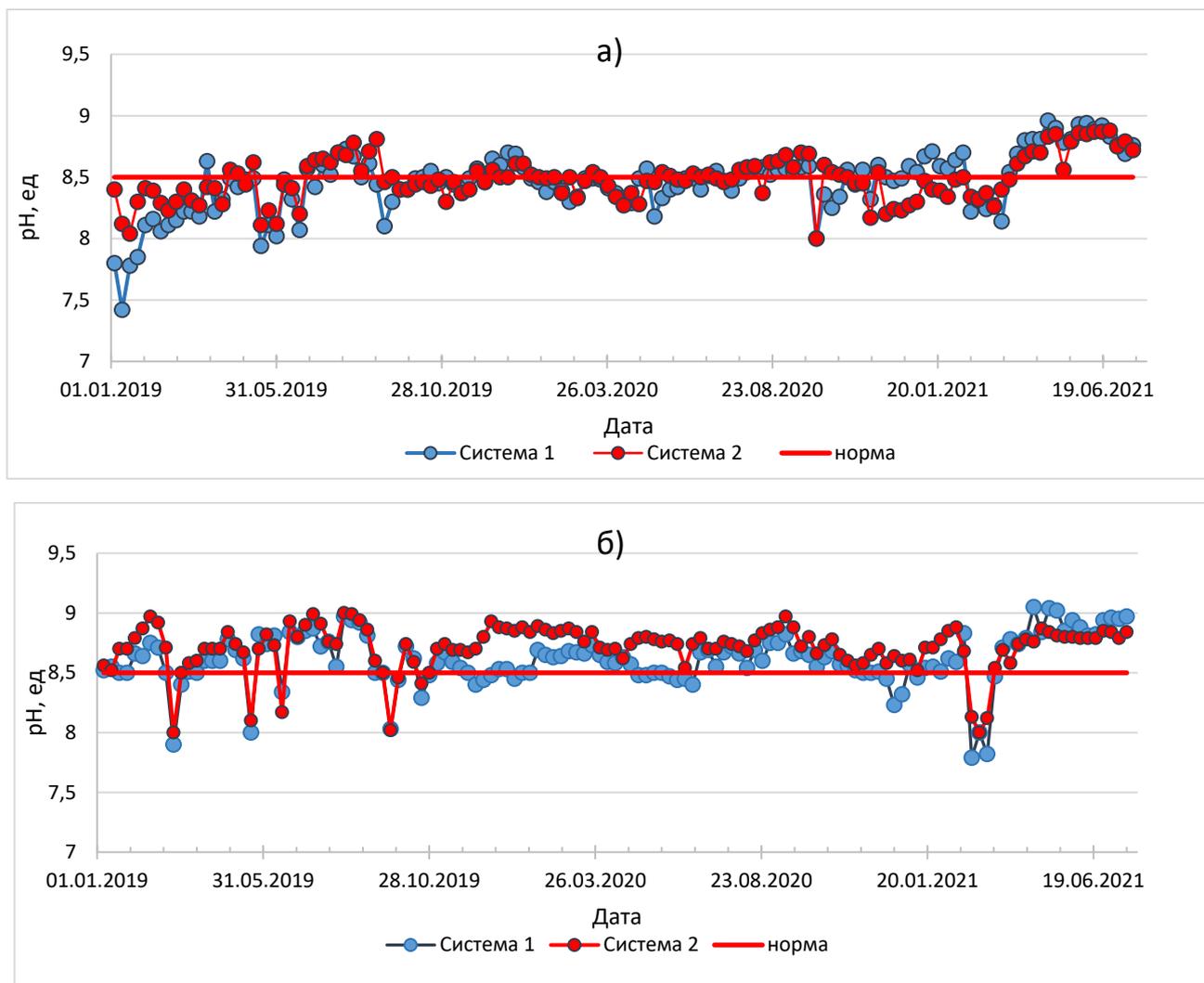


Рисунок 5.5- Мониторинг pH для (а) БОВ-6 и (б) БОВ-11

Для всех систем характерно незначительное завышения показателя индекса Ланжелье (не более 20 %), показывающего стабильность системы и/или склонность к солеотложениям. В случае применения фосфатной технологии LSI не должен превышать 2,4, в противном случае высока вероятность выпадения солей жесткости. В целом на графиках видно, что LSI стабильно ниже 2,4, что позволяет завышать  $K_u$  и экономить потребление и сброс воды для завода.

Для БОВ-6 и БОВ-9 наблюдаются периодические превышения содержания ортофосфатов, что чревато образованием фосфатного шлама (фосфат кальция или железа), превышения связаны с тем, что насосы работают в ручном режиме и регулировка расхода происходит после получения анализа, кроме того, высокие

пики на графиках вероятнее всего ошибка анализа, так как подача реагентов стабильно без резких изменений расхода и в целом исключена вероятность получения анализа в 15-30 мг/дм<sup>3</sup> ортофосфатов или ортофосфатов. Однако, необходимо отметить, что большинство точек (75 %) находится в рекомендованном диапазоне. В составе реагентной программы предусмотрен полимер, который поддерживает растворимость фосфатов в более жестких режимах работы, и так же предусмотрен контроль растворенных и нерастворенных фосфатов с целью недопущения образования фосфатного шлама (рис.5.6 и 5.7 а, б).

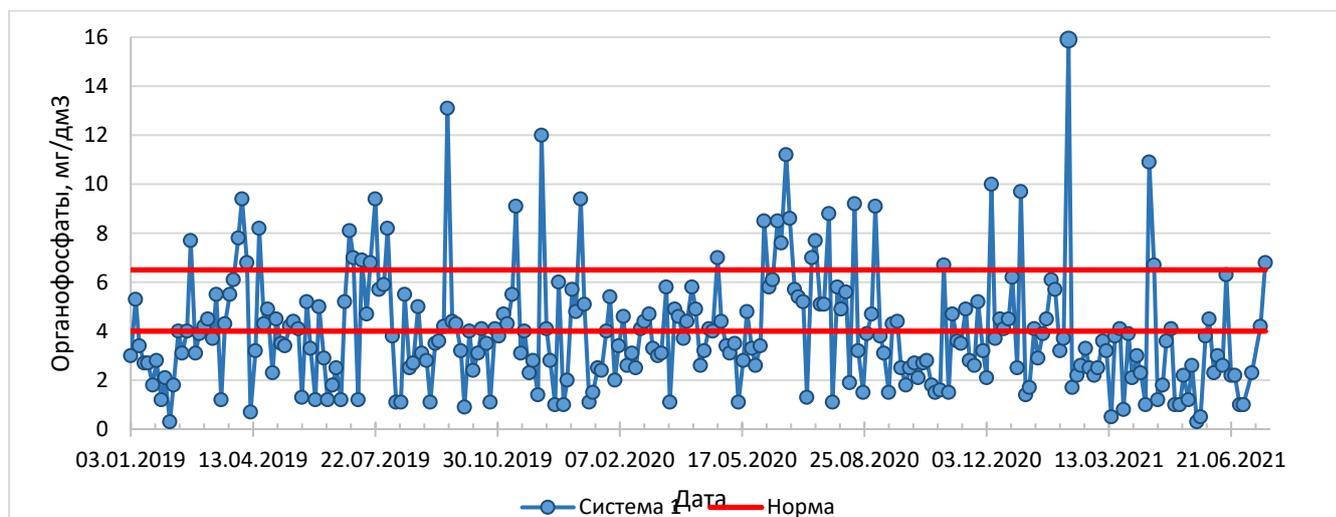


Рисунок 5.6- Мониторинг показателя ортофосфаты (мг/дм<sup>3</sup>) для БОВ-9

На всех системах отсутствуют случаи перехлорирования охлаждающей воды.

Причиной выпадения солей в системе БОВ-11(2) является регулярное завышения нормируемого значения индекса Ланжелье характеризующего стабильность воды. Однако, с начала 2021 года показатель в норме. Соответственно необходимо увеличить продувку, чтобы снизить Ку до 2,5 и увеличить дозирование полимерного диспергатора солей.

На всех системах имеется боковая фильтрация на механических (антрацитовых фильтрах), что положительно влияет на чистоту системы, в том числе и микробиологическую. Благодаря фильтрации значительное количество взвешенных частиц, образовавшегося солевого и биошлама, удаляется из системы, что позволяет экономить до 30% объема биоцида.

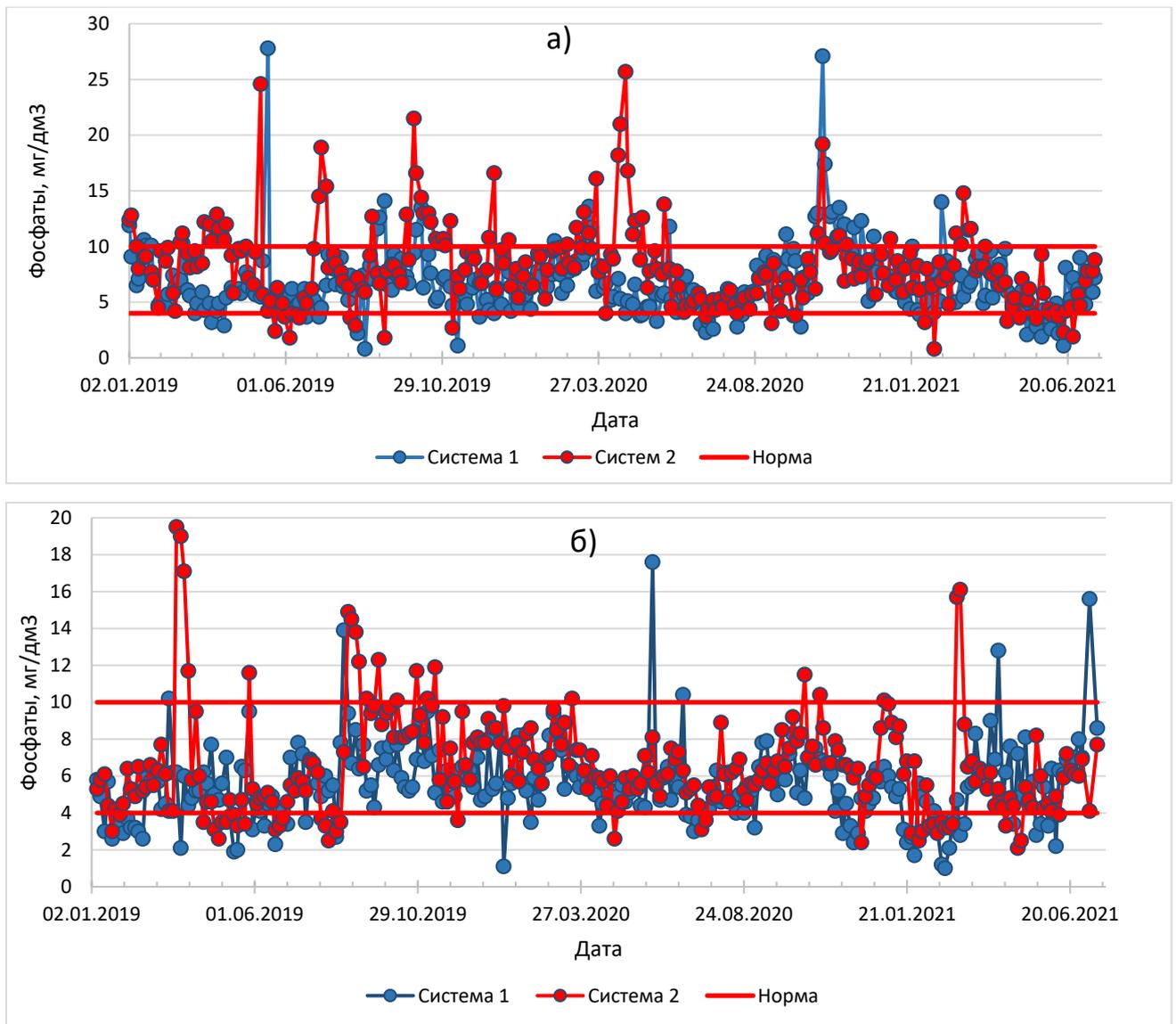


Рисунок 5.7- Мониторинг показателя фосфаты (мг/дм<sup>3</sup>) для (а) БОВ-6 и (б) БОВ-11

Система БОВ 11 (1 и 2) отличается по технологии ингибирования от других систем. В данных системах используется дополнительно к ортофосфатному ингибитору реагент на основе ортофосфатов и фосфонокрбоксилатов, благодаря которым стабилен результат по коррозии. Бицид по основному веществу так же отличается. Для БОВ 6 (1 и 2), БОВ 9 – используется неокисляющий бицид на основе полигуанидиновых соединений, а для БОВ 11 (1 и 2) бицид на основе изотиазолонов.

Установлено, что речная подпиточная вода и очищенная сточная вода весьма коррозионно-агрессивны. Из 8 исследованных систем водооборота лишь проба воды из системы БОВ 11(2) проявила допустимую коррозионную агрессивность,

скорость коррозии углеродистой стали менее 0,1 мм/год (рисунок 5.8). Вода систем БОВ-6(2) и БОВ-9 проявляет заметную склонность к пассивации углеродистой стали, что следует из постепенного снижения скорости коррозии.

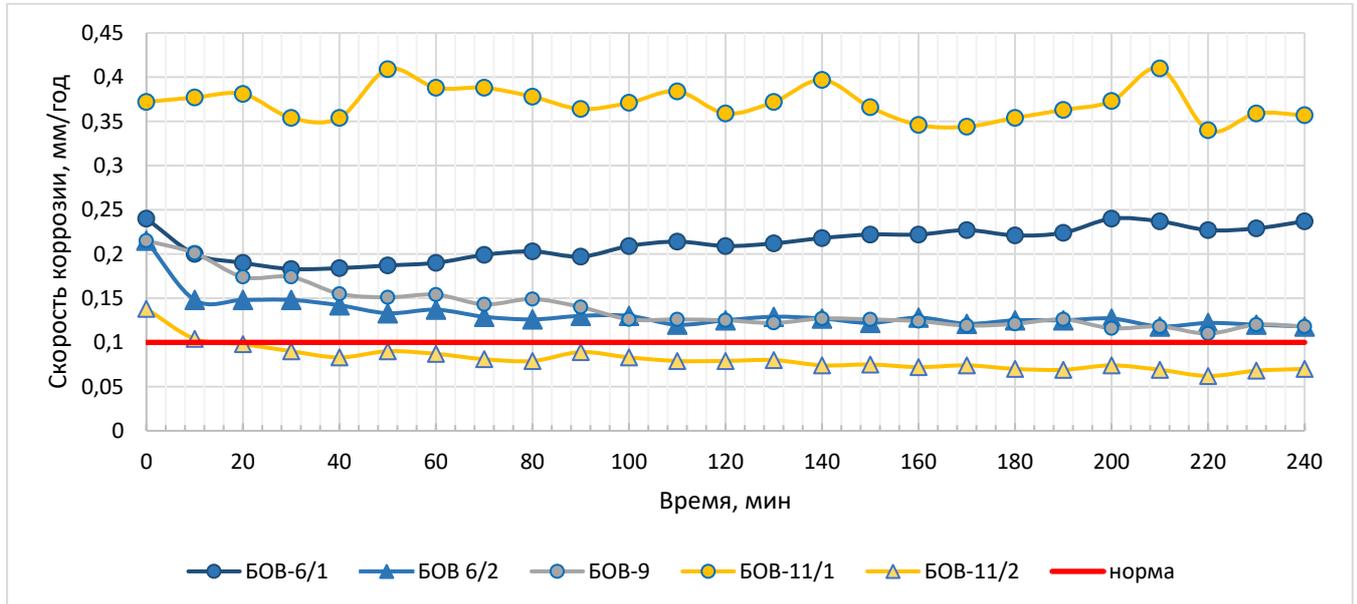


Рисунок 5.8 - Скорость коррозии в оборотных системах БОВ-6(1,2), БОВ-9, БОВ-11(1,2)

Вода системы БОВ-11(2) проявляет высокие ингибирующие свойства, пассивация электрода в этом образце произошла наиболее быстро, что подтверждает результаты мониторинга и стабильно нормативные результаты по коррозии в данной системе (таблица 5.5).

Таблица 5.5 - Электрохимические коррозионные испытания

Проба	Фото	Скорость коррозии, мм/год	Проба	Фото	Скорость коррозии, мм/год
1	2	3	4	5	6
Подпитка речная		1,239	БОВ-9		0,118
Очищенные стоки		1,138	БОВ-11/1		0,357

БОВ-6/1		0,24	БОВ-11/2		0,07
БОВ-6/2		0,12			

Поведены микробиологические исследования. Биологическая активность во всех пробах воды, за исключением, воды после очистных сооружений имела низкую активность. Аналогичные результаты получились и при исследовании общего микробного числа (ОМЧ). Проводились дополнительные исследования на сульфатовосстанавливающей бактерии (СВБ), слизеобразующие бактерии (СОБ), гетеротрофные аэробные бактерии (ГАБ).

Во всех пробах, за исключением речной воды, обнаружено значительное количество слизеобразующих, сульфатовосстанавливающих, и гетеротрофные аэробные бактерии (таблица 5.6).

Таблица 5.6 -Результаты микробиологических измерений

Показатели	БОВ-6(1)	БОВ-6(2)	БОВ-11(1)	БОВ-11(2)	БОВ-9	Подпитка речная	Подпитка очищенной после ОС
рН, ед	8,4	8,12	8,7	8,46	7,42	7,54	7,25
УЭП, мкСм/см	1300	961	906	842	687	1320	838
ОМЧ, КОЕ/см <sup>3</sup>	1·10 <sup>3</sup>	1·10 <sup>4</sup>	1·10 <sup>4</sup>	1·10 <sup>3</sup>	1·10 <sup>4</sup>	<1·10 <sup>2</sup>	1·10 <sup>5</sup>
Биологическая активностьRLU	49	115	110	60	120	16	650
СВБ, КОЕ/см <sup>3</sup>	1·10 <sup>5</sup>	1·10 <sup>6</sup>	1·10 <sup>4</sup>	1·10 <sup>6</sup>	1·10 <sup>4</sup>	-	1·10 <sup>6</sup>
СОБ, КОЕ/см <sup>3</sup>	≤1·10 <sup>4</sup>	≤1·10 <sup>4</sup>	≤1·10 <sup>4</sup>	≤1·10 <sup>5</sup>	≤1·10 <sup>4</sup>	-	≤1·10 <sup>5</sup>
ГАБ, КОЕ/см <sup>3</sup>	≤1·10 <sup>3</sup>	≤1·10 <sup>8</sup>	≤1·10 <sup>8</sup>	≤1·10 <sup>5</sup>	≤1·10 <sup>4</sup>	-	≤1·10 <sup>6</sup>
Общая жесткость, °Ж	22	20	20	15	10	4	13
Хлориды, мг/дм <sup>3</sup>	248,5	177,5	231	168,6	142	106,5	177,5

Исследование органических ингибиторов коррозии 4-х производителей (Nalco, Ashlend, Миррико, Экоэнерго) в рекомендованных производителем дозировках показали допустимую эффективность ингибиторов марок Performax 3S-600 производства компании Ashland и 3DN449 производства Nalco (таблица 5.7).

Таблица 5.7- Гравиметрические коррозионные испытания на подпиточной речной воде

Испытуемая среда	$C_{инг.},$ мг/дм <sup>3</sup>	$V_{инг.},$ г/м <sup>2</sup> ·ч	Z, %
Подпиточная вода. Контроль	-	1,234	-
Подпиточная вода + Performax 3S-600	50	0,1948	84,2
Подпиточная вода + Scimol WS-2906	40	0,5419	56,08
Подпиточная вода + 3DN449	50	0,1150	90,68
Подпиточная вода + Эктоскейл-800-1	30	1,0883	11,8

Лучшую эффективность при рекомендованной производителем дозе проявили реагенты марок Performax 3S-600 производства компании Ashland и 3DN449 производства Nalco.

Дальнейшие коррозионные электрохимические исследования проводили на речной воде, очищенной воде после КОС и смеси этих вод в соотношении (1:1) с максимально эффективным реагентом. Исследования вод в смеси необходимы для определения возможности применения очищенной сточной воды для подпитки систем водооборота (рисунок 5.9).

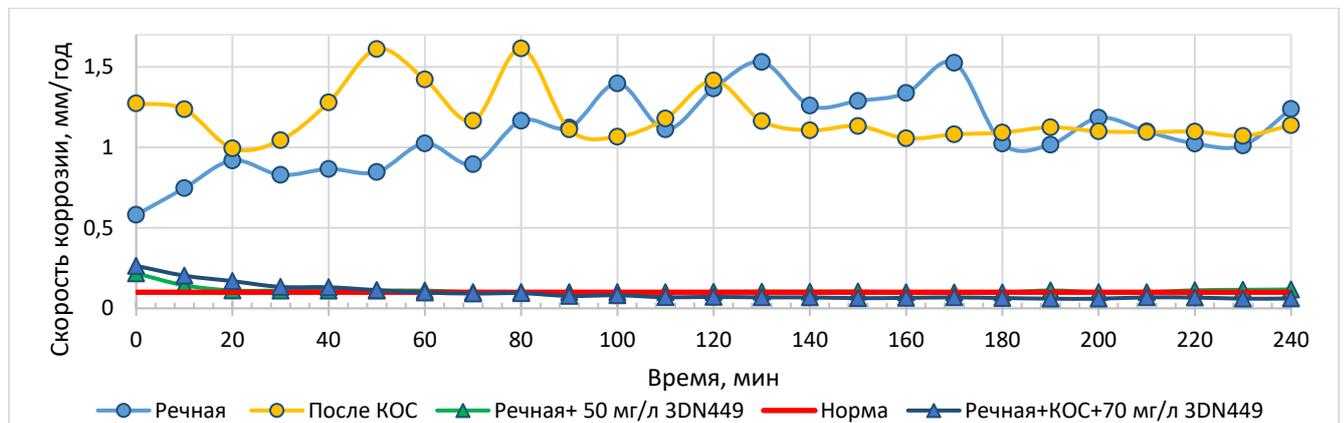


Рисунок 5.9- Скорость коррозии подпиточных вод

Исследование подпиточной речной и очищенной сточной воды показало их высокую коррозионную агрессивность. Однако при добавлении в речную воду ингибитора коррозии 3DN449 в концентрации 50 мг/дм<sup>3</sup> приводит к снижению коррозии до нормируемых значений, формирование защитного слоя происходит за 10-20 минут. Как правило при использовании очищенных стоков для подпитки БОВ расход реагентов (ингибиторов, биоцидов) для стабилизационной обработки увеличивается на 20-30%, в нашем случае до 70 мг/дм<sup>3</sup>.

При исследовании ингибирования солеотложений показали высокую эффективность реагенты Performax 3S-600 и 3DN449.

По результатам обследования действующих на предприятии оборотных систем сделаны следующие выводы:

1. Необходимо заменить фосфатную технологию ингибирования на полностью органическую технологию с применением комплексных ингибиторов на основе фосфонатов, фосфонокарбоксилатов и полимеров. Данная технология позволяет работать в диапазоне pH 7,0-9,5, индексе Ланжелье 3,0-3,5, при этом эффективно ингибируется как коррозия, так и солевые отложения. Преимуществом данной технологии является экологичность. Снижается содержание ортофосфатов в стоках. Ортофосфаты вызывают эвтрофикацию водоемов.

2. Дополнительно в качестве второго неокисляющего биоцида применять биоциды с высокими биодиспергирующими способностями для смывания и уничтожения слизиобразующих и сульфатовосстанавливающих бактерий (например, на основе дибронитрилпропионамида); использование 2-х биоцидов с разным основным веществом в составе исключает привыкания микробиологической контаминации системы водооборота к реагентам.

3. В целом оборотные системы работают в стабильном режиме, для устранения описанных недостатков на БОВ-6 рассмотреть возможность автоматической подачи реагентов на БОВ-6 и БОВ-9 по аналогии с БОВ-11, т.к. согласно полученным данным показатели оборотных систем на БОВ-11 существенно лучше, т.е. установить блоки автоматики TrueSense с круглосуточным доступом к аналитическим данным.

4. Необходимо разработать мероприятия по повышению эффективности работы действующих ОС. Провести ОПИ и разработать ТЭО модернизации КОС, направленных на повышение эффективности системы оборота воды, сокращение объемов сбрасываемых сточных вод завода и уменьшение объемов забора сырой воды за счет организации подпитки очищенными стоками современных блоков оборотного водоснабжения.

### **5.3.2. Модернизация канализационных сооружений с организацией замкнутых водооборотных систем**

Существующие канализационные очистные сооружения (КОС) НПЗ принимают отдельно на очистку сточные воды (рисунок 5.10): нейтральные - по I-му, II-му и III-му коллекторам; от установок ЭЛОУ; сернисто-щелочные (СЩС); хозяйственно-бытовые сточные.

Сточные воды поверхностные: дождевые и талые поступают совместно с производственными.

Далее очистка осуществляется: нефтесодержащих сточных вод от механических примесей и нефтепродуктов в песколовках, емкостях дополнительного отстоя, нефтеловушках; физико-химическая - на импеллерных и напорных флотаторах с применением флокулянтов; сбор и разделка обводненного нефтепродукта и нефтешлама с возвратом отделенного нефтепродукта для дальнейшей переработки на топливное производство.

Очищенные воды направляются частично на подпитку системы оборотного водоснабжения (БОВ-2), а другая часть совместно с хозяйственно-бытовыми на последующую очистку на биологические очистные сооружения (БОС) на соседнее предприятие.

Проектная производительность КОС составляет 45 000 м<sup>3</sup>/сут, сооружения должны обеспечивать степень очистки по нефтепродуктам - до 25 мг/дм<sup>3</sup>, по фенолу - до 70 мг/дм<sup>3</sup>, по сульфидам - до 10 мг/дм<sup>3</sup>.

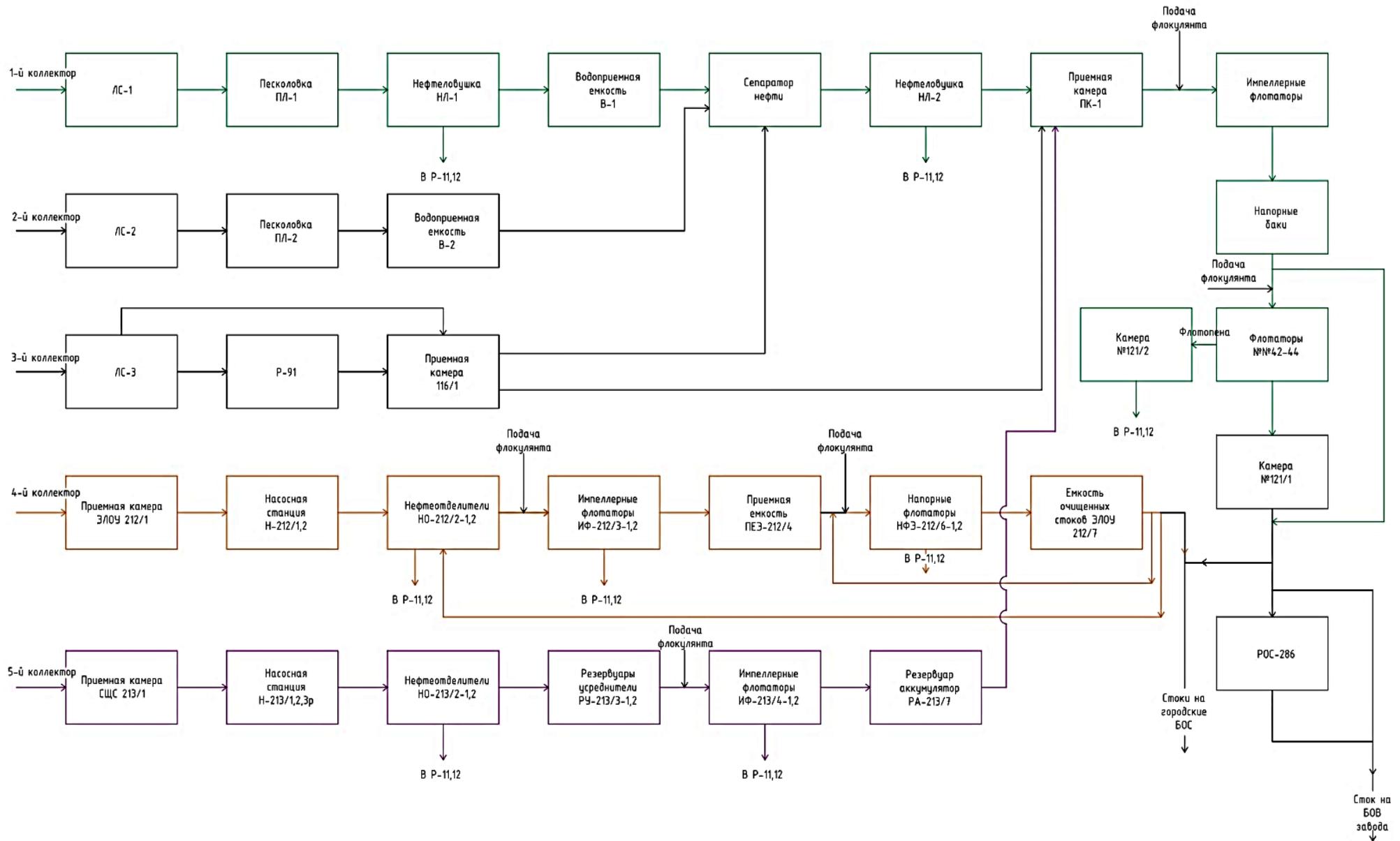


Рисунок 5.10. Принципиальная схема очистки сточных вод НПЗ

В 2014г. БОС соседнего предприятия было признано организацией водопроводно-канализационного хозяйства, и соответственно изменились требования к абонентам с применением более жестких нормативов качества принимаемых сточных вод, установленных «Правилами холодного водоснабжения и водоотведения» [44].

Новые предельно допустимые концентрации по фенолу в настоящее время составляют 5,0 мг/дм<sup>3</sup>, по нефтепродукту 10,0 мг/дм<sup>3</sup>, по сульфидам 1,5 мг/дм<sup>3</sup>, что отличается от проектных показателей в 14 раз по фенолу, в 2,5 раза по нефтепродуктам, по сульфидам в 7 раз.

Таким образом, для достижения нормативных показателей требуется модернизация КОС НПЗ. Технические мероприятия должны быть также направлены на повышение эффективности системы оборота воды, сокращение объемов сбрасываемых сточных вод завода и уменьшение забора сырой воды из реки за счет организации подпитки очищенными стоками современных блоков оборотного водоснабжения.

Проведенный анализ расходов сточных вод (таблица 5.8) по коллекторам показал тенденцию к уменьшению, что в первую очередь связано с модернизацией технологических установок с применением ресурсосберегающих технологий. Из приведенных данных следует, что расходы сточных вод по 2-му и 3-му коллекторам имеют значительные колебания в 1,5-3,4 раза выше среднесуточного значения. Периоды значительного увеличения расходов воды приходятся на февраль-март и теплые месяцы года, что указывает на поступление поверхностных сточных вод в связи с таянием снега в конце зимы – начале весны и выпадением осадков в теплое время года. Из данных (таблицы 5.7) так же видно, что за шесть лет наметилась тенденция к снижению общего количества сточных вод с завода (гр.8), что связано с модернизацией основного производства и переходом на ресурсосберегающие процессы. Фактический среднесуточный расход 85 %-ной обеспеченности равен 35413 м<sup>3</sup>/сут, 1475 м<sup>3</sup>/ч.

Таблица 5.8 - Расходы поступающих на очистные сооружения сточных вод по системам

Наименование параметра	Ед. изм.	Значения параметров за $\frac{2019-21 \text{ г.г.}}{2016-19 \text{ г.г.}}$					
		1 кол-р	2 кол-р	3 кол-р	ЭЛОУ	СЦС	Общий расход **
1	2	3	4	5	6	7	8
Среднесуточный расход	м <sup>3</sup> /сут	10763	1551	13435	1408	102	26574
		10124	2329	11490	1780	98	27378
Максимальный суточный расход	м <sup>3</sup> /сут	18800	5300	30200	2420	310	49270
		15208	6022	28150	2245	447	41494
Расход с обеспеченностью 85%*	м <sup>3</sup> /сут	11600	2200	16200	1500	120	35413
		12300	3300	13326	1900	127	30800
Среднечасовой расход в сутки с максимальным расходом	м <sup>3</sup> /ч	783	221	1258	101	13	2153
		634	251	1173	94	18,6	1729
Среднечасовой расход в сутки с обеспеченностью 85%*	м <sup>3</sup> /ч	483	92	675	62,5	5	1475
		512	138	555	80	5,3	1283

\*) Обеспеченность применяется для выбора исходных данных для проектирования развития и реконструкции существующих очистных сооружений согласно разд. 9 СП [309].

\*\*\*) В колонке «общий расход» числа получены в результате статистического анализа данных сводной таблицы ежесуточных объемов сточных вод за период 01.01.2019 по 31.12.2021. Данные колонки учитывают хозяйственно-бытовой сток, поступающий от предприятия.

Однако одновременно наблюдается увеличение максимального суточного количества сброса (2153 м<sup>3</sup>/ч), что может свидетельствовать об увеличении аварийных ситуаций, в том числе из-за большого притока поверхностных сточных вод. При этом пропускная способность коллектора на городские БОС ограничена расходом, не более 1300 м<sup>3</sup>/ч. Таким образом очевидна необходимость в строительстве резервуаров-усреднителей.

**Характеристика очищенных вод.** Качество и количество исходных и очищенных сточных вод приведено в Приложении Д.

Анализ эффективности работы сооружений механической и физико-химической очистки показал следующее (рисунок 5.10). Установлено, что периодически возникают значительные превышения концентраций загрязняющих веществ в 20-30 раз по сульфидам, в 20-200 раз по фенолу, в 15-30 раз по нефтепродуктам.

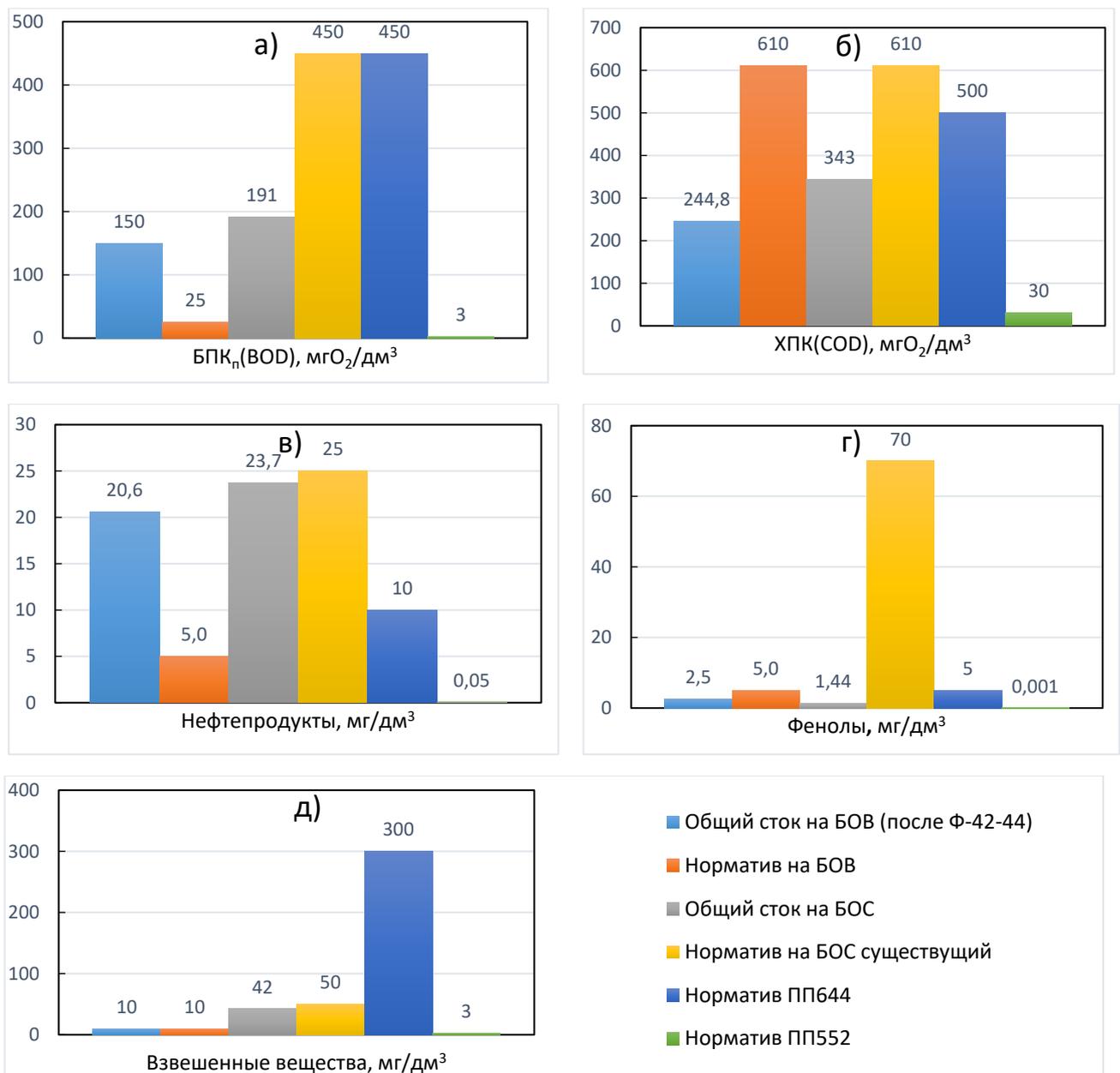


Рисунок 5.10 - Сравнение нормативных и достигаемых значений (а) БПК<sub>пол</sub>, мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, (б) ХПК, мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, (в) нефтепродуктов, мг/дм<sup>3</sup>, (г) фенолов, мг/дм<sup>3</sup>, (д) взвешенных веществ, мг/дм<sup>3</sup>, при возврате части стока на БОВ-2 и сбросе на БОС городские

В коллекторе СЦС наблюдается значительные колебания концентрации сульфидов: при среднем значении 31 000 мг/дм<sup>3</sup> максимальное достигает 375 000 мг/дм<sup>3</sup>. И так как специальных мер для очистки от сульфидов не предусмотрено, то происходит рост концентрации сульфидов в общем потоке 1-ой системы. Поэтому рекомендован к применению метод, с помощью которого максимально извлекаются сульфиды из стоков [481, 482].

Кроме того, для предотвращения гибели биоценоза (активного ила) на биологических сооружениях очистки от влияния высоко концентрированных сульфидных сточных вод следует повсеместно внедрять установки локального обезвреживания сернисто-щелочных стоков с переводом сероводорода в состояние нетоксичной легко-транспортируемой товарной серы. Таким требованиям в полной мере отвечает технология железо-каталитического окисления сульфидов с регенерацией циркулирующей в схеме очистки стоков гидроокиси железа кислородом воздуха и выводом из материального потока элементарной серы. Технологическая схема установки очистки СЦС от сульфидов достаточно проста, с ее детальным описанием можно ознакомиться в работе [481]. В целом, анализ замеряемых показателей 1-ой системы канализации показывает низкую эффективность сооружений механической очистки (17-23%) и среднюю эффективность сооружений физико-химической очистки (56-95%). Далее поток частично направляется на БОВ завода. При этом ряд показателей очищенной воды не соответствуют требованиям для подпитки БОВ (рисунок 5.10). Поэтому в текущей ситуации подпитка ограничена лишь БОВ-2. На современные блоки такую воду подавать нельзя.

Очистные сооружения 2-ой системы (ЭЛОУ) работают более эффективно (75-99%). После смешения с остальными стоками завода направляются на БОС городские. По большинству замеряемых показателей эффективность очистки соответствует текущим требованиям. Однако при переходе на нормирование в соответствии с [44], по ряду показателей возникнут проблемы. Кроме нефтепродуктов и сульфидов, это будет нормирование по фенолу, тяжелым металлам, солесодержанию, хлоридам, СПАВ и др. Сравнение требований к

качеству очищенной воды, направляемой на подпитку блоков оборотного водоснабжения, сбросу в городские БОС и водоем, приведено в таблице 1.2 (глава 1).

Проведены исследования очищенной воды после КОС НПЗ на скорость коррозии (таблица 5.9) и микробиологические показатели, такие как сульфатовосстанавливающие бактерии (СВБ), слизиобразующие бактерии (СОБ), гетеротрофные аэробные бактерии (ГАБ) (таблица 5.10).

Таблица 5.9 - Скорость коррозии и ОМЧ в речной и очищенной сточной воде

Показатель	Подпитка речная	Очищенные стоки
Скорость коррозии, мм/год		
	1,239	1,138
Общее микробное число ОМЧ, КОЕ/см <sup>3</sup>		
	<10 <sup>2</sup>	>10 <sup>4</sup>

Во всех пробах, за исключением речной воды, обнаружено значительное количество слизиобразующих, сульфатовосстанавливающих и гетеротрофных аэробных бактерий.

Был сделан вывод: сточные воды не рекомендуется использовать в качестве подпитки. Повторное использование в системах охлаждения может привести к существенному загрязнению современных оборотных систем по следующим причинам:

- Высокие показатели ХПК и БПК (рисунок 5.10 а, б) указывают на высокое содержание органики, которая является питательным веществом для различной микробиологии в воде. Даже при использовании в качестве подпитки 10% стоков и 90% речной воды для систем охлаждения с коэффициентом

упаривания «2» значение ХПК будет увеличено в два раза, что приведет к увеличению потребления биоцида в два раза.

Таблица 5.10 -Исследование микробиологических показателей сточной воды

Тест	1 сутки спустя	2 суток спустя	3 суток спустя	Ед. КОЕ/см <sup>3</sup>
Слизе-образующие бактерии, СОБ				4,4-6,7 ·10 <sup>4</sup>
Гетеротрофные аэробные бактерии, ГАБ		—	—	5,4·10 <sup>6</sup>
Сульфат-восстанавливающие бактерии, СВБ		—	—	1,0·10 <sup>6</sup>

- Фенолы вызывают коррозию, их не должно быть в подпитке совсем (рисунок 5.10 з).

- Сульфиды чрезвычайно агрессивны по отношению к углеродистой стали и меди. Они вызовут рост микробиологии в оборотной системе (СВБ в частности).

- Нефтепродукты – причина роста микробиологии и коррозии (рисунок 5.10 в).

- Аммиак – значительно увеличит потребность в галогенсодержащих реагентах и ускорит коррозионное воздействие на медь и латунь.

Что можно сделать уже сейчас: 1) установить фильтрацию песчаную или через опоку с последующим хлорированием прежде, чем эта вода будет отправлена в системы охлаждения и 2) возвращать очищенные стоки в качестве подпитки в количестве не более 10 % от общего объема, при этом ожидается что: увеличение роста микробиологии приведет к увеличению расхода биоцида BD1501E в 2-3 раза;

сульфиды, фенолы, ХПК и БПК, нефть и углеводороды увеличат потребление реагента Нуро-ОХ1201 не менее, чем в 2 раза; потребуется ввод ингибитора меди.

Таким образом, для повторного использования в оборотном водоснабжении, а также в целях прекращения сброса избыточного количества очищенных стоков на БОС городские, предлагается осуществить реконструкцию очистных сооружений с доведением показателей стоков до требований, предъявляемых к блокам оборотного водоснабжения на первом этапе. Далее последовательно реализовать этапы строительства новых сооружений биологической очистки сточных вод с блоком доочистки, которые позволят полностью возвращать все очищенные стоки в оборот и уменьшить забор воды из реки на технические нужды.

**Основные технологические и технические решения.** Основной целью реконструкции КОС НПЗ должно стать сокращение объемов сбрасываемых сточных вод завода и уменьшение забора сырой воды из реки за счет организации подпитки очищенными стоками современных блоков оборотного водоснабжения.

Достижение поставленной цели возможно за счет последовательной реализации следующих этапов (таблице 5.11).

Таблица 5.11 - Перечень основных мероприятий по модернизации очистных сооружений

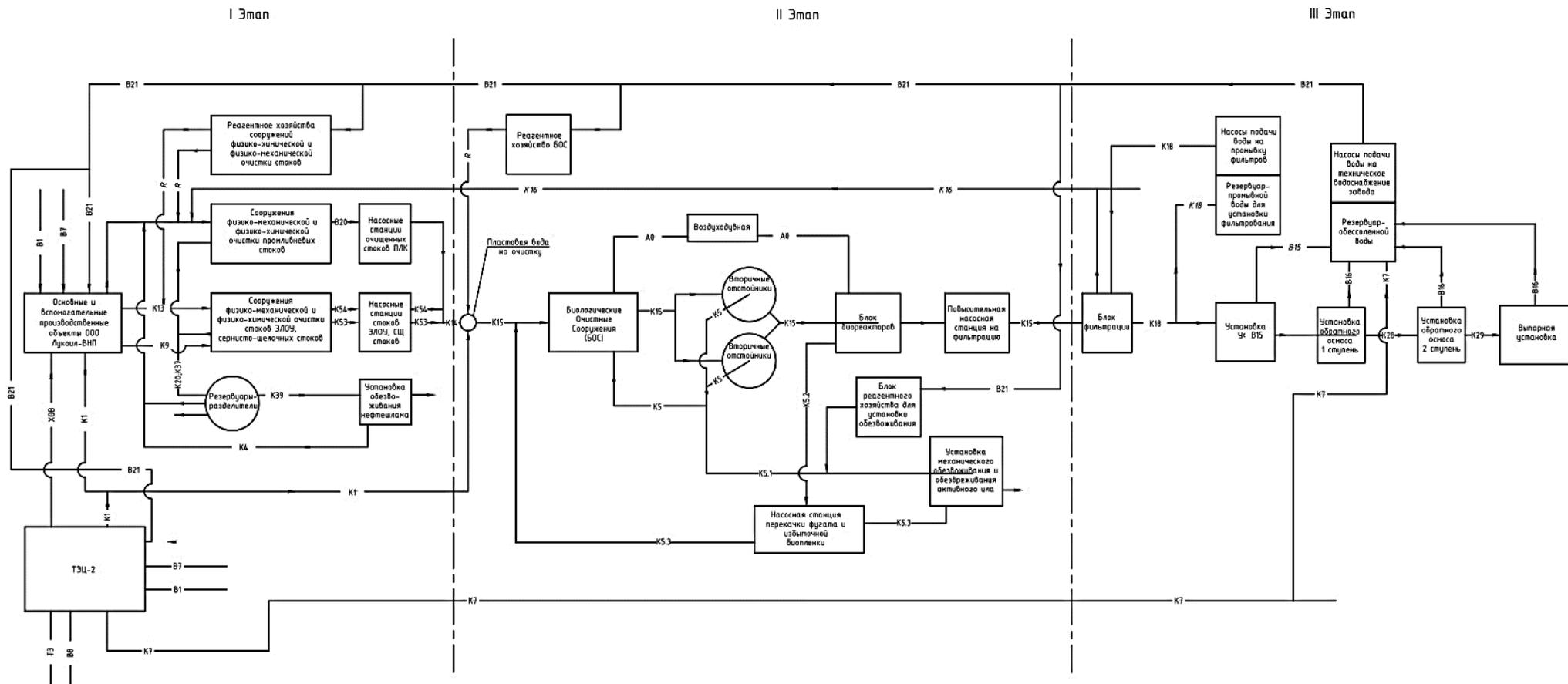
№ пп	Мероприятия	Результат реализации
1	2	3
1	Провести реконструкцию существующих КОС	Улучшение степени очистки по отдельным показателям, таким как нефтепродукты, взвешенные вещества, сульфиды и др. Разработанные мероприятия позволят возвращать часть очищенных стоков на отдельные блоки оборотного водоснабжения и уменьшить штрафные санкции от городских БОС.

Продолжение таблицы 5.11

1	2	3
2	Построить новые сооружения – биологической очистки.	Мероприятия позволят возвращать очищенные стоки на отдельные блоки оборотного водоснабжения, прекратить сброс стоков на городские БОС, возвращать часть стоков в качестве технической воды для предприятий-абонентов. Избыток можно направлять на сброс в реку.
3	Построить новые сооружения – биологической доочистки.	Мероприятия позволят возвращать все очищенные стоки на блоки оборотного водоснабжения, прекратить сброс стоков на БОС, прекратить забор речной воды из реки на технические нужды, возвращать всю воду в качестве технической воды для предприятий-абонентов и ТЭЦ.

Реализация 1-го этапа ведется в настоящее время (рисунок 5.12). Выполнение разработанных мероприятий позволит достичь стабильной работы очистных сооружений, в том числе показателей качества по содержанию нефтепродукта в условно очищенном стоке не более 5,0 мг/дм<sup>3</sup>. Второй и третий этапы модернизации заключаются в строительстве новых блоков – станции биологической очистки и доочистки сточных вод в объеме 35 413 м<sup>3</sup>/сут и 1 475 м<sup>3</sup>/ч (таблица 5.11).

Новые комплексные очистные сооружения включают в себя следующие блоки (рисунки 5.12, 5.13, 5.14): биологической очистки; сбора, обезвоживания и сушки обводненных осадков и шламов; узел доочистки фильтрованием на сорбционных фильтрах; узел обессоливания; реагентной обработки.



Наим.	Обозначение	—K5.2—	Сеть избыточной биопенки
—B1—	Сеть питьевого водоснабжения	—K5.3—	Сеть фильтрации
—B7—	Сеть свежей речной воды	—K7—	Сеть стоков ТЭЦ-2
—B15—	Сеть обезжелезеной воды	—K9—	Сеть сернисто-щелочных стоков
—B16—	Сеть обессоленной воды	—K13—	Сеть стоков ЭЛОУ
—B20—	Сеть предварительно очищенных промышленных стоков вод	—K14—	Трубопровод смешанных Хоз-фех., Пром-либн. и Химзагрязн. стоков
—B21—	Сеть очищенных сточных вод	—K15—	Сеть биологически очищенных стоков
—X08—	Сеть химочищенной воды на завод	—K16—	Сеть стоков прамычки фильтров
—T3—	Сеть горячей воды на городские нужды	—K18—	Сеть отфильтрованных сточных вод
—A0—	Сеть подачи воздуха на аэрацию стоков	—K28—	Сеть элеватор обратномоснонч. установки после первой ступени
—K1—	Сеть хозяйственно-бытовой канализации	—K29—	Сеть элеватор обратномоснонч. установки после второй ступени
—K5—	Сеть активного ила	—K53—	Трубопровод преардарт. очищенных сернисто щелочных стоков
—K5.1—	Сеть избыточного активного ила	—K54—	Трубопровод предварительно очищенных стоков ЭЛОУ

Рисунок 5.12. Блок-схема этапов модернизации очистных сооружений. Этап 1

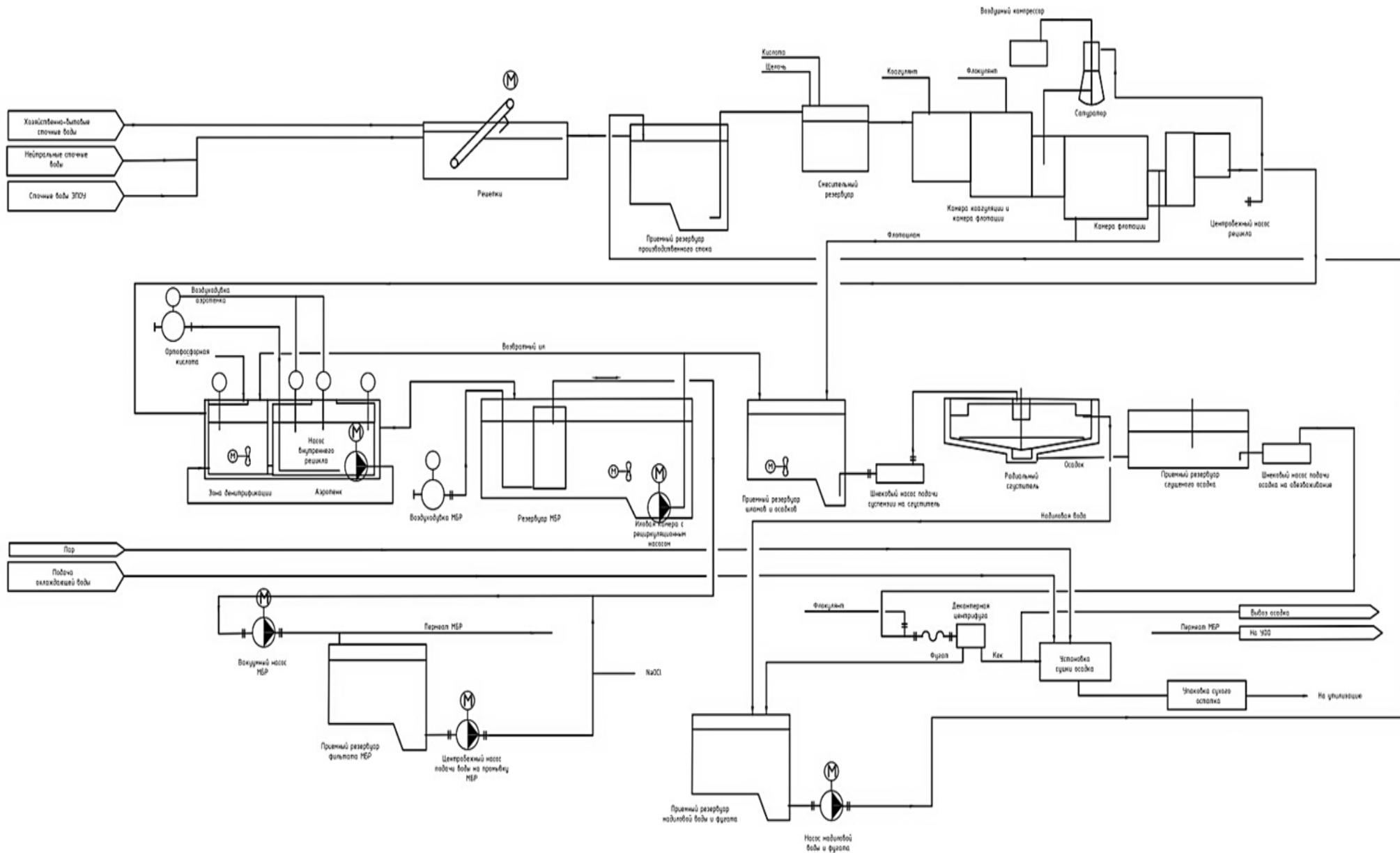


Рисунок 5.13. Принципиальная схема модернизации очистных сооружений. Этап 2.

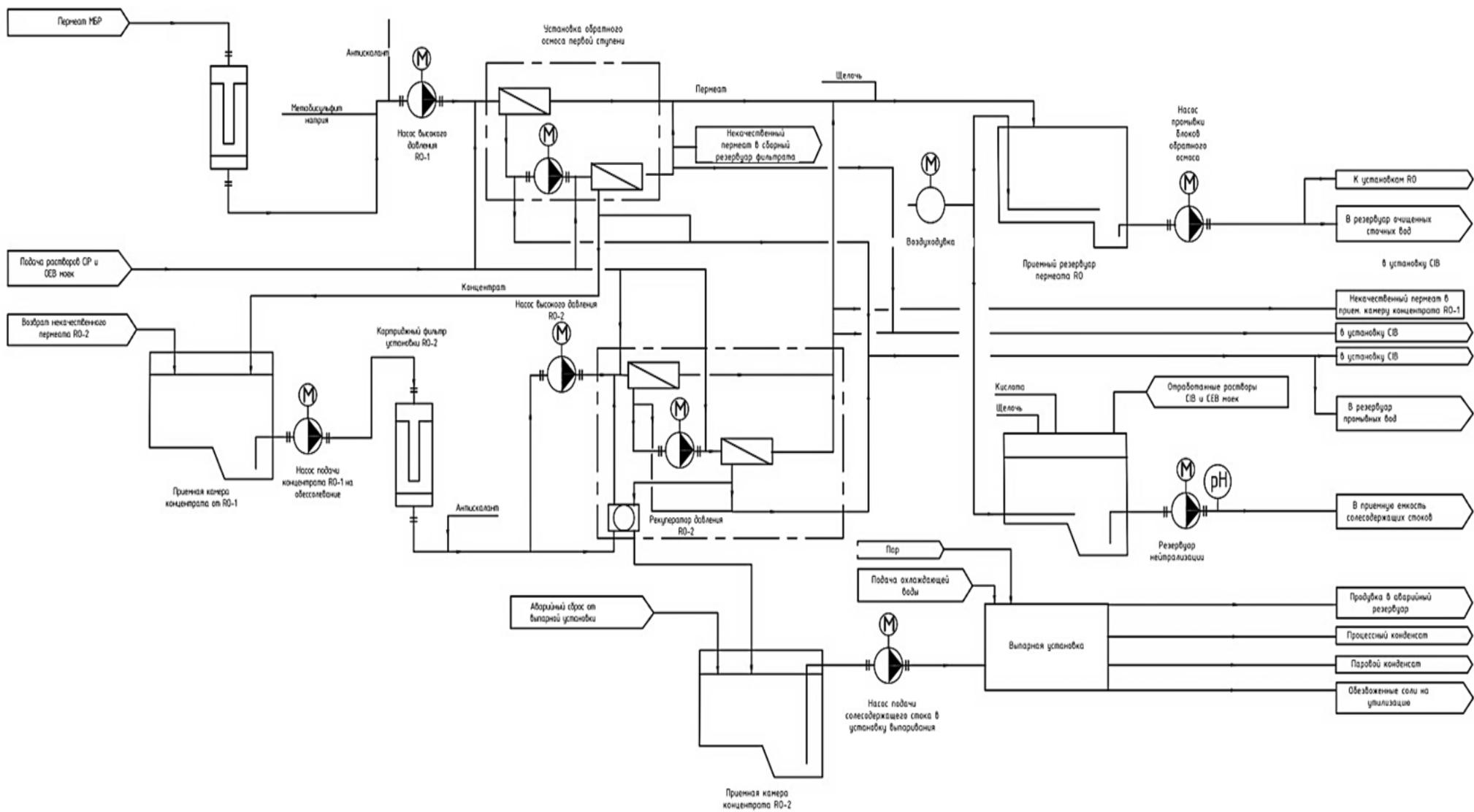


Рисунок 5.14. Принципиальная схема модернизации очистных сооружений. Этап 3

**Описание предлагаемой технологической схемы КОС.** Предлагается реализовать классическую схему очистки в аэротенках – ж/б резервуарах прямоугольного типа. Для илоразделения обычно применяют вторичные отстойники. Однако рекомендуется остановить выбор на применении погружных полволоконных мембранах, так называемых мембранных биореакторах (МБР), обеспечивающих глубокое извлечение из сточных вод загрязняющих компонентов, и для возможности дальнейшей подачи биологически очищенных сточных вод на узлы доочистки (фильтрования) и обессоливания на установках обратного осмоса [175, 198, 483]. На станцию биологической очистки производительностью до 35413 м<sup>3</sup>/сут (макс. 1500 м<sup>3</sup>/ч) направляются предварительно очищенные сточные воды на этапе (I) на станции физико-химической очистки воды и предочищенные нейтральные и щелочные СВ.

В состав КОС включаются следующие элементы:

- Узел физико-химической очистки;
- Узел биохимической очистки;
- Узел обработки осадков, в который входит оборудование для сбора, обезвоживания и сушки обводненных осадков и шламов;
- Блок доочистки, включающий узел сорбционной очистки, обессоливания, участок выпаривания солесодержащих сточных вод и реагентное хозяйство.

После реализации всех этапов реконструкции очищенные сточные воды возвращаются на подпитку БОВ завода, в качестве технической воды предприятиям-абонентам, в цех водоподготовки ТЭЦ завода.

Концентрат установки обратного осмоса направляется частично на выпарной аппарат и частично на пруды испарители сточных вод.

С целью снижения капитальных затрат, а также реализации оптимальной схемы очистки сточных вод предлагается реализация проекта в три этапа.

Этап I. Дооснастить существующий Блок физико-химической очистки.

Блок физико-химической очистки предназначен для выделения из сточных вод тонкодисперсных примесей и эмульгированных нефтепродуктов, негативно влияющих на технологические процессы биологической очистки.

Технологическое оборудование и сооружения, входящие в состав участка усреднения, приведены в таблице 5.12.

Таблица 5.12 - Состав технологического оборудования и сооружений узла физико-химической очистки

№пп	Наименование показателя	Количество
1	Резервуар-смеситель, оснащенный перемешивающим устройством, $V_{\text{раб}} = 15 \text{ м}^3$	6 шт
2	Камера коагуляции, оснащенная перемешивающим устройством, $V_{\text{раб}} = 8,5 \text{ м}^3$	6 шт
3	Камера флокуляции, оснащенная перемешивающим устройством, $V_{\text{раб}} = 43,2 \text{ м}^3$	6 шт
4	Установка напорной флотации $Q = 250 \text{ м}^3/\text{час}$ , комплектно: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Камера флотации, <math>V_{\text{раб}} = 54 \text{ м}^3</math> – 1 комплект;</li> <li>- Система подачи воздуха – 1 комплект;</li> <li>- Скребок-механизм – 1 комплект;</li> <li>- Циркуляционный насос, оснащенный ЧРП, <math>Q</math> до <math>15 \text{ м}^3/\text{час}</math> – 1 раб.</li> <li>- Сатуратор – 1 шт.</li> <li>- Компрессор – 1 раб.</li> </ul>	6 шт

Для интенсификации процесса коагуляции предусмотрено регулирование pH сточных вод пропорциональным дозированием реагентов (щелочь, кислота). Дозирование реагентов контролируется по датчику pH, установленному в резервуаре смешения.

Из резервуара смешения сточные воды с  $\text{pH} = 7-7,5$  в самотечном режиме последовательно поступают в камеры коагуляции и флокуляции. Для интенсификации процессов осветления осуществляется дозирование раствора коагулянта в камеру коагуляции и раствора флокулянта в камеру флокуляции.

Регулирование производительности насосов-дозаторов реагентов осуществляется в автоматическом режиме в зависимости от концентрации взвешенных веществ и расхода исходной воды.

Сточная вода, обработанная реагентами после камеры флокуляции, поступает на флотаторы (рисунок 5.15).

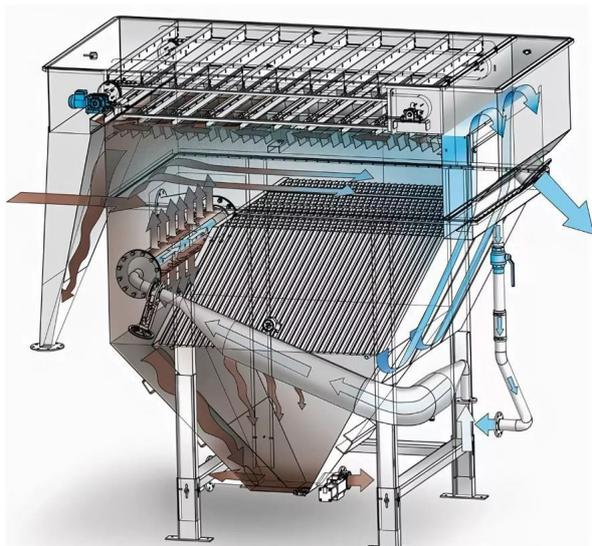


Рисунок 5.15 - Установка напорной флотации

Флотошлам перемещается в сборный карман, откуда в самотечном режиме транспортируется в приемный резервуар шламов и осадков. Донные отложения периодически сбрасываются в приемный резервуар шламов и осадков в виде суспензии с влажностью 97- 98% под гидростатическим давлением жидкости в камере флотации. Осветленная вода из камеры флотации в самотечном режиме поступает на участок биологической очистки.

#### Этап II. Блок биологической очистки

Блок биологической очистки предназначен для удаления из очищаемого стока органических загрязнений (БПК, ХПК), соединений азота и фосфора.

Технологическое оборудование и сооружения, входящие в состав участка глубокой биологической очистки приведены в таблице 5.13.

В соответствии с требованиями п.9.2.5.3 СП 32.13330, необходимо обеспечить содержание биогенных элементов не менее  $5 \text{ мг/дм}^3$  азота и  $1 \text{ мг/ дм}^3$  фосфора на каждые  $100 \text{ мг/л}$  БПК<sub>полн.</sub> Для эффективной аэробной биологической очистки предусмотрено дозирование в камеру смешения биогенных добавок в виде ортофосфорной кислоты.

Блок биологической очистки состоит из аэротенка и блока мембранного илоразделения (МБР). Установка работает параллельно в 2 линии.

Таблица 5.13 – Состав технологического оборудования и сооружений участка биологической очистки

№	Наименование показателя	Количество
1	Смесительная камера, оснащенная погружным перемешивающим устройством, $V_{\text{раб}} = 100 \text{ м}^3$	6 шт
2	Аэротенк, оснащенный системой аэрации, $V_{\text{раб}} = 8000 \text{ м}^3$	2 шт
3	Роторная воздуходувка, $Q_{\text{max}} = 2700 \text{ м}^3/\text{час}$	6 шт
4	Мембранный Резервуар, $V_{\text{раб}} = 180 \text{ м}^3$	6 шт
5	Комплект мембранных модулей, пропускная способность $Q_{\text{max}} = 200 \text{ м}^3/\text{час}$ ,	6 шт
7	Роторная воздуходувка подачи сжатого воздуха в резервуар МБР, $Q_{\text{max}} = 1300 \text{ м}^3/\text{час}$	6 шт
8	Насосы транспортировки фильтрата МБР, $Q_{\text{max}} = 200 \text{ м}^3/\text{час}$	6 шт
9	Сборная емкость суспензии активного ила, $V_{\text{раб}} = 150 \text{ м}^3$	2 шт
10	Циркуляционные насосы блока МБР перекачки активного ила, $Q_{\text{max}} = 200 \text{ м}^3/\text{час}$ ,	6 шт
11	Приемный резервуар фильтрата МБР, $V_{\text{раб}} = 15 \text{ м}^3$	6 шт
12	Насосы обратной промывки мембранных блоков, $Q_{\text{max}} = 370 \text{ м}^3/\text{час}$	6 шт

Каждый аэротенк состоит из двух зон: аноксидной и аэробной. В аноксидной зоне установлены погружные перемешивающие устройства для поддержания иловой смеси во взвешенном состоянии.



Рисунок 5.16 - Аэротенк

Предлагаемый аэротенк показан на рисунке 5.16 и представляет собой емкостное сооружение, разделенное продольной перегородкой на несколько коридоров (2 раб.). Объем одного аэротенка составляет  $V=8000 \text{ м}^3$ .  
 Сточная вода подается в начало аэротенка, где происходит ее смешение с активным илом. Также в начало аэротенка из блока МБР погружными насосами с расходом  $Q_{\text{max}} = 250 \text{ м}^3/\text{час}$  (6 шт.) подается возвратный активный ил (ВАИ). По дну коридоров аэротенка установлена аэрационная система. Для обеспечения необходимой концентрации растворенного кислорода в воде предусмотрена подача

сжатого воздуха через систему мелкопузырчатой аэрации. Мелкодисперсные пузырьки воздуха поддерживают активный ил во взвешенном состоянии, а также насыщают воду кислородом, что является важнейшим условием оптимального проведения технологического процесса очистки. Подача сжатого воздуха в систему аэрации осуществляется воздуходувками  $Q_{\max} = 1300 \text{ м}^3/\text{час}$  (6 шт.).

Смесь очищенной воды и активного ила разделяется на ультрафильтрационных мембранах. Мембранный биореактор представляет собой сочетание традиционной биологической очистки и мембранного разделения (см. рисунок 5.17), осуществляемого с использованием ультра- или микрофильтрационных мембран. Диаметр пор таких мембран варьируется от 0,01 до 0,1 мкм, что гарантирует практически полное удаление взвешенных веществ и микроорганизмов. Фильтрат МБР откачивается центробежными насосами (6 шт.) с расходом  $Q=250 \text{ м}^3/\text{час}$ . Часть фильтрата остается в приемных емкостях фильтрата с целью проведения обратных промывок мембранных элементов. Подача фильтрата на промывку мембранных блоков осуществляется центробежными насосами (6 шт.) с расходом  $Q = 370 \text{ м}^3/\text{час}$ .



Рисунок 5.17 – Модуль погружных половолоконных мембран

Основная часть фильтрата направляется в приемный резервуар ультра-фильтрата и на дальнейшую тонкую очистку в блок обратного осмоса. Концентрированная иловая смесь из резервуара МБР перетекает в сборную камеру. Сборная камера оснащена погружными циркуляционными насосами и перемешивающим устройством. Возвратный активный ил перекачивается в аноксидную зону аэротенка для равномерного распределения колоний биоценоза по

всему объему аэротенка. Избыточный активный ил выводится в приемный резервуар шламов и осадков.

#### Этап II. Участок сбора, обезвоживания, сушки осадков и шламов

Участок сбора, обезвоживания и сушки осадков и шламов предназначен для, уменьшения отходов производства и дезинфекции в процессе сушки. Технологическое оборудование и сооружения, входящие в состав участка сбора, обезвоживания и сушки осадков и шламов, приведены в таблице 5.14.

Таблица 5.14 - Технологическое оборудование и сооружения блока обезвоживания и сушки осадка

№ пп	Наименование показателя	Количество
1	2	3
1	Приемный резервуар осадков и шламов, оснащенный погружным перемешивающим устройством, $V_{\text{раб}} = 25 \text{ м}^3$	3 шт.
2	Шнековый насос подачи суспензии в радиальный сгуститель, $Q_{\text{max}} = 20 \text{ м}^3/\text{час}$	3 шт.
3	Радиальный сгуститель, $Q_{\text{max}} = 12 \text{ м}^3/\text{час}$ , $V_{\text{раб}} = 150 \text{ м}^3$	3 шт.
4	Приемный резервуар сгущенной суспензии, с погружным перемешивающим устройством, $V_{\text{раб}} = 10 \text{ м}^3$	2 шт.
5	Шнековый насос подачи сгущенной суспензии на обезвоживание, $Q_{\text{max}} = 20 \text{ м}^3/\text{час}$	3 шт.
6	Декантерная центрифуга, $Q_{\text{max}} = 15 \text{ м}^3/\text{час}$	3 шт.
7	Комплектная установка сушки обезвоженного осадка, $Q_{\text{max}} = 3 \text{ м}^3/\text{час}$ по обезвоженному кеку	2 шт.
8	Приемный резервуар надильных вод, $V_{\text{раб}} = 10 \text{ м}^3$	3 шт.
9	Насосы перекачки надильных вод в приемный резервуар производственного стока, $Q_{\text{max}} = 20 \text{ м}^3/\text{час}$	3 шт.

Осадок и шлам, образующиеся на блоке очистки сточных вод (флотошлам и избыточный активный ил), а также осадок блока сгущения сооружений очистки солесодержащих сточных вод, поступают в приемный резервуар шламов и осадков (3 шт.). Рабочий объем резервуара составляет  $V = 25 \text{ м}^3$ . Для гомогенизации суспензии и исключения заиливания рабочего объема емкости резервуар оснащен погружным перемешивающим устройством (3 шт.). Из приемного резервуара осадок влажностью до 98% подается шнековым насосом с расходом  $Q_{\text{max}} = 20 \text{ м}^3/\text{ч}$  в

радиальный сгуститель,  $V_{\text{раб}} = 150 \text{ м}^3$  (3 шт.). Скребок механизм сдвигает осадок к центру конуса дна радиального сгустителя и отводится в приемный резервуар сгущенного осадка  $V_{\text{раб}} = 10 \text{ м}^3$  (2 шт.). Надилловые воды из радиального сгустителя в самотечном режиме поступают в приемный резервуар надилловых вод, откуда центробежным насосом перекачиваются в приемный резервуар производственных сточных вод. Емкостное оборудование оборудовано уровнемерами. Из приемного резервуара сгущенная суспензия шнековым насосом  $Q = 20 \text{ м}^3/\text{ч}$  (3 шт.) подается на обезвоживание в декантерную центрифугу (3 шт.). Производительность центрифуги составляет  $Q=15 \text{ м}^3/\text{час}$ . Обезвоженный кек, влажностью 80% транспортируется в установку сушки осадка. Образующийся фугат отводится в приемный резервуар надилловых вод.

В установке сушки под воздействием температуры из кека удаляется избыточная влага. Влажность кека на выходе из установки составляет 20%. На период пусконаладочных работ предусматривается выгрузка обезвоженного кека в биг-бэги. Осушенный осадок вывозится на утилизацию.

### Этап III. Участок обессоливания сточных вод



Рисунок 5.18 - Сорбционный фильтр

Биологически очищенные сточные воды после блока МБР подаются в резервуар фильтрата. Из резервуара сточные воды направляются на блок напорных угольных фильтров (рисунок 5.18) в количестве 12 шт. для снижения органических загрязнений (ХПК и БПК).

Сточные воды центробежными насосами с расходом  $Q = 250 \text{ м}^3/\text{час}$  каждый (6 шт.) подаются на установки обратного осмоса. Производительность одного фильтра составляет  $Q = 125 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Фильтрующая загрузка – мультимедийная – песок и сорбент на основе опоки. Поддерживающий слой – гравий. Обратная промывка фильтрующего слоя осуществляется центробежным насосом (12 шт.). Фильтрованные сточные воды поступают в сборный резервуар (2 раб.). Объем одного резервуара составляет  $V_{\text{раб}}$

= 40 м<sup>3</sup>. Для опреснения сточных вод предусматриваются установки обратного осмоса (рисунок 5.19). Для увеличения конверсии узла опреснения и уменьшения количества концентрата, предусматривается две ступени обратного осмоса по концентрату. Возможна замена первой ступени на установку реверсивного электродиализа. Для снижения интенсивного отложения солей на поверхности обратноосмотических мембранных элементов предусматривается дозирование раствора антискаланта в трубопровод перед установками обратного осмоса.



Рисунок 5.19 – Установка обратного осмоса

В составе установки обратного осмоса входят патронные картриджные фильтры с рейтингом 5 мкм, насос высокого давления исходных сточных вод, комплект мембран, буферный насос повышения давления концентрата, трубопроводная обвязка, приборы КИПиА.

Опресненные сточные воды после установки опреснения (пермеат) поступают в резервуар пермеата. Концентрат от установки обратного осмоса первой ступени поступают в резервуар концентрат I ступени, откуда насосами подаются на установки обратного осмоса 2-й ступени.

Для проведения периодических химических моек мембранных элементов предусматривается установка СР-мойки. Пермеат установок обратного осмоса второй ступени поступает в резервуар пермеата. Концентрат установок обратного осмоса второй ступени собирается в приемном резервуаре концентрата и направляется на установку выпаривания.

Очищенные сточные воды (пермеат) направляются на производство для повторного использования.

Технологическое оборудование и сооружения, входящие в состав участка опреснения соледержащих сточных вод и биологически очищенных производственных сточных вод приведены в таблице 5.15.

Таблица 5.15 – Технологическое оборудование и сооружения участка опреснения  
СТОЧНЫХ ВОД

№ пп	Наименование показателя	Количество
1	2	3
1	Безнапорный сорбционный фильтр, $Q = 125 \text{ м}^3/\text{час}$ : загрузка – песок и опока	12 шт
2	Сборный резервуар фильтрата, $V_{\text{раб}} = 40 \text{ м}^3$	2 шт.
3	Центробежный насос подачи фильтрата на установки обратного осмоса, $Q = 250 \text{ м}^3/\text{час}$	6 шт
4	Центробежный насос промывок сорбционного фильтра	12 шт
5	Патронный картриджный фильтр, размер пор до 5 мкм. Производительность 1 фильтра, $Q_{\text{max}} = 400 \text{ м}^3/\text{час}$	6 шт
6	Комплектная установка обратного осмоса $Q = 155 \text{ м}^3/\text{час}$ по исходной воде. Конверсия - 95%	6 шт
7	Резервуар пермеата, $V_{\text{раб}} = 150 \text{ м}^3$	2 шт
8	Приемная камера концентрата, $V_{\text{раб}} = 250 \text{ м}^3$	2 шт
9	Воздуходувка, $Q = 200 \text{ м}^3/\text{час}$	3 шт
10	Центробежный насос подачи обессоленной воды в резервуар технической воды (РТВ), $Q = 250 \text{ м}^3/\text{час}$ , $H = 30 \text{ м}$	6 шт
11	Комплектная установка химической промывки мембранных элементов	1 шт
12	Патронный картриджный фильтр, размер пор до 5 мкм. Производительность 1 фильтра, $Q_{\text{max}} = 400 \text{ м}^3/\text{час}$	3 шт.
13	Комплектная установка обратного осмоса $Q = 100 \text{ м}^3/\text{час}$ по исходной воде. Конверсия - 80%	3 шт

### Этап III. Участок приема и выпаривания концентрата



Рисунок 5.20 – Выпарная установка

Узел приема и выпаривания концентрата предназначен для утилизации образующегося в процессе обессоливания концентрата. В процессе выпаривания образуется обезвоженная соль. Концентрат, образующийся в процессе обессоливания очищаемого стока, из приемной емкости концентрата центробежным насосом подается в комплектную установку выпаривания (рисунок 5.20).

Тип установки выпаривания определяется на этапе проектирования. В установку подается из инженерных сетей предприятия пар и охлаждающая вода.

Технологическое оборудование и сооружения, входящие в состав участка тонкой очистки солесодержащих стоков приведены в таблице 5.16.

Таблица 5.16 - Технологическое оборудование и сооружения, входящие в состав участка тонкой очистки солесодержащих стоков

№ пп	Наименование показателя	Количество
1	Приемный резервуар концентрированных солесодержащих сточных вод, $V_{\text{раб}} = 100 \text{ м}^3$	2 шт
2	Центробежный насос подачи концентрата в установку выпаривания, $Q_{\text{max}} = 17 \text{ м}^3/\text{час}$	4 шт
3	Комплектная выпарная установка, $Q_{\text{max}} = 50 \text{ м}^3/\text{час}$ (три линии)	1 шт
4	Резервуар для нейтрализации, $V_{\text{раб}} = 55 \text{ м}^3$	2 шт
5	Приемный резервуар концентрированных солесодержащих сточных вод, $V_{\text{раб}} = 100 \text{ м}^3$	2 шт
6	Центробежный насос подачи концентрата в установку выпаривания, $Q_{\text{max}} = 17 \text{ м}^3/\text{час}$	4 шт

В процессе эксплуатации выпарной установки образуются следующие продукты: обезвоженные соли рассола, процессный конденсат, паровой конденсат. Ожидаемое качество очищенных сточных воды после реализации каждого этапа приведено в таблице 5.17.

Таблица 5.17 – Качество очищенных сточных на каждом этапе реализации реконструкции КОС

№ пп	Параметры	Ед.изм.	Значение		
			I этап	II этап	III этап
1	Температура	град.С	15	15	15
2	Водородный показатель (рН)	ед.	6,5-9,5	6,5-8,5	7,98
3	Взвешенные вещества	мг/дм <sup>3</sup>	50	10	1,00
4	ХПК	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	610	30	5,00
5	БПК <sub>п</sub>	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	450	3	1,30
6	БПК <sub>5</sub>	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	-	2,1	1,20
7	ООУ	мг/дм <sup>3</sup>	-	-	1,30
8	Нефтепродукты	мг/дм <sup>3</sup>	25	0,05	0,01
9	Общий азот	мг/дм <sup>3</sup>	50	9,47	2,31
10	Органический азот	мг/дм <sup>3</sup>	-	-	-
11	Общий фосфор	мг/дм <sup>3</sup>	0,33	0,02	-
12	Органический фосфор	мг/дм <sup>3</sup>	-	-	-

Продолжение табл. 5.17

1	2	3	4	5	6
13	Общая минерализация	мг/дм <sup>3</sup>	1000	1000	14,28
14	Мутность	ЕМФ	-		-
15	Индекс SDI	мг/дм <sup>3</sup>	>5,0	>5,0	0,20
16	Щелочность	мг-экв/дм <sup>3</sup>	-	-	0,03

Количество образующихся осадков после каждого блока очистных сооружений приведены в таблицах 5.18-5.20.

Таблица 5.18 – Расчет количества образующегося осадка в процессе физико-химической очистки сточных вод

№ пп	Показатель	Ед.изм.	Значение
1	Расход сточных вод	м <sup>3</sup> /сут	35 413,00
2	Взвешенные вещества в исходном стоке	мг/дм <sup>3</sup>	293,70
3	Взвешенные вещества в осветленном стоке	мг/дм <sup>3</sup>	10
4	Доза коагулянта на ФХО КОС	мг/дм <sup>3</sup>	15,00
5	Концентрация взвешенных веществ после коагуляции	мг/дм <sup>3</sup>	291,20
6	Кол-во осадка по сухому веществу	кг/сут	10 312,33
7	Расход осадка при влажности 97%	м <sup>3</sup> /сут	343,74
8	Расход обезвоженного осадка при влажности 75%	м <sup>3</sup> /сут	41,25
9	Годовое кол-во осадков при плотности 1,25 кг/дм <sup>3</sup>	т/год	18 820,00

Таблица 5.19 – Расчет количества образующегося осадка в процессе биологической очистки сточных вод

№ пп	Показатель	Ед.изм.	Значение
1	Расход сточных вод	м <sup>3</sup> /сут	35 413,00
2	Взвешенные вещества в сточных водах подаваемых в аэротенк	мг/дм <sup>3</sup>	10
3	БПК <sub>полн</sub> в сточных водах, поступающих в аэротенк	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	176,08
4	Кг коэффициент прироста ила	-	0,3
5	Прирост ила	мг/дм <sup>3</sup> кг/сут	60,82 2153,91
6	Расход обезвоженного осадка при влажности 99,3%	м <sup>3</sup> /сут	307,70
7	Расход обезвоженного осадка при влажности 75%	м <sup>3</sup> /сут	8,62
8	Годовое кол-во осадков при плотности 1,25 кг/дм <sup>3</sup>	т/год	3 930,88

Общее количество осадка после реализации этапа I и II составит 690 тонн в год, IV класса опасности.

Количество и качество солевого осадка, образующегося в результате выпарки солевого концентрата приведено в таблицах 5.20 и 5.21 соответственно

Таблица 5.20 – Количество образующегося солевого осадка

№ пп	Показатель	Ед.изм.	Значение
1	Расход концентрата, подаваемого на выпаривание	м <sup>3</sup> /сут	1 770,65
2	Солесодержание в концентрате	мг/дм <sup>3</sup>	5 645,40
3	Масса солей в концентрате	кг/сут	9 996,03
4	Расход обезвоженного осадка при влажности 25%	м <sup>3</sup> /сут	13,33
5	Годовое кол-во осадков при плотности 1,1 кг/дм <sup>3</sup>	т/год	5 351,21

Таблица 5.21 – Распределение катионов и анионов образующегося осадка, %

Ингредиенты	Количество, %
[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] Аммоний (по иону)	1,36
[Na <sup>+</sup> ] Натрий	58,57
[Ca <sup>+2</sup> ] Кальций	35,83
[Mg <sup>+2</sup> ] Магний	3,58
[Fe] Железо	0,30
[Mn] Марганец	0,30
[Al <sup>+3</sup> ] Алюминий	0,05
[Cl <sup>-</sup> ] Хлориды	11,7
[SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ] Сульфаты	23,97
[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] Гидрокарбонаты	52,04
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] Нитраты (по иону)	12,24
[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] Нитриты (по иону)	0,02
[PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ] Фосфаты (по иону)	0,02

Выбор оптимального метода повышения эффективности очистки сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий достаточно сложен. Он должен, несомненно, опираться на всесторонний технологический и экономический анализ существующей ситуации. Кроме того, всегда целесообразны предварительные опытно-промышленные изыскания, позволяющие удостовериться, что в заданных условиях будет достигаться требуемое качество очистки. Материалы научно-технологических исследований опубликованы в [225, 226].

Опираясь на опыт предприятий, уже реализовавших похожие проекты, подобрано наиболее оптимальное решение схемы водоснабжения и водоотведения предприятия, включая снижение операционных затрат. Организация бессточной

системы водооборота на предприятии позволит добиться:

- Снижения забора воды из поверхностного источника.
- Снижения затрат на передачу сточных вод в сеть городской канализации и снижение штрафных санкций за превышение ПДК.
- Улучшения качества оборотной воды и подпиточной воды, увеличение срока службы теплообменного оборудования и снижение потребления реагентов при эксплуатации блоков оборотного водоснабжения.
- Признания проекта «зеленым» и появления возможности претендовать на субсидии и иные меры государственной поддержки по «зеленому» финансированию, в т.ч. субсидирование процентной ставки.

Проведен анализ подходов международной и отечественной практики проектирования, а также последовательности реализации инвестиционного проекта по реконструкции канализационных очистных сооружений нефтеперерабатывающего завода. Выполнены расчеты, которые представлены в [145,147,148,486], необходимые для технико-экономического обоснования реконструкции КОС НПЗ, с использованием различных методик.

Проведение предварительного квалификационного опроса компаний, специализирующихся на поставках технологий и оборудования для очистки сточных вод НПЗ, позволило получить оценку стоимости инвестиционных вложений, удовлетворяющую требованиям 5-го класса в соответствии с методикой *AASE*. Для более точных результатов была проведена оценка в соответствии с методикой по ГОСТ [143], согласно которой определены затраты полного жизненного цикла объекта строительства. Оценив на предварительной стадии инвестиционные издержки, заказчиком принято решение о поэтапном проведении дальнейших работ.

Несмотря на существенные капитальные затраты, удалось качественно обосновать необходимость и возможность реализации проекта с приемлемой эффективностью, основанной на принципе эколого-экономической сбалансированности. Далее, в главе 6 приведены методики эколого-экономических расчетов.

## Выводы по главе 5

1. При проектировании и строительстве новых предприятий рекомендована полная система раздельной канализации по типу, концентрации или энтальпийному состоянию, что позволяет создать локальные блоки/узлы очистных сооружений для осуществления необходимой и достаточной глубины очистки и последующего возврата в оборот восстановленной воды. Впервые в практике строительства нефтехимических производств запроектирована и запущена в эксплуатацию система водного хозяйства, реализующая принцип «нулевого сброса» с максимальным возвратом очищенной воды в оборотный цикл предприятия (до 98%), получением концентратов солей, пригодных для дальнейшего использования.

2. Впервые были запроектированы и запущены в эксплуатацию канализационные очистные сооружения в условиях вечной мерзлоты, реализующие современные, соответствующие нормам НДТ, технологии нитриденитрификации с реагентным удалением фосфатов. Произведена замена фильтрующей импортной загрузки на отечественную, на основе минерального природного материала- опоки, что позволило предприятию экономить в год 5,8 млн. рублей.

3. Разработан механизм оценки рационального использования водных ресурсов на действующих предприятиях отрасли, который предусматривает комплексный анализ не менее, чем по восьми параметрам, включая потребности технологических установок в воде нужного качества и необходимом количестве, систем водоснабжения и водоотведения, сооружений водоподготовки и очистки сточных вод, а также соблюдение экологических стандартов, норм сброса воды, развитие альтернативных источников воды, таких как очищенные производственные и дождевые воды.

4. Показан алгоритм повышения водо-эффективности на действующем нефтеперерабатывающем предприятии за счет отладки водно-химического режима существующих оборотных систем, внедрения нескольких стадий доочистки,

усовершенствования конструкции действующих установок, изменения технологического процесса одной из стадий очистки воды на более эффективный.

5. Показана возможность поэтапной реализации предложенных решений, которая позволяет предприятию организовать ЗВС: снизить забор воды из поверхностного источника; снизить затраты на передачу сточных вод в сеть городской канализации и штрафных санкций за превышение ПДК; улучшить качество оборотной и подпиточной воды, что увеличит срок службы теплообменного оборудования. Реализация предлагаемых мероприятий улучшит экологическую обстановку в регионе расположения предприятия и снизит экологические риски.

## **Глава 6. Разработка механизмов управления развитием водного хозяйства промышленного предприятия на основе принципа эколого-экономической сбалансированности**

Внедрение ЗВС на предприятиях является наиболее рациональным способом защиты окружающей среды от загрязнения. Очистка сточных вод промышленного предприятия является весьма дорогостоящим мероприятием. Как было показано в предыдущей главе, степень очистки оборотной воды может быть намного ниже, чем для это необходимо для сброса в водоем. Поэтому организация водооборотных систем может обеспечить как экономический, так и народно-хозяйственных эффект защиты окружающей среды. Казалось бы, очевидные преимущества такого подхода тем не менее требуют серьезной технико-экономической проработки, о чем сообщалось автором и соавторских в работах [144,145,147,148, 486, 487, 519, 520, 521].

Согласно ГОСТ [143], ведется расчет стоимости затрат жизненного цикла объекта строительства. Однако на начальной предпроектной стадии возможно проведение расчетов на основе усредненных «обезличенных» данных (*benchmarks*<sup>1</sup>). Зарубежные методы оценки широко используют крупные отраслевые компании. Нами были исследованы различные методы выполнения технико-экономических расчетов для обоснования инвестиций в реконструкцию водоочистных сооружений нефтеперерабатывающего предприятия. Опираясь на основные положения наиболее известной международной методики оценки инвестиционных проектов [484], целостный и доступный для широкого понимания механизм, изложенный в «Основных положениях...» [485], подразумевает: «...для принятия решения о долгосрочном вложении капитала необходимо располагать информацией, подтверждающей два основных положения: (1) вложенные средства должны быть полностью возмещены; (2) полученная прибыль должна

---

<sup>1</sup> Бенчмаркинг (от англ. *benchmark* - критерий, ориентир) - набор методик, которые позволяют изучить опыт конкурентов и внедрить лучшие практики в своей компании. Как правило, этот инструмент используют, чтобы сравнить свой бизнес с лучшими компаниями на рынке, то есть с эталонами. В качестве критериев могут использоваться бизнес-процессы, бизнес-подходы, затраты на производство, качество продукта, удовлетворенность клиентов.

компенсировать временный отказ от использования средств, а также риск, возникающий в силу неопределенности конечного результата». Следовательно, для поддержки принятия решения о вложениях необходимо максимально полно собрать информацию для разработки развернутого бизнес-плана: провести технико-экономическое обоснование и маркетинговые исследования, осуществить выбор поставщиков, а также оценить возможные последствия от реализации или «не запуска» проекта.

Повышенное внимание со стороны государства и общественности, которое уделяется экологической ситуации в стране, заставляет промышленные предприятия активно заниматься внедрением малоотходных систем водоподготовки и водоотведения, основанных на современных технологиях. При всей очевидности потребности, предприятия, однако не спешат вкладываться в дорогостоящие проекты по очистке сточных вод. Нами установлены несколько причин [148].

Во-первых, деятельность любого предприятия нацелена на максимизацию прибыли, при этом часто игнорируются социальные и экологические аспекты. Во-вторых, при наличии существующих водоочистных сооружений частично решаются проблемы с природоохранными органами. В-третьих, традиционный подход к экологическому сопровождению при проектировании, строительстве или реконструкции объектов строительства сводится к проведению инженерно-экологических изысканий, разработке «Перечня мероприятий по охране окружающей среды», расчета платы за негативное воздействие и не учитывает влияние реализации экологических рисков. Эти причины являются основными сдерживающими факторами в принятии решения об инвестировании в новое строительство или реконструкцию водоочистных сооружений промышленного предприятия. Однако, как показал опыт отдельных компаний, игнорирование возможных последствий от реализовавшихся экологических рисков – процесс существенно более затратный. По нашему мнению, экологические риски должны быть обязательно учтены в инвестиционных проектах [486-488].

## 6.1. Анализ международной и отечественной практики обоснования инвестиций

Методы определения стоимости инвестиционного проекта на предпроектной стадии, применяемые в международной практике, достаточно разнообразны [489-491]. Например, согласно проведенному авторами исследованию [492] отмечено, что системы ценообразования в строительстве США, Германии, Великобритании, Франции являются достаточно эффективными, сложными и многоуровневыми, в которых широко используются базы данных реализованных проектов, опирающихся на лучшие практики - *benchmarks*. При этом применяются как базисно-индексный, так и ресурсный методы расчетов; определяются показатели для оценки стоимости строительства на различных стадиях реализации инвестиционных проектов, начиная от инвестиционного замысла и обоснования инвестиций и заканчивая собственно взаимодействием между заказчиком и подрядчиком в процессе строительства.

Наиболее известными иностранными профессиональными ассоциациями в сфере ценообразования в строительстве, которые задают «правила игры» и условия обмена знаниями и лучшими практиками являются:

- *AACE - Association for the Advancement of Cost Engineering;*
- *ANSI - American National Standard Institute;*
- *ACostE - Association of Cost Engineers (UK);*
- *NFP - Norwegian Project Management Association.*

В настоящее время наиболее распространенным в Российской Федерации международным стандартом классификации смет является *AACE* (Международная Ассоциация развития стоимостного инжиниринга).

На выбор того или иного метода влияют несколько ключевых факторов [142]: специфика инвестиционного проекта, наличие реализованных проектов-аналогов, выбранная контрактная стратегия, система ценообразования и др. Кроме того, отличается подход к оценке инвестиций при государственном и частном финансировании. Так укрупненные нормативы цены строительства разработаны

только на различные виды объектов капитального строительства непроизводственного назначения и инженерную инфраструктуру, финансирование которых осуществляется государством. Напротив, в промышленном строительстве с участием частного капитала крупных и средних отраслевых компаний внедряются зарубежные методы оценки.

Как правило, расчеты на предпроектной стадии служат для обоснования инвестиций или технико-экономического обоснования проекта [493]. Отличительной чертой этой стадии является наличие риска, связанного с высокой неопределенностью технологических и стоимостных параметров, который выражается в расхождении от 30 до 100 %. Применительно к предприятиям нефтеперерабатывающего сектора разработана система оценок капитальных вложений [147, 148], основанная, в том числе, на международном стандарте классификации смет *AACE* [494], представлена в таблице 6.1.

Для примера приведем данные, используемые в дальнейшем для обоснования инвестиций в реконструкцию канализационных очистных сооружений (КОС) нефтеперерабатывающего завода; целью этого этапа являлось внедрение бессточной водооборотной системы.

Таблица 6.1- Оценка капитальных вложений по международным стандартам

Класс оценки	Вид работ	Методы оценки	Диапазон отклонений Н-нижний, В-верхний	Объем выполнения, %	Техническая документация
1	2	3	4	5	6
Класс 5*	Отбор проектов или анализ осуществимости. Определение стратегии	На основе производственной мощности/ построение параметрической модели/ экспертная оценка или оценка по проекту - аналогу	Н: от -20% до -50 % В: от +30% до +100%	0-2 %	Техническая документация не разрабатывается. Производятся расчеты производственной мощности основных технологических установок

Продолжение таблицы 6.1

1	2	3	4	5	6
Класс 4	Анализ стратегии. Разработка ТЭО. Разработка бизнес-плана	Комбинированные методы, моделирование / факторная оценка на основе данных об оборудовании/ построение параметрической модели	Н: от -15% до -30 % В: от +20% до +50%	1-15 %	Утверждена производительность установки; имеется ОТР или <i>pre-FEED</i> проект
Класс 3	Разработка Проектной документации. Принятие финального инвестиционного решения	Используются единичные расценки на укрупненные виды работ/ определяется стоимость оборудования длительного цикла изготовления	Н: от -10% до -20 % В: от +10% до +30%	10-60 %	Имеется проектная документация, либо <i>FEED</i> -проект; получены заключения экологической и государственной экспертиз
Класс 2**	Проведение тендерных процедур	Используются единичные расценки по видам работ с учетом установленных физических объемов/ утверждается начальная максимальная стоимость оборудования	Н: от -5% до -15 % В: от +5% до +20%	30-75 %	Утвержден генплан площадки строительства, имеются заказные спецификации оборудования, схема <i>P&amp;ID</i> , план производства работ
Примечание. *) используется для самых различных стадий оценки; **) используется для целей контроля на стадии реализации проекта.					

В соответствии с техническим заданием проведена оценка стоимости реконструкции по 5-му классу точности (таблица 6.1) по объектам-аналогам, а

также экспертная оценка на основе технико-коммерческих предложений потенциальных разработчиков и поставщиков оборудования, инжиниринговых компаний, реализовывающих подобные проекты. Капитальные затраты на реконструкцию КОС производительностью 35 тыс. м<sup>3</sup>/сут могут составить до 3 млрд. рублей (в ценах 2021 года), при этом годовые эксплуатационные затраты не превышают 350 млн. рублей.

Более точные расчеты выполняются при составлении смет класса 4 (таблица 6.1). На этапе разработки предпроектных решений или в международной терминологии *pre-FEED*-проектировании устанавливаются предпосылки для плановых или непредвиденных затрат, используя практику "контрольных точек" (вех). После каждой подготовительной фазы проводится анализ и принимается решение о том, продолжать проект или закрыть его, а также выделяется финансирование для следующего этапа. На этой стадии подготавливаются сметы класса 4, при этом решаются следующие задачи:

1. Определение структуры и способа определения стоимости проекта;
2. Сбор информации о проектах-аналогах;
3. Сопоставление и приведение аналогов технологических установок к требуемым параметрам;
4. Определение стоимости инвестиционного проекта по приведенным проектам-аналогам методом моделирования.

Структура затрат для формирования стоимости инвестиционного проекта с разработкой смет 4-го класса точности на объектах по реконструкции КОС НПЗ представлена в таблице 6.2.

При сборе информации об объектах-аналогах особое внимание следует обратить на следующие вопросы:

- изучение территории будущего строительства или существующего объекта, климатических условий;

- технологические и массогабаритные параметры основного и вспомогательного оборудования;
- в части инженерно-технического обеспечения – анализ требований к сетям газо-, тепло-, электро- водоснабжения и водоотведения, сетям телефонизации, радиофикации, телевидения;
- предполагаемые трудозатраты, физические объемы;
- стоимость реализованных проектов-аналогов, их отдельных этапов и компонентов.

Таблица 6.1 - Структура затрат и основа для формирования стоимости инвестиционного проекта

№ п/п	Структура затрат	Доля в общих затратах	Способ расчета / основа формирования стоимости
1	Затраты на предпроектной стадии	2-3%	Фактические данные по заключенным договорам (ТЭО), прогнозные данные по будущим договорам (прогноз трудозатрат и среднерыночных расценок на разработку бизнес-плана и документации <i>preFEED</i> – предпроектной)
2	Затраты на строительство КОС	65-85%	По проектам - аналогам с использованием фактической мощности
3	Затраты на строительство объектов общезаводского хозяйства (к технологической установке)	8-15%	По проектам - аналогам с использованием фактической мощности
4	Управление проектом	2-4%	На основе разработанного плана мобилизации или путем моделирования
5	Резерв	5-15%	% от общей предполагаемой стоимости проекта. Определяется экспертно, зависит от сложности и степени проработки <i>pre-FEED</i> документации.

На этапе подбора и сопоставления аналогов технологического оборудования к требуемым параметрам выполняется анализ сходства выбранных объектов-аналогов с рассматриваемым объектом (основные технические характеристики

конструктивных, объемно-планировочных, технологических решений, состав технологических установок, размеры площадок и особенности компоновок). При этом определение стоимости объектов по выбранным аналогам может осуществляться:

- по фактору мощности (*Capacity-factored Modeling*) при наличии полных данных о стоимости объекта-аналога (*Capex*);
- по методу приведенных объемов (*Quantities Rated Modeling*) при наличии данных о физических объемах, предполагаемых трудозатратах и пр.

Окончательное решение инвестора о вложении средств в реализацию проекта принимается после этапа разработки проектной документации или *front-end engineering and design*. Однако в отличие от стандартной российской проектной документации содержание *FEED* документации гораздо шире. При этом соблюдаются такие важные условия, как:

- все показатели рассчитаны по 3 классу точности исходя из методологии *AACE*;
- расчеты проведены по принципу «минимального технического решения», когда минимизируются необоснованные траты при переговорах с подрядчиками;
- проработаны все риски (политические, технические, организационные, экологические риски) и методы по их локализации;
- осуществлена независимая экспертиза предварительных решений.

В последнее время важное значение принимают методики оценки полной стоимости владения закупаемой продукцией [495]. Применительно к объектам общезаводского хозяйства промышленных предприятий, составной частью которых являются водоочистные сооружения, расхождение между предложениями поставщиков с низкой закупочной стоимостью оборудования и материалов (*CAPEX*) и поставщиков продукции с более высокой закупочной стоимостью, но более низкой совокупной стоимостью владения (*ОРЕХ*) может достигать несколько

раз. Поэтому важно вести сопоставление и анализ стоимости на всех этапах жизненного цикла возводимого или реконструируемого водоочистного сооружения [141,496,497]. С общей схемой (методикой) определения СЖЦ, можно ознакомиться в ГОСТ [143]. В дальнейших расчетах были применены аналогичные подходы.

## **6.2. Исследование влияния эколого-экономических рисков на эффективность инвестиционного проекта**

Прежде чем перейти механизму обоснования инвестиционного проекта по реконструкции канализационных очистных сооружений (на примере НПЗ), рассмотрим результаты анализа подходов международной и отечественной практики проектирования. Несмотря на существенные капитальные затраты, удалось качественно обосновать перед заказчиком необходимость и возможность реализации проекта с приемлемой эффективностью, основанной на принципе эколого-экономической сбалансированности [145, 226].

Любой инвестиционный проект начинается со стадии оценки эффективности вложений. При реализации крупного проекта принято начинать с технико-экономического обоснования (ТЭО) или *preFEED* [86, 486, 498, 499]. Начальная (прединвестиционная) стадия имеет принципиальное значение для потенциального инвестора (заказчика, кредитора). При этом часто тратятся немалые деньги на выяснение всех обстоятельств, влияющих на результат – «быть или не быть проекту». Этап *FEED* – процесс концептуальной разработки проектов, применяемый в перерабатывающих отраслях промышленности, таких как разведка и добыча нефти, нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность и др. Предварительное проектирование присуще отраслям промышленности, требующим очень больших капиталовложений с длительными жизненными циклами проектов. При предварительном проектировании используется процесс закрытия стадий, тем самым проект должен пройти определенные вехи четко

определенных основных этапов проекта в течение жизненного цикла проекта до получения финансирования для начала следующей стадии проекта (рисунок 6.1).



Рисунок 6.1 - Жизненный цикл инвестиционно-строительного проекта

Некоторые отечественные компании-инвесторы устанавливают более жесткие требования к объему подготавливаемой на этой стадии документации, сопоставимой с принятой в РФ стадией «Проектная документация» в соответствии с Постановлением [500]. Принципиальное отличие в точности оценки бюджета проекта, для *FEED* это 80-90%, что позволяет сразу приступить к заказу основного оборудования. Также имеются различия в подходах к оценке рисков, описанию мероприятий по охране окружающей среды, предотвращению чрезвычайных ситуаций и декларации промышленной безопасности.

**Пример.** Все просчитано «до винтика». В ходе реализации крупного нефтехимического проекта выполнялись три расчета материалов:

- 1- через 3-4 месяца от начала проекта. К этому времени в 3D модели уже запроектированы трубопроводы до диаметра 150 мм и выборка этой части материала идет из базы данных модели. При этом никаких чертежей со спецификациями печатать не надо, все делается автоматически. К полученному результату добавляются материалы трубопроводов малых диаметров, подсчитанные по технологическим схемам. У каждой компании существуют «типовые» данные количества материалов для каждого типа установок. Чаще всего на этом этапе ими и пользуются. Отдельно выдаются приближения по материалам электрической и КИПиА частей. Так как при первом подсчете материалов еще не весь дизайн детально проработан, полученные суммы умножаются на коэффициенты (из база данных проектов-аналогов компании). С этого начинается поиск поставщиков и конкурсные процедуры.
- 2- 9-10 месяц проекта. Из 3D модели подсчитываются все трубопроводы до диаметра 50 мм. Технологи уже закончили расчет основных аппаратов и арматуры. Их можно заказывать и покупать. У электриков уже расчерчены основные лотки, а у строителей на 60% подсчитаны металлоконструкции и на 80% готовы фундаменты. Пересчет проводится, как и в первом случае, с помощью коэффициентов. На этом этапе заключают договоры на поставку материалов с условием возможности докупить или вернуть примерно 10%.
- 3- последний месяц проекта. Все трубопроводы актуализируют из 3D модели. Актуализируют данные по КИПиА, электрикам, строителям. Докупается то, что не было учтено в предыдущих заказах. Отдельно от идет закупка оборудования. Также, отдельной статьей идут материалы для изменений трассировок на стадии строительства.

Остановимся подробнее на задачах *выявления и оценки рисков*. Под *риском* принято понимать возможность наступления неблагоприятного события, которое может привести к определенным потерям для людей, хозяйственных объектов или окружающей среды [501-503]. Современные подходы и методы риск-менеджмента широко исследованы и закреплены законодательно многочисленными документами: стандартами и методиками, например, [504-508]. Наиболее известными являются:

1. *ISO 31000* и др. Менеджмент рисков. Принципы и руководство.
2. *ISO 14000* и др. Стандарты экологического менеджмента.
3. *HAZID* – отдельные процедуры проведения идентификации и оценки рисков; применяется на для предварительного выявления и описания рисков на начальном этапе проектирования промышленных объектов.
4. *ENVID* – идентификация экологических рисков.
5. *PHSER* – процедуры оценки производственной безопасности, охраны труда и окружающей среды.

6. *HAZOP* – процедуры определения опасности и работоспособности промышленного объекта; детальная структурирования проработка опасностей для отдельных технологических узлов.
7. ОВОСС (*ESIA*) – оценка воздействия на окружающую среду и социальную сферу.
8. *ESAP* – план действий по экологическим и социальным вопросам.

В отечественной практике раздел ОВОСС является обязательной частью проектной документации для любых объектов строительства, но процедуры *HAZID* и *HAZOP* применяют лишь на опасных производственных объектах. Оценку экологических рисков, состоящую в определении типов опасности, идентификации рисков (угроз), получении количественных оценок вероятностей возникновения неблагоприятных событий и их последствий, как правило, не проводят.

Эколого-экономические риски для промышленно предприятия (ЭЭРПП) проявляются в возможности экономических потерь в результате ухудшения состояния окружающей среды от деятельности предприятия [112-114]. Проф. Мочаловой Л.А. предложена методика управления ЭЭРПП [115,116], основанная на методологиях системы экологического менеджмента (СЭМ) в соответствии со стандартами ISO 14000 и методологиях риск-менеджмента, которая содержит алгоритм выбора эффективного метода от пассивного малозатратного до активного, со значительными потерями или затратами. Экономическое обоснование строится на стоимостной оценке выгод от проведения антирисковых мероприятий по предотвращению этих ущербов (природных, техногенных и социальных), оценке затрат на проведение этих мероприятий и оценке эффективности управленческих решений, которые повышают «экологическую стоимость» предприятия. Предложенная методика предусматривает наличие на предприятии не только эффективно функционирующей СЭМ, но и дает ориентиры и ее дальнейшего совершенствования. Но в условиях постоянной ограниченности в ресурсах: финансовых и людских, предприятия всегда выбирают путь на максимизацию прибыли за счет увеличения выпуска продукции, улучшения показателей операционной, финансовой или инвестиционной деятельности [510].

Экологические показатели присутствуют в отчетах, разве что, в виде убытков за экологические нарушения.

Сложившаяся ситуация может быть решена за счет применения более простых процедур для принятия решений на любых уровнях менеджмента ПП. Выполнено обоснование инвестиций проекта реконструкции канализационных очистных сооружений нефтеперерабатывающего завода (КОС НПЗ). Была поставлена цель – подготовить материалы для стадии *preFEED* «Проект реконструкции канализационных очистных сооружений НПЗ мощностью 15,5 млн. тонн продукции», основные материалы приведены в главе 5.3.2 и опубликованы в [225, 226].

Известно, что в проекте строительства промышленного объекта, во-первых, в обязательном порядке разрабатывается раздел проектной документации ОВОС, в котором рассматриваются экологические риски при реализации проекта. Однако большинство мероприятий можно описать уже на этой стадии, руководствуясь [121]. Во-вторых, при наличии на предприятии высокоорганизованной СЭМ, принимают наилучшую существующую (природоохранную) технологию, «которая основана на последних достижениях в разработке производственных процессов, установок или режимов их эксплуатации, доказавших практическую пригодность для ограничения негативного воздействия на окружающую среду» (выбросов, сбросов, отходов и др.). При этом особо учитываются следующие показатели [511]:

- сравнимые процессы, установки или режимы их эксплуатации, успешно апробированные в последнее время;
- технический прогресс и изменения в научных знаниях и понимании проблемы;
- экономическая эффективность технологии;
- сроки внедрения как на новых, так и на существующих предприятиях;
- характер и объем негативного воздействия на окружающую среду;
- уровень безотходности технологии.

В-третьих, выполняются расчеты стоимости жизненного цикла (СЖЦ), стоимость оборудования и материалов (*OPEX*) и совокупная стоимость владения (*CAPEX*).

### 6.3. Обоснование инвестиций проекта реконструкции очистных сооружений предприятия

Ранее, в главе 5.3 приведены основные технические решения по реконструкции КОС НПЗ ЮФО. В результате будет сокращен объем сбрасываемых сточных вод завода и уменьшится забор сырой воды из реки за счет организации подпитки очищенными стоками современных блоков оборотного водоснабжения. Количество возвращаемых в производство очищенных СВ будет достигать 90% и более.

Нами было проведено технико-экономическое сравнение различных технологических решений по наиболее часто используемым методикам [147, 148]. Выполнен анализ замены традиционных фильтрующих и сорбционных материалов на опоку (табл.6.3).

Таблица 6.3 - Анализ замены традиционных фильтрующих и сорбционных материалов на опоку

№ пп	Наименование Показателей, ед.изм.	Фильтрующий и сорбционный материал				
		Песок кварцевый (ГОСТ 51641-2000)	Уголь активированный (АГ-3, ГОСТ 20464-75)	Опока нативная	Опока модифицированная	Гидроантрацит А
1	Стоимость 1 тн материала, тыс. рублей	10,0-13,0	330-400	15,0-18,0	100	60-80
2	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1,6	0,5	0,8	0,7	0,8
3	Скорость фильтрования, м/час	8	10-12	10-12	10-12	10-12
4	Частота замены, годы	8-10	4-5	3	3	3

Установленные показатели позволили определить наиболее экономичный материал для загрузки фильтров доочистки с учетом достигаемых технологических требований (степени очистки). После определения ключевых технико-

технологических показателей проекта по методике *AACE* (5-й класс оценки) проведена корректировка целевых показателей проекта по достижению технических результатов, которые разбили на три этапа с последовательной реализацией (таблица 5.11, глава 5). В последнее время заказчики стали обращать внимание на методики оценки полной стоимости владения закупаемой продукции. Применительно к объектам водоснабжения и водоотведения можно руководствоваться ГОСТ Р [143].

Расчет стоимости жизненного цикла (СЖЦ) реконструкции канализационных очистных сооружений НПЗ выполнен, согласно [143]. Полученные данные сведены в общую таблицу (таблица 6.4). Максимальный учет показателей, определяющих затраты на стадиях строительства и последующей эксплуатации, позволил Заказчику получить полную информацию по каждому из этапов.

Таблица 6.4- Результат расчета на основании предлагаемых технических решений по модернизации КОС

Составляющие элементы СЖЦ по вариантам реконструкции канализационных очистных сооружений (расчетный период – 25 лет, затраты в млн руб.)		Этап 1	Этап 2	Этап 3
1	2	3	4	5
$C^{3+C}_{ic}$	(З – земля), (С – сети)	Не учитывается		
$C^{PP}_{ic}$	Проектирование	6	45	45
$C_{ic}$	Капитальная стоимость с ценой оборудования	325	1500	2150
$C_{in}$	Строительно-монтажные и пусконаладочные работы	58	450	665
КАПИТ	Сумма капитальных затрат	399	1995	2860
$C_e$	Электроэнергия	600	675	1300
$C_o$	Оплата труда обслуживающего персонала	Не учитывается		
$C_m$	Ремонт, сервисное обслуживание, реагенты	1650	7775	11150
$C_s$	Непредвиденные простои и недополученная продукция	1550	50	–

Продолжение таблицы 6.4.

1	2	3	4	5
$C_{env}$	Охрана окружающей среды и предотвращение ущерба	50	15	–
$C_d$	Вывод объекта водоснабжения и водоотведения из эксплуатации	Не учитывается		
ЭКСПЛ	Сумма эксплуатационных затрат	3850	8515	12450
СЖЦ	Итого	4249	10510	15310

Для управленческого планирования и анализа производственных возможностей предприятия чаще используются другие методики, например, [513]. Она основана на определении технико-экономических показателей (ТЭП) деятельности предприятия, которые используются для оценки трудовых и технических возможностей, эффективности использования производственных фондов и трудовых ресурсов. Полученные данные являются основой для разработки производственно-финансового плана предприятия, а также установления нормативов на будущие периоды в рамках планирования на предприятии.

Основные этапы определения ТЭП, согласно методике [513], приведены в Приложении Ж. В таблице 6.5 представлены результаты расчетов трех этапов реконструкции очистных сооружений. Платежи за сбросы (п.п. 13, 14, таблица 6.5) относят как выгоды от проводимых мероприятий. Из данных таблицы 6.5 видно, что на 1-ом этапе реконструкции этих выгод не достичь, срок окупаемости вложений – 6 лет. Дальнейшее инвестирование в последующие этапы позволит получить экономический эффект до 0,5 млрд рублей.

Таким образом, проведение предварительного квалификационного опроса компаний, специализирующихся на поставках технологий и оборудования для очистки сточных вод НПЗ, позволяет получить оценку стоимости капитальных вложений, удовлетворяющую требованиям 5-го класса.

Таблица 6.5 - Техничко-экономические расчеты вариантов реконструкции очистных сооружений (в ценах 2021 г.)

№ пп	Наименование затрат	Ед. изм.	Затраты на модернизацию		
			I этап	II этап	III этап
1	2	3	4	5	6
1	Производительность канализационных очистных сооружений	м <sup>3</sup> /сут	31019	31019	31019
2	Капитальные затраты	тыс.руб	330000	1650000	2365000
3	Демонтаж оборудования от п.2 (1%)	тыс.руб	3000	15000	21500
4	Неучтенные затраты, 20% от п.2	тыс.руб	66000	330000	473000
5	Итого: Инвестиционные издержки*	тыс.руб	399000	1995000	2859500
6	Эксплуатационные затраты, в год, (принят нормативный срок службы сооружений 25 лет):	тыс.руб	62244	311220	367414
7	Изменение эксплуатационных затрат после модернизации ("+" перерасход, "-" экономия):				
8	электроэнергия на технологические цели	тыс.руб	-268	12612	11332
9	содержание, эксплуатация и ремонт оборудования нового оборудования	тыс.руб	62244	311220	446082
10	содержание, эксплуатация и ремонт оборудования старого оборудования	тыс.руб	90000	-90000	-90000
11	Итого изменение годовых эксплуатационных затрат, в год	тыс.руб	-27488	233832	367414
12	Платежи за сброс на городские очистные сооружения:	тыс.руб			
13	штрафы за превышение НДС	тыс.руб	5000	-5000	-5000
14	плата за сброс	тыс.руб	800000	-800000	-800000
15	Основные технико-экономические показатели:	тыс.руб			
16	Прирост чистой прибыли**	тыс.руб	24691	430287	874620
17	Экономический эффект от реализации проекта по этапам реконструкции***	тыс.руб	35159	131037	445695
18	Срок окупаемости	год	6	4,6	2,5

\*в т.ч. неучтенные затраты 20%; \*\*24% - налоги; \*\*\*учтена депозитная ставка,15%.

Важно отметить, что реконструкция должна носить комплексный и последовательный характер. Желательно при этом не отрывать последующие этапы от предыдущего более, чем на три года. Либо, при большем сроке, провести повторные расчеты не только экономические, но, что более важно, технологические.

#### **6.4. Экологическая оценка внедрения блока сорбционной доочистки**

Согласно «Методике» [477], «...эколого-экономический ущерб окружающей природной среде означает фактические экологические, экономические или социальные потери, возникшие в результате нарушения природоохранного законодательства, хозяйственной деятельности человека, стихийных экологических бедствий, катастроф». Величина ущерба определяется «фактическими и возможными убытками народного хозяйства, включая прямые и косвенные воздействия, а также дополнительные затраты на ликвидацию последствий загрязнения». Учитываются «...потери, связанные с ухудшением здоровья населения, сокращением трудового периода деятельности и жизни людей» [477].

В «Методике» [477] также дано определение предотвращенному экологическому ущербу от загрязнения окружающей природной среды. В отношении водных ресурсов предотвращенный ущерб 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».

Расчет предотвращенного ущерба от загрязнения водной среды,  $У_{Пв}$ , тыс.руб/год, проводится по указанной методике с использованием «региональных показателей удельного ущерба, представляющих собой удельные стоимостные

оценки ущерба на единицу (условную тонну) приведенной массы загрязняющих веществ» по следующей формуле:

$$У_{пв} = \sum_{j=1}^n (У_{удj} \cdot \Delta M_j) \cdot K_э \cdot J_d, \quad (6.1)$$

где  $У_{уд}$  - показатель удельного ущерба (цены загрязнения) водным ресурсам, наносимого единицей (условная тонна) приведенной массы загрязняющих веществ на конец расчетного периода для  $j$ -го водного объекта в рассматриваемом, руб/усл.тонну, (принимается по таблице 1, Приложения 1 [477]);  $\Delta M$  - приведенная масса загрязняющих веществ, снимаемых (ликвидируемых) в результате природоохранной деятельности и осуществления соответствующих мероприятий, тыс. усл. тонн/год, определяется по формуле (6.2):

$$\Delta M = M_1 - M_2, \quad (6.2)$$

$M_1, M_2$  - приведенная масса сброса загрязняющих веществ в водные объекты рассматриваемого региона, соответственно, на начало и конец расчетного периода, тыс. усл.тонн, (определяется согласно п. 3.1.2 [477]);  $K_э$  - коэффициент экологической ситуации и экологической значимости состояния водных объектов по бассейнам основных рек, (принимается по таблице 1, Приложения 1 [477]);  $J_d$  - индекс-дефлятор по отраслям промышленности.

При реконструкции очистных сооружений НПЗ (см. главу 5.3) был определен удельный предотвращенный ущерб для станции суточной производительностью 35,5 тыс. куб.м, работающей по двухступенчатой схеме доочистки. Рассчитаны величины предотвращенного ущерба по показателям: взвешенные вещества, нефтепродукты, ионы железа (II), сульфаты и хлориды. Данные показатели включены в «Перечень загрязняющих веществ...» [308]. Модернизация канализационных очистных сооружений с организацией ЗВС, согласно этапам, приведенным в предыдущей главе, обеспечивает эффективность за счет предотвращенного экологического ущерба в размере 874 620,16 тыс. руб в год.

Снижение платы за НВОС возможно после проведения реконструкции очистных сооружений за счет внедрения новых водооборотных систем, согласно указаниям [489]. Расчетная величина этого снижения определяется по формуле (6.3):

$$П_{ид} = \sum_{i=1}^n (M_{идi} \cdot H_{плi} \cdot K_{от} \cdot K_{ид} \cdot K_{во}), \quad (6.3)$$

где  $M_{идi}$  - платежная база за выбросы или сбросы  $i$ -го загрязняющего вещества, определяемая лицом, обязанным вносить плату, за отчетный период как объем или масса выбросов загрязняющих веществ или сбросов загрязняющих веществ в количестве равном либо менее установленных нормативов допустимых выбросов загрязняющих веществ или сбросов загрязняющих веществ, технологических

нормативов, тонна (куб. м);  $N_{\text{пл}i}$  - ставка платы за выброс или сброс  $i$ -го загрязняющего вещества, применяемая в соответствии с [489], рублей/тонна (рублей/куб.м);  $K_{\text{от}}$  - дополнительный коэффициент к ставкам платы в отношении территорий и объектов, находящихся под особой охраной в соответствии с федеральными законами, равный 2;  $K_{\text{нд}}$  - коэффициент к ставкам платы за выброс или сброс  $i$ -го загрязняющего вещества за объем или массу выбросов загрязняющих веществ, сбросов загрязняющих веществ в пределах нормативов допустимых выбросов, нормативов допустимых сбросов, равный 1;  $n$  - количество загрязняющих веществ;  $K_{\text{во}}$  - коэффициент к ставкам платы за сбросы загрязняющих веществ организациями, эксплуатирующими централизованные системы водоотведения поселений или городских округов, при сбросах загрязняющих веществ, не относящихся к веществам, для которых устанавливаются технологические показатели наилучших доступных технологий в сфере очистки сточных вод с использованием централизованных систем водоотведения поселений или городских округов (за исключением периода реализации организациями, эксплуатирующими централизованные системы водоотведения поселений или городских округов, программ повышения экологической эффективности, планов мероприятий по охране окружающей среды), равный 0,5[489].

Реализация разработанных мероприятий, о которых сообщалось в главе 5.3, позволяет выполнить расчеты с использованием формулы (6.3). В итоге получаем экономию по оплате за негативное воздействие на окружающую среду 849,11 тыс. руб в год.

## 6.5. Оценка эколого-экономических рисков предприятия

В ряде случаев, расчеты можно дополнить данными оценки СЖЦ объекта, согласно методике [143]. Тогда к полученным данным *OPEX* добавляют компенсационные затраты, связанные с возможностью возникновения эколого-экономических рисков, а именно, «выплаты организациям, у которых возникает ухудшение экономических показателей в период восстановления канализационного сооружения, затраты, связанные непосредственно с ликвидацией отказов и дополнительные затраты, связанные с природоохранными мероприятиями».

Одним из ключевых аспектов оценки потенциальной экологической опасности объектов нефтехимического комплекса является моделирование процессов развития (построение множества сценариев) крупных производственных аварий. Однако на сегодняшний день методы моделирования таких сценариев остаются недостаточно совершенными. Рекомендуемые

надзорными органами методики учитывают аварии, связанные с основным производством предприятий отрасли. Объекты общезаводского хозяйства (ОЗХ), к которым относятся сооружения водоподготовки и водоочистки, часто остаются без должного внимания. Принято считать, что само наличие таких сооружений снижает воздействие на окружающую среду. Однако это утверждение не всегда справедливо. До сих пор не разработана единая методика, позволяющая определять показатели экологического риска. Также остаются нерешенными вопросы, связанные с применением количественных оценок.

Чаще всего для оценки риска применяют статистические методы: феноменологический, детерминистский, вероятностный. С основными их преимуществами и недостатками можно ознакомиться в [146, 501-503, 517].

Любой риск оценивается с точки зрения вероятности наступления события и тяжести последствий. Используем определение из работы Алексеевой [518], в которой риск представляет собой «...количественный показатель опасности, вероятного ущерба, наступающего в результате проявления какого-либо неблагоприятного события». Поэтому применили вероятностный метод анализа, который кроме оценки вероятности возникновения рисков ситуации включает расчет возможного ущерба от нее.

Предлагаемая ниже методика оценки экологического риска предприятия связана с оценкой некорректно работающих очистных сооружений предприятия и опубликована в [147, 519, 520]. На первом этапе решались задачи идентификации рисков – определение состава негативных событий.

По результатам проведенного обследования работы очистных сооружений НПЗ (глава 5.3) был выполнен анализ двух методик оценки экологического ущерба от возникновения рисков ситуаций на данном объекте. Как правило, управление эколого-экономическими рисками проводят в три этапа [518]: 1) идентификация, систематическое изучение рисков, характерных для данного производства; 2) оценка рисков, определение вероятности и размеров ущерба; 3) выбор методов управления и их применение.

В таблице 6.6 приведены данные по идентификации рисков на участке очистных сооружений НПЗ. Для удобства данные также можно представить в графическом виде (рисунок 6.2).

Таблица 6.6 - Оценка эколого-экономических рисков на очистных сооружениях

Описание рисковой ситуации	Вероят- ность, %	Возможный экономический ущерб, руб	Скорость устранения, ранжирование от 1 до 8
1	2	3	4
1. Авария насосного оборудования	10%	500000	2
2. Низкая эффективность очистки	30%	1000000	8
3. Залповый сброс (изменения состава) поступающих сточных вод	20%	700000	4
4. Нарушение технологического процесса очистки сточных вод	15%	800000	5
5. Несоблюдение норм эксплуатации оборудования	10%	400000	6
6. Прорыв трубопровода	5%	1000000	7
7. Нарушение работы автоматической системы управления	12%	300000	3
8. Остановка оборудования из-за отключения электроэнергии	15%	200000	1

Анализ графического представления рисковой ситуации (рисунок 6.2) показывает, что самое быстрое устранение возможно для событий, находящихся в левом нижнем углу диаграммы. Размер кругов соответствует объему инвестиций.

Приведенная методика анализа является наиболее простой и удобной при регулярном мониторинге экологических рисков на предприятии.

Выбор метода оценки вероятностей негативных факторов зависит от наличия и качества информации о рассматриваемом событии: условиями возникновения и виде проявления; частотой событий в единицу времени и их интенсивностью.

В условиях недостатка информации оценка вероятностей появления

рисковых ситуаций была выполнена методом экспертных оценок. Аналогичный подход применен другими авторами, например в [509, 514, 516], и может быть легко адаптирован ко многим технологическим процессам.

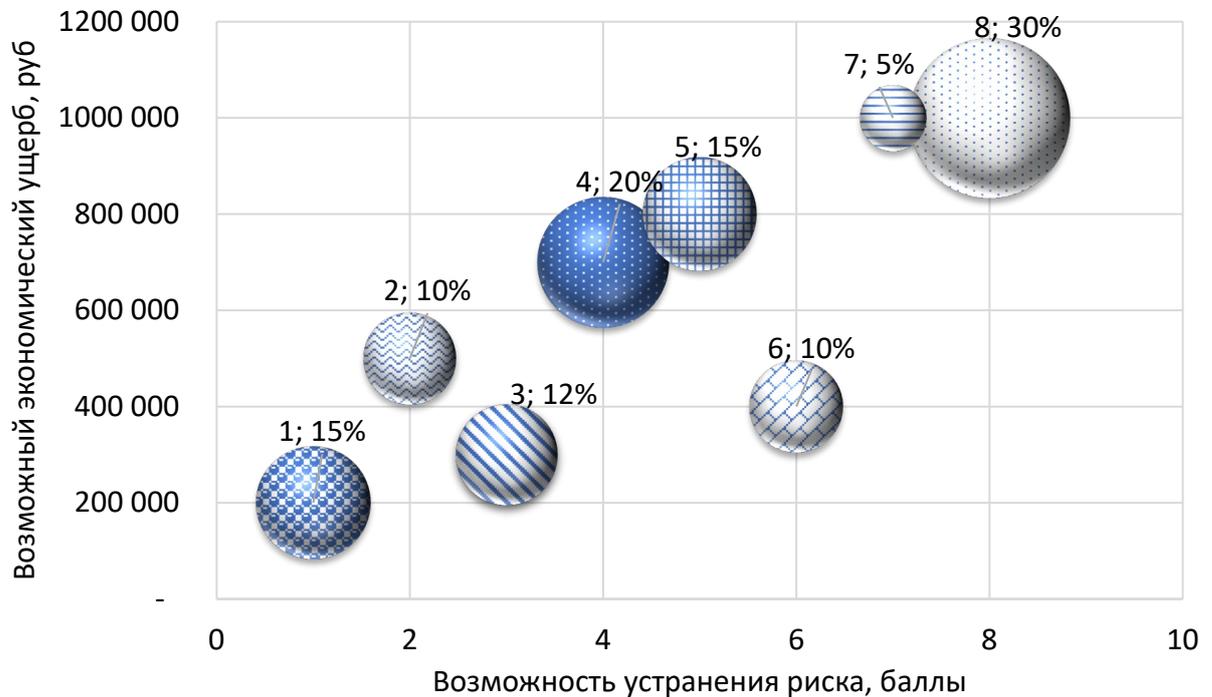


Рисунок 6.2 – Графическая оценка рисков: 1 - авария насосного оборудования; 2 - низкая эффективность очистки; 3 – непредвиденные изменения в составе поступающих сточных вод; 4 – нарушения технологии очистки; 5 – несоблюдение норм эксплуатации оборудования; 6 – прорыв трубопровода; 7 – нарушение работы АСУ; 8 – остановка оборудования из-за отключения электроэнергии

Достоверность экспертных оценок подтверждается проверкой согласованности мнений экспертов по методике, предложенной в [514], согласно которой, необходимо соблюсти следующие условия:

1. Модуль максимально допустимой разности между оценками двух экспертов,  $n$  и  $m$ , по любому фактору не должен превышать 50. Это условие позволяет исключить недопустимые расхождения в оценках экспертами вероятности наступления отдельного риска:  $\max|n_i - m_i| \leq 50$ .

2. Сумма модулей разности оценок каждой пары экспертов, отнесенная к числу простых рисков  $N$ , не должна превышать 25:  $\frac{\sum_i |n_i - m_i|}{N} \leq 25$ .

Выполнение условий позволяет выявить наиболее расходящиеся мнения. В этом случае рядом с такими оценками указываются уточненные значения

вероятностей. После проверки согласованности по каждому риску рассчитывается средняя оценка  $V_i$ , которая используется в дальнейших расчетах:  $V_i = \frac{\sum_j c_j}{K}$ ,  $c_j$  - оценка каждого эксперта;  $K$  - число экспертов.

Расстановка приоритетов осуществляется по двум принципам [514]: 1) все риски первого приоритета имеют больший вес, чем риски второго, и так далее; 2) все риски с одинаковым приоритетом имеют равные веса.

Расстояние между первым и третьим приоритетами принято за 10 единиц, при этом вес первого приоритета равен 0,1, а вес третьего - 0,01. Вес второго приоритета определяется как среднее арифметическое между крайними значениями весов, получаем

$$W_2 = \frac{0,1 + 0,01}{2} = 0,055.$$

Дополнительным условием является не отрицательность весовых значений, а их сумма равнялась единице. Пересчет суммы всех весов к единице выполнен в соответствии с пропорцией:

$$W_i^1 = \frac{W_i \cdot S^1}{S}, \quad (6.4)$$

где  $W_i$  и  $W_i^1$  - вес  $i$ -го приоритета до и после пересчета соответственно;  $S$  и  $S^1$  - сумма весов до и после пересчета;  $i$  - номер приоритета.

Вероятность каждого из рисков,  $P_i$ , определяем по уравнению (6.5)

$$P_i = V_i \cdot W_i. \quad (6.5)$$

Результаты расчетов на основе данных о работе цеха канализационных очистных сооружений НПЗ сведены в таблицу 6.7.

Таблица 6.7 - Оценка вероятностей реализации рисков (инцидентов) на очистных сооружениях НПЗ

№ пп	Инциденты	Средняя оценка $V/100$	Приоритет	Вес риска, $W_i$	Вероятность, $P_i$ (п.3*п.5)	Оценка приемлемости
1	2	3	4	5	6	7
1	Выбросы в атмосферу	0,65	2	0,60	0,39	средний

Продолжение табл.6.7

1	2	3	4	5	6	7
2	Сброс недостаточно очищенных стоков	0,65	2	0,60	0,39	средний
3	Образование отходов	0,5	2	0,34	0,17	малый
4	Шум	0,45	3	0,06	0,027	малый
5	Пожар	0,75	1	0,60	0,45	высокий
6	Авария оборудования	0,70	1	0,60	0,42	высокий
7	Опасное воздействие на организм человека	0,75	1	0,60	0,45	высокий

Примечание. Приоритеты рисков 1-максимально опасный, вес 0,6; 2- менее опасный, вес 0,34; 3 – минимально опасный, вес 0,06

Анализ вероятностей идентифицированных рисков цеха очистных сооружений (ст.2, табл. 6.7) проводился с использованием шкалы вероятностей, согласно [515]. Высоко рисковыми являют факторы, у которых  $P_i > 0,4$ . Поэтому 3 из 7 инцидентов (ст.5) относятся к высокому уровню. Как видно из таблицы (6.7), высокими рисками являются техногенные риски, реализация которых приводит к возникновению экологических рисков, которые, в свою очередь, порождают экономические риски предприятия [509].

Из определения «экологического ущерба», данного ранее согласно [477], следует, что это показатель эколого-экономического риска предприятия, который отражает «изменение полезности окружающей среды в результате ее загрязнения и оценивается как затраты на ее восстановление». Для расчета экологического ущерба, как правило, выделяют три ключевые сферы воздействия на: атмосферу, воду и почву. Оценка ущерба в каждой из них осуществляется на основе государственных и отраслевых обобщенных показателей удельного ущерба, выраженных как в натуральных единицах, так и в денежном эквиваленте [477].

Проведем анализ данных предприятия по расчету ущерба и платежей за НВОС, представленных в таблице 6.8.

Таблица 6.8 – Оценка экологического ущерба от аварий цеха канализационных очистных сооружений НПЗ в 2020 году

Виды воздействия	Ущерб, тыс.руб	Платежи за загрязнение, тыс.руб
Загрязнение водоема	4045,13	2993,40
Размещение отходов	3515,23	2100,42
Загрязнение атмосферы	2602,18	1306,63
Итого	10159,54	6407,41

Из таблицы 6.8 видно, что общий ущерб почти в 1,5 раза превышает суммы платежей за загрязнение, что свидетельствует о том, что компенсация ущерба является лишь частичной и не покрывает всех затрат на восстановление окружающей среды. Увеличение компенсационных платежей может способствовать снижению эколого-экономического риска предприятия. В данном контексте экологические риски можно оценить через вероятность реализации ряда факторов, таких как выбросы и сбросы, возникающие в процессе работы КОС до проведения реконструкции с использованием существующих технологий, а также образование осадков после очистки.

Для прогнозирования ущерба, в качестве альтернативной методики была проведена оценка техногенных рисков, согласно [516]. Для расчета прогнозируемого ущерба на основе данных об авариях и инцидентах на предприятии в период с 2012 по 2021 гг. использован метод статистического прогнозирования. Прогнозируемое значение ущерба рассчитываем методами определения среднего (взвешенного) и вероятности, используя данные об ущербе и количестве аварий (рисунок 6.3). Затем рассчитаем его по формуле распределения. Воспользуемся формулой (6.6) [509]:

$$e^{-\lambda x} = \frac{c_2}{c_1 + c_2}, \quad (6.6)$$

где параметр  $\lambda$  определяется на основе статистических данных. Затраты на хранение запаса ( $c_1$ ) рассчитываем через инфляцию 2021 года (8,4%), а дефицит

денежных средств на ликвидацию последствий (штраф ( $c_2$ )) - через кредитную ставку 19% годовых. В 2021 году кредиты предоставлялись по ставке 19-21%, что принимается как штраф за дефицит [516].

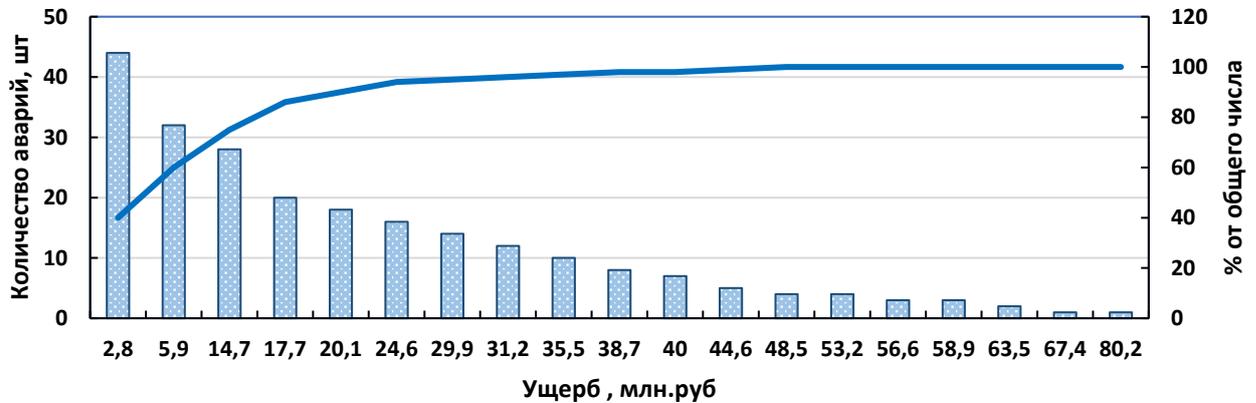


Рисунок 6.3 – Распределение ущерба

Решив уравнение (6.7)

$$x = \frac{1}{\lambda} \ln \left( 1 + \frac{c_2}{c_1} \right), \quad (6.7)$$

получаем прогнозную величину ущерба от одиночной аварии. Для оценки суммарной величины ущерба используем гамма-распределение:

$$F(Y) = \frac{\lambda^n}{G(n)} \int_0^y u^{n-1} e^{-\lambda u} du = \frac{c_2}{c_1 + c_2}, \quad (6.8)$$

где  $G(n)$  – гамма-функция Эйлера. В результате расчета с учетом принятых значений  $c_1 = 8,4\%$  и  $c_2 = 19\%$ , получаем

$$F(Y) = \frac{0,19}{0,084 + 0,19} = 0,693.$$

Используем статистические оценки параметров гамма-распределения:  $\tilde{\lambda} = 0,000119$ ,  $\tilde{n} = 1,4803$  [532] и решим уравнение (6.8) относительно  $y$ . Получаем величину запаса средств на ликвидацию последствий ущерба от аварийной ситуации составляет  $Y_{\text{опт}} = 22116,56$  тыс.руб.

Суммарную оценку эколого-экономических рисков предприятия по установленным выше факторам реализации рисков рассчитываем по формуле (6.9):

$$R = \sum \rho_i \cdot Y_i. \quad (6.9)$$

$$R = 0,39 \cdot 4045,13 + 0,17 \cdot 3515,23 + 0,39 \cdot 2602,18 + 0,45 \cdot 22116,56 = 15902,24$$

тыс. р/год.

Полученная величина составляет необходимый оптимальный запас средств в намеченном году в случае реализации техногенных рисков по цеху очистных сооружений на обследуемом НПЗ [519].

Таким образом, для управления развитием водного хозяйства промышленного предприятия в условиях ограниченного финансирования важное место занимает прединвестиционная работа на основе принципа эколого-экономической сбалансированности. Что предусматривает последовательное управление потерями за счет повышения эффективности оборудования и управления стоимостью для того чтобы, оказывать положительный экономический эффект на всю экосистему, в которой функционирует предприятие, формирование единой социально-эколого-экономической системы, обеспечивающей эффективное, экологически безопасное хозяйствование и консенсус производственной деятельности с природными циклами, когда развитие материального производства соответствует ассимилирующему потенциалу природной среды.

Оценка эколого-экономических рисков нефтехимического предприятия на примере его канализационных очистных сооружений позволяет выявить ключевые угрозы для экосистемы и предприятия в целом. Применение современных методов оценки рисков и внедрение инновационных технологий в работу КОС являются необходимыми условиями для обеспечения экологической безопасности и экономической эффективности.

## **Выводы по главе 6**

1. Разработана методика выбора оптимальных решений на ранних стадиях подготовки к модернизации, реконструкции или новому строительству водоочистных сооружений, базирующаяся на системе оценок кроме капитальных и эксплуатационных затрат, но и экологических рисков, и позволяющая выбрать проект с приемлемой эффективностью, основанной на эколого-экономической сбалансированности.

2. Представлены технико-экономические расчеты трех вариантов реконструкции очистных сооружений нефтеперерабатывающего завода ЮФО. На первом этапе проводится реконструкция существующих КОС. Результатом реализации запроектированных решений должны стать: улучшение степени очистки по отдельным показателям, таким как нефтепродукты, взвешенные вещества, сульфиды и др. Разработанные мероприятия позволят возвращать часть очищенных стоков на отдельные блоки оборотного водоснабжения и уменьшить штрафные санкции от передачи недостаточно очищенных стоков на городские очистные сооружения. Инвестиционные издержки составят 399,0 млн. рублей. Срок окупаемости – 6 лет.

3. На втором этапе строятся новые блоки биологической очистки. Мероприятия позволят возвращать очищенные стоки на отдельные блоки оборотного водоснабжения, прекратить сброс стоков на городские очистные сооружения, возвращать часть стоков в качестве технической воды для предприятий-абонентов. Избыток можно направлять на сброс в реку. Инвестиционные издержки составят 1 995,0 млн. рублей. Срок окупаемости – 4,6 лет.

4. На третьем этапе строятся новые блоки дополнительной доочистки. Мероприятия позволят возвращать все очищенные стоки на блоки оборотного водоснабжения, прекратить сброс стоков на городские сооружения, прекратить забор речной воды на технические нужды, возвращать всю воду в качестве

технической воды для предприятий-абонентов и ТЭЦ-2. Инвестиционные издержки составят 2 859,5 млн. рублей. Срок окупаемости – 2,5 года.

5. Выполнена эколого-экономическая оценка внедрения блоков доочистки. Модернизация канализационных очистных сооружений с организацией замкнутых водооборотных систем, обеспечивает экологическую эффективность за счет предотвращенного экологического ущерба в размере 874 620,16 тыс. руб в год. Экономия по оплате за негативное воздействие на окружающую среду составит 849,11 тыс. руб в год.

6. Выполнена оценка эколого-экономических рисков предприятия на примере цеха очистных сооружений НПЗ. Определены этапы управления эколого-экономическими рисками: 1) идентификация, систематическое изучение рисков, характерных для данного производства; 2) качественная и количественная оценка рисков, определение вероятности и размеров ущерба; 3) выбор методов управления рисками.

7. Выполнена количественная оценка эколого-экономических рисков с использованием вероятностного метода математического анализа, который включает не только оценку вероятности возникновения рисков ситуации, но и расчет потенциального ущерба от нее. Установлено, что 3 из 7 инцидентов в работе цеха очистных сооружений нефтеперерабатывающего завода относятся к высокому уровню рисков. Их реализация обуславливает возникновение эколого-экономических рисков предприятия.

8. Методом математической статистики определен оптимальный объем средств, необходимых для ликвидации последствий предполагаемого ущерба от аварийных ситуаций, который составляет  $Y_{\text{опт}} = 22116,56$  тыс. рублей в год.

## Заключение

В диссертационной работе на основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований и выполненных расчетов решена крупная научная проблема разработки и внедрения методологии совершенствования водохозяйственных систем промышленных предприятий с большой водоемкостью, технологий и устройств для перехода на принципы наилучших доступных технологий, механизмов оптимизации инвестиций при проектировании и строительстве водоочистных сооружений, внедрение которых способствует осуществлению водосберегающей деятельности предприятий, усилению роли стандартов устойчивого развития.

Получены следующие основные научные и практические результаты и выводы:

1. Впервые разработана система развития водного хозяйства промышленных предприятий с большой водоемкостью, заключающаяся в комплексной оценке эффективности использования воды и утилизации образующихся отходов, что позволяет организовать замкнутые водооборотные системы; сформулированы восемь основных параметров эффективности использования воды на предприятиях отрасли; на основе принципа эколого-экономической сбалансированности выделены пять критериев оценки технологий и оборудования с определением достигаемых технологических показателей очистки сточных вод в крупнотоннажных системах.

2. Фактическое отсутствие использования подходов КИОВР доказано на примере трех предприятий, для которых коэффициенты оборота воды составили  $P_{об} = 82; 79; 83\%$ , однако эффективность ее использования остается крайне низкой и составила  $K_{и} = 0,14; 0,32; 0,33$ . Это свидетельствует о большом объеме сброса сточных вод в виду недостаточной степени их очистки с одновременной подпиткой блоков обратного водоснабжения свежей водой из поверхностных водоисточников.

3. Обосновано увеличение использования воды в обороте до 90% и более за счет применения усовершенствованных технологий, основанных на сорбционном

методе и деминерализации электродиализом, для организации крупнотоннажных водооборотных систем и осуществления перехода на принципы НДТ.

4. На основании структурной оценки и физико-химических свойств опоки обоснована и экспериментально подтверждена возможность ее использования взамен традиционных фильтрующих и сорбционных материалов; полученный сорбент в 20 раз дешевле активированного угля, но обладает достаточной высокой сорбционной емкостью, что позволяет чаще в 2-3 раза производить его замену, при этом научно обоснована технология получения из отработанного сорбента вторичного материального ресурса с позиции показателя степени опасности.

5. Установлены закономерности, определяющие технологические показатели сорбционной очистки сточных вод. Экспериментальные исследования подтвердили высокую однородность химического состава образцов как в пределах отдельных месторождений, так и в целом по классу сырья. Коэффициент вариации  $C_V$  для оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет менее 7%, что свидетельствует об их равномерном распределении в месторождениях. В то же время для оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также глинистых материалов коэффициент вариации находится в диапазоне  $20 < C_V < 40\%$ , что указывает на их относительно равномерное распределение. Были получены уравнения, описывающие зависимость величины адсорбции метиленового синего  $A_{MC}$  от химического состава образцов. Установлено, что при увеличении содержания кремнезема величина  $A_{MC}$  снижается,  $r = -0,779$ ;  $p < 0,001$ ;  $N = 18$ . В то же время наличие других минералов оказывает положительное влияние: при увеличении концентрации глинозема, глинистых минералов и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов наблюдается рост адсорбционной способности,  $r = 0,677$ ,  $0,01 < p < 0,001$ ;  $r = 0,954$ ,  $p < 0,001$ ;  $r = 0,931$ ,  $p < 0,001$ ;  $N = 18$ , при коэффициентах детерминации  $R^2 = 0,808$ ;  $0,856$ ;  $0,903$ ;  $0,912$ ). Полученные результаты позволяют расширить минерально-сырьевую базу для производства адсорбентов на основе дисперсных кремнезёмов, что открывает перспективы для их более широкого применения в процессах очистки воды.

6. В целях ресурсосбережения предложена методология выбора сорбента на основе опоки Каменноярского месторождения. Обосновано использование материала фракции 0,8-1,7 мм без дополнительной термохимической обработки. Изученные образцы относятся к мезопористым со следующими характеристиками: удельная поверхность (по Ленгмюру)  $S_{уд}=158,8$  м<sup>2</sup>/г;  $D_{me} = 9,5$  нм;  $E_0=5,96$  кДж/моль. Проведено изучение физико-механических, адсорбционно-структурных свойств образцов других месторождений, установлены показатели: плотности насыпной, кг/дм<sup>3</sup>, 0,6-0,9; прочности механической, кгс/см<sup>2</sup>, 80-120; пористости, %, 32-60; водостойкости, %, 85-98. Полученные данные показывают, что исследуемые адсорбенты имеют общий химико-минералогический состав и физико-механические свойства, что позволяет использовать их в технологиях сорбционной очистки сточных вод.

7. Исследованы сорбционные возможности опоки по отношению к водорастворимым нефтепродуктам и ионам тяжелых металлов  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и изучены механизмы адсорбции. Установлено, что максимальная адсорбция для ионов тяжелых металлов происходит в течении 20 минут, для нефтепродуктов около двух часов. Установленные кинетические зависимости ( $R^2 > 0,882$ ) показывают влияние диффузионных процессов на скорость адсорбции нефтепродуктов, а в случае ИТМ еще и на скорость химического взаимодействия. Сорбционная емкость опоки аппроксимируется уравнением Фрейндлиха для ИТМ и уравнением Ленгмюра – для нефтепродуктов. Полученные данные позволяют применять опоки без дополнительной термохимической обработки, как слабые катионообменные сорбенты.

8. Исследованы особенности фильтрующих свойств опок в соответствии с требованиями к таким материалам в качестве фильтрующих загрузок. Проведено экспериментальное изучение с подбором фильтрующего материала для процесса доочистки модельных и реальных сточных вод. Установлена эффективность сорбента по показателям БПК<sub>п</sub> (69%), нитрит-анионам (55%), АПАВ (98%), фосфат-ионам (87%) и нефтепродуктам (91%). На основе полученных данных были рассчитаны технологические параметры процесса доочистки производственных

сточных вод: размеры и количество фильтров, объем загрузки, частота промывок. Выполнены расчеты промышленных фильтров с двухслойной загрузкой. Применение опоки в качестве фильтрующего материала вместо песка позволило уменьшить объем промывной воды и частоту промывок, уменьшить типоразмер промывных насосов, что положительно повлияло на энергоэффективность станции в целом. Научная новизна разработанной технологии подтверждена патентом РФ.

9. На основании проведенных научного анализа и исследований впервые установлены закономерности процесса деминерализации сточных вод методом электродиализа с применением импульсного электрического тока. Исследования подтвердили эффективность использования импульсного униполярного тока с плотностью  $5\text{--}10\text{ мА/см}^2$ , частотой  $500 \pm 20\text{ Гц}$  и скважностью импульсов 2. Показана возможность регулирования явлений электроконвекции и подавления генерации ионов водорода и гидроксила. Впервые предложен механизм массопереноса, лежащий в основе преимуществ использования импульсного электрического тока, таких как, уменьшение поляризации мембран, снижение образования отложений на мембранах, увеличение срока их службы. Экспериментально подтверждено, что применение импульсного электрического тока позволяет снизить энергозатраты в 1,2–2,4 раза, а также увеличить скорость массообмена в 1,2–1,5 раза по сравнению с использованием постоянного тока. На основе полученных данных произведен расчет промышленных электродиализаторов. Научная новизна разработанной технологии подтверждена двумя патентами РФ.

10. Разработана методика выбора оптимальных решений на ранних стадиях подготовки к модернизации, реконструкции или новому строительству водоочистных сооружений, базирующаяся на системе оценок капитальных и эксплуатационных затрат, качественной и количественной оценке экологических рисков, позволяющая выбрать проект с приемлемой эффективностью, основанной на эколого-экономической сбалансированности.

11. При участии и под руководством автора разработаны технические условия и налажено производство отечественного экологического оборудования на двух

машиностроительных заводах (АО «ГМС Нефтемаш», ООО «ЮниЭкоПром»), позволяющее реализовать переход на принципы наилучших доступных технологий и решающее задачи по рациональному природопользованию, подготовлено более двадцати проектов строительства и реконструкции крупных водоочистных сооружений для предприятий ПАО «Газпрома», ПАО «НК «Роснефти», ПАО «Лукойла», ПАО «Новатэка», ПАО «Сибура Холдинг», АО «ЧТПЗ», МК «ЕВРАЗ», МК «НКМК», ПАО «НКНХ» и др., большинство из которых были уникальными в своем сегменте и послужили в последствии проектами-аналогами.

Предлагаются следующие **рекомендации** широкого внедрения подходов, технологий и устройств при реализации водосберегающих мероприятий на предприятиях:

- на государственном уровне обеспечить расширение практики экономического стимулирования для перехода на передовые экологические стандарты, связанные с финансированием зеленых проектов и инициатив в сфере устойчивого развития в промышленности;
- на отраслевом уровне расширять практику обоснования инвестиций в экологические проекты с учетом рисков от не запуска проектов, что будет способствовать смене приоритетов в процессе принятия решения;

**Перспективные направления дальнейших исследований** включают следующие задачи:

- максимальное использование научного потенциала для разработки и широкого внедрения электрохимических методов в процессы водоподготовки и водоочистки. Особое внимание уделить интенсификации этих процессов за счет применения переменного электрического тока, что позволит существенно снизить энергозатраты – одного из ключевых ограничивающих факторов.

- при проектировании и строительстве канализационных очистных сооружений обеспечить дальнейшую непрерывную замену импортных материалов, реагентов, аппаратов на отечественную продукцию с высокой инновационной компонентой, что будет способствовать вхождению в перечень наилучших доступных технологий для сооружений очистки воды.

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

<b>АУ</b>	- активированный уголь
<b>БОВ</b>	- блок обратного водоснабжения
<b>БХО</b>	- биохимическая очистка
<b>ВАХ</b>	- вольтамперная характеристика
<b>ВПУ</b>	- водоподготовительная установка
<b>ВМР</b>	- вторичный материальный ресурс
<b>ВХР</b>	- водно-химический режим
<b>ДК</b>	- дисперсные кремнеземы
<b>ДЭС</b>	- двойной электрический слой
<b>ИОМ</b>	- ионообменная мембрана
<b>ИТМ</b>	- ионы тяжелых металлов
<b>ИЭТ</b>	- импульсный электрический ток
<b>ЗВС</b>	- замкнутые водооборотные системы
<b>КОС</b>	- канализационные очистные сооружения
<b>КИОВР</b>	- комплексное использование и охрана водных ресурсов
<b>МБР</b>	- мембранный биореактор
<b>МО</b>	- механическая очистка
<b>НДТ</b>	- наилучшие доступные технологии
<b>НПП</b>	- нефтеперерабатывающее предприятие, НПЗ- то же
<b>НСО</b>	- нефтесодержащие отходы
<b>НХП</b>	- нефтехимическое предприятие
<b>ОО</b>	- обратный осмос
<b>ОТР</b>	- основные технические решения
<b>ОЗХ</b>	- общезаводское хозяйство
<b>ОПЗ</b>	- область пространственного заряда
<b>ПП</b>	- промышленное предприятие
<b>ПП</b>	- постановление правительства
<b>ПЭТ</b>	- постоянный электрический ток
<b>ПЭЭС</b>	- принцип эколого-экономической сбалансированности
<b>СВ</b>	- сточные воды
<b>СВ НН</b>	- сточные воды нефтесодержащие
<b>СЖЦ</b>	- стоимость жизненного цикла
<b>СЭМ</b>	- система экологического менеджмента
<b>ТЭО</b>	- технико-экономическое обоснование
<b>ФХО</b>	- физико-химическая очистка

- ЭД** - электродиализ
- ЭР** - экологические риски
- ЭЭРПШ** - эколого-экономические риски промышленного предприятия
- ААСЕ** - методика Международной Ассоциации развития стоимостного инжиниринга
- CAPEX** - капитальные затраты
- OPEX** - эксплуатационные затраты
- ZLD** - технологии «нулевого жидкого сброса»

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Аналитика по глубине переработки нефти [Электронный ресурс]. URL: <https://delprof.ru/press-center/open-analytics/rynok-dobychi-i-pererabotki-nefti-v-rossii-zhizn-posle-opek/> (дата обращения: 20.05.2023).
2. Брагинский, О. Б. Методология и практика разработки программы развития многоотраслевого комплекса (на примере нефтехимического комплекса) // Журнал Новой экономической ассоциации. 2012. № 4(16). С. 127-146.
3. Омский НПЗ увеличил глубину переработки нефти [Электронный ресурс]. URL: <http://government.ru/news/47760> (дата обращения: 20.05.2023).
4. Реализация нефтехимических проектов в условиях современной России: проблемы и решения [Электронный ресурс]. URL: [http://www.creonenergy.ru/upload/iblock/89e/Azizov\\_Nikochim.pdf](http://www.creonenergy.ru/upload/iblock/89e/Azizov_Nikochim.pdf) (дата обращения: 20.05.2023).
5. Стратегия развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года, утв. приказом Минэнерго РФ № 651/172 от 8 апреля 2014 года (с изм. от 14.01.2016 г.).
6. Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года. Утв. распор. Прав-ва РФ от 09.06.2020 г. № 1523-р.
7. Голубева, И. А., Худяков, Д. С., Родина, Е. В. Перспективы развития нефтегазохимии в России. Проектируемые и строящиеся нефтегазохимические комплексы // НефтеГазоХимия. 2019. № 2. С. 5-12.
8. Рынок добычи и переработки нефти в России: жизнь после ОПЕК+ (2020) // Аналитическое исследование (15 декабря 2020 г.). Деловой профиль, группа [Электронный ресурс]. URL: <https://delprof.ru/press-center/open-analytics/rynok-dobychi-i-pererabotki-nefti-v-rossii-zhizn-posle-opek/> (дата обращения: 20.05.2023).
9. Пан Тэ. Условия эффективности создания и управления развитием нефтехимического комплекса России [Электронный ресурс]. URL: <https://esj.today/PDF/31ECVN419.pdf> (дата обращения: 20.05.2023).
10. Инжиниринг и строительство в российском downstream: не проспать рынок [Электронный ресурс]. URL: <https://vygon.consulting/products/issue-1869> (дата обращения: 20.05.2023).

11. Жиронкин, С. А. Неоиндустриально-ориентированные преобразования российской экономики: автореф. дис. д-ра эконом. наук: 08.00.01. Томск: ФГАОУВО "Национальный исследовательский Томский государственный университет", 2014. 43 с.
12. Нефтеперерабатывающие заводы России [Электронный ресурс]. URL: <https://pronpz.ru/nefterepererabatyvayushchie-zavody> (дата обращения: 20.05.2023).
13. Волкова, А. В. Рынок базовых продуктов нефтехимии: олефины и ароматические углеводороды [Электронный ресурс]. ВШЭ, Центр развития. 2019. URL: <https://dcenter.hse.ru/data/> (дата обращения: 10.04.2023).
14. Чаудури, У. Р. Нефтехимия и нефтепереработка. Процессы, технологии, интеграция / пер. с англ. под ред. О. Ф. Глаголевой, И. А. Голубевой. СПб.: Профессия, 2014. 432 с.
15. Мейерс, Р. А. Основные процессы нефтехимии: справ. / пер. с англ. под ред. И. А. Голубевой. СПб.: Профессия, 2015. 747 с.
16. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности / СЭВ, ВНИИ ВОДГЕО Госстроя СССР. М.: Стройиздат, 1978. 590 с.
17. Водное хозяйство промышленных предприятий: справочные материалы / под ред. В. И. Аксенова. М.: Теплотехник, 2005. Кн. 1. 630 с.; Кн. 4. 2007. 239 с.; Кн. 6. 2010. 257 с.
18. Абдрахимов, Ю. Р., Шарафутдинова, Г. М., Хангильдин, Р. И., Хангильдина, А. Р. Анализ химико-технологических водных систем нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий // Нефтегазовое дело. 2011. № 6. С. 222-260.
19. Лебедьков, А. Е., Кан, А. В., Андреев, А. Е., Лушников, Л. В. Справочник инженера по подготовке нефти. Нефтеюганск, 2007. 295 с.
20. Degremont. Технический справочник по обработке воды. Т. 1 и Т. 2. 2007.
21. Капустин, В. М., Рудин, М. Г., Кудинов, А. М. Основы проектирования нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий. М.: Химия, 2012. 437 с.
22. Популярная нефтепереработка / под ред. Багдасарова Л. Н. М.: ЦСП Платформа, 2017. 111 с.

23. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1973.
24. Лифшиц, О. В. Справочник по водоподготовке котельных установок. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Энергия, 1976. 288 с.
25. Рудин, М. Г., Арсеньев, Г. А., Васильев, А. В. Общезаводское хозяйство нефтеперерабатывающего завода. Л.: Химия, 1978. 312 с.
26. Саксин, А. Г. Стратегия и тактика развития химического комплекса в условиях инновационной экономики: монография. Н. Новгород: ННГАСУ, 2010. 284 с.
27. Abuhasel, K., Kchaou, M., Alquraish, M., Munusamy, Y., Jeng, Y. T. Oily Wastewater Treatment: Overview of Conventional and Modern Methods, Challenges, and Future Opportunities // *Water*. 2021. 13, 980. <https://doi.org/10.3390/w13070980>.
28. Лаптедутьче, Н. К., Дремичева, Е. С. Водопользование на предприятиях по добыче и переработке нефти: учебное пособие. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2017. 105 с.
29. Nakak, S., Khan, W. Z., Gilcar, G. A., Haider, N., Imran, M., Alkateiri, M. S. Industrial wastewater management using blockchain technology: architecture, requirements and future directions // *IEEE Internet Things Mag.* 2020. 3. С. 38-43.
30. Rodriguez, D. J., Serrano, H. A., Delgado, A., Nolasco, D., Saltiel, G. From Waste to Resources: Shifting Paradigms for Smarter Wastewater Treatment in Latin America and the Caribbean. Washington, DC: World Bank, 2020.
31. Salgot, M., Folch, M. Wastewater treatment and water reuse // *Current Opinion in Environmental Science & Health*. 2018. 2. С. 64-74. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.03.005>.
32. Putathunda, S., Bhattacharya, S., Sen, D., Bhattacharjee, K. A review of the application of various treatment processes for emulsified oily wastewater // *J. Environ. Sci. Technol.* 2019. 16. С. 2525-2536.
33. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: утв. Гл. сан. врачом РФ: постановление от 28.01.2021 № 2.
34. Справочник перспективных технологий водоподготовки и очистки воды с использованием технологий, разработанных организациями оборонно-

промышленного комплекса и учетом оценки риска здоровью населения / Минстрой РФ. Оpubл. 31.07.2019.

35. Машины и аппараты химических и нефтехимических производств: учеб. пособие. Т. IV / М. Б. Генералов, В. П. Александров, В. В. Алексеев и др.; под общ. ред. М. Б. Генералова. – М.: Машиностроение, 2004. – 832 с.

36. Инженерная защита окружающей среды: Очистка вод. Утилизация отходов / Под ред. Ю.А. Бирмана, Н.Г. Вурдовой. - М.: Изд-во Ассоциация строит. ВУЗов, 2002. - 295с.

37. Рециклинг: учебник / Н. Г. Вурдова, О. В. Голубев, С. В. Неделин [и др.] ; под ред. А. Я. Травянова. - Москва: Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2020. - 746 с.

38. Щербаков Б. Я., Чиликин А. Я., Ижевский В. С. Залповые выбросы производственных сточных вод и их последствия // Экология и промышленность России. – 2002. – № 7. – С. 39–41.

39. Халтурина Т. И. Очистка сточных вод промышленных предприятий: учеб.-метод. пособие [Электронный ресурс] / сост. Т. И. Халтурина. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014. – Электрон. дан.

40. Экология нефтегазового комплекса: учеб. пособие. Т. 2 / под ред. А. И. Владимирова. – Н. Новгород: Вектор ТиС, 2007. – 532 с.

41. Кожин В. Ф. Очистка питьевой и технической воды: примеры и расчеты: учеб. пособие для вузов. – 4-е изд., репринт. – М.: БАСЕТ, 2008. – 304 с.

42. Дмитриев Д. В. Эксплуатация систем водоснабжения, канализации и газоснабжения. – 3-е изд. – Ленинград: Стройиздат, 1988. – 383 с.

43. Ушаков Г. В., Солодов Г. А. Технологические и санитарно-гигиенические аспекты использования биологически очищенных производственных сточных вод в системах технического водоснабжения // Изв. Томского политех. ун-та. – 2007. – Т. 310. – № 2. – С. 140–144.

44. Постановление Правительства РФ от 29 июля 2013 г. № 644 "Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации" (с изменениями и дополнениями).

45. Приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 г. № 552 "Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения" (ред. от 22.08.2023).
46. Федорченко В. И. Коррозия металлов. – М.: Бибком, 2009. – 655 с.
47. Френк Н. Кеммер. Практическое руководство по воде компании Nalco: в 4 ч. – 2-е изд. – McGraw-Hill Book Company, 1987.
48. Карелин В. А. Водоподготовка: физико-химические основы процессов обработки воды: учеб. пособие / В. А. Карелин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012.– 97с.
49. Алексеев Л. С. Контроль качества воды: учебник для студентов сред. спец. учеб. заведений по спец. 2912 / доп. Госкомом РФ по строительству. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: ИНФРА-М, 2009. – 159 с.
50. Магид А. Б., Теляшев Э. Г., Купцов А. В. Природоохранные технологии, разработанные отделом экологии ГУП ИНХП, внедренные и предлагаемые к внедрению // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2007. – № 2. – С. 37–39.
51. Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Гетманцев С. В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. – М., 2005. – 576 с.
52. Водоотводящие системы промышленных предприятий [Электронный ресурс]: учеб. пособие / Кичигин В. И. – М.: Изд-во АСВ, 2011. URL: <http://www.medcollegelib.ru/book/ISBN978593093761.html> (дата обращения: 20.03.2023).
53. Гогина, Е. С., Гуринович, А. Д., Урецкий, Е. А. Ресурсосберегающие технологии промышленного водоснабжения и водоотведения: справочное пособие. – М.: Изд-во АСВ, 2018. – 312 с.
54. Колесников, В. А., Меньшутина, Н. В. Анализ, проектирование технологий и оборудования для очистки сточных вод. – М.: ДеЛи принт, 2018. – 266 с.
55. Копылов, А. С., Лавыгин, В. М., Очков, В. Ф. Водоподготовка в энергетике: учебное пособие для вузов. – М.: Издательский дом МЭИ, 2006.–309 с.

56. Кострикин, Ю. М., Мещерский, Н. А. Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 248 с.
57. Гужулев, Э. П. Водоподготовка и водно-химические режимы в теплоэнергетике: учебное пособие. – Омск: ОмГТУ, 2005. – 384 с.
58. Берне, Ф., Кордонье, Ж. Водоочистка. Очистка сточных вод нефтепереработки. Подготовка водных систем охлаждения / пер. с фран., ред. И. А. Роздин, Е. И. Хабарова. – М.: Химия, 1997. – 288 с.
59. Белан, Ф. И. Водоподготовка: расчеты, примеры. – М.: Энергия, 1980. – 256 с.
60. Иванов, Е. Н. Противопожарное водоснабжение. – М.: Стройиздат, 1986. – 316 с.
61. ВУТП-97. Ведомственные указания по технологическому проектированию производственного водоснабжения, канализации и очистки сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей промышленности. – М.: Мин.топ.энерго, 1997.
62. ВНТП 25-79. Нормы технологического проектирования производственного водоснабжения, канализации и очистки сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности / Миннефтехимпром СССР (утв. Миннефтехимпромом СССР 22 марта 1979 г.).
63. Рябчиков, Б. П. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: Де Ли принт, 2004. – 304 с.
64. Беликов, С. Е. Водоподготовка: справочник. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
65. Промышленное водоснабжение: учебное пособие / В. И. Аксенов, Ю. А. Галкин, В. Н. Заслоновский, И. И. Ничкова. – Екатеринбург: УРФУ, 2010. – 221 с.
66. Мазо, А. А., Гребенюк, В. Д. Экологические проблемы очистки воды // Химия и технология воды. – 1993. – Т. 15, №11-12. – С. 745-766.
67. Проект водоблока. – URL: <https://eitec.ru/proekt-vodobloka-dlya-ustanovok-43-103-ao-gazpromneft-onpz/> (дата обращения: 20.03.2023).
68. Верхошенцева, Н. Н., Давлетшина, Г. И. Использование ультрафильтрации для получения высококачественной промышленно технологической воды // Водоснабжение и санитарная техника. – 2007. – №5. – С. 14-16.

69. Федеральный закон об охране окружающей среды от 10.07.2002 №7-ФЗ (в ред. от 10.04.2023).

70. Федеральный закон Российской Федерации от 21.07.2014 № 219-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации».

71. ИТС 30-2021. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Переработка нефти (утв. Приказом Росстандарта от 23.11.2021 №2625).

72. Приказ №242 Федеральной службы по надзору в сфере природопользования. Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов (с изм. от 18.01.2024).

73. ИТС 47-2023. Системы обработки (обращения) со сточными водами и отходящими газами в химической промышленности.

74. ИТС 28-2021. Добыча нефти.

75. ИТС 8-2022. Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях.

76. ИТС 10-2019. Очистка сточных вод с использованием централизованных систем водоотведения поселений, городских округов.

77. ИТС 9-2020. Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов).

78. ИТС 15-2021. Утилизация и обезвреживание отходов (кроме обезвреживания термическим способом).

79. ИТС 17-2021. Размещение отходов производства и потребления.

80. ИТС 22.1-2016. Общие принципы производственного экологического контроля и его метрологического обеспечения.

81. ЧП в Норильске. Как «рядовая» авария стала экологической катастрофой // <https://dprom.online/oilngas/chp-v-norilske-kak-ryadovaya-avariya-stala-ekologicheskoy-katastrofoj/> (дата обращения: 09.06.2020).

82. Крупные экологические аварии России // URL: <https://vyvoz.org/blog/jekologicheskie-katastrofy-v-rossii-i-sssr/> (дата обращения: 12.02.2023).

83. ПАО Сибур. Экологичность производства. – URL: [https://www.sibur.ru/ru/sustainability/sibur\\_environment/](https://www.sibur.ru/ru/sustainability/sibur_environment/) (дата обращения: 01.09.2023).
84. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2021 году: государственный доклад. – М.: Минприроды России; МГУ имени М. В. Ломоносова, 2022. – 684 с.
85. ЮНЕСКО. Доклад Организации Объединенных Наций об освоении водных ресурсов мира за 2020 год: вода и изменение климата. – Париж: ЮНЕСКО, 2020.
86. Об утверждении критериев проектов устойчивого (в том числе зеленого) развития в Российской Федерации и требований к системе верификации проектов устойчивого (в том числе зеленого) развития в Российской Федерации: Постановление Правительства РФ от 21.09.2021 № 1587. – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202109240043> (дата обращения: 30.12.2021).
87. Котилко, В. В. Стратегия экологической безопасности России: мифы и реальность // Госсоветник. – 2017. – №2. – С. 31-36.
88. Липина, С. А., Агапова, Е. В., Липина, А. В. Развитие зеленой экономики в России: возможности и перспективы. – М.: ЛЕНАНД, 2018. – 328 с.
89. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 23 декабря 2022 г. № 907 «Об утверждении Правил разработки программы повышения экологической эффективности».
90. Правила определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям: Постановление Правительства РФ от 23.12.2014 №1458 (ред. от 03.03.2021).
91. Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2018 году». – М.: НИИ-Природа, 2019. – 290 с.
92. Гигиенические нормативы химических веществ в окружающей среде / под общ. ред. проф. В. В. Семеновой. – СПб. Профессионал, 2015. – 764с.
93. ESG и зеленые финансы. Доклад. Экспертно-аналитическая платформа: Инфраструктура и финансы устойчивого развития INFRAGREEN. Москва, 2022. URL: <https://journal.ecostandard.ru/upload/iblock/133/>

uprolok7zcyymmrutdcw23cm4eonmmyu1/INFRAGREEN\_Green\_finance\_ESG\_in\_Russia\_2018\_2022\_ok.pdf (дата обращения: 24.12.2021).

94. Данилов-Данильян В. И. Водные ресурсы России: состояние, использование, охрана, проблемы управления // Экономика. Налоги. Право. -2019. -Т. 12, № 5. -С. 18-31. DOI: 10.26794/1999-849X 2019-12-5-18-31.

95. Избранные труды Института водных проблем РАН (1967-2017). Монография / под ред. А. Н. Гельфана. В 2 т. -М.: Курс, 2017. -1360 с.

96. Костерев В. В. Надежность технических систем и управление риском: учебное пособие.- М.: МИФИ, 2008. -280 с.

97. McDaniels T. L., Axelrod L. J., Cavanagh N. S., Slovic P. Perception of ecological risk to water environments // Risk Analysis. 1997. Т. 17, № 3. С. 341-352. DOI: 10.1111/j.1539-6924.1997.tb00872.x. PMID: 9232017.

98. Łój-Pilch M., Zakrzewska A., Zielewicz E. Risk assessment analysis in a municipal wastewater treatment plant // Proceedings. -2019. -Т. 16, № 1. URL: <https://doi.org/10.3390/proceedings2019016018>.

99. Lorenzo-Toja Y., Vázquez-Rowe I., Marín-Navarro D., Crujeiras R. M., Moreira M. T., Feijoo G. Dynamic environmental efficiency assessment for wastewater treatment plants // The International Journal of Life Cycle Assessment. -2017. -Т. 23, № 2. -С. 357-367. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11367-017-1316-9>.

100. Данилов-Данильян В. И. Экологическая безопасность. Общие принципы и российский аспект / В. И. Данилов-Данильян и др. -М.: Изд-во МНЭПУ, 2001. -332 с.

101. Интегрированное управление водными ресурсами Санкт-Петербурга и Ленинградской области. Опыт создания системы поддержки принятия решений / под ред. акад. РАН А. Ф. Алимова, д.ф.-м.н., проф. Л. А. Руховца, к.т.н. М. М. Степанова.- СПб.: СПбНЦ РАН, 2001.- 419 с.

102. Кирсанов В. В. Научно-технические основы совершенствования системы мониторинга, управления экологической безопасностью и процессами биоочистки сточных вод предприятий нефтехимического комплекса: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Казань, 2008. 38 с.

103. Инженерная защита окружающей среды. Очистка вод. Утилизация отходов. Под ред. Ю.А.Бирмана, Н.Г. Вурдовой.-М. Изд-во АСВ, 2002.-296с.

104. Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum. Geneva: World Health Organization, 2017. PMID: 28759192.

105. Родионов А. И., Клушин В. Н., Систер В. Г. Технологические процессы экологической безопасности (основы энвайронменталистики): учебник для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. Калуга: - Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. -800 с.

106. Durán-Sánchez A., Álvarez-García J., González-Vázquez E., Del Río-Rama M. C. Wastewater management: Bibliometric analysis of scientific literature // Water. 2020. Т. 12, № 11. DOI: <https://doi.org/10.3390/w12112963>.

107. Хендерсон Р. И. Компенсационный менеджмент / пер. с англ. -СПб.: Питер, 2004. -871 с.

108. Каменик Л. Л. Эколого-экономическая сбалансированность - стратегия управления инновационным развитием общества XXI века // Вопросы инновационной экономики. -2018. -Т. 8, № 1. -С. 25-38.

109. Лебедева Н. А., Свежинцев С. С., Качанова О. Н. Проблемы эффективного функционирования систем экологической безопасности на промышленных предприятиях // Инженерный вестник Дона. 2020. № 8. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n8y2020/6582](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n8y2020/6582).

110. Матвеева А. А. Управление рисками для обеспечения экологической безопасности на предприятиях // Природные системы и ресурсы. -2018. -Т. 8, № 3. -С. 51-58. DOI: <https://doi.org/10.15688/nsr.jvolsu.2018.3.6>.

111. Мурзалевский А. А., Карлин Л. Н. Экологические риски: теория и практика. - СПб.: РГГМУ: ВВМ, 2011. -448 с.

112. Мочалова Л. А. Экологический менеджмент как инструмент обеспечения устойчивого развития промышленного предприятия. Екатеринбург: -Изд-во УГТУ, 2008. -285 с.

113. Гусев, А. А. Современные экономические проблемы природопользования. - М.: Международные отношения, 2004. — 208 с.

114. Корнеева, В. М., Пупенцова, С. В. Современные методы управления рисками на предприятиях // Проблемы социально-экономического развития Сибири. - 2020. - № 2. - С. 33-38. DOI: [10.18324/2224-1833-2020-2-33-38](https://doi.org/10.18324/2224-1833-2020-2-33-38).

115. Мочалова, Л. А. Методология и механизмы обеспечения экологической устойчивости промышленного предприятия: автореф. дис. ... д-ра экон. наук. - Екатеринбург, 2009. -39 с.

116. Мочалова, Л. А. Циркулярная экономика в контексте реализации концепции устойчивого развития // Journal of New Economy. - 2020. - Т. 21, № 4.- С. 5–27. DOI: 10.29141/2658-5081-2020-21-4-1.

117. Ответственная энергия: отчет в области устойчивого развития / Роснефть. - 2021. -131 с. URL: [https://www.rosneft.ru/upload/site1/document\\_file/Rosneft\\_CSR2021\\_RUS.pdf](https://www.rosneft.ru/upload/site1/document_file/Rosneft_CSR2021_RUS.pdf) (дата обращения: 24.12.2021).

118. Ответственный производитель энергии: отчет об устойчивом развитии Группы «ЛУКОЙЛ» за 2021 год. -100 с. URL: <https://lukoil.ru/FileSystem/9/592424.pdf> (дата обращения: 16.10.2022).

119. Будущее за нами: отчет об устойчивом развитии Группы «Газпром» за 2021 год. -107 с. URL: <https://sustainability.gazpromreport.ru/fileadmin/f/2021/sustainability-report-ru-2021.pdf> (дата обращения: 02.11.2022).

120. СП 11-101-95. Порядок разработки, согласования, утверждения и состав обоснований инвестиций в строительство предприятий, зданий и сооружений.

121. Практическое пособие к СП 11-101-95: Оценка воздействия на окружающую среду при обосновании инвестиций в строительство предприятий, зданий и сооружений / ГП «ЦЕНТРИНВЕСТпроект». - М., 1998.

122. ГОСТ Р 58917-2021. Технологический инжиниринг и проектирование. Технико-экономическое обоснование инвестиционного проекта промышленного объекта. Общие требования.

123. ГОСТ Р 70953-2023. Канализационные очистные сооружения. Строительство и реконструкция. Основные технические решения. Требования к разработке, структуре и содержанию в целях обеспечения оптимальных капитальных затрат и эксплуатационных показателей.

124. Report of the Seminar. Senior Advisers to ECE Governments on Environmental Problems. ENV/Sem. 15/2. November, 1984.

125. Аксенов, В. И., Балкирев, В. Ф., Филиппенков, А. А. Проблемы водного хозяйства металлургических, машиностроительных и металлообрабатывающих предприятий. - Екатеринбург: НИСО УрО РАН, 2002. - 268 с.

126. Безотходная технология в промышленности / Б. Н. Ласкорин, Б. В. Громов, А. П. Цыганкова и др. - М.: Стройиздат, 1986. - 160 с.

127. Лотош, В. Е. Переработка отходов природопользования. - Екатеринбург: изд-во УрГУПС, 2002. - 463 с.

128. Экология: учеб. / Л. В. Передельский, В. И. Коробкин, О. Е. Приходченко. - М.: ТК Велби, изд-во Проспект, 2007. - 512 с.

129. Кафаров, В. В. Принципы создания безотходных химических производств. - М., 1982.

130. Малоотходные и безотходные технологии / под ред. Б. В. Громова и В. А. Зайцева. - М.: СЭВ, 1983. - 543 с.

131. Пугачев, Е. А., Исаев, В. Н. Экономика рационального водопользования [Электронный ресурс]: учебное пособие / под ред. В. Н. Исаева. - М.: Московский государственный строительный университет, ЭБС АСВ, 2011. - 284 с.

132. Кривошеин, Д. А., Кукин, П. П., Лапин, В. Л., Пономарев, Н. Л. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков: учебное пособие для вузов. - М.: Высшая школа, 2003. - 344 с.

133. Комарова, Л. Ф., Сомин, В. А. Комплексное использование водных ресурсов: учебник. - Барнаул: Изд-во АлтГТУ. URL: [http://elib.altstu.ru/uploads/open\\_mat/2024/Комарова\\_KIVR\\_up.pdf](http://elib.altstu.ru/uploads/open_mat/2024/Комарова_KIVR_up.pdf) (дата обращения: 22.04.2023).

134. Бойко, Н. И., Одарюк, В. А., Сафонов, А. В. Основные направления безотходных и малоотходных технологий // Технологии гражданской безопасности. - 2015. - Т. 12, № 1 (43). - С. 68-72.

135. Мешалкин, В. П., Почиталкина, И. А., Бессолова, Ю. А., Артамонов, А. В. Методология организации замкнутого водооборота предприятий по производству ЭФК и минеральных удобрений // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. общества). - 2022. - Т. LXVI, № 3. - С. 23-28. DOI: 10.6060/rcj.2022663.4.

136. Palmer, P. Getting to Zero Waste: [universal recycling as a practical alternative to endless attempts to "clean up pollution"]. Sebastopol, CA: Purple Sky Press, 2004. 290 p.

137. Anastas, P. T., Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press, New York, 1998. 30 p.

138. Arico, F. Green Chemistry: 30 Years of History. URL: [http://www.ec2e2n.info/news/2014/1501\\_201401](http://www.ec2e2n.info/news/2014/1501_201401) (дата обращения: 22.04.2023).

139. Neczaj, E., Grosser, A. Circular Economy in Wastewater Treatment Plant—Challenges and Barriers // Proceedings. 2018. Т. 2, № 11. DOI: 10.3390/proceedings2110614.

140. Выпали в осадок: производители мяса и молочки шокированы требованиями к очистке стоков // Реальное время. URL: <https://realnoevremya.ru/articles/122435-biznes-otvechaet-na-izmeneniya-v-normah-ochistki-stokov> (дата обращения: 14.06.2023).

141. Баженов, В. И., Пупырев, Е. И., Самбургский, Г. А., Березин, С. Е. Разработка методики расчета стоимости жизненного цикла оборудования, систем и сооружений для водоснабжения и водоотведения // Водоснабжение и санитарная техника. - 2018. - № 2. - С. 10–19.

142. Дубовицкая, Е. Сходства и различия российского и зарубежного подходов к оценке стоимости строительства нефтегазовых объектов // Журнал по управлению проектами для профессионалов. Вестник ПМСОФТ. - 2018. - № 14.- С. 24–27.

143. ГОСТ Р 58785-2019. Качество воды. Оценка стоимости жизненного цикла для эффективной работы систем и сооружений водоснабжения и водоотведения.

144. Освоение наилучших доступных технологий водоочистки для промышленных предприятий // Вурдова, Н. Г., Юрьев, Ю. Ю., Брошко, О. С., Тимофеева, А. Г., Изотов, В. В., Москвичева, Е. В., Ляшенко, И. С. // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. -2023. №2(91). -С.130-140.

145. Вурдова Н. Г., Лищук А. Н. Влияние эколого-экономических рисков на эффективность инвестиционно-строительного проекта реконструкции очистных сооружений НПЗ // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. -2023. -№ 3 (312). -С. 23–31. DOI: 10.33285/2411-7013-2023-3(312)-23-31.

146. Шмаль А. Г. Факторы экологической опасности и экологические риски. - Бронницы: МП «ИКЦ БНТВ», 2010. -181 с.

147. Vurdova, N.G. (2024). Environmental and Economic Balance in the Refurbishment of the Sewage Treatment Plant. // Proceedings of the 7th International Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety. ICCATS 2023. Lecture Notes in Civil Engineering, vol 400. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-47810-9\\_43](https://doi.org/10.1007/978-3-031-47810-9_43)

148. Вурдова Н. Г., Юрьев Ю. Ю. Инвестиционный проект создания замкнутых водооборотных циклов на промышленном предприятии // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. -2022. -Т. 12. № 4. -С. 529–538. DOI: 10.21285/2227-2917-2022-4-529-538.

149. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 24 декабря 2014 г. № 2674-р «Об утверждении перечня областей применения наилучших доступных технологий».

150. Reference Book on Best Available Techniques. The European IPPC Bureau. URL: <http://eirpcb.jrc.ec.europa.eu/reference/> (дата обращения: 14.07.2023).

151. Директива Европейского парламента и Совета ЕС 2008/1/ЕС от 15 января 2008 г. "О комплексном предупреждении и контроле загрязнений" (Directive 2008/1/EC of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 concerning integrated pollution prevention and control).

152. Бобылев С. Н., Ходжаев А. Ш. Экономика природопользования. -М.: ИНФРА-М, 2010.

153. Федеральный закон от 29 июня 2015 № 162 «О стандартизации в Российской Федерации».

154. Устинов Б. М. Опыт работы Московского НПЗ в области охраны водного и воздушного бассейнов. -Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 1986. -35 с.

155. Ахтареева Е. О., Дементьев А. И., Подопелов Е. В. Повышение эффективности аппарата воздушного охлаждения установки сернокислотного алкилирования // Современные технологии и научно-технический прогресс.- 2020.- Т. 1, № 7. -С. 7–8.

156. Валлиулин И. И. Повышение эффективности колонного оборудования (ГФУ) // Вестник науки и образования. -2017. -№ 11 (35). -С. 19–29.

157. Башаров М. М., Лаптева Е. А. Модернизация промышленных установок разделения смесей в нефтегазохимическом комплексе: монография / Под ред. Лаптева А. -Казань: Отечество, 2013. -297 с.

158. Лаптев А. Г., Башаров М. М. Эффективность теплообмена и разделения гетерогенных сред в аппаратах нефтегазохимического комплекса. -Казань: Центр инновационных технологий, 2016.- 344 с.

159. Позднышев Г. Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. -М.: Химия, 1982. -156 с.

160. Алексеев Д. В., Николаев Н. А., Лаптев А. Г. Комплексная очистка стоков промышленных предприятий методом струйной флотации. -Казань: КГТУ, 2005. -156 с.

161. Ахметов С. А. и др. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. -М.: Издательство, 2006. -894 с.

162. Установка ЭЛОУ-АВТ [Электронный ресурс]. URL: <https://pronpz.ru/ustanovki/avt-6.html?ysclid=lkoi0930hj480701599> (дата обращения: 14.07.2023).

163. Саттхасивам Дж., Логанатан К., Сарп С. Обзор водонефтяной сепарации с использованием газифлотационных систем // Хемосфера. -2016. -Т. 144. -С. 671–680.

164. Лебедьков А. Е., Кан А. В., Андреев А. Е., Лушников Л. В. Справочник инженера по подготовке нефти. -Нефтеюганск, 2007. -295 с.

165. Бухгалтер Э. Б., Голубева И. А., Лыков О. П., Мазлова Е. А., Мещеряков С. В. Учебное пособие. В 2 т. Под ред. А. И. Владимирова. Т. 1. -М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2003. -416 с.

166. Перечень основного технологического оборудования, эксплуатируемого в случае применения НДТ. Утв. распоряжением Правительства РФ от 20 июня 2017 № 1299-р.

167. Справочник эколога. -Изд-во «Экология производства», 2022. -224 с.

168. Пономарев В. Г., Пономарев Д. А. Обследование и наладка фильтров в системе очистки сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. -2007. -№ 6. -С. 21–24.

169. Кошак Н. М., Новиков С. В., Ручкина О. И. Совершенствование схемы очистки сточных вод от отходов нефтехимического производства // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Строительство и архитектура. -2016. -Т. 7, № 4. -С. 51–63. DOI: 10.15593/2224-9826/2016.4.05.

170. Баландина А. Г., Хангильдин Р. И., Ибрагимов И. Г., Мартяшева В. А. Анализ воздействия предприятий нефтехимического комплекса на гидросферу и пути минимизации их негативного воздействия // Башкирский химический журнал. -2015. -Т. 22, № 1. -С. 115–126.

171. Сироткин А. С., Шакиров Г. Г., Винтер Й., Галлерт К. Анализ эксплуатации биологических очистных сооружений на базе аэротенков с глубоким удалением азота и фосфора // Вода: химия и экология. -2010. -№ 12. -С. 12–17.

172. Абросимов А. А. Экология переработки углеводородных систем. -М.: Химия, 2002. -608 с.

173. Андреева С. А., Хузиахметова К. Р. Исследование процесса очистки промышленных сточных вод с высококонцентрированными органическими примесями // Вестник ПГТУ. -2017.- № 4 (36). -С. 82–92. DOI: 10.15350/2306-2827.2017.4.82.

174. Смирнова В. С., Худорожкова С. А., Ручкина О. И. Очистка высококонцентрированных сточных вод промышленных предприятий от фенолов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Строительство и архитектура. -2017. -Т. 8, № 2. -С. 52–63. DOI: 10.15593/2224-9826/2017.2.05.

175. Швецов В. Н., Морозова К. М., Семенов М. Ю., Пушников М. Ю., Степанов А. С., Никифоров С. Е. Очистка нефтесодержащих сточных вод биомембранными методами // Водоснабжение и санитарная техника. -2008. № 3 (ч. 1). -С. 39–42.

176. Евилевич, А.З. Ошибки в эксплуатации водопроводов и канализаций. – Ленинград: Стройиздат, 1972. – 119 с.

177. Вурдова Н.Г. Исследование характеристик гетероповерхностных композиционных сорбентов на основе вторичного сырья / Вурдова Н.Г., Абуова Г.Б., Боронина Л.В., Захаров С.С., Радченко О.П., Фролов М.А. // Вестник Волгоградского

государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. -2024. -№2(95). -С.133-142

178. Вурдова Н.Г. Исследование применения дисперсных кремнеземов для сорбционной очистки сточных вод / Вурдова Н.Г. // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. –2024. -№2(95). -С.126-133.

179. Дайнеко, Ф.А., Мухин, В.А., Стрельцов, С.А., Эль, А.М. Совершенствование процеживающего оборудования для очистки сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. – 2008. – № 10. – С. 39-44.

180. Тарасенков, А.С., Губанов, Н.Д. Направления модернизации схемы механической очистки сточных вод АО "Ангарская нефтехимическая компания" // Молодежный вестник ИрГТУ. – 2019. – Т. 9, № 1. – С. 89-94.

181. Патент РФ № 2206369, МПК В01Д 21/02 (2000.01). Напорный нефтеотделитель / В.Г. Пономарев, В.Ф. Боев, Я.Б. Улановский, В.Н. Порхачев, Р.Г. Ханнанов. Заявл. 13.02.2001; опубл. 20.06.2003. Бюл. № 17.

182. Лаптев, А.Г., Башаров, М.М., Фарахова, А.И. Эффективность турбулентной сепарации мелкодисперсной фазы в тонкослойных отстойниках // Энергосбережение и водоподготовка. – 2011. – № 5 (73). – С. 43-46.

183. Годен, М.А. Флотация. – М.: Госгортехиздат, 1959. – 541 с.

184. Дерягин, Б.В. Микрофлотация: Водоочистка, обогащение. – М.: Химия, 1986. – 112 с.

185. Ксенофонтов, Б.С. Флотационная очистка сточных вод. – М.: Новые технологии, 2003. – 160 с.

186. Жуков, А.И., Монгайт, И.Л., Родзиллер, И.Д. Канализация промышленных предприятий. Очистка промышленных сточных вод. – М.: Стройиздат, 1962. – 604 с.

187. Журба, М.Г., Соколов, Л.И., Говорова, Ж.М. Водоснабжение: Проектирование систем и сооружений. В 3-х томах. 2-е изд., доп. и перераб. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2004. – 496 с.

188. Хенце, М., Армоэс, П., Ля-Кур-Янсен, Й., Арван, Э. Очистка сточных вод: Биологические и химические процессы / пер. с англ. Т.П. Мосоловой; под ред. С.В. Калюжного. – М.: Мир, 2004. – 480 с.

189. Яковлев, С.В., Карелин, Я.А., Ласков, Ю.М., Воронов, Ю.С. Водоотводящие системы промышленных предприятий: учебник для вузов. – М.: Стройиздат, 1990. – 511с.
190. Пааль, Л.Л., Кару, Я.Я., Мельдер, Х.А., Репин, Б.Н. Справочник по очистке природных и сточных вод. – М.: Высшая школа, 1994. – 336 с.
191. Пономарев, В.Г., Иоакимис, Э.Г., Монгайт, И.Л. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. – М.: Химия, 1985. – 256 с.
192. Кедров, В.С., Исаев, В.Н., Орлов, В.А., Пальгунов, П.П., Сомов, М.А., Чухин, В.А. Водоснабжение и водоотведение: учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 2002. – 336 с.
193. Фрог, Б.Н., Левченко, А.П. Водоподготовка: учебное пособие для вузов. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 680 с.
194. Воронов, Ю.В., Яковлев, С.В. Водоотведение и очистка сточных вод. – М.: АСВ, 2006. – 704 с.
195. Швецов, В.Н., Пономарев, В.Г. Развитие технологии очистки сточных вод и обработки осадков // Водоснабжение и санитарная техника. – 2004. – № 2. – С. 25-29.
196. Жмур, Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. – М.: АКВАРОС, 2003. – 512 с.
197. Гудков, А.Г. Биологическая очистка городских сточных вод. – ВоГТУ, 2002. – 127 с.
198. Степанов, С.В., Стрелков, А.К., Швецов, В.Н., Морозова, К.М. Биологическая очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. – М.: АСВ, 2017. – 204 с.
199. Patyal, V., Jaspal, D., & Khare, K. Wastewater treatment technologies: A bibliometric analysis // Science & Technology Libraries. – 2020. – Vol. 39, No. 4. – P. 383-394. <https://doi.org/10.1080/0194262x.2020.1775164>
200. Laurinonyte, J., Meulepas, R.J.W., Van Den Brink, P., & Temmink, H. Membrane Bioreactor (MBR) as Alternative to a Conventional Activated Sludge System Followed by Ultrafiltration (CAS-UF) for the Treatment of Fischer-Tropsch Reaction Water from Gas-to-Liquids Industries // Water Air Soil Pollut. – 2017. – Vol. 228, P. 137.

201. Capodici, M., Cosenza, A., Di Trapani, D., Mannina, G., Torregrossa, M., & Viviani, G. Treatment of oily wastewater using membrane bioreactor systems. *Water*, 2017, 9, 412. DOI: <https://doi.org/10.3390/w9060412>.

202. Сироткин, А. С. Технологические и экологические основы биосорбционных процессов очистки сточных вод: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: спец. 03.00.16 – Экология; 03.00.23 – Биотехнология. Казань, 2003. 40 с.

203. Зиятдинов, Н. Н. Системный подход к повышению эффективности биологической очистки промышленных сточных вод: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: спец. 03.00.16 – Экология. Казань, 2001. 35 с.

204. Campo, R., Di Bella, G. Treatment of petrochemical sludge wastewater using aerobic granular sludge: influence of the granulation process on bioadsorption and hydrocarbon removal. // *Chem. Eng. J.* – 2019. – Vol. 378. – P. 122083. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122083.

205. Leyva-Diaz, J.C., Martin-Pascual, H., Poyatos, J.M. Moving bed biofilm reactor for wastewater treatment. // *J. Environ. Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 14. – P. 881–910. DOI: 10.1007/s13762-017-1226-7.

206. Павлов Д.В., Колесников В.А., Варакин С.О. Очистка сточных вод различных производств с применением наилучших доступных технологий // *Чистая вода: проблемы и решения.* – 2018. – № 2-3. – С. 50-59.

207. Тарнопольская М.Г. Физико-химические основы очистки воды угольным сорбентом МИУ-С // *Водоснабжение и санитарная техника.* – 2006. – № 7. – С. 35-39.

208. Копылов А.С., Очков В.Ф., Чудова Ю.В. Процессы и аппараты передовых технологий водоподготовки и их программированные расчеты: учебное пособие для вузов. – М.: ИД МЭИ, 2009. – 222 с.

209. Вихрев В.Ф., Шкроб М.С. Водоподготовка: учебное пособие. – 3-е изд., перераб. и доп. – Екатеринбург: Юланд, 2016. – 416 с.

210. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.

211. Федеральный закон от 7 декабря 2011 г. N 416-ФЗ "О водоснабжении и водоотведении" (с изменениями и дополнениями).

212. Аксенов В.И., Царев Н.С. Подготовка к утилизации осадков общезаводских очистных сооружений производственных сточных вод // *Черная металлургия.*

Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2022. – Т. 78, № 6. – С. 549-552. DOI: 10.32339/0135-5910-2022-6-549-552.

213. Патент RU 2581089 С1. Способ глубокого сорбционного умягчения воды. Заявка 2015114045/05, дата 2015.04.15, опубл. 2016.04.10.

214. Свергузова, С. В. Комплексное обезвреживание сточных вод, утилизация осадков водоочистки и вторичное использование гипсо-и металлсодержащих промышленных отходов. Автореферат дис.на соиск.уч.ст.д-ра техн.наук. Спец. 03.00.16-Экология. -Казань, 2008.-38с

215. Лин М.М., Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г. Очистка сточных вод от тяжелых металлов методами нанофильтрации и ионного обмена // Химическая промышленность сегодня. – 2017. – № 8. – С. 30-35.

216. Акыева Ш.Ч., Беркелиева Л.К., Евжанов Х.Н. Очистка сточных вод от фосфат-ионов электродиализным методом // Химия и технология воды. – 2018. – № 4. – Т. 30. – С. 437-443.

217. Ahmad T., Guria K., Mandal A. A review of oily wastewater treatment using ultrafiltration membrane: a parametric study to improve membrane performance. // J. Water Process Eng. – 2020. – Vol. 36. – P. 101289. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101289.

218. Tanujaja H.J., Hejase K.A., Tarabara V.V., Fane A.G., Chu J.W. Membrane separation of oily wastewater: a practical perspective. // Water resources. – 2019. – Vol. 156. – P. 347-365. DOI: 10.1016/j.watres.2019.02.063.

219. Kalla S. Use of membrane distillation for oily wastewater treatment–A review. // J. Environ. Chem. Eng. – 2020. – Vol. 9. – P. 104641. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104641.

220. Bolto B., Zhang J., Wu X., Xie Z. A Review on Current Development of Membranes for Oil Removal from Wastewaters. // Membranes. – 2020. – Vol. 10, No. 65. DOI: 10.3390/membranes10040065.

221. Pourziad S., Omidha M.R., Abdollahi M. Enhanced anti-fouling and self-cleaning ability of PVDF ultrafiltration membrane grafted with polymer brushes for oily water treatment. // J. Ind. Eng. Chem. – 2020. – Vol. 83. – P. 401-408. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.12.040.

222. Ismail N.H., Salleh W.N.W., Ismail A.F., Hasbullah H., Yusof N., Aziz F., Jaafar J. Hydrophilic polymer-based membrane for oily wastewater treatment: A review. // *Sep. Purif. Technol.* – 2020. – Vol. 233. – P. 116007. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116007.

223. Tsai Y., Chen D., Lee N., Xu K., Lee H., He J., Lu J. Self-cleaning heterostructured membrane for efficient separation of oil-in-water emulsion with stable flux. // *Lawyer Mater.* – 2020. – Vol. 32. – P. 2001265. DOI: 10.1002/adfm.202001265.

224. Obotey Ezugbe E., Ratilal S. Membrane technologies in wastewater treatment: a review. // *Membranes.* – 2020. – Vol. 10, No. 89. DOI: 10.3390/membranes10050089.

225. Вурдова Н.Г., Фесенко Л.Н. Повышение эффективности систем оборота воды нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий (часть 1) // *Водоснабжение и санитарная техника.* -2023. -№6. -С.12–22. DOI: 10.35776/VST.2023.06.02.

226. Фесенко Л.Н., Вурдова Н.Г. Повышение эффективности систем оборота воды нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий (часть 2) // *Водоснабжение и санитарная техника.* -2023. -№10. -С.37–47. DOI: 10.35776/VST.2023.10.05.

227. Система защиты водных ресурсов "ЗапСибНефтехима". Сайт компании "Сибур". URL: <https://www.sibur.ru/zapsibneftekhim/press-center/sistema-zashchity-vodnykh-resursov-zapsibneftekhima-luchshiy-ekologicheskiiy-proekt-goda> (дата обращения: 02.04.2023).

228. Жаскайратов Т.Е., Масакбаева С.Р., Баймахамбетова М.Г. Эффективные способы в технологии обессоливания сточных вод на предприятиях нефтепереработки // *Технические науки – от теории к практике.* – 2016. – № 4(52). – С. 160-170.

229. Буренин В.В. Фильтры и очистители новых конструкций для очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов // *Водоочистка.* – 2008. – № 3. – С. 18-23.

230. Минц Д.М. Теоретические основы технологии очистки воды. – М.: Стройиздат, 1964. – 156 с.

231. Клячко В.А., Апельцин И.Э. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения. – М.: Госстройиздат, 1962. – 819 с.

232. Аюкаев Р.И., Мельцер В.З. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды. – Л.: Стройиздат, 1985. – 120 с.

233. Журба М. Г. Очистка воды на зернистых фильтрах. -Львов: Вища школа, 1980. -167 с.

234. Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н. Динамика сорбции из жидких сред. -М.: Наука, 1983. -237 с.

235. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. -Л.: Химия, 1990. -256 с.

236. Бухарова Е. А., Татаринцева Е. А., Ольшанская Л. Н. Исследование сорбционных свойств материала на основе полиэтилентерефталата для очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс.- 2014. -№ 01 (17). -С. 118–122.

237. Гончарук В. В., Кармазина Т. В., Слисенко В. И., и др. Влияние адсорбционной очистки на молекулярно-динамическое состояние воды // Химия и технология воды. -2005. -Т. 27, № 6. -С. 528–538.

238. Пузырная Л. Н., Криворучко А. П., Терликовская Е. В. Матрицы для утилизации токсических шламов при очистке загрязненных вод // Химия и технология воды. -2008. -Т. 30, № 6. -С. 654–674.

239. Макарова Ю. А. Снижение влияния сточных вод химических и нефтехимических предприятий на водные объекты с применением сорбентов на основе модифицированных отходов производства агропромышленного комплекса: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Казань, 2011. 20 с.

240. Ярошевская Н. В., Гончарук В. В., Кармазина Т. В., Средобольская Е. В., и др. Сопоставительная оценка халцедона и кварцевого песка как фильтрующих материалов // Химия и технология воды. -2006. -Т. 28, № 5. -С. 472–481.

241. Бузаева М. В. Снижение экологической опасности сточных вод, содержащих продукты разложения смазочно-охлаждающих жидкостей, путем использования химически модифицированного диатомита // Ресурсосберегающие технологии. Экспресс-информация.- 2008. -№ 7.- С. 3–11.

242. Шевчук И. А., Мамченко А. В., Гончарук В. В. Технология прямочного фильтрования природных и сточных вод через зернистые нагрузки // Химия и технология воды. -2005. -Т. 27, № 4. -С. 369–384.

243. Ольшанская Л. Н., Татаринцева Е. А. Сорбенты для очистки поверхностных и сточных вод от нефти и продуктов ее переработки // Теоретическая и прикладная экология. -2021. -№ 4.- С. 6–11.

244. Шайхиев И. Г., Свергузова С. В., и др. Использование кожуры мандаринов в качестве сорбционных материалов для удаления загрязняющих веществ из водных сред // Химия растительного сырья. -2023. -№ 1. -С. 61–75.

245. Бондаренко К. А., Зибарев Н. В., Политаева Н. А., и др. Удаление частиц микропластика из природных вод г. Санкт-Петербурга и Ленинградской области с помощью микроводорослей *Chlorella kessleri* // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. -2024. -Т. 13, № 1(65). -С. 218–226.

246. Nikiforova T., Kozlov V., Razgovorov P., et al. Heavy Metal Ions(II) Sorption by a Cellulose-Based Sorbent Containing Sulfogroups // Polymers. -2023. -Vol. 15, No. 21. -P. 4212. DOI: 10.3390/polym15214212.

247. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. -Киев: Наук. думка, 1981. -208 с.

248. Кривошеин Д. А., Кукин П. П., Лапин В. Л., и др. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков.- М.: Высшая школа, 2003. -344 с.

249. Михайлова О. А., Лыгина Т. З. Изучение структуры и свойств нативных и активированных природных минеральных сорбентов // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2010. -Т. 46, № 2. -С. 199–207.

250. Алыков Н. Н., Алыкова Т. В., Алыков Н. М., и др. Опоки Астраханской области. -Астрахань: Астраханский университет, 2005. -140 с.

251. Собгайда Н. А. (Политаева), Ольшанская Л. Н., Макарова Ю. А. Фильтры из отходов для очистки сточных вод // Экология производства. -2012. -№ 3.- С. 68-73.

252. Москвичева Е. В., Доскина Э. П., Сахарова А. А., и др. Использование природного минерала для очистки промывных вод // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. -2017. -№ 47(66). -С. 249–260.

253. Кремнистые породы СССР / отв. ред. У. Г. Дистанов. -Казань: Татарское кн. изд-во, 1976. -412 с.

254. Дистанов У. Г. Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве / под ред. В. П. Петрова. -М.: Недра, 1976. -104 с.

255. Фролов В. Т. Опока в геологии // Большая российская энциклопедия. URL: <https://bigenc.ru> (дата обращения: 21.07.2023).

256. Грязев Н. Н., Карякин В. Я. Регенерация автомобильных масел Саратовской опоккой // Труды Саратовского автомобильно-дорожного института. -1997. -№ 15. -С. 18–25.

257. Природные сорбенты СССР / под ред. У.Г.Дистанова. -М.:Недра, 1990. -208 с.

258. Коростелева Ю. А., Фетюхина Е. Г., Игнарина Л. М. Сорбент на основе диатомита Диамикс Аква - эффективная и выгодная альтернатива угольным фильтрам в очистке вод электростанций // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. -2020. -№ 6. -С. 44–51.

259. Парагузов П. А., Фетюхина Е. Г., Карамышева Н. Н. Использование фильтровальной загрузки Диамикс Аква для получения высокого качества воды питьевого назначения // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. -2018. -№ 10. -С. 36–40.

260. Патент № 2141374 РФ, МПК В01J 20/10, В01J 20/16, В01J 20/30. Способ получения сорбента: № 98122486/12; заявл. 15.12.1998; опубл. 20.11.1999 / Данилов А. А., Коромыслов В. С., Сентяков А. В., и др. 5 с.

261. Патент № 2381833 РФ, МПК В01J 20/10, В01J 20/30. Способ получения сорбента из опоки или опоки с трепелом: № 2006100424/15; заявл. 10.01.2006; опубл. 20.02.2010 / Захарченко Ю. С., Сентяков А. В. 5 с.

262. Абуова, Г. Б. Совершенствование технологии водоподготовки в населенных пунктах аридной зоны России: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.04 / Абуова Г. Б. – Нижний Новгород, 2012. – 169 с.

263. Лукин, В. Д. Регенерация адсорбентов / В. Д. Лукин, И. С. Анцыпович. – Л.: Химия, 1983. – 216 с.

264. Бузаева, М. В. Очистка сточных вод от нефтепродуктов на модифицированном диатомите и регенерация сорбента / М. В. Бузаева, Е. М. Бульжев, И. Т. Гусева, Е. С. Климов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2011. – № 4. – С. 125-127.

265. Мелентьев, Г. Б. Природные минеральные сорбенты и компоненты удобрений как высоколиквидное местное и экспортное сырье для развития инновационного ресурсно-экологического предпринимательства / Г. Б. Мелентьев, Л. М. Делицын, А.

А. Зубков, В. В. Скиба // В сб. Матер. 2-й Междунар. конф. «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов», 12-16 сентября 2005 г. – С. 126-129.

266. Strelkov, A. K. Filtration materials of natural origin / A. K. Strelkov, P. G. Bykova, M. A. Gridneva // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – V. 962. – № 2. – P. 022038.

267. Panfilova, O. N. Development and justification of the technology of sorption post-treatment of industrial wastewater / O. N. Panfilova, S. V. Stepanov // Urban Construction and Architecture. – 2023. – Vol. 13. – N. 1. – P. 30-36. doi: 10.17673/Vestnik.2023.01.04.

268. Стрелков, А. К. Выбор фильтрующего материала для водопроводных очистных сооружений / А. К. Стрелков, Н. А. Атанов, П. Г. Быкова // Водоснабжение и санитарная техника. – 2006. – № 9-2. – С. 13-16.

269. Stepanov, S. V. Removal of heavy metals from wastewater with natural and modified sorbents / S. V. Stepanov, A. K. Strelkov, O. N. Panfilova // Magazine of Civil Engineering. – 2022. – 111(3). – Article No. 11110. doi: 10.34910/MCE.111.10.

270. Убаськина Ю.А., Алехина М.Б. Адсорбция хорошо растворимых органических соединений на диатомите // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2023. Т59. №2 . С.122-127.

271. Романова, О. А. Химически модифицированный диатомит для очистки сточных вод от нефтепродуктов / О. А. Романова, М. В. Бузаева, Е. С. Климов // Успехи современного естествознания. – 2009. – № 3. – С. 52.

272. Buzaeva, M. V. Decomposition of coolants using modified opoka / M. V. Buzaeva, V. T. Pis'menko, E. S. Klimov // Chem Technol Fuels Oils. – 2010. – V. 46(3). – P. 160-163. doi: 10.1007/s10553-010-0203-x.

273. Шарапова, А. В. Применение ультразвука для интенсификации сорбционной очистки сточных вод / А. В. Шарапова // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2013. – № 1-1. – С. 109-111.

274. Иванская, Н. Н. Природные сорбенты в технологии очистки воды от катионов хрома(III) и железа(III) / Н. Н. Иванская, Е. Н. Калюкова // Безопасность жизнедеятельности. – 2011. – № 6(126). – С. 19-24.

275. Martemianov, D. Cellular concrete-supported cost-effective adsorbents for aqueous arsenic and heavy metals abatement / D. Martemianov, B. B. Xie, T. Yurmazova, M. Khaskelberg, F. Wang, C. H. Wei, S. Preis // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2017. – V. 5. – P. 3930-3941.

276. Brogowski, Z. Characterization of Opoka as a Basis for its Use in Wastewater Treatment / Z. Brogowski, G. Renman // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2004. – V. 13(1). – P. 15-20.

277. Pilat, B. V. A Case for Electrodialysis / B. V. Pilat // *J. Asian Water*. – 2000. – V. 16, № 9. – P. 22-25.

278. Pilat, B. V. Electrodialysis Concept in Desalination and New Units / B. V. Pilat // *Membrane Technology for Wastewater Reclamation and Reuse*. – Tel-Aviv, Israel, 9-13 September, 2002. – P. 348-357.

279. Dupont. Техническое руководство по мембранам обратного осмоса/нанофильтрации [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.dupont.com/resource-center.html?BU=water-solutions> (дата обращения: 10.02.2024).

280. Руководство по эксплуатации и техническому обслуживанию мембран [Электронный ресурс]. – URL: [file:///C:/Users/vurdova/Downloads/TORAY\\_OMH\\_Manual\\_RUSSIAN-end\\_version.cleaned.pdf](file:///C:/Users/vurdova/Downloads/TORAY_OMH_Manual_RUSSIAN-end_version.cleaned.pdf) (дата обращения: 10.02.2024).

281. Elyanov, D. Advances in Nitrate Removal / D. Elyanov, J. Persechino // 3rd annual conference of the Israel Desalination Society. – Tel-Aviv, Israel. December. 12, 2000.

282. Пилат, Б. В. Основы электродиализа / Б. В. Пилат. – Москва: Авваллон, 2004.

283. Mega. Технологии для промышленных сточных вод [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.mega.cz/ru/water/> (дата обращения: 14.03.2023).

284. Духин, С. С. Электрохимия мембран и обратный осмос / С. С. Духин, М. П. Сидорова. – Л.: Химия, 1991. – 192 с.

285. Дубяга, В. П. Полимерные мембраны / В. П. Дубяга, Л. П. Перепечкин. – М.: Химия, 1981. – 232 с.

286. Первов, А. Г. Расчет, проектирование и применение электродиализных (электромембранных) установок по деминерализации воды / А. Г. Первов, В. А. Чухин, А. В. Михайлин. – М.: МГСУ, 2012. – 88 с.

287. Ильина, С. И. Электромембранные процессы: учебное пособие / С. И. Ильина. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 57 с.
288. Заболоцкий, В. И. Перенос ионов в мембранах / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко. – М.: Наука, 1996. – 392 с.
289. Rybalkina, O.; Solonchenko, K.; Chuprynina, D.; Pismenskaya, N.; Nikonenko, V. Effect of Pulsed Electric Field on the Electrodialysis Performance of Phosphate-Containing Solutions. *Membranes* 2022, 12, 1107. <https://doi.org/10.3390/membranes12111107>
290. Pismenskaya, N. D., Pokhidnia, E. V., Pourcelly, G., Nikonenko, V. V. Can the electrochemical performance of heterogeneous ion-exchange membranes be better than that of homogeneous membranes? // *Journal of Membrane Science*. 2018. V. 566. P. 54–68.
291. Шапошник, В. А. Кинетика электродиализа / В. А. Шапошник. - Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1989. - 175 с.
292. Козадерова, О. А. Научные основы и технологическое применение электродиализа водных растворов, содержащих сильные и слабые электролиты: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / О. А. Козадерова. - Тамбов, 2019. - 32 с.
293. Развитие мембранных технологий на основе электродиализа в России / В. И. Заболоцкий [и др.] // *Наука Кубани*. -2010. № 3. -С. 4-10.
294. Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications // *Desalination*. 2010. V. 264. Iss. 3. P. 268-288. DOI: 10.1016/j.desal.2010.04.069.
295. Гнусин, Н. П., Гребенюк, В. Д., Певницкая, М. В. Электрохимия ионитов / Н. П. Гнусин, В. Д. Гребенюк, М. В. Певницкая. - Новосибирск: Наука, 1972. - 200 с.
296. Гребенюк, В. Д., Мазо, А. А. Обессоливание воды ионитами / В. Д. Гребенюк, А. А. Мазо. - М.: Химия, 1980. - 256 с.
297. Духин, С. С., Эстрела-Льюис, В. Р., Жолковский, Э. К. Электроповерхностные явления и электрофильтрование / С. С. Духин, В. Р. Эстрела-Льюис, Э. К. Жолковский. - Киев: Наукова думка, 1985. - 287 с.
298. Карлин, Ю. В., Кропотов, В. Н. Эффекты нестационарности в начальный период электродиализа / Ю. В. Карлин, В. Н. Кропотов // *Электрохимия*. -1989. -Т. 25, № 12. -С. 1654-1658.

299. Baker, R. W. Membrane Technology and Application / R. W. Baker. - John Wiley and Sons, 2004. - 552 p.
300. Mishchuk, N.A.; Koopal, L.K.; Gonzalez-Caballero, F. Intensification of electrodialysis by applying a non-stationary electric field. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2001, 176, pp/195–212.
301. Bazinet, L., Geoffroy, T. R. Electrodialytic Processes: Market Overview, Membrane Phenomena, Recent Developments and Sustainable Strategies // *Membranes*. - 2020. -V. 10. -P. 221.
302. Способ очистки электролита хромирования: пат. 2083268 С1 Российская Федерация: МПК В01D 61/42 / Н. Г. Вурдова, В. Т. Фомичев; заявитель Волгоградская государственная архитектурно-строительная академия. № 93036357/25; заявл. 14.07.1993; опубл. 10.07.1997.
303. Нестационарный электролиз / А. М. Озеров, А. К. Кривцов, В. А. Хамаев [и др.]; М-во высш. и сред. спец. образования РСФСР, Волгогр. ин-т инженеров гор. хоз-ва. — Волгоград: Ниж.-Волж. кн. изд-во, 1972. - 160 с.
304. Фомичев, В. Т., Вурдова, Н. Г., Губаревич, Г. П., Савченко, А. В. Использование импульсного электрического тока в технологии очистки сточных вод от примесей // *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета*. Серия: Строительство и архитектура. -2021. -№ 2 (83). - С. 97-103.
305. Влияние импульсного электролиза на физические и химические свойства электролитических осадков сплава олово-кадмий / Фомичев В.Т., Савченко А.В., Губаревич Г.П., Вурдова Н.Г. // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2020. № 2 (237). С. 66-70.
306. Zhao, D., Lee, L. Y., Ong, S. L., Chowdhury, P., Siah, K. B., Ng, H. Y. Electrodialysis reversal for industrial reverse osmosis brine treatment // *Separation and Purification Technology*. -2019. -V. 213. -P. 339–347.
307. Вурдова, Н. Г., Фомичев, В. Т. Электродиализ природных и сточных вод: учебное пособие по спец. "Строительство" / Н. Г. Вурдова, В. Т. Фомичев. - М.: Изд-во АСВ, 2001. - 144 с.

308. Promising approaches to recycling effluent residues from galvanizing operations // Vurdova N.G., Lebedev D.N.// Metallurgist. 2000. Т. 44. № 9-10. С. 455-457. DOI:[10.1023/A:1004876608440](https://doi.org/10.1023/A:1004876608440)

309. Perspective trends in solving the problems in utilization of precipitates of waste waters of galvanic production /Vurdova N.G., Lebedev D.N. //Metallurgist. 2000. № 9. p. 24-25.

310. Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды: распоряжение Правительства РФ от 08.07.2015 № 1316-р (ред. от 10.05.2019). URL: <http://www.pravo.gov.ru> (дата обращения: 21.07.2023).

311. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации. Приказ Минэнерго РФ 04.10.2022 №1070.

312. ПБ 10-574-03. Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов. – М.: Госгортехнадзор России, 2003. -215 с.

313. Об утверждении федеральных норм и правил в области промышленной безопасности: приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15 декабря 2020 г. № 536 "Правила промышленной безопасности при использовании оборудования, работающего под избыточным давлением".

314. Балабан-Ирменин, Ю. В., Рудакова, Г. Я., Маркович, Л. М. Применение антинакипинов в энергетике низких параметров / Ю. В. Балабан-Ирменин, Г. Я. Рудакова, Л. М. Маркович. - М.: Новости теплоснабжения, 2011. - 208 с.

315. Карюхина, Т. А., Чурбанова, И. Н. Химия воды и микробиология: учеб. / Т. А. Карюхина, И. Н. Чурбанова. 3-е изд., перераб. и допол. - М.: Стройиздат, 1995. - 208 с.

316. ГОСТ Р 51641-2000. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия: - М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. - С. 163-176.

317. Основные свойства строительных материалов: методические указания к лабораторным работам для студентов всех направлений подготовки, реализуемых НИУ МГСУ / сост. М. Б. Каддо, О. Б. Ляпидевская, С. М. Пуляев [и др.]. - Электрон. дан. и прогр. (4 Мб). - Москва: НИУ МГСУ, 2015. - Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/>.

318. ГОСТ 30036.2-93 Каолин обогащенный. Метод определения показателя адсорбции. – М.: Издательство стандартов, 1994. – 7 с.
319. Григорьев, П.Н., Матвеев, М.А. Растворимое стекло. – М.: Гос. изд-во лит-ры по стройматериалам, 1956. – 443 с.
320. Лурье, Ю.Ю., Рыбникова, А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 335 с.
321. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий. – М.: ЦИНАО, 1992. – 63 с.
322. ГОСТ 9758-2012. Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2014. – 110 с.
323. Васильев, В.П. Аналитическая химия. Книга 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.
324. ПНД Ф 14.1:2:4.128-98 (издание 2018 г). Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».
325. Киселев, А.В., Лыгин, В.И., Щепалин, К.Л. Исследование химических свойств дегидроксилированной и регидроксилированной поверхности кремнезема методом инфракрасной спектроскопии // Журнал физической химии. – 1986. – Т. 60, № 7. – С. 1701–1706.
326. Киселев, А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. Учебное пособие для хим., биол., и химико-технолог. спец. вузов. – М.: Высшая школа, 1986. – 360 с.
327. Дацко, Т.Я., Зеленцов, В.И., Дворникова, Е.Е. Физико-химические и адсорбционно-структурные свойства диатомита, модифицированного соединениями алюминия // Электронная обработка материалов. – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 59–68.
328. Грег, С., Синг, К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
329. Gibbs, G.V. Molecules as models for bonding in silicates // American Mineralogist. – 1982. – V. 67, № 5–6. – P. 421–450.
330. Chung, H.K., Kim, W.H., Park, J., Cho, J., Jeong, T.Y., Park, P.K. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required

amount of adsorbent // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – V. 28. – P. 241–246. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.02.021.

331. Айлер, Р. Химия кремнезема. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. Часть 1 / Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 416 с.

332. Семиохин, И.А., Страхов, Б.В., Осипов, А.И. Кинетика химических реакций: Учеб. пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 351 с.

333. Ho, Y.-S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions // *Scientometrics*. – 2004. – V. 59, P. 171. <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>.

334. Ho, Y.S., McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes // *Process Biochemistry*. – 1999. – V. 34. – P. 451. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).

335. Адлер, Ю.П., Грановский, Ю.В. Планирование эксперимента: работа с данными. – М.: ЛИРА, 2017. – 182 с.

336. Стадник, А.М. Исследование физико-химических закономерностей адсорбции некоторых ароматических соединений из водных растворов пористыми адсорбентами: диссертация кандидата химических наук. – Москва, 1975. – 222 с.

337. ГОСТ 17553-72 Мембраны ионообменные. Методы подготовки к испытанию. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 4 с.

338. Каталог продукции ООО «ИП Щекиноазот» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.azotom.ru/monopolyarnye-membrany> (дата обращения: 10.12.2022).

339. Мембранная электрохимия: лабораторный практикум / Н.А. Кононенко [и др.]. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2015. – 290 с.

340. Электрохимическая очистка сточных вод и водоподготовка: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1.48.01.04 «Технология электрохимических производств» / В. В. Жилинский, О. А. Слесаренко. – Минск: БГТУ, 2014. – 85 с.

341. Шапошник, В.А., Козадерова, О.А. Перенос водородных и гидроксидных ионов через ионообменные мембраны при сверхпредельных плотностях тока // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48, № 8. – С. 870–875.

342. Newman, J.S. *Electrochemical Systems*. – N.-Y.: Englewood Cliffs, 1973. – 309 p.

343. Gonzalez-Vogel, A., Rojas, O.J. Exploiting electroconvective vortices in electrodialysis with high-frequency asymmetric bipolar pulses for desalination in

overlimiting current regimes // *Desalination*. – 2020. – V. 474. – P. 114–190. DOI: 10.1016/j.desal.2019.114190.

344. Мембраны и мембранные технологии / Отв. ред. чл.-кор. РАН А.Б. Ярославцев. – М.: Научный мир, 2013. – 612 с.

345. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина, Г.А. Электрохимия. – 2-е изд., испр. и перераб. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.

346. Козлов, А.Ю., Мхитарян, В.С., Шишов, В.Ф. Статистические функции MS Excel в экономико-статистических расчетах.

347. Статистические методы в геологоразведочной практике: Методические указания к лабораторным работам / Санкт-Петербургский горный университет / сост. Я.Ю. Бушуев. – СПб., 2020. – 88 с.

348. Гмурман, В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика: Учебное пособие для вузов. – 10-е изд., стер. – М.: Высшая школа, 2004. – 479 с.

349. Поротов, Г.С. Математические методы моделирования в геологии. – СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского горного института, 2006. – 223 с.

350. Карнаухов, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.

351. Фенелонов, В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов. – Новосибирск: СО РАН, 2004. – 440 с.

352. Кремнистые породы СССР / отв. ред. У.Г. Дистанов. – Казань: Татарское кн. изд-во, 1976. – 412 с.

353. Шустина, В.П. Характеристика уральских и волжских опок / В.П. Шустина. – Текст: непосредственный // *Нефтяное хозяйство*. – 1937. – № 1. – С. 67-69.

354. Юрмазова, Т.А. Адсорбция нефтепродуктов и неорганических ионов на минеральном сорбенте / Т.А. Юрмазова и др. // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – № 5. – С. 125–134.

355. Михайлова, О.А. Изучение структуры и свойств нативных и активированных природных минеральных сорбентов / О.А. Михайлова, Т.З. Лыгина. – Текст: непосредственный // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2010. – Т. 46. – № 2. – С. 199-207.

356. Мдивнишвили, О.М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов / Кавказский институт минерального сырья им. А.А. Твалчредидзе. – 1983. – 268 с.

357. Pytka-Woszczyło, A., Róžańska-Boczula, M., Gizińska-Górna, M., Marzec, M., Listosz, A., Jóźwiakowski, K. Efficiency of Filters Filled with Rockfos for Phosphorus Removal from Domestic Sewage // *Advances in Science and Technology Research Journal*. – 2022. – V. 16. – № 4. – P. 176-188. DOI: 10.12913/22998624/152527.

358. Brogowski, Z., Renman, G. Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2004. – V. 13. – P. 15-20.

359. Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A.P., Hak, Y.K., Joshi, M.K. Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2021. – V. 9. – 105688.

360. Ngulube, T., Gumbo, J.R., Masindi, V. An update on synthetic dyes adsorption onto clay-based minerals: a state-of-art review // *Journal of Environmental Management*. – 2017. – V. 191. – P. 35-50.

361. Smol, Marzena, Włóka, Dariusz Use of Natural Sorbents in the Processes of Removing Biogenic Compounds from the Aquatic Environment // *Sustainability*. – 2022. – V. 14. – № 11. – P. 6432. DOI: 10.3390/su14116432.

362. Gustafsson, J.P., Renman, A., Renman, G., Poll, K. Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment // *Water Res.* – 2008. – V. 42. – P. 189-197.

363. Дубинин, М.М. Физико-химические основы сорбционной техники / М.М. Дубинин. – Текст: непосредственный. – 2-е изд. – М.-Л.: ОНТИ, 1935. – 536 с.

364. Алыкова, Т.В. Сорбционное концентрирование на минеральных сорбентах в химическом мониторинге объектов окружающей среды: дис. ... док. хим. наук: спец. 03.00.16 / Т.В. Алыкова. – Астрахань, 2003. – 407 с.

365. Чукин, Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема / Г.Д. Чукин. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.

366. Смирнов, П.В. Результаты комплексных исследований вещественного состава диатомитов Ирбитского месторождения / П.В. Смирнов. – Текст:

непосредственный // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 6. – С. 93-104.

367. Падалкин, Н.В., Евшин, П.Н. Модифицированные сорбенты на основе опоки для очистки вод / Н.В. Падалкин, П.Н. Евшин. – Текст: непосредственный // Труды Кольского научного центра РАН. – 2019. – № 1 (3). – С. 262-269.

368. Убаськина, Ю.А. Физико-химические основы получения адсорбента из диатомита для очистки различных жидких сред: дис. ... док. техн. наук: спец. 2.3.7 / Ю.А. Убаськина. – Москва, 2023. – 359 с.

369. Алыков, Н.М., Шачнева, Е.Ю. Использование сорбента СВ-1-А для очистки воды от флокулянтов // Естественные науки. – 2009. – № 4 (29). – С. 158–167.

370. Морозкина, Е.В. Структура и свойства опал-кристобалитов Свердловской области / Е.В. Морозкина.: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. – Екатеринбург, 2005. – 28 с.

371. Климов, Е.С., Бузаева, М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е.С. Климов, М.В. Бузаева. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.

372. Алыков, Н.М., Алыков, Е.Н., Яворский, Н.И., Алыкова, Т.В. Способ получения природного сорбента для очистки воды в системе хозяйственно-питьевого водоснабжения: пат. № 2370312 РФ, МПК В01J 20/16, С02F 1/28. – № 2007130719/15/15; заявл. 10.08.2007; опубл. 20.10.2009.

373. Косулина Т.П., Кононенко Е.А., Цокур О.С. Утилизация нефтяных шламов реагентным методом и использование продуктов утилизации в качестве вторичных материальных ресурсов // Альтернативная энергетика и экология. 2012. № 2. С. 187-192.

374. Ишков А.Г., Аكوпова Г.С., Козлов С.И., Стрекалова Л.В. Использование нефтесодержащих шламов при производстве активированных минеральных порошков для асфальтобетонных смесей. М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. 80 с.

375. Методическое пособие по применению «Критериев отнесения опасных отходов к классам опасности для окружающей природной среды» / З.А. Васильченко, В.И. Ковалева, А.В. Ляшенко. М., 2003. 48 с.

376. ГОСТ 26423-85 Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки. М.: Изд-во стандартов, 1985. 5 с.

377. Никифоров, И.А. Сорбционные свойства опоки: синтез, моделирование, применение: дис. ... канд. хим. наук / И.А. Никифоров. – Саратов, 1997. – 120 с.

378. Убаськина Ю.А., Коростелева Ю.А. Исследование возможности практического применения диатомита для очистки сточных вод // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 7. – С. 92–96. DOI: 10.12737/article\_5940f0199950b7.10091901.

379. Tümsek, F. Investigation of kinetics and isotherm models for the acid orange 95 adsorption from aqueous solution onto natural minerals // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2013. – V. 58. – № 3. – P. 551–559.

380. Bus, A., Karczmarczyk, A. Properties of lime-siliceous rock opoka as reactive material to remove phosphorus from water and wastewater // Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich. – 2014. – № 1. – P. 227–238.

381. П. Эткинс, Дж. де Паула. Физическая химия. В трех частях. т.1. Равновесная термодинамика. -М.: Изд-во МИР,2007. - 496 с.

382. Фролов Ю.Г. Физическая химия / Ю.Г.Фролов, В.В.Белик. -М: Химия, 1993. --464с.

383. Бузаева, М.В. Обезвреживание производственных сточных вод очисткой от нефтепродуктов и тяжелых металлов с использованием природных сорбентов и комплексонов: автореф. дис. ... докт. хим. наук: спец. 03.02.08 / М.В. Бузаева. – Ульяновск, 2011. – 44 с.

384. Ильичева, О.М. Структурное состояние и трансформации форм кремнезема в кремнистых и цеолитсодержащих карбонатно-кремнистых породах: автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук / О.М. Ильичева. – Казань, 2011. – 24 с.

385. Карымова, Я.О. Роль минералогического фактора в формировании фильтрационно-емкостных свойств газонасыщенных кремнистых отложений нижнеберезовской подсвиты севера Западной Сибири: дис. ... канд. геол.-мин. наук: спец. 25.00.12 / Я.О. Карымова. – Тюмень, 2020. – 153 с.

386. Исследования сорбционно-фильтровальных свойств материала ОДМ-2Ф и эффективности его применения в схемах контактного фильтрования на многослойной загрузке с целью повышения технологической надежности и производительности очистных сооружений донских водопроводов: отчет о НИР / ЮРГТУ (НПИ); рук. С.Н. Линевич. – Новочеркасск, 2000. – 100 с.

387. Дистанов, У.Г., Аксенов, Е.М., Ведерников, Н.Н. и др. Фанерозойские осадочные палеобассейны России: проблемы эволюции и минерагении неметаллов. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – 212 с.

388. Вурдова Н.Г. Экологически безопасный способ утилизации отработанного адсорбента для очистки воды / Н.Г. Вурдова // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2024. – Т. 13. – №3(67). – С. 179-187. – EDN: HBAQND.

389. Методы разделения и концентрирования: методическое пособие для студентов химического факультета / С.Г. Дмитриенко, С.В. Смирнова, Л.Н. Хатунцева и др. – Москва: МГУ, Химфак, 2008. – 197 с.

390. Химический анализ горных пород и минералов / Под ред. Н.П. Попова и И.А. Столяровой. – М.: Наука, 1974.

391. Джигола, Л.А. Сорбционная очистка водных объектов от цезия природным сорбентом: автореф. дис. ... канд. хим. наук: спец. 03.00.16 / Л.А. Джигола. – Махачкала, 2006. – 24 с.

392. Фидурова, С.Н. Сорбционное концентрирование ряда токсикантов на сорбенте СВ-100 как основа очистки природных и промышленных выбросов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: спец. 03.00.16 / С.Н. Фидурова. – Казань, 2005. – 24 с.

393. Котляр, В.Д., Братский, Д.И. Особенности глинистых опок как сырья для стеновой керамики // Вестник МГСУ. – 2009. – № 4. – С. 142–147.

394. ГОСТ 30036.2-93 Каолин обогащенный. Метод определения показателя адсорбции. – М.: Издательство стандартов, 1994. – 7 с.

395. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

396. Бельчинская, Л.И. Изучение структурных и адсорбционных характеристик при активации и модификации природных силикатов / Л.И. Бельчинская, К.А. Козлов,

А.В. Бондаренко и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7. – № 4. – С. 571–576.

397. Калюкова, Е.Н., Иванская, Н.Н. Исследование адсорбционных свойств некоторых природных сорбентов по отношению к катионам железа // Вестник Башкирского университета. – 2011. – Т. 16. – № 1. – С. 25–28.

398. ТУ 2164-003-50303912-03. Опоки дробленые модифицированные (ОДМ-2Ф).

399. Атлас текстур и структур осадочных горных пород. Ч. 3: Кремнистые породы / Под ред. А.И. Жамойда, А.В. Хабакова. – М: Недра, 1973. – 340 с.

400. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Version 2.3.2. 2012-08-19. URL: <http://www.iupac.org/> (дата обращения: 29.08.2024).

401. Практический опыт применения минерального сорбента в процессах водоподготовки и водоочистки // Брошко О.С., Вурдова Н.Г. // Сб. статей. 80-й юбилейная Всерос. научно-технич. конф. «Традиции и инновации в строительстве и архитектуре», г.Самара, апр.2023. С.441-448.

402. Вурдова Н.Г. Технологический подход к организации малосточных систем на нефтеперерабатывающих предприятиях / Вурдова Н.Г., Брошко О.С., Юрьев Ю.Ю., Изотов В.В., Тимофеева А.Г., Изотов В.В., Москвичева Е.В., Бастрыкин Е.А. // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. -2023. -№2(91).-С.140-149.

403. Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Allen S.J., et al. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth // Journal of Environmental Management. -2003. -V. 69. № 3. -P. 229-238.

404. M.Thommes, K.Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K.S.W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2015. PP. 1-19.

405. Lygin V.I., Chertichina O.I. The structure and properties of dehydroxylated silica surface: quantum-chemical studies // Colloids and Surfaces.- 1992. -V. 63. № 12. -P. 93-95.

406. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterisation and Chemical Modification of the Silica Surface. Amsterdam: Elsevier, 1995. -486 p.

407. Киселев В.Ф. О границах между физической и химической адсорбцией // В кн.: Основные проблемы теории физической адсорбции. Сб. трудов Первой всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. -М.: Наука, 1970. - С. 93-101.
408. Wang Z.Y., Zhang L.P., Yang Y.X. Structural investigation of some important Chinese diatomites // *Glass Physics and Chemistry*. -2009. -V. 35. № 6. -P. 673-679.
409. Агзамходжаев А.А., Журавлев Л.Т., Киселев А.В. и др. Регидроксилирование поверхности аморфных кремнеземов // *Коллоидный журнал*. -1974. -Т. 36. № 6. -С. 1145-1148.
410. Zhuravlev L.T. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas // *Langmuir*. -1987. -V. 3. № 3. -P. 316-318.
411. Лыгин В.И. Модели «жесткой» и «мягкой» поверхности. Конструирование микроструктуры поверхности кремнеземов // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева)*. -2002. -Т. 46. № 3. -С. 12-18.
412. Datsko T.Ya., Zelentsov V.I. Study of Adsorption Equilibrium in the System Methylene Blue + Nanocomposite TiO<sub>2</sub>/Diatomite // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. -2019. -V. 55. № 4. -P. 38. DOI: 10.5281/zenodo.3369691.
413. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2004. -V. 276. -P. 47. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.03.048.
414. Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solutions // *Journal of the Sanitary Engineering Division*. -1963. -V. 89. № 2. -P. 31. DOI: 10.1061/JSEDAI.0000430.
415. Hameed B.H., Ahmad A.A., Aziz N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash // *Chemical Engineering Journal*. -2007. -V. 133. -P. 195. DOI: 10.1016/j.cej.2007.01.032.
416. Дацко Т.Я., Зеленцов В.И. Кинетика и механизм адсорбции метиленового голубого композитом TiO<sub>2</sub>/диатомит и его компонентами // *Электронная обработка материалов*. -2023. -Т. 59. № 3. -С. 46-54. DOI: 10.52577/eom.2023.59.3.46.
417. Lerk C.F. Some Aspects of the Deferrisation of Groundwater. Technical University, Netherlands, 1965.

418. Ives K.J. Model Study of Filter Deposition Mechanisms. Department of Civil and Municipal Engineering, London, 1970.

419. Mackrle V. The Theory of Rapid Filtration // International Water Supply Congress, Barcelona, 1966.

420. Трemasова А.М., Ларина Ю.В. Шунгит и цеолит для обезвреживания сточных вод // Ученые записки КГАВМ им. Н.Э. Баумана. -2020. -№ 3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/shungit-i-tseolit-dlya-obezvrezhivaniya-stochnyh-vod> (дата обращения: 11.08.2024).

421. Оборудование для водоподготовки и водоочистки. Каталог компании. [Электронный ресурс]. URL: <https://techenergochim.com/ru> (дата обращения: 20.03.2021).

422. Установка для очистки производственно-дождевых сточных вод / Москвичева Е.В., Юрьев Ю.Ю., Вурдова Н.Г., Брошко О.С., Бирман Ю.А. - Пат. № 2812328 Российская Федерация, МПК C02F 1/465 (2006.01), C02F 1/52 (2006.01), C02F 9/00 (2006.01). - № 2023113857; заявл. 26.05.2023; опубл. 29.01.2024.

423. Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды. Утв. приказом МПР России от 15 июня 2001 г. № 511. -М.: МПР, 2001. -6 с.

424. Рудник М.И., Гаврилов Ю.Л., Резанова Е.Е. Технологии и оборудование ТЭК: Технологическо-аппаратурные условия создания и применения комплексной переработки опасных отходов с использованием технологии «DCR процесс» // Экологический вестник России. -2012. -№ 2. -С. 36-43.

425. Вайсман Я.И., Глушанкова И.С., Рудакова Л.В., Дьяков М.С. Исследования физико-химических свойств и термической деструкции отходов нефтеперерабатывающих предприятий // Научные исследования и инновации. -2010. -Т. 4. № 3. -С. 21-27.

426. Boelsing, F. Remediation of toxic waste sites – DCR technology in the field of immobilization and fixation of hazardous compounds. Hannover, Germany: Ministry of Economics, Technology and Traffic, Federal Republic of Germany, 1988.

427. Шпинькова М. С., Мещеряков С. В. Реагентное капсулирование нефтяных отходов с применением конечных продуктов технологии в качестве товарной продукции // Экология и промышленность России. -2013. -№ 12. -С. 20–23.

428. Цокур О. С. Повышение ресурсосбережения утилизацией нефтесодержащих отходов реагентным способом с получением экологически безопасных продуктов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. 03.02.08. -М., 2015. -26 с.

429. Ланина Т. Д. Комплексная утилизация нефтегазопромышленных отходов для обеспечения экологической безопасности и дополнительного извлечения минерального сырья: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. 25.00.16. -Ухта, 2009.

430. Сорбент для обезвреживания и утилизации токсичных нефтемаслозагрязнений: пат. 2281157 Рос. Федерация. № 2004136530/15; заявл. 14.12.04; опубл. 27.05.06. 8 с.

431. Гержберг Ю. М., Логунова Ю. В., Токарев В. В., Шалай В. В., Штриплинг Л. О. Разработка установки для обезвреживания углеводородсодержащих производственных отходов методом реагентного капсулирования // Машиностроение и машиноведение. Омский научный вестник. -2008. -№ 2 (68). -С. 76–81.

432. Tanaka, Y. Ion exchange membranes: fundamentals and applications / Y. Tanaka. -Amsterdam: Elsevier, 2007. -V. 12. -546 p.

433. Шапошник В. А., Васильева В. И., Григорчук О. В. Явления переноса в ионообменных мембранах. -М.: МФТИ, 2001. -200 с.

434. Choi S., Kim B., Nayar Kishor G., Yoon J., Al-Hammadi S. Techno-economic analysis of ion concentration polarization desalination for high salinity desalination applications // Water Research. -2019. -V. 155. -P. 162-174. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.023>.

435. Xu T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective // J. Membr. Sci. -2005. -V. 263. -P. 1–29.

436. Lemay, N., Mikhaylin, S., Mareev, S., Pismenskaya, N., Nikonenko, V., Bazinet, L. How demineralization duration by electro dialysis under high frequency pulsed electric field can be the same as in continuous current condition and that for better performances? // J. Membr. Sci. -2020. -V. 603. 117878.

437. Lee Hong-Joo, Moon Seung-Hyeon. Enhancement of electro dialysis performances using pulsing electric fields during extended period operation // Journal of Colloid and Interface Science. -2005. -V. 287. Is. 2. -P. 597-603. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.027>.

438. Ruiz B., Sstat P., Huguet P., Pourcelly G., Araya-Farias M., Bazinet L. Application of relaxation periods during electro dialysis of a casein solution: Impact on anion-exchange membrane fouling // Journal of Membrane Science. -2007. V. 287. Is. 1. -P. 41-50. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.09.046>.

439. Casademont Christophe, Sstat Philippe, Ruiz Benjamin, Pourcelly Gérald, Bazinet Laurent. Electro dialysis of model salt solution containing whey proteins: Enhancement by pulsed electric field and modified cell configuration // J. of Membrane Science. -2009. -V. 328. Is. 1–2.- P. 238-245. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.12.013>.

440. Faucher, M., Thibodeau, J., Ciftci Nazim O., Gaaloul, S., Bazinet, L. Phospholipid recovery from sweet whey by combination of electro dialytic processes and understanding of specific mechanisms involved // Chem. Eng. J. -2022. -V. 448. 137165.

441. Agüero R., Bringas E., Román M. F. S., Ortiz I., Ibañez R. Membrane Processes for Whey Proteins Separation and Purification. A Review // Curr. Org. Chem. -2017. -V. 21. -P. 1740–1752.

442. Eliseeva T., Kharina A. Desalination of Neutral Amino Acid Solutions in an Electromembrane System // Membranes. -2022. -V. 12. -p.665.

443. Способ адсорбционной осушки газа: пат. 2214856 Рос. Федерация. Зиберт Г. К., Запорожец Е. П. и др.; заявл. 14.02.2002; опубл. 27.10.2003.

444. Цзян Х. Протонообменные мембранные топливные элементы // Ассоциация «Глобальная энергия». Доклад о 10 прорывных идеях в энергетике на следующие 10 лет. -2023. -С. 94–102. <https://globalenergyprize.org/ru/2023/06/15/doklad-10-proryvnyh-idej-v-jenergetike-na-sledujushhie-10-let/>.

445. Mareev S., Gorobchenko A., Ivanov D., Anokhin D., Nikonenko V. Ion and Water Transport in Ion-Exchange Membranes for Power Generation Systems: Guidelines for Modeling // International Journal of Molecular Sciences. -2023. -Vol. 24, No. 34. DOI: 10.3390/ijms24010034.

446. An W., Zhao J., Lu J., Han Y., Li D. Zero-liquid discharge technologies for desulfurization wastewater: A review // *Journal of Environmental Management*. -2022. -Vol. 321, Article 115953. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115953.
447. Tanaka Y. *Electrodialysis // Progress in Filtration and Separation / Y. Tanaka. Academic Press, -2015. -P. 207-284.*
448. Turek M., Mitko K., Piotrowski K., Dydo P., Laskowska E., Jakóbiak-Kolon A. Prospects for high water recovery membrane desalination // *Desalination*. -2017. -Vol. 401. -P. 180-189. DOI: 10.1016/j.desal.2016.12.012.
449. Larchet C., Nouri S., Aucler B., Dammak L., Nikonenko V. Ion Exchange Membranes: Properties and Applications // *Advances in Colloid and Interface Science*. -2008. -Vol. 139. -P. 45-63. DOI: 10.1016/j.cis.2008.02.001.
450. Zabolotsky V. I., Nikonenko V. V. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties // *Journal of Membrane Science*. -1993. -Vol. 79, No. 2-3. -P. 181-198. DOI: 10.1016/0376-7388(93)80005-V.
451. Физико-химические свойства ионообменных материалов / Н. П. Березина [и др.]. -Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 1999. -82 с.
452. Электрохимические свойства и структура ионообменных мембран при термохимическом воздействии / В. И. Васильева [и др.] // *Электрохимия*. -2014. -Т. 50, № 8. -С. 875-883.
453. Синтез и исследование диффузионных свойств катионообменных мембран на основе МК-40, модифицированных оксидом церия / П. А. Юрова [и др.] // *Российские нанотехнологии*. -2016. -Т. 11, № 11-12. -С. 75-78.
454. Zaltzman B., Rubinstein I. Electro-osmotic slip and electroconvective instability // *Journal of Fluid Mechanics*. -2007. -Vol. 579. -P. 173-226. DOI: 10.1017/S0022112007005308.
455. Nikonenko V. V., Yaroslavtsev A. B., Pourcelly G. Ion transfer in and through charged membranes: Structure, properties, and theory // *Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules*. -2012. -P. 267-336.
456. Харкац Ю. И. О механизме возникновения запредельных токов на границе ионообменная мембрана/электролит // *Электрохимия*. -1985. -Т. 21, № 7.- С. 974-977.

457. The membrane-solution interface under high-performance current regimes of electrodialysis by means of laser interferometry / V. I. Vasil'eva [et al.] // *Desalination*. - 2006. -Vol. 192, Is. 1-3. -P. 408-414. DOI: 10.1016/j.desal.2006.07.030.

458. Ярославцев А. Б., Никоненко В. В. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение // *Российские нанотехнологии*. - 2009. -Т. 4, № 3-4. -С. 44-65.

459. Сафронова Е. Ю., Стенина И. А., Ярославцев А. Б. О возможности изменения транспортных свойств ионообменных мембран посредством обработки // *Мембраны и мембранные технологии*. -2017. -Т. 7, № 2. -С. 77-85.

460. Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Belova E. I., Sistat P., Huguet P., Pourcelly G., Larchet C. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis // *Advances in Colloid and Interface Science*. - 2010. -Vol. 160, No. 1-2. -P. 101-123. DOI: 10.1016/j.cis.2010.08.001.

461. Characterization and cleaning of anion-exchange membranes used in electrodialysis of polyphenol-containing food industry solutions; comparison with cation-exchange membranes / M. Bdiri [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – Vol. 210, Is. 2. – P. 636-650.

462. Mikhaylin S., Bazinet L. Fouling on ion-exchange membranes: classification, characterization and strategies of prevention and control // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2016. – Vol. 229. – P. 34-56.

463. Mechanisms of chemical cleaning of ion exchange membranes: a case study of plant-scale electrodialysis for oily wastewater treatment / H. Guo [et al.] // *J. Membrane Sci.* – 2015. – Vol. 496, Is. 12. – P. 310-317.

464. Гуляева Е. С., Беренгартен М. Г. Применение метода импульсной переполюсовки для снижения концентрационной поляризации мембран в процессе электродиализа // *Вода: химия и экология*. – 2011. – № 3. – С. 25-32.

465. Lemay N., Mikhaylin S., Bazinet L. Voltage spike and electroconvective vortices generation during electrodialysis under pulsed electric field: Impact on demineralization process efficiency and energy consumption // *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. – 2019. – V. 52. – P. 221-231. DOI: 10.1016/j.ifset.2018.12.004.

466. Impact of pulsed electric field on electrodialysis process performance and membrane fouling during consecutive demineralization of a model salt solution containing a high magnesium/calcium ratio / N. Cifuentes-Araya [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 361, Is. 1. – P. 79-89.

467. Rybalkina O.A., Sharafan M.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. Two mechanisms of  $H^+/OH^-$  ion generation in anion-exchange membrane systems with polybasic acid salt solutions // *Journal of Membrane Science.* – 2022. – V. 651. – P. 120449. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120449.

468. Kumar P., Rubinstein S. M., Rubinstein I., Zaltzman B. Mechanisms of hydrodynamic instability in concentration polarization // *Phys. Rev. Research.* – 2020. – V. 2. – P. 033365.

469. Письменная Н. Д. [и др.] Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах // *Электрохимия.* – 2007. – Т. 43, № 3. – С. 325-345.

470. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Гидродинамика. Т. VI. – М.: Физматлит, 2001. – 731с.

471. Духин С. С., Мищук Н. А., Тахистов П. В. Электроосмос второго рода и неограниченный рост тока в смешанном монослое ионита // *Коллоидный журнал.* – 1989. – Т. 51, № 3. – С. 616-618.

472. Способ обессоливания воды/ Фомичев В.Т., Вурдова Н.Г. // Патент на изобретение № 2151743 С1 РФ, МПК С02F 1/469, В01D 61/42.- № 98103842/12 : заявл. 03.03.1998: опубл. 27.06.2000.

473. Suez поставит ИНК оборудование для очистки сточных вод Иркутского завода полимеров [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://neftegaz.ru/news/Gazohimija/670103-suez-postavit-ink-oborudovanie-dlya-ochistki-stochnykh-vod-irkutskogo-zavoda-polimerov/>. (дата обращения: 10.11.2023).

474. Badessa T., Shaposhnik V. A. The electrodialysis of electrolyte solutions of multi-charged cations // *J. Membr. Sci.* – 2016. – V. 498. – P. 86-93.

475. Sizat P., Huguet P., Ruiz B., Pourcelly G., Mareev S.A., Nikonenko V.V. Effect of pulsed electric field on electrodialysis of a NaCl solution in sub-limiting current regime // *Electrochimica Acta.* – 2015. – V. 164. – P. 267-280. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.02.197.

476. Brine Treatment (ZLD) [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.lenntech.com/processes/brine-treatment-ZLD.htm> (дата обращения: 15.03.2023).

477. Методика определения предотвращенного экологического ущерба. – М.: Госкомэкология РФ, 1999. – 92 с.

478. Постановлении Правительства РФ от 13.09.2016 № 913 «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду и дополнительных коэффициентах» [Электронный ресурс] / Правовой Сервер КонсультантПлюс: Электрон. дан. – М.: Электр. период. издание, 1992–2019. – Режим доступа: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_204671/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_204671/) (дата обращения: 21.05.2024).

479. Телин Н.В., Сеницын Н.Н., Соколов А.В., Кобзев И.В., Лобанова А.А. Методология стабилизационной обработки воды в системе оборотного водоснабжения металлургических предприятий // Вестник Череповецкого гос. университета. Промышленная теплоэнергетика. – 2009. – № 1(20). – С. 95-98.

480. Дриккер Б.И. Использование органофосфонатов и композиций на их основе для предотвращения отложений, коррозии и биообрастаний в оборотных циклах водоснабжения промпредприятий и на энергетических объектах // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – № 3. – С. 16-18.

481. Фесенко Л.Н., Игнатенко С. И., Черкесов А. Ю., Костюков В. П. Совершенствование технологии очистки высококонцентрированных сульфидных сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. – 2012. – № 4. – С. 67–73.

482. Черкесов Ю.А. Железо-каталитическая технология очистки высококонцентрированных сероводородсодержащих сточных вод предприятий нефтеоргсинтеза // Водоснабжение и санитарная техника. – 2020. – № 11. – С. 16–26.

483. Инженерно-экологический справочник / Тимонин А.С., Абиев Р.Ш., Голубева О.А., Гонопольский А.М., Дмитриев С.М., Санчес А.Б. и др. Под общей редакцией А.С. Тимонина. Изд. 2-е, Т.1. – Калуга: Издательство «Ноосфера», 2015. – 1148с.

484. Behrens P., Hawranek M. MANUAL FOR THE PREPARATION OF INDUSTRIAL FEASIBILITY STUDIES. Newly revised and expanded edition. UNIDO, United Nations Industrial Development Organization. – Vienna, 1991.

485. Коммерческая оценка инвестиционных проектов. Основные положения методики. Альт-Инвест. – Москва, 2015. – 100 с.

486. Вурдова Н.Г., Москвичева Е.В., Тимофеев А.Г., Изотов В.В., Кузов А.В. Определение стоимости инвестиционного проекта на предпроектной стадии (на примере реконструкции водоочистных сооружений) // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. -2022. -№ 4(89). -С.138-152.

487. Вурдова Н.Г. Экономическое обоснование замкнутых водооборотных циклов на промышленном предприятии / Вурдова Н.Г., Юрьев Ю.Ю., Изотов В.В. // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. -2023. -№5(93).-С.111-120.

488. Новоселов, А. Л., Лобковский, В. А. Эколого-экономический анализ замещения видов топлива при производстве тепловой и электрической энергии // Проблемы региональной экологии. - 2014. № 3. - С. 71-76.

489. Cokins, G. Activity Based Cost Management: An Executive Guide. New York: John Wiley & Sons, 2001. -253 p.

490. Humphreys, K. K., ed. Project and cost Engineer's Handbook. 4th ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2005.

491. Pinto, J. K., Venkataraman, R. Cost and Value Management in Projects. 1st ed. August 26, 2011. -304 p.

492. Ржевская, Т. В., Петрова, П. А. Методы определения стоимости строительства на предпроектной стадии: международный опыт // Вестник государственной экспертизы. -2020. -№ 2. -С. 15–21.

493. Мухаррамова, Э. Р. Стоимостной инжиниринг в строительстве // Российское предпринимательство. - 2016. -Т. 17, № 10. -С. 1179–1196. DOI: 10.18334/rp.17.10.35283.

494. AACE International Recommended Practice No. 18R-97 COST ESTIMATE CLASSIFICATION SYSTEM – AS APPLIED IN ENGINEERING, PROCUREMENT, AND CONSTRUCTION FOR THE PROCESS INDUSTRIES TCM Framework: 7.3 – Cost Estimating and Budgeting. -2005.

495. Методические материалы по применению оценки стоимости жизненного цикла продукции при подготовке к закупке ранее не закупувавшейся, в том числе инновационной, высокотехнологичной продукции. 01.02.2018. URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71766688/> (дата обращения: 10.11.2023).

496. Гогина, Е. С., Гуринович, А. Д. Применение методики ЛСС для оценки эффективности инвестиционных проектов сооружений очистки сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. -2016. - № 9. - С. 36–41.

497. Paul, R., Kenway, S., Mukheibir, P. How scale and technology influence the energy intensity of water recycling systems. An analytical review // Journal of Cleaner Production. 2019. Vol. 215. pp. 1457-1480. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.148>.

498. Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов, 3-я редакция, испр. и доп. -Институт современного анализа РАН, Центральный экономико-математический институт РАН и др. -М., 2004.

499. Акулинжин, А. И. FEED – стадия проекта. -2020. -URL: <https://finswin.com/projects/osnovnye/feed.html/> (дата обращения: 30.12.2021).

500. О составе разделов проектной документации и требованиях к их содержанию (с изменениями на 15 сентября 2023 года): Постановление Правительства РФ от 16.02.2008 N 87.

501. Rowe, W. An Anatomy of Risk. New York: John Wiley, 1997. -488 p.

502. Анализ рисков и обеспечение защищенности критически важных объектов нефтегазохимического комплекса: учеб. пособие / Н. А. Махутов, В. Н. Пермяков, Р. С. Ахметханов и др. -Тюмень: ТюмГНГУ, 2013. -560 с.

503. Кучер Д.Е., Харченко С.Г. Некоторые подходы к стратегии экологической безопасности. // Экология и промышленность России. 2022. Т. 26. № 10. С. 66-71. DOI:10.18412/1816-0395-2022-10-66-71

504. Методика оценки риска аварий на опасных производственных объектах магистрального трубопроводного транспорта газа : утв. приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 26.12.2018 г. № 647. URL: <https://docs.cntd.ru/document/552083261/> (дата обращения: 24.05.2022).

505. О применении в 2021 году ставок платы за негативное воздействие на окружающую среду: постановление Правительства РФ от 11.09.2020 г. № 1393. URL: <https://base.garant.ru/74641910/> (дата обращения: 24.05.2022).

506. Hutchins, G. ISO 31000: 2018 Enterprise Risk Management. CERM Academy Series on Enterprise Risk Management, -2018. -301 p.

507. ГОСТ Р ИСО 31000-2010. Менеджмент риска. Принципы и руководство. Введ. 09.01.2011. М.: Стандартиформ, -2012. -28 с.

508. ГОСТ Р ИСО 14001-2016. Системы экологического менеджмента. Требования и руководство по применению. Введ. 29.04.2016. -М.: Стандартиформ, -2016. -32 с.

509. Комплексная оценка эколого-экономических рисков предприятия по переработке отходов / Булгакова Л.М., Костылева Л.Н., Попова Л.В., Репин П.С., Джумабаева М. // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6. ; URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=11116> (дата обращения: 27.01.2023).

510. Вурдова Н.Г. Развитие корпоративной системы управления проектами: опыт инжиниринговой компании// Научные исследования и разработки. Российский журнал управления проектами.2020. -Т.9, № 4. -С. 21-29. DOI 10/12737/2587-6279-2021-9-4-21-29.

511. Хорошавин, А. В., Холодов, А. С. Подходы к оценке устойчивого развития организаций. Разработка и апробация эколого-экономических показателей устойчивого развития для нефтегазовых предприятий // Экономика природопользования. -2018. № 6. -С. 24-41.

512. Велижанская, С. С. Пути повышения эффективности производства // Планово-экономический отдел. 2019. № 7. URL: [https://www.profiz.ru/peo/7\\_2019/effektivnost\\_proizvodstva/](https://www.profiz.ru/peo/7_2019/effektivnost_proizvodstva/) (дата обращения: 02.08.2022).

513. Нестеров, А. К. Основные технико-экономические показатели предприятия // Энциклопедия Нестеровых. - URL: <https://odiplom.ru/lab/osnovnye-tehniko-ekonomicheskie-pokazateli-predpriyatiya.html> (дата обращения: 04.05.2022).

514. Белов, П. Г. Системный анализ и моделирование опасных процессов в техносфере: учеб. пособие для вузов. М.: Изд. центр «Академия», 2003. 507 с.

515. Олейник, К. А. Экологические риски в предпринимательской деятельности. М.: Анкил, -2002. -208 с.

516. Мхитарян, В. С., Шишов, В. Ф., Козлов, А. Ю. Прогнозирование запаса средств для ликвидации последствий техногенных аварий // Прикладная эконометрика. -2010. № 3 (19). -С. 91–100.

517. Цопа, Н. В., Косенко, Ж. В. О применении методологии управления эколого-экономическими рисками строительных проектов // Экономика строительства и природопользования. -2017.- № 2 (63). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/o-primeneni-i-metodologii-upravleniya-ekologo-ekonomicheskimi-riskami-stroitelnyh-proektov> (дата обращения: 19.08.2024).

518. Алексева, Е. А. Управление экологическими рисками предприятий // Экология производства. -2021. - № 10. -С. 74-100.

519. Вурдова Н.Г. Оценка эколого-экономических рисков предприятия на примере его канализационных очистных сооружений / Вурдова Н.Г., Куликова Е.Ю.// Водоснабжение и санитарная техника. -2025. -№2. -С.12-18. DOI: 10.35776/VST.2025.02.02.

520. Вурдова Н.Г. Принцип эколого-экономической сбалансированности в развитии водного хозяйства крупного предприятия // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2025. - №.2. -С.28-42. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2025\_2\_0\_28.

521. Вурдова Н.Г. Сравнение методов обратного осмоса и электродиализа при деминерализации природных и сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. -2025. -№2. -С.22-28. DOI: 10.35776/VST.2025.02.10.

522. Вурдова Н.Г. Утилизация опасных шламов литификацией опоками / Вурдова Н.Г., Куликова Е.Ю. // Строительство и техногенная безопасность. – 2024. - №35(87). – С.81-87. DOI: 10.29039/2413-1873-2024-35-81-87.

## Акты о практическом применении результатов диссертационной работы



Общество с ограниченной ответственностью  
«Производственная фирма «ВИС»  
(ООО «ПФ «ВИС»)  
117393, г. Москва,  
ул. Профсоюзная, 56  
Тел.: + 7 (495) 789 85 55  
Факс: + 7 (495) 789 85 56  
e-mail: info@pfvis-msk.ru  
www.pfvis.ru

Коммерческому директору  
ЗАО «Юнимет»  
Бирману Ю.А.

*05.08.2013 № 3156/МД/2013*

## ОТЗЫВ

Начиная с 2009г. компания ЗАО «Юнимет» сотрудничает с ООО «ПФ «ВИС» на объектах ООО «Новоуренгойского ГХК».

ЗАО «Юнимет» разработал технологическую часть проекта - Титул10: «Канализационные очистные сооружения», включающую технологии очистки хозяйственно-бытовых и производственно-дождевых стоков, утилизации и обезвреживания производственных отходов и ТБО.

Согласно субподрядному договору ЗАО «Юнимет» изготовил и поставил в срок технологическое оборудование, выполнил шеф-монтажные работы.

Разработанная специалистами ЗАО «Юнимет» (главный технолог Вурдова Н.Г.) и опробованная технология по замене импортной загрузки в фильрах доочистки сточных вод Dynasand на отечественную загрузку из природного сорбента (ОДМ-2Ф) показала положительные результаты : улучшилась эффективность процесса очистки , снизились эксплуатационные затраты. Опробованная технология может быть применена на других предприятиях.

Заместитель Генерального  
директора-Начальник управления  
по реализации проектов

С.Б. Скворцов



МИНИСТЕРСТВО СТРОИТЕЛЬСТВА И ЖИЛИЩНО-КОММУНАЛЬНОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
(МИНИСТРОМ РОССИИ)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АВТОНОМНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ»  
(ФАУ «ГЛАВГОСЭКСПЕРТИЗА РОССИИ»)

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель начальника

В.М.Вернигов

« 24 » декабря 2014 г.

**ПОЛОЖИТЕЛЬНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ № 1859 -14/ГГЭ-9573/02**

(№ в Реестре 00-1-4-5416-14)

**Объект капитального строительства**

«Западно-Сибирский комплекс глубокой переработки углеводородного сырья (УВС) в полиолефины мощностью 2,0 млн. тонн в год с соответствующими объектами общезаводского хозяйства (ОЗХ)»  
(626150, Тюменская область, г. Тобольск, Промзона)

**Объект государственной экспертизы**

проектная документация и результаты инженерных изысканий  
«Западно-Сибирский комплекс глубокой переработки углеводородного сырья (УВС) в полиолефины мощностью 2,0 млн. тонн в год с соответствующими объектами общезаводского хозяйства (ОЗХ)»

**Проектная документация и результаты инженерных изысканий**

Общество с ограниченной ответственностью  
**«Нефтехимпроект Космос-Нефть-Газ»**

(ООО «Нефтехимпроект КНГ»)



394019, г. Воронеж, ул. 9 Января, 180  
 Тел./факс: (4732) 47-95-11  
 Тел.: (4732) 47-95-16, 47-95-78  
 e-mail: [neftehim@nkng.vrn.ru](mailto:neftehim@nkng.vrn.ru)  
 Web site: [www.kng.ru](http://www.kng.ru)  
 ИНН/КПП 3662090971/366201001  
 ОГРН 1043600071657

Заместителю  
 Генерального директора  
 по проектированию  
 ЗАО «Юнимет»  
 Протопопову А.С.

28.04.2015 № 345-02  
 на исх. № \_\_\_\_\_ от « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 г.

[asp@unimet.ru](mailto:asp@unimet.ru)

*О выдаче технологической документации*

Уважаемый Алексей Сергеевич!

Прошу Вас предоставить технологическую документацию (техреглмент и ТУ) на согласованные заказчиком сорбционные фильтры для включения в разработку рабочей документации по объекту «Западно-Сибирский комплекс глубокой переработки углеводородного сырья в полиолефины мощностью 2,0 млн. тонн в год с объектами общезаводского хозяйства (ОЗХ). Водоблок для объектов ОЗХ. Установка выпаривания соледержащих стоков УВСС. Канализационные очистные сооружения».

Главный инженер проекта

тел. (473) 247-95-72

*[Handwritten signature]*  
 28.04.15

П. Л. Попов



**ОАО «ГАЗПРОМ»**  
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ**  
**«ГАЗПРОМ ДОБЫЧА НАДЫМ»**  
 (ООО «Газпром добыча Надым»)

**ЗАО «Юнимет»**

**УПРАВЛЕНИЕ**  
**КАПИТАЛЬНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА**

Кедровая ул., д. 8а, г. Надым, Ямало-Ненецкий автономный округ,  
 Российская Федерация, 629730  
 Тел.: (3499) 56-98-08, факс: (3499) 56-22-61, 53-83-13  
 E-mail: manager@uks.nadym-dobycha.gazprom.ru, www.gazprom.ru  
 ОКПО 00153751 ОГРН 1028900578080 ИНН/КПП 903019671/890302002

24.05.2015

№ 54/9065

на № \_\_\_\_\_

от \_\_\_\_\_

**О внедрении результатов опытно-  
 промышленных испытаний**

Оборудование, изготовленное ЗАО «Юнимет», с 2006 года по сегодняшний день работает на объектах Бованенковского НГКМ, Харасавэйского ГКМ и Юбилейного НГКМ ООО «Газпром добыча Надым». Предприятием выполняется весь комплекс проектно-конструкторских работ, осуществляется изготовление и поставка водопроводно-канализационного оборудования, шеф-монтажные и пуско-наладочные работы

Для строительства объектов ООО «Газпром добыча Надым» Обществом были поставлены 23 станции очистки производственных сточных вод. Станции изготовлены блочно-модульным исполнением, полностью автоматизированы, укомплектованы оборудованием известных мировых производителей: «Grundfos», «Flygt», «Siemens», «Krone» и др.

Проведенные Обществом в 2015 году опытно-промышленные испытания по использованию в качестве сорбционных материалов природных сорбентов (тип ОДМ-2Ф) показали хорошие результаты. Применение новых сорбционных материалов снизило эксплуатационные затраты очистных сооружений. Ожидаемый экономический эффект по 2015 году составит не менее 1 млн. рублей.

Полученные результаты ОПИ рекомендованы к применению на других объектах ООО «Газпром добыча Надым».

**Заместитель начальника управления  
 по комплектации и материально-  
 техническим ресурсам**

**В.Н. Коршунов**

Площадка строительства НГХК

(место строительства)

ООО «Новоуренгойский газохимический комплекс»

(Наименование предприятия заказчика)

Производственный корпус поз.181.  
Технологическая линия очистки  
хозяйственно-бытовых, производственных  
сточных вод.

(Наименование производственного узла)

ООО ПФ «ВИС»

(наименование генподрядной и строительной  
организации)

ЗАО «ЮНИМЕТ»

(наименование пуско-наладочной организации)

**АКТ  
РАБОЧЕЙ КОМИССИИ О ПРИЕМКЕ ОБОРУДОВАНИЯ ПОСЛЕ  
КОМПЛЕКСНОГО ОПРОБОВАНИЯ**

г.Новый Уренгой

" 04 " \_\_\_\_\_ июля 2014 г.

Рабочая комиссия, назначенная ООО «Новоуренгойский газохимический комплекс»  
*[наименование организации-заказчика (застройщика), назначившей рабочую комиссию]*  
решением от " 18 " апреля 2014 г. № 0113

в составе:

председателя - представителя заказчика (застройщика) Надточия В.И., главного  
инженера ООО «НГХК»

членов комиссии - представителей:

Начальник УКС ООО «НГХК»	Никулин Ю.В.
Главный энергетик ООО «НГХК»	Шаманаев В.В.
Главный механик ООО «НГХК»	Жилев В.А.
Начальник ОАИУСиС ООО «НГХК»	Богданов А.В.
Заместитель главного энергетика по теплоснабжению ООО «НГХК»	Миголь В.Г.
Заместитель начальника СКЗ по защите объектов ООО «НГХК»	Мальцев Н.П.
Заместитель начальника территориального управления НТУ ООО ПФ «ВИС»	Лепустин Е.В.

Заместитель начальника территориального  
управления – начальник технологического  
управления НТУ ООО «ПФ «ВИС»

Абасов А.О.

Заместитель генерального директора ЗАО  
«Юнимет»

Вурдова Н.Г.

Главный специалист ЗАО «Юнимет»

Анисов А.А.

УСТАНОВИЛА:

1. Оборудование:

Технологической линии очистки хозяйственно-бытовых и/производственных и сточных вод

смонтированное в Производственном корпусе поз. 181 (приложение 1),  
*(наименование здания, сооружения, цеха)*

входящего в состав Канализационных очистных сооружений. Титул 10,  
*(наименование предприятия, его очереди, пускового комплекса)*

прошло комплексное опробование, включая необходимые пусконаладочные работы,  
совместно с коммуникациями с "01" мая 2012 г. по "01" июля 2014 г.

в течение \_\_\_\_\_  
*(дни или часы)*

в соответствии с установленным заказчиком порядком и по Рабочей программе пуско-  
наладочных работ линии очистки хозяйственно-бытовых сточных вод,

*(наименование документа, по которому проводилось комплексное опробование)*

2. Комплексное опробование, включая необходимые пусконаладочные работы,  
выполнено ЗАО «ЮНИМЕТ»

*(наименования организации-заказчика, пусконаладочной организации)*

3. Дефекты проектирования, изготовления и монтажа оборудования, выявленные в  
процессе комплексного опробования, а также недоделки, устранены.

4. В процессе комплексного опробования выполнены дополнительные работы,  
указанные в приложении 2 к акту.

5. Выданы технологические рекомендации – приложение 3,4.

*С. И. Савельев*

## Решение рабочей комиссии:

Оборудование, прошедшее комплексное опробование «под нагрузкой», считать готовым к передаче в опытно-промышленную эксплуатацию и оказанию услуг, предусмотренных проектом в объеме, соответствующем нормам освоения проектных мощностей в начальный период. *Производительности и качества исходного сырья соизмеримо приложению 1, 3 в начальный период без учета производительности канализации КТ. Оборудование принимается в систему - продольно-контурно-теплогидравлически с замкнутым контуром соизмеримо приложению*

Председатель рабочей комиссии

Главный инженер ООО «НГХК»

Надточий В.И.

Члены рабочей комиссии

Начальник УКС ООО «НГХК»

Никитин Ю.В.

Главный энергетик ООО «НГХК»

Шаманов В.В.

Главный механик ООО «НГХК»

Жилев В.А.

Начальник службы ОАИУСиС ООО «НГХК»

Богданов А.В.

Заместитель главного энергетика по теплоснабжению ООО «НГХК»

Миголь В.Г.

Заместитель начальника СКЗ по защите объектов ООО «НГХК»

Мальцев Н.П.

Заместитель начальника территориального управления НТУ ООО «ПФ «ВИС»

Лепустин Е.В.

Заместитель начальника территориального управления – начальник технологического управления НТУ ООО «ПФ «ВИС»

Абасов А.О.

Заместитель генерального директора ЗАО «Юнимет»

Вурдова Н.Г.

Главный специалист ЗАО «Юнимет»

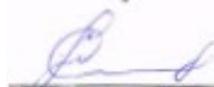
Анисов А.А.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

Оборудование линии очистки хоз-бытовых, производственных сточных вод

Таблица 1

№ п/п	Наименование	Поз. по ГП (ГХ)	Кол-во	Тип, марка	Примечание
1	Фильтр-сепаратор	1/1, 1/2	2	СЖС-80-Юн	
2	Флотатор напорный	2/1, 2/2	2	УПФР-20-Юн	
3	Нитриденитрификатор	3/1, 3/2	2	-	
4	Нитрификатор	4/1, 4/2	2	-	
5	Вторичный отстойник	5/1, 5/2	2	-	
6	Биореактор	6/1	1	-	
7	Фильтр песчаный (блок фильтрации 1 ступень)	Ф.1.1.- Ф. 1.4	4	DynaSand DST15D	
8	Фильтр угольный (блок фильтрации 2 ступень)	Ф.2.1.- Ф. 2.4	4	DynaCarbon DST15D	применить загрузку ОДМ-2Ф
9	Установка УФ-обеззараживания	УФ7/1, УФ 7/2	2(1раб.+ 1рез.)	УДВ-5А300Н	
10	Насосная станция подачи	Н1/1, Н1р, Н1/2	1	СМ100-65-200-4	
11	Насосная станция промывки	Н22	1	1К100-80-160-с	
12	Насосная станция откачки флотопены	Н5, Н5р	1	Nemo NM031BY02S12B	
13	Насосная станция откачки осадка	Н6, Н6р	1	SE 1.50.65.22.EX.2.50.D Grundfos	
14	Насосная станция избыточного ила	Н8, Н8р	1	Nemo NM031BY02S12B	
15	Емкость накопительная флотопены	Е 1.1	1	-	
16	Емкость накопительная очищенной воды	Е 2.2, Е 3.2	2 (раб.)	-	
17	Насосная станция блока фильтрации	Н23, Н23р	1	NB50-160/175 A-F-B GQQE Grundfos	
18	Насосная станция блока фильтрации	Н24, Н24р	1	NB50-160/175 A-F-B GQQE Grundfos	
19	Компрессорная станция	КП1, КП1р	2	DMD 100crd EKOMAK	



Доработка РД, возникшая в период ПНР, требующая проведения СМР  
и дополнительных ПНР

Таблица 3.

№ п/п	Состав изменения	Где зафиксировано	Примечание
1	Узел дозирования раствора соды (новый).	3267-НГХК-КОС - 181- ТХ, изм.11	
2	Узел дозирования раствора акваурата/хлорного железа (новый).	3267-НГХК-КОС - 181- ТХ, изм.11	
3	Узел дозирования и загрузки глицерина (новый).	3267-НГХК-КОС - 181- ТХ, изм.11	
4	Система орошения (пеногашения).	3267-НГХК-КОС - 181- ТХ, изм.11	
5	Биореактор (новый) поз.6/2.	3267-НГХК-КОС - 181- ТХ, изм.11	
6	Изменение схемы работы фильтров Ф1.1.-Ф1.4 , Ф2.1-Ф2.4 с последовательной на параллельную с заменой загрузки угольной на ОДМ2Ф	3267-НГХК-КОС - 181- ТХ, изм.11	

Замечания по линии очистки производственно хозяйственно-бытовых сточных вод после комплексного опробования оборудования под нагрузкой

№ п/п	Замечания	Примечание
1	Заменить насос пенно-флотационной установки КМ 80-50-200 ЕУ2 (НПФУ 2/2)	Насос вышел из строя в процессе ПНР
2	Смонтировать узел регулирования давления подачи воздуха на биореактор	Протокол № 2 от 07.02.2013г.
3	Смонтировать трубопровод отвода промывочной воды песчаных фильтров х/б линии в трап КНС 193	Рекомендации ООО «Юнимет» С изменением ПД
4	Доукомплектовать использованные в процессе ПНР ЗИП согласно спецификации	Проект 3267-НГХК-КОС-181 ТХС (стр. 28-31)
5	Произвести засыпку фильтров ОДМ2Ф, установить перемычку между емкостями Е2/2 и Е3/2	Проект 3267-НГХК-КОС-181-ТХ изм. 12.1 от 06.14.
6	Выдать откорректированный регламент.	По результатам ПНР
7	В связи с увеличением дозы ила по весу, согласно выданной режимной карте по результатам ПНР, увеличить производительность эрлифтов вторичных отстойников.	С изменениями ПСД
8	Выполнить работы после доработки РД, возникшие в процессе ПНР, согласно приложения №2 табл №3 данного акта.	
9	После проведения монтажных работ, до передачи объекта в эксплуатацию провести ПНР вновь монтируемого оборудования.	

Начальник цеха ВИК



А.А. Соловьев

Заместитель главного энергетика  
по теплотехнике



В.Г. Миголь



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
**«ВНИПИгаздобыча»**

(ОАО «ВНИПИгаздобыча»)

ул. Сажи и Ванцетти, д. 4, г. Саратов, Российская Федерация, 410012  
 тел.: (8452) 74-33-23, факс: (8452) 74-30-17  
 e-mail: box@vnipligaz.gazprom.ru, www.vnipligaz.ru

**ФАКСИМИЛЬНОЕ СООБЩЕНИЕ**

03.07.2015г. № 21-11-ЕД-4612/ *12096*  
 на № \_\_\_\_\_

Куда: ЗАО «Юнимет»

г. Москва

Кому: Главному технологу

Н.Г.Вурдовой

Факс: (495) 620-09-90

Стр.: 2

По вопросу «Unirain-100»,  
 поз. ПП 186, ш.4612

**Уважаемая Надежда Георгиевна!**

Направляем Вам на электронный адрес unimet@unimet.ru письмо ООО «Газпром добыча Ноябрьск» №45/1085-45 от 30.06.2015. в котором «Заказчик» согласовал результаты проведения опытно-промышленных испытаний на установке "Unirain-100" с применением технологии очистки на природном сорбенте.

В связи с этим просим Вас предоставить технологический регламент работы установки и технические данные (технические условия, паспорт, инструкции, сертификаты соответствия и др.) для привязки оборудования в проекты, выполняемые институтом.

Приложение:

1. Письмо ООО «Газпром добыча Ноябрьск» №45/1085-45 от 30.06.2015г.  
 – на 1-ом листе.

Главный инженер

А.Е. Бурданов



«КАЗАН  
МИЛЛИ ТИКШЕРЕНУ  
ТЕХНОЛОГИЯ УНИВЕРСИТЕТЫ»  
ЮГАРЫ БЕЛЕМ БИРУ  
ФЕДЕРАЛЬ ДӘУЛӘТ БЮДЖЕТ  
МӘГАРИФ УЧРЕЖДЕНИЕСЕНЕҢ  
«СОЮЗХИМПРОМПРОЕКТ»  
ПРОЕКТ ИНСТИТУТЫ

Юр. адрес: 420015, Казан, К. Маркса ур., 68  
✉ 420032, Казан, Димитров ур., 11  
☎ (8-843)294-94-50 факс 294-92-80  
<http://www.cxpp.ru>  
E-mail: [cxpp@cxpp.ru](mailto:cxpp@cxpp.ru)

ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ  
«СОЮЗХИМПРОМПРОЕКТ»  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО  
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Юр. адрес: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68  
✉ 420032 г. Казань, ул. Димитрова, 11  
☎ (8-843)294-94-50 факс 294-92-80  
<http://www.cxpp.ru>  
E-mail: [cxpp@cxpp.ru](mailto:cxpp@cxpp.ru)

исх. № 31-2735 / 1

« 22 » 05 2018г.

Генеральному директору  
АО «Юнимет»  
**г-же Н.Г. Вурдовой**  
E-mail: [unimet@unimet.ru](mailto:unimet@unimet.ru)

**Уважаемая Надежда Георгиевна**

ПИ «Союзхимпромпроект» ФГБОУ ВО «КНИТУ» рассмотрело предлагаемую Вами технологию сорбционной очистки сточных вод с применением природного сорбента. Анализ результатов исследования и Ваш опыт внедрения с доказанным экономическим эффектом позволяет использовать технологию во многих проектах, выполняемых нашим институтом.

В настоящее время институт разрабатывает проектную и рабочую документацию на канализационные очистные сооружения промышленных сточных вод по объектам «ЛОС производительностью по принимаемым стокам до 145 м<sup>3</sup>/час» (ОЭЗ «Алабуга») и «ЛОС Саратоворгсинтез производительностью 100 м<sup>3</sup>/час». В рамках данной работы использованы предлагаемые Вами рекомендации, технологические и технические решения.

**Заместитель директора  
по науке и инновационной деятельности**

**О.А. Филиппов**

Акционерлык жамгыяте  
**НЕФТЬ СЭНАГӘТЕ ОБЪЕКТЛАРЫНА**  
**ПРОЕКТАР БАШКАРУЧЫ КАЗАН ИНСТИТУТЫ**  
 Россия Федерациясе, Татарстан Республикасы

**НЕФТЕХИМ ПРОЕКТ**

Акционерное общество  
**КАЗАНСКИЙ ИНСТИТУТ ПО ПРОЕКТИРОВАНИЮ**  
**ОБЪЕКТОВ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**  
 Российская Федерация, Республика Татарстан

420061, РТ, Казань, ул. Н. Ермакова, 29, т. (843) 272-42-25. E-mail: nhr@oilpro.ru www.oilpro.ru

ОКПО 12997932. ОГРН 1031630205232. ИНН/КПП 1660063707/166001001

Дата: «31» 10 2018 г. № НХП-1223

О согласовании технологии  
 блочно-модульной станции Unigrain объекта  
 12628 БМХВП «Абдулово»

Генеральному директору  
 АО «Юнимет»  
 Н.Г. Вурдовой  
 unimet@unimet.ru

Главному инженеру-первому заместителю  
 начальника управления  
 НГДУ «Ямашнефть»  
 А.А. Нурғалиеву  
 priem\_jan@tatneft.ru

Уважаемая Надежда Георгиевна!

Институт рассмотрел представленные Вами материалы исследований, технические и технологические решения с применением в качестве блока доочистки сточных вод отечественного сорбционного материала. Предложенные решения позволяют достигать необходимой степени очистки до норм ПДК водоемов рыбохозяйственного назначения, а также использовать очищенную сточную воду для технических нужд предприятия.

Учитывая положительный опыт применения на других нефтегазовых объектах, институт рекомендует применение технологии очистки производственных сточных вод с разработкой, изготовлением и поставкой блочно-модульной станции (поз.8 по генплану) для объекта 12628 БМХВП «Абдулово».

Главный инженер

Н.А. Кузьмин

Толстоброва С.А. (843) 273-07-73 доб. 342





62-18 № ГМК/ 8366 -исх  
На № 141/18 от 18.05.18

О согласовании технологии

Генеральному Директору

ООО «Юнимет»

Н.Г. Вурдовой

Тел.: (495) 620 09 90, доб. 031

e-mail: unimet@unimet.ru

01.06.2018

8366

Уважаемая Надежда Георгиевна!

Благодарим Вас за предоставленное приглашение посещения установок очистки стоков на ООО Новоуренгойский газохимический комплекс с использованием технологии сорбционной доочистки на самопромывных фильтрах Dynasand.

Предлагаемые Вами технические и технологические решения могут использоваться в проекте МЗ-2 ЛПС. Реконструкция производства элементарной серы. г.Норильск.

Руководитель Проектного офиса Серного проекта  
Медного завода Департамента управления  
инвестиционными проектами

А.В. Северилов

Щепетов Д.В.  
(495)787-76-67 доб. 3227



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
«ЛУКОЙЛ-Волгоградэнерго»

№ 16-03-935 Дата 15.03.22

на № \_\_\_\_\_

от \_\_\_\_\_

Первому заместителю генерального директора -  
главному инженеру  
ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка»  
Наумову П.А.

Уважаемый Павел Анатольевич!

В марте 2022г. в ООО «ЛУКОЙЛ-Волгоградэнерго» должна быть объявлена закупка на приобретение импортных реагентов для обработки оборотных систем и очистки сточных вод ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка». Но, в связи с неблагоприятной ситуацией сложившейся в Европе, существуют большие риски несвоевременной поставки или не поставки реагентов. В целях добросовестного и качественного оказания услуг для ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка», предлагаю провести замену импортных реагентов отечественными аналогами. Для оборотных систем приобрести реагенты серии ЭКОТЕЧ прошедших в 2021г. опытно-промышленные испытания на БОВ-6, а именно:

№	Наименование реагентов SUEZ	Наименование реагентов ЭТ
1	Реагент Gengard GN 8165	Реагент ЭКОТЕЧ ING2010
2	Реагент Gengard GN 7300	Реагент ЭКОТЕЧ ING2010
3	Реагент Gengard GN 8274	Реагент ЭКОТЕЧ ING1050
4	Реагент Depositrol BL6501	Реагент ЭКОТЕЧ ING1050
5	Реагент Spectrus BD 1501E	Реагент ЭКОТЕЧ DB70
6	Реагент Spectrus OX 1201	Реагент ЭКОТЕЧ NB82
7	Реагент Spectrus NX 1164	Реагент ЭКОТЕЧ NB82

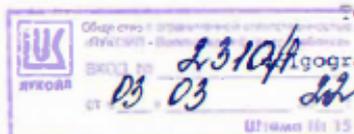
Для очистки сточных вод, предлагаю применить сорбционный метод доочистки с использованием природного сорбента опоки Коменоярского месторождения (Астраханская область), провести ОПИ сорбента отечественного производства, при испытаниях рекомендуется опираться на материалы исследования к.т.н. Вурдовой Н.Г. Полученный результат пробегать предлагаю утвердить в рабочем порядке и принять решение о его применении.

Заместитель генерального директора-  
главный инженер

О.И.Баландин

В.Н.Долгачев  
55-61-51

400029, Российская Федерация,  
г. Волгоград, ул. им. Моцарта, док 17,  
корпус 2, кабинет 201



Тел.: (8442) 25-28-59  
email: gogradenergo@lukoil.com



ООО «БМТ»

600033, Россия, г. Владимир, ул. Элеваторная 6  
КПП 332701001 ИНН 3327124320 ОГРН 1143327005722  
Телефон: (4922) 52-23-50 (53, 54) Факс: (4922) 52-23-14  
E-mail: vladimir@vladbmt.ru Сайт: www.vladbmt.ru

16 декабря 2024г

## СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационного исследования

Вурдовой Надежды Георгиевны

В ответ на поступивший автореферат диссертации на соискание степени доктора технических наук Вурдовой Н.Г. «Совершенствование мембранных и сорбционных технологий в водообороте крупных предприятий на основе эколого-экономической сбалансированности сообщаем, что результаты исследования внедрены и используются в практике деятельности ООО «Баромембранные технологии».

Более, чем 20-ти летний опыт нашей компании позволяет охарактеризовать предложенные Вурдовой Н.Г. технологические и технические решения, как эффективные технологии для очистки производственных, хозяйственно-бытовых и дождевых сточных вод до требований к возврату в производственный процесс, сбросу в канализацию или поверхностные водоемы.

Обозначенные Надеждой Георгиевной проблемы по преодолению импортной зависимости как никогда актуальны и свойственны многим отраслям промышленности, а выполненное исследование позволяет широко внедрять в практику водоочистки и водоподготовки разработанные ее процессы сорбционной очистки и деминерализации.

Выполненное исследование по применению дисперсных кремнеземов и, в частности опоки, в качестве фильтрующей загрузки содержит достаточно полный и научно обоснованный материал с подтвержденным практическим применением. Автором доказана целесообразность применения предлагаемого сорбента на сооружениях большой производительности, свойственной предприятиям рассматриваемой отрасли. Предложенная технология очистки сточных вод с применением сорбента из опоки нашла применение в проектах нашей компании, таких как очистка поверхностных (ливневых и талых) сточных вод с территории различных производств ООО «Крокошпан Калуга», расположенных на площадях АО «ОЭЗ ПИТ «Калуга», реконструкция очистных сооружений шахты

«Черемуховская» (АО «СУБР», г. Североуральск), очистки поверхностных сточных вод аэропорта Шереметьево.

Важно также отметить комплексный подход автора к процессу утилизации отработанного сорбента. Применение метода литификации различных опасных отходов является одним из направлений деятельности нашей компании, поэтому предложенный способ нашел практическое применение в проектах: обезвреживания жидких отходов полигона токсичных промышленных отходов «Красный Бор», установка переработки водного слоя накопителя хим. отходов (НХО) и накопителя нефтешламов (ННШ) ПАО «Северсталь», г. Череповец; ликвидация накопленного вреда окружающей среде: «Мазутохранилище открытого типа «Нефтеямы» в г. Балахне Нижегородской области» и др.

Представляет большой научный и практический интерес выполненное Вурдовой Н.Г. исследование по интенсификации электродиализного метода обессоливания растворов. К сожалению, приходится констатировать, что ввиду превалирования импортной техники и технологий обратного осмоса, не заслуженно отдален электродиализ. Притом, что советские (российские) научные школы были хорошо известны во всем мире. В своем исследовании Вурдова Н.Г. обосновала с научной точки зрения интенсификацию метода путем использования импульсного электрического тока взамен постоянного, показала возможности и перспективы электродиализа, так как за счет ведения процесса на переменном токе резко снижаются затраты электроэнергии – ключевом сдерживающем факторе. Это позволяет надеяться на его дальнейшее развитие и более широкое применение, особенно в процессах с «нулевым жидким сбросом».

Генеральный директор



А.А. Поворов

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б.****Перечень объектов, на которых апробированы результаты диссертации,  
за 2006-2020 г.г.**

1. ПАО «Газпром», ООО «Новоуренгойский Газохимический Комплекс». Проектная и рабочая документация канализационных очистных сооружений бытовой, производственной и солесодержащей канализации, производительностью 5000 м<sup>3</sup>/сут. Комплектная поставка технологического оборудования цеха канализационных очистных сооружений, шеф-монтаж, сопровождение строительства, авторский надзор, пуско-наладочные работы. 2006-10г.г.

2. АО «Саратовский НПЗ». Обоснование инвестиций в реконструкцию канализационных сооружений очистки 50 000 м<sup>3</sup>/сут и строительство закрытого шламакопителя на 100 000т. 2006г.

3. ЕВРАЗ. ООО «Новокузнецкий металлургический комбинат». Технико-экономическое обоснование строительства очистных сооружений и систем водоотведения промплощадки НКМК, производительностью 280 000 м<sup>3</sup>/сут, включая системы оборотного водоснабжения, локальные и общезаводские очистные сооружения. 2008г.

4. АО НК Роснефть». Разработка концепции (ОТР) очистки сточных вод ООО «РН-Туапсенефтепродукт» с учетом перевалки нефтепродуктов на экспорт в объеме 17 млн. тонн в год. 2008г.

5. ПАО «Газпром», ООО «Новоуренгойский Газохимический Комплекс». Проект термической утилизации производственных отходов НГХК, в т.ч. жидких углеводородных отходов 17000 т/год, ТБО 200 т/год, осадков канализационных и водопроводных очистных сооружений. Комплексная поставка технологического оборудования цеха утилизации отходов КОС и сжигания ТБО, шеф-монтаж, сопровождение строительства, авторский надзор, пуско-наладочные работы. 2009г.

6. СИБУР. ООО «ЗапСибНефтехим». ТЭО строительства объектов систем водоснабжения и водоотведения комплекса «ЗапСиб-2», г. Тобольск. Потребность Комплекса в воде технического качества составляет 60000 м<sup>3</sup>/сут, 2012г.

7. ПАО «Газпром». ООО «Газпром переработка». Разработка ТЭО для систем водоподготовки и очистки сточных вод Амурского ГПЗ. 2014г.

8. СИБУР. ООО «ЗапСибНефтехим». Канализационные очистные сооружения завода производительностью 14400 м<sup>3</sup>/сут. Установка выпаривания солесодержащего стока. Проектная и рабочая документация, 2015г.

9. АО «Камабумпром». Канализационные очистные сооружения ОАО «Камабумпром». Проведение комплексного технологического обследования.

Разработка основных технических решений. Техническое перевооружение очистных сооружений ООО «Камабумпром». 2016г.

10. ПАО «Метафракс» в г.Губаха Пермского края. Разработка базового проекта для строительства установки очистки сточных вод в составе комплекса «Аммиак-карбамид-меламин». 2017г.

11. ПАО «Новатэк». «Ямал СПГ». Канализационные очистные сооружения. Установка очистки дождевых и талых сточных вод, производительностью 3600 м<sup>3</sup>/сут; Установка очистки химически загрязненных сточных вод с узлом очистки свалочного фильтрата, производительностью 2500 м<sup>3</sup>/сут. Закачка очищенных стоков в пласт. Проектная и рабочая документация. 2017г.

12. ПАО «Новатэк». ООО «Арктикгаз». Оценка технического состояния установки биологической очистки сточных вод на площадке УКПГ Самбургского НГКМ. Проведение ОПИ для подтверждения технологии очистки производственных сточных вод. 2017г.

13. ООО «Лукойл-Коми». Проведение технического аудита Установки очистки пластовой воды производительностью 1600 м<sup>3</sup>/час и Блока подготовки пластовой воды производительностью 1150 м<sup>3</sup>/час. 2018г.

14. ПАО «Норникель». Медный завод. КОС. Разработка проектной и рабочей документации очистных сооружений производственной канализации производительностью 4800 м<sup>3</sup>/сут с организацией водооборотного цикла. 2019г.

15. ПАО «ЧТПЗ». Реконструкция очистных сооружений промышленной канализации. Техническое сопровождение реализации проекта: Проведение ОПИ. Разработка технологии очистки сточных вод предприятия. Разработка ТЗ на проектно-изыскательские работы. Негосударственная экспертиза проектной документации. 2019г.

16. ПАО «Новатэк». ООО «АрктикСПГ». Канализационные очистные сооружения. Установка очистки дождевых и талых сточных вод, производительностью 3500 м<sup>3</sup>/сут; Установка очистки химически загрязненных сточных вод, производительностью 2500 м<sup>3</sup>/сут. Закачка очищенных стоков в пласт. Проектная и рабочая документация. Поставка. Шеф-монтаж. Пуско-наладка. 2020г.

17. ОАО «НИПИГазпереработка». Амурский ГПЗ. Аудит технологических расчетов водопроводных и канализационных очистных сооружений завода. Проектная и рабочая документация. 2020г.

**ПРИЛОЖЕНИЕ В.**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ  
АО «ГМС НЕФТЕМАШ»

ОКПД2 28.29.12.114

СОГЛАСОВАНО  
Заместитель управляющего директора  
по техническому развитию  
  
Е.А. Дерунов  
« 28 » 09 2022 г.

УТВЕРЖДАЮ  
Управляющий директор  
  
Ю.Г. Орлов  
« 29 » 09 2022 г.

**Установки водоподготовки**

**Технические условия**  
ТУ 28.29.12-097-00137182-2022  
(вводятся впервые)

Дата введения в действие  
« 29 » 09 2022 г.

СОГЛАСОВАНО  
Заместитель управляющего  
директора по инжинирингу –  
Директор филиала  
АО «ГМС Нефтемаш» в г. Москве  
  
А.В. Крячков  
« 29 » 09 2022 г.

2022

Имя, N подл.		Подпись и дата	
Имя, N дубл.		Подпись и дата	
Имя, N инж. N		Подпись и дата	
Имя, N подл.		Подпись и дата	

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ  
АО «ГМС НЕФТЕМАШ»

ОКПД2 28.29.12.114

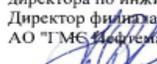
СОГЛАСОВАНО  
Заместитель управляющего директора  
по техническому развитию  
  
Е.А. Дерунов  
« 28 » 09 2022 г.

УТВЕРЖДАЮ  
Управляющий директор  
  
Ю.Г. Орлов  
« 29 » 09 2022 г.

**Установки очистки сточных вод**

**Технические условия**  
ТУ 28.29.12-098-00137182-2022  
(вводятся впервые)

Дата введения в действие  
« 29 » 09 2022 г.

СОГЛАСОВАНО  
Заместитель управляющего  
директора по инжинирингу –  
Директор филиала  
АО «ГМС Нефтемаш» в г. Москве  
  
А.В. Крячков  
« 29 » 09 2022 г.

2022

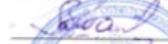
Имя, N подл.		Подпись и дата	
Имя, N дубл.		Подпись и дата	
Имя, N инж. N		Подпись и дата	
Имя, N подл.		Подпись и дата	

ОКП 48 5912

ООО «ЮНИМЕТ»

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор

 В.В.Шалаев

«ЮНИМЕТ» 2005г.



**БЛОЧНО-МОДУЛЬНАЯ УСТАНОВКА**

**UniRAIN**

**ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ**

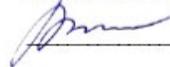
**ТУ 4859-002-44487397-05**

(впервые)

Дата введения 15.04.2005

РАЗРАБОТАЛ:

Главный технолог

 Н.Г.Вурдова



ОКП 48 5912

ООО «ЮНИМЕТ»

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор

 В.В.Шалаев

«ЮНИМЕТ» 2005г.



**БЛОЧНО-МОДУЛЬНАЯ УСТАНОВКА**

**UniDEF**

**ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ**

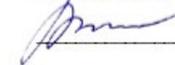
**ТУ 4859-001-44487397-05**

(впервые)

Дата введения 15.04.2005

РАЗРАБОТАЛ:

Главный технолог

 Н.Г.Вурдова



Обзор отраслевых техпроцессов

Таблица Г.1 – Основные технологические процессы переработки нефти и участие в них воды [составлено по 13,39,61,81]

Процесс	Роль воды в процессе	Основные загрязнения, мг/дм <sup>3</sup>	Направления утилизации / очистки
Подготовка нефти к переработке: обезвоживание и обессоливание на электро-обессоливающих установках ЭЛОУ	Вода участвует в техпроцессе обессоливания нефти	Соли – 7000-10000, нефтепродукты – 1000-1500, мех. примеси - 150-200	Сброс в канализацию на очистные сооружения (ОС)
Первичная переработка нефти – атмосферная и вакуумная перегонка нефти (АВТ)	Для охлаждения нефтепродуктов	Нагрев до 45-90 °С	Сброс в канализацию на ОС
	Конденсация паров нефтепродуктов и газов осуществляется путем прямого смешения паров с холодной водой в барометрических конденсаторах	Нефтепродукты -300-500; сульфиды 1200-4500; фенолы 5-15; ХПК 6000-8000; БПКп 1600-3500	
Вторичная деструктивная переработка нефти (крекинг, риформирование, гидрогенизация, изомеризация и др.)	Для охлаждения нефтепродуктов	Нагрев до 45-90 °С	Продувка системы и СВ сбрасываются в канализацию на ОС
	Вода из водоотделителя при конденсации пара	Нефтепродукты – 350-550; сульфиды – 1500-2500; фенолы – 50-350	
	Отмывка нефтепродуктов при гидрокрекинге и гидроочистке	Нефтепродукты – 200; сульфиды – 9000-12500	
	Битумная	Нефтепродукты - 800	
	Висбрекинг	Нефтепродукты – 350-550	

Процесс	Роль воды в процессе	Основные загрязнения, мг/дм <sup>3</sup>	Направления утилизации / очистки
Установки получения и очистки масел и парафинов (комбинированная масляная установка, глубокая переработка мазута и др.	Для охлаждения нефтепродуктов	Нагрев до 45-90 °С. При неисправности аппаратов происходит загрязнение нефтепродуктами -350-450, растворителями-100, фенолами-10-30	Сброс в канализацию на ОС
Товарные и сырьевые парки	Промывка резервуаров. Пожаротушение	Нефтепродукты – 1000-2500	Сброс в канализацию на ОС

Таблица Г.2 – Перечень крупнейших НПЗ и НХК в РФ и методы очистки их сточных вод (данные на 2021г)

НПП/НХП	Собственник	Мощность по переработке, млн. тонн	Методы очистки сточных вод (рис.1.9)**	Примечание
1	2	3	4	5
РНПК	Роснефть	18,8	МО-ФХО-БХО-УФО	По сооружениям МО и ФХО разработана проектная документация (ПД) и пройдена ГГЭ. планируется закупка оборудования и СМР в2022. По БХО - очистные сооружения старые. Есть ПД от «Биотехпрогресса», принято решение отказаться и корректировать ПД. Параллельно прорабатывается вопрос о передаче БХО в концессию «Росводоканалу»
Туапсинский НПЗ	Роснефть	12,0	МО-ФХО-БХО-УФО	Очистные сооружения 2010 г. Применена технология MBR. Не работает нормально, сброс осуществляется на городские ОС г.Туапсе. Происходит разработка ТЗ на тех. перевооружение БХО с целью достижения нормативов на сброс в водоем и обеспечения проектной пропускной способности ко времени ввода в 2025 г. второго комплекса производственных мощностей завода

<b>НПП/НХП</b>	<b>Собственник</b>	<b>Мощность по переработке, млн. тонн</b>	<b>Методы очистки сточных вод (рис.1.9)**</b>	<b>Примечание</b>
ЛУКОЙЛ-Волгоград нефтепереработка	Лукойл	15,7	МО-ФХО	Идет реконструкция 2020- 23гг сооружений механической и ФХО
Нижегород-нефтеоргсинтез	Лукойл	17,0	МО-ФХО-БХО-УФО	Планируется реконструкция в 2023-24 гг
Пермнефте-оргсинтез	Лукойл	13,1	МО-ФХО-БХО-УФО	Планируется реконструкция в 2023-24 гг
Газпром Нефтехим Салават	Газпром	10,0	МО-ФХО	Планируется реконструкция в 2023-24 гг
Московский НПЗ	Газпром нефть	11,0	МО-ФХО-БХО/МБР-УОО/УУО-УФО	Реконструкция очистных проведена в 2017 г. Применена технология MBR
Омский НПЗ	Газпром нефть	20,9	МО-ФХО-БХО/МБР-УОО/УУО-УФО	Реконструкция завершена в 2022 г. Идут ПНР. Применена технология MBR
ООО "КИНЕФ"	Сургутнефтегаз	20,1	МО-ФХО-БХО-УФО	Планируется реконструкция.
ЗапСибНефтехим	Сибур	2,5	МО-ФХО-БХО-УОО/УУО-УФО-ZLD	Введены в эксплуатацию в 2020г. Возврат в оборот 98% очищенных вод.
Нижнекамск-нефтехим	Сибур + Таиф	1.2	МО-ФХО-БХО/МБР-УОО/УУО-УФО-ZLD*	Идет реконструкция БХО. В три этапа.
Амурский ГХК*	Сибур	2,7	МО-ФХО-БХО/МБР-УОО/УУО-УФО-ZLD*	Идет проектирование и закупка оборудования
*)Новое строительство. **) Обозначения к рисунку 1.9				

Таблица Г.3 – Перечень технологических мероприятий по снижению энерго- и водопотребления

Мероприятия по улучшению технологического процесса	Достижимый эффект (источник)	Принадлежность к НДТ
<b>Технологические мероприятия на основном производстве</b>		
Замена водяного охлаждения воздушным	На 60 - 70 % сокращается расход оборотной воды и объем промышленных стоков на установках АВТ при использовании аппаратов воздушного охлаждения (АВО) [94, 95].	Имеется, ИТС 30
Внедрение комбинированных укрупненных установок, таких как ЛК-6У, КТ-1, Г-43-107, укрупненных АВТ-6, ГФУ и др.	В 2-3 раза сокращается потребление оборотной воды; сокращается на 40 - 60 % количество образующихся сточных вод [96].	Имеется, ИТС 30
Ликвидация стадии промежуточного охлаждения нефтепродуктов	Уменьшается количество сточных вод за счет сокращения числа насосов, их укрупнения, применения сальников с торцовым уплотнением, снижения общей площади насосных станций и установок [97].	Имеется, ИТС 30
Замена конденсаторов смешения конденсаторами поверхностного типа.	Расход охлаждающей воды сокращается в 3-4 раза, уменьшаются газовые выбросы в атмосферу [98].	Имеется, ИТС 30
Применение рециркуляции воды по ступеням установок ЭЛОУ.	Сокращаются расход воды в 2 раза, а, следовательно, и количество стоков с ЭЛОУ [98, 102, 105].	Имеется, ИТС 30, НДТ 28
Применение высокоэффективных нефте-растворимых веществ	Снижается количество деэмульгаторов в сточных водах [99, 100]	Имеется, ИТС 30, НДТ 28
Применение физической стабилизации бензинов на установках АВТ, каталитического и термического крекинга, установках замедленного коксования	Происходит удаление из бензинов растворенного сероводорода, в результате этого бензины становятся стабильными и не требуют защелачивания [101, 102]. При этом ликвидируется или резко уменьшается один из наиболее загрязненных видов сточных вод – сернисто-щелочных [14, 97, 98, 101, 105].	Имеется, ИТС 30,
Улучшение предварительной подготовки нефти на промыслах	Снижение солесодержания в сбрасываемых с установок СВ [19,27, 66, 98, 101-104].	Имеется, ИТС 30, НДТ 28

Продолжение табл.Г.3.

Мероприятия по улучшению технологического процесса	Достижимый эффект (источник)	Принадлежность к НДТ
<b>Технологические мероприятия вспомогательного производства</b>		
Разработка новых ингибиторов коррозии, стабилизаторов и антинакипинов	Предлагаемые в [106] ингибиторы защищают БОВ от зарастания биомассой (органикой) за счет поддержания в циркуляционной воде определенной концентрации ионов меди; дозирование ингибитора Д-30 улучшает химико-технологическую защиту оборудования.	Имеется, ИТС 30,
Вспомогательные технологические и технические приемы, снижающие производственное водопотребление	Экономия воды за счет устранения утечек, рациональной обвязки оборудования, повторно-последовательного использования воды, новейшего водо-охлаждающего оборудования [94, 95, 107-109].	Имеется, ИТС 30
Перекачка нефтепродуктов, легкоиспаряющихся и токсичных жидкостей	За счет применения герметичных насосов и насосов с торцовыми уплотнениями предотвращается попадание этих загрязнений в сточные воды [110-112].	Имеется, ИТС 30
Строительство современных блоков обратного водоснабжения, водоподготовительных установок (ВПУ) и канализационных очистных сооружений (КОС)	За счет применения нового типа оборудования, основанного на последних научных разработках, включая: мембранные технологии [113,114], автоматизацию технологического процесса и автоматизированный контроль параметров [115,116], новые фильтрующие, ионообменные и сорбционные материалы и др., расширены возможности для организации замкнутых водооборотных систем ЗВС [117-120].	Имеется, ИТС8, ИТС 47







Таблица Д.3 – Значения показателей качества промышленно-ливневых стоков (при сухой погоде) ООО «ЗапСибнефтехим»

№ п.п.	Наименование показателя	Установка пиролиза	Установка по производству ПНП и ПВП	Установка по производству полипропилена	Площадка ОЗХ	Требования к оборотной воде
1	ХПК, мг О/л	600-1 300	41-50	200	<150	36±4
2	БПК <sub>5</sub> , мг О/л	200-700	-	100	<30	<10
3	БПК <sub>полн</sub> , мг О/л	-	0	-	<30	<10
4	Нефтепродукты, мг/л	-	-	-	<50	1.50±0.15
5	Масла, мг/л	<25	0-10.0	-	5.0	0
6	Углеводороды, мг/л	<25	0-25.0	-	10.0	0.05
7	Взвешенные вещества, мг/л	15-210	12.0-50.0	-	<500	<3
8	Солесодержание, мг/л	460-650	-	-	<50	300±30
9	Метанол, мг/л	<30	-	-	0	0
10	Бензол, мг/л	<5	-	-	0	0
11	Фенол, мг/л	<15	-	-	0	0
12	Водородный показатель, ед.рН	6.5-8.5	7.5-8.5(макс.9.5)	-	6.8-8.5	6.8-8.5
13	Общий органический углерод, мг/л	-	12.0-15.0	-	-	-
14	Медь, мг/л	-	0.06-0.10	-	-	0.002
15	Хром(3 <sup>+</sup> ), мг/л	-	0.01-2.5	-	-	0.001
16	Хром(6 <sup>+</sup> ), мг/л	-	0.01-2.5	-	-	0.01
17	Кислота стеариновая, мг/л	-	45.0	-	-	0
18	Красители, мг/л	-	0.25-25.0	-	-	0
19	Никель, мг/л	-	0.005-0.010	-	-	0.01
20	Цинк, мг/л	-	0.95-1.00	-	-	0.01
21	Сульфиды, мг/л	-	0.05-0.10	-	-	0
22	Хлориды, мг/л	-	135-200	-	-	40±4
23	Углеводороды с длинной цепью: C <sub>12</sub> -C <sub>19</sub> – 30%, C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> – 70%, мг/л	-	5	5	-	0
24	Изобутанол, мг/л	-	-	18	-	0
25	Этанол, мг/л	-	-	6	-	0
26	Частицы полипропилена, мг/л	-	-	100	-	0

Таблица Д.4 – Химсостав соледержащих стоков, направляемых на очистку

№ п.п.	Наименование показателя	Концентрат после установки обратного осмоса	Установка деминерализованной воды (ЛИНДЕ)	Нейтрализованная отработанная щелочь	Котельная	Усредненный сток на выпарную установку
1	Расход, м <sup>3</sup> /ч	44,00	83,00	8,00	1,00	136,00
2	Общее соледержание, мг/л	12 611,00	16 270,00	100 000,00	10 000,00	20 364,80
3	Взвешенные вещества, мг/л	0,00	0,00	0,00	-	0,00
4	Нефтепродукты, мг/л	0,5	1,00	0,00	-	0,80
5	Кальций, мг/л	1 486,00	150,00	0,00	-	595,00
6	Магний, мг/л	416,00	15,00	0,00	-	144,00
7	Натрий, мг/л	1 822,00	4 000,00	34 438,00	-	5 056,00
8	Хлориды, мг/л	2 885,00	20,00	0,00	300	946,00
9	Сульфаты, мг/л	1 489,00	12 000,00	54 033,00	500	11 035,00
10	Гидрокарбонаты, мг/л	4 489,00	650,00	11 529,00	-	2 527,20
11	Нитраты NO <sub>3</sub> , мг/л	0,00	30,00	0,00	-	18,3
12	Нитриты NO <sub>2</sub> , мг/л	0,00	0,00	0,00	-	0,00
13	Фториды, мг/л	15,00	0,00	0,00	-	4,80
14	Диоксид кремния, мг/л	9,00	55,00	0,00	-	36,50

393

Таблица Д.5- Эффективность очистки химзагрязненных сточных вод сети К14.1 по ступеням технологической схемы

Наименование показателя	Флотационная очистка стока нейтрализованной отработанной щелочи			Флотационная очистка смеси очищенного стока нейтрализованной щелочи и с установки дем. воды Линде			Фильтрование на сорбционных фильтрах			Смесь: концентрат с установки обратного осмоса и сток котельной	Выпаривание на установке выпаривания соледержащих стоков		
	Снач.	Скон.	Э, %	Снач.	Скон.	Э, %	Снач.	Скон.	Э, %		Ссм	Снач.	Скон.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ХПК, мгО/л	4100	1700	60	150	60	60	60	25	60	25	25	0	99,9

Продолжение табл.Д.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
БПК, мгО/л	2100	872	60	76	31	60	31	13	60	13	13	0	99,9
Взв. вещества, мг/л	500	130	75	194	34	75	34	10	80	10	10	0	99,9
Общее соледержание, мг/л	10000 0	100000	0	27338	2733 8	0	27338	27338	0	20346	20346	45	99,9
Нефтепродукты, мг/л	300	53	85	6	1	85	1	0,1	80	0,1	0,1	0	99,9
Хлориды, мг/л	0	0	0	20	20	0	20	20	0	946	946	18,9	99,9
Сульфаты, мг/л	54033	54033	0	12000	1200 0	0	12000	12000	0	11035	11035	14,9	99,9
Натрий, мг/л	34438	34438	0	4000	4000	0	4000	4000	0	5056	5056	11,4	99,9
Кальций, мг/л	0	0	0	150	150	0	150	150	0	595	595	0,08	99,9
Магний, мг/л	0	0	0	15	15	0	15	15	0	144	144	0,02	99,9
Оксид кремния, мг/л	0	0	0	55	55	0	55	55	0	36	36	0	99,9
Фториды, мг/л	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,8	4,8	0	99,9
Гидрокарбонаты, мг/л	11529	11529	0	650	650	0	650	650	0	2527	2527	0	99,9

394

Таблица Д.6- Материальный баланс узла выпаривания химзагрязненных сточных вод К14.1

Наименование	Вход на выпарку			Выход с выпарки						
	Химзагрязненные сточные воды системы (К14.1)			Дистиллят выпарной установки (Т8)			Сухие соли с влажностью 12% (П1)			
Расход	т/ч	136,4			133,8			2,5		
	т/сут	3273			3212			61		
Показатели качества стоков	мг/л	кг/ч	кг/сут	мг/л	кг/ч	кг/сут	мг/л	кг/ч	кг/сут	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Взвешенные вещества	500,0	68,2	1636,5	-	-	-	-	-	-	

Продолжение табл.Д.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Нефтепродукты	300,0	40,9	981,9	-	-	-	-	-	-
Сульфаты	11035,0	1504,9	36118	18,9	2,5	60,7	591096	1502,4	36057
Хлориды	946,0	129,0	3096	14,9	2,0	47,9	49974	127,0	3048
Натрий	5056,0	689,5	16548	11,4	1,5	36,6	270683	688,0	16512
Магний	144,0	19,6	471	0,02	0,003	0,1	7725	19,6	471
Кальций	595,0	81,1	1947	0,08	0,01	0,3	31921	81,1	1947
pH	7,2	1,0	24				386	1,0	24
Оксид кремния	36,5	5,0	119	-	-	-	1958	5,0	119
Фтор	4,8	0,7	16	-	-	-	258	0,7	16
Солесодержание	20346,0	2774,7	66592	45	6,02	144,54	1089310	2768,7	66448
Гидрокарбонаты	2527,0	344,6	8271	-	-	-	135588	344,6	8271

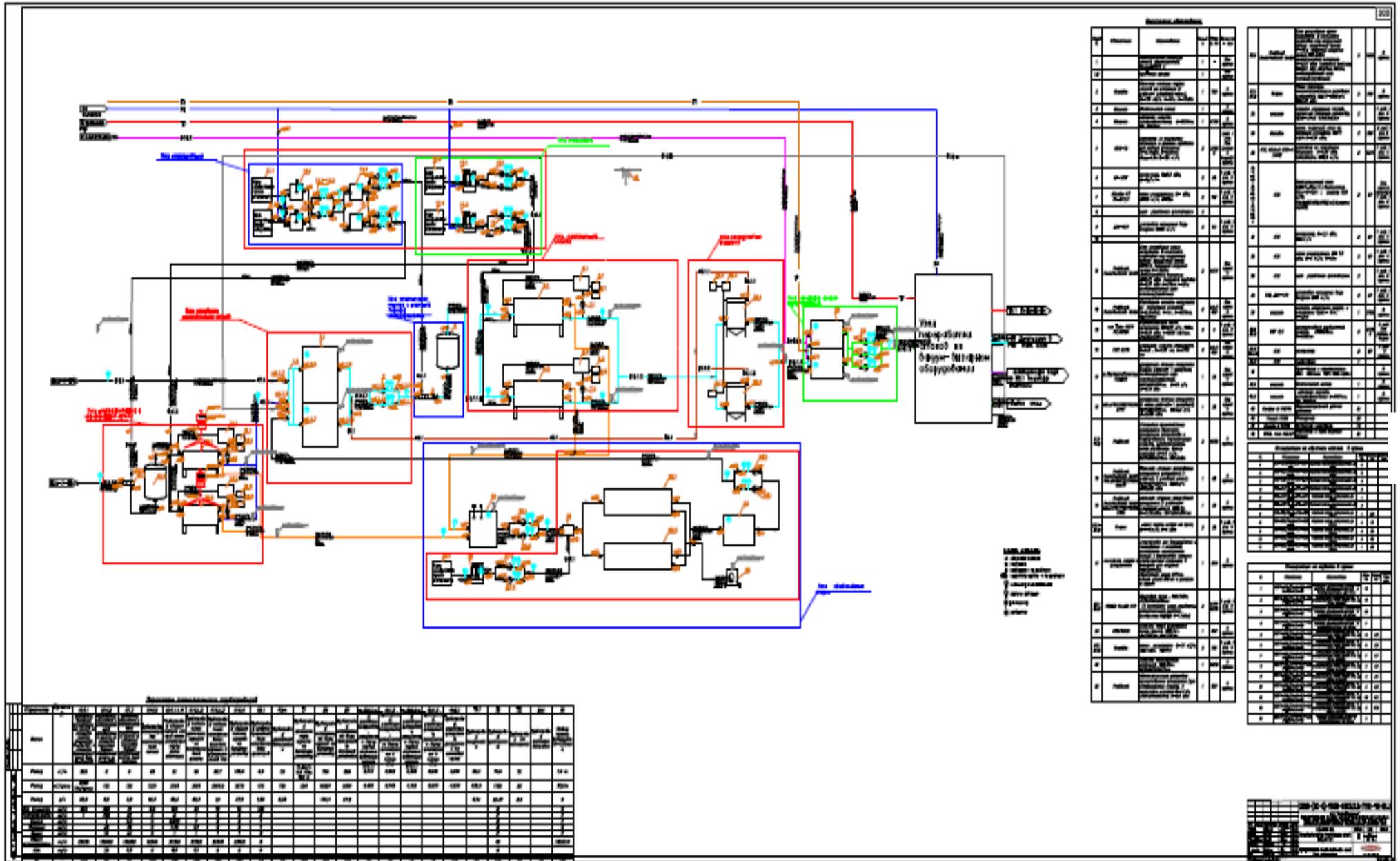


Рисунок Д.3 – Блок очистки химзагрязненных стоков с узлом выпаривания

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
«Центр лабораторного анализа и технических измерений  
по Центральному Федеральному округу» (ФГБУ «ЦЛАТИ по ЦФО»)  
Юридический адрес: РФ, 125009, г. Москва, Газетный переулок, 3-5, стр. 1  
Адрес места нахождения юридического лица:  
123056, Россия, г. Москва, ул. Зоологическая, д. 26 стр. 1, этаж 1  
Испытательная лаборатория  
Филиала ЦЛАТИ по Владимирской области  
Адрес Испытательной лаборатории: 600001, Россия, Владимирская область,  
г. Владимир, ул. Дворянская, 27А, корп. 2; телефон/факс (4922) 77-13-26, vladlatilab@mail.ru

РОСС RU.0001.510627

УТВЕРЖДАЮ  
Начальник лаборатории  
Л.В. Герасимова  
*Л.В. Герасимова*

**ПРОТОКОЛ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ  
ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ**  
№ 183-П/9 от 24 июля 2023 г.

Наименование и контактные данные Заказчика: ООО «БМТ», 8(4922)52-23-50  
Юридический/фактический адрес Заказчика: 600033, г. Владимир, ул. Элеваторная, д.6/  
600033, г. Владимир, ул. Элеваторная, д.6  
Дата и время отбора проб: 17 июля 2023 г. 10.00  
Дата и время доставки проб: 18 июля 2023 г. 8.45  
Наименование пробы: шлам буровых отходов ХМАО после бурения нефтяных скважин «Нефтяной куст»  
Акт приемки пробы: № 50- К/8 от 18 июля 2023 г.  
Шифр пробы: № 150  
Дата выполнения испытаний: 18.07.2023 – 22.07.2023  
Сведения о средствах измерения:

Наименование используемых средств измерений, заводской номер	Номер свидетельства о поверке, срок действия
Весы лабораторные электронные ВЛТЭ-510, Зав.№ D-15.009	С-БЗ/17-01-2023/216795640 до 16.01.2024
Анализатор растворенного кислорода МАРК-302Э, зав.№1388	С-БН/27-01-2023/218251271 до 26.01.2024
Преобразователь ионометрический И-500, зав.№0789	С-БЗ/14-12-2022/208658705 до 13.12.2023
Термометр ртутный стеклянный лабораторный ТЛ-5, зав.№ 659	С-БЗ/03-06-2022/163936991 до 02.06.2025
Анализатор жидкости Флюорат-02-3М, зав.№5781	С-БЗ/04-10-2022/190453527 до 03.10.2023

Шифр проб	Наименование определяемого показателя	Обозначение используемой методики измерений	Результаты исследований (испытаний) и измерений
№ 150	Острая токсичность с использованием дафний <i>Daphnia magna</i> Straus	ФР.1.39.2007.03222	наличие

**ВЫВОД:**

на основании протокола токсикологических испытаний  
отходов производства и потребления  
№ 183-П/9 от 24 июля 2023 г.

В соответствии с документом «Критерии отнесения опасных отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду», утвержденным приказом МПР России от 04.12.2014 г № 536 класс опасности отходов устанавливается по степени возможного вредного воздействия на окружающую среду при непосредственном или опосредованном воздействии опасного отхода на нее.

Исследуемый образец водной вытяжки обладает токсичностью. Нетоксичное разведение - 100.

Отход по результатам биотестирования относится к 4 классу опасности, т.к. класс опасности устанавливается по кратности разведения водной вытяжки, при которой не выявлено воздействие на гидробионтов в соответствии с п.14 и прилож.№5 указанного документа.

Ведущий инженер

*Авдонина*

Л.П. Авдонина

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
«Центр лабораторного анализа и технических измерений  
по Центральному Федеральному округу» (ФГБУ «ЦЛАТИ по ЦФО»)  
Юридический адрес: РФ, 125009, г. Москва, Газетный переулок, 3-5, стр. 1  
Адрес места нахождения юридического лица:  
123056, Россия, г. Москва, ул. Зоологическая, д. 26 стр. 1, этаж 1  
Испытательная лаборатория

Филиала ЦЛАТИ по Владимирской области  
Адрес Испытательной лаборатории: 600001, Россия, Владимирская область,  
г. Владимир, ул. Дворянская, 27А, корп. 2; телефон/факс (4922) 77-13-26, vladclatilab@mail.ru

РОСС RU.0001.510627

УТВЕРЖДАЮ  
Начальник лаборатории  
Л.В. Герасимова  
24.07.2023

ПРОТОКОЛ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ  
ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ  
№ 182-П/9 от 24 июля 2023 г.

Наименование и контактные данные Заказчика: ООО «БМТ», 8(4922)52-23-50  
Юридический/фактический адрес Заказчика: 600033, г. Владимир, ул. Элеваторная, д.6/  
600033, г. Владимир, ул. Элеваторная, д.6  
Дата и время отбора проб: 17 июля 2023 г. 10.00  
Дата и время доставки проб: 18 июля 2023 г. 8.45  
Наименование пробы: шлам буровых отходов ХМАО после бурения газовых  
скважин «Газовый куст»  
Акт приемки пробы: № 49- К/8 от 18 июля 2023 г.  
Шифр пробы: № 149

Дата выполнения испытаний: 18.07.2023 – 22.07.2023  
Сведения о средствах измерения:

Наименование используемых средств измерений, заводской номер	Номер свидетельства о поверке, срок действия
Весы лабораторные электронные ВЛТЭ-510, зав.№ D-15.009	С-БЗ/17-01-2023/216795640 до 16.01.2024
Анализатор растворенного кислорода МАРК-302Э, зав.№1388	С-БН/27-01-2023/218251271 до 26.01.2024
Преобразователь инометрический И-500, зав.№0789	С-БЗ/14-12-2022/208658705 до 13.12.2023
Термометр ртутный стеклянный лабораторный ТЛ-5, зав.№ 659	С-БЗ/03-06-2022/163936991 до 02.06.2025
Анализатор жидкости Флюорат-02-3М, зав.№5781	С-БЗ/04-10-2022/190453527 до 03.10.2023

Шифр проб	Наименование определяемого показателя	Обозначение используемой методики измерений	Результаты исследований (испытаний) и измерений
№ 149	Острая токсичность с использованием дафний <i>Daphnia magna</i> Straus	ФР.1.39.2007.03222	наличие

**ВЫВОД:**  
на основании протокола токсикологических испытаний  
отходов производства и потребления  
№ 182-П/9 от 24 июля 2023 г.

В соответствии с документом «Критерии отнесения опасных отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду», утвержденным приказом МПР России от 04.12.2014 г № 536 класс опасности отходов устанавливается по степени возможного вредного воздействия на окружающую среду при непосредственном или опосредованном воздействии опасного отхода на нее.

Исследуемый образец водной вытяжки обладает токсичностью. Нетоксичное разведение - 100.

Отход по результатам биотестирования относится к 4 классу опасности, т.к. класс опасности устанавливается по кратности разведения водной вытяжки, при которой не выявлено воздействие на гидробионтов в соответствии с п.14 и прилож.№5 указанного документа.

Ведущий инженер

*Авдоница*

Л.П. Авдоница

## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж.

**Основные этапы определения ТЭП**

Производственная мощность установки ( $M$ ) определяется по ее суточной производительности и времени работы и рассчитывается по формуле:

$$M = Q \cdot T_{эф}, \quad (Ж.1)$$

где  $Q$  – суточная производительность установки ( $Q = 31019 \text{ м}^3/\text{сут}$ ),  $T$  – эффективный фонд времени работы оборудования. Установка работает непрерывно в течение календарного года ( $T_{эф} = 365$  суток).

$$M = 30029 \cdot 365 = 11\,321\,935 \text{ м}^3/\text{год}.$$

**Расчет инвестиционных затрат на реконструкцию оборудования.** Единовременные затраты на реконструкцию складываются из:

$$K_{инв} = K_{дем} + K_{нов} + K_{дост} + K_{монт} + K_{неучт}, \quad (Ж.2)$$

где  $K_{дем}$  – затраты на демонтаж выбывающих узлов;  $K_{нов}$  – стоимость вновь устанавливаемых узлов;  $K_{дост}$  – затраты на доставку нового оборудования и материалов;  $K_{монт}$  – затраты на строительно-монтажные работы;  $K_{неучт}$  – неучтенные затраты.

Таблица Ж.1. Капитальные затраты на модернизацию по 1-му этапу

Наименование затрат	Сумма, тыс. руб.
Стоимость нового оборудования	300000,00
Затраты на монтаж нового оборудования (10%)	30000,00
Итого для расчета стоимости основных фондов	330000,00
Затраты на демонтаж выбывающего оборудования (1%)	3000,00
Неучтенные затраты, 20%	66000,00
Итого для финансирования и оценки экономической целесообразности	399 000,00

**Расчет изменения годовых эксплуатационных затрат.** Замена насосного оборудования на новое с ЧРП и в связи с увеличением расхода воздуха на флотацию ведет к изменению годовых эксплуатационных затрат по статьям: «Электроэнергия на технологические цели».

$$Z_{энерг} = Ц_э \cdot P_э, \quad (Ж.3)$$

где  $Ц_э$  – стоимость электроэнергии 2,0 руб/ кВт.ч;  $P_э$  – расход электроэнергии, кВт.ч, 6700 тыс.кВт.ч/год.  $Z_{энерг} = 6700 \cdot 2,0 = 13400$  тыс.руб в год.

До реконструкции - 13688 тыс.руб в год. Тогда изменения годовой эксплуатационных затрат составит:  $\Delta Z_{энерг} = 13688 - 13400 = 288$  тыс.руб в год.

**Расчет изменения затрат на эксплуатацию, содержание и ремонт оборудования.**

Таблица Ж.2. Смета изменения затрат на содержание, эксплуатацию и ремонт модернизированного оборудования

Наименование изменяемых расходов	Величина изменения, тыс. руб.
1. Амортизация оборудования (4% от стоим. оборуд.)*	15960,00
2. Содержание оборудования (1% от стоим. оборуд.)	3990,00
3. Текущий ремонт оборудования (3% от стоим. оборуд.)	11970,00
4. Капитальный ремонт оборудования (5% от стоим. оборуд.)	19950,00
Итого:	51 870,00
Неучтенные затраты (20% от учтенных затрат)	10374,00
Всего:	62 244,00

\* - Срок службы сооружений принимаем равным 25 лет, тогда норма амортизации составит:  $N_a = 100/25 = 4\%$ .

Таблица Ж.3 Сводная таблица изменения годовых эксплуатационных затрат

Наименование изменяемых статей	Величина изменения, тыс.руб. "+" – перерасход; "-" - экономия
"Энергия на технологические цели"	-268,00
"Содержание, эксплуатация и ремонт оборудования нового оборудования"	-62244,00
"Содержание, эксплуатация и ремонт оборудования старого оборудования"	90000,00
Итого изменение годовых эксплуатационных затрат	- 27 488,00
Платежи за сброс на БОС города (штрафы за превышение)	- 5 000,00

**Расчет основных технико-экономических показателей проекта.** Прирост прибыли равен годовой экономии на эксплуатационных затратах и за вычетом возможных штрафов за превышение показателей:  $\Delta П = 27488 + 5000 = 32488$  тыс.руб.

Прирост чистой прибыли. Чистая прибыль – прибыль, остающаяся у предприятия после уплаты налогов:

$$\Delta П_{\text{чист}} = \Delta П - 24\%, \quad (\text{Ж.4})$$

где 24% - налоги. Тогда прирост прибыли составит  $\Delta П_{\text{чист}} = 24690,88$  тыс.руб.

**Ожидаемый экономический эффект.** Экономический эффект от реализации проекта – Э определим по формуле:

$$\mathcal{E} = \Delta П_{\text{чист}} - E_{\text{ден}} \cdot K_{\text{инв}}, \quad (\text{Ж.5})$$

где  $\Delta П_{\text{чист}}$  - прирост чистой прибыли, тыс. руб.;  $E_{\text{ден}}$  - депозитная процентная ставка, принимаем  $E_{\text{ден}} = 15\%$ ;  $K_{\text{инв}}$  - единовременные затраты на реконструкцию, тыс. руб.

$$\mathcal{E} = 24690,88 - 0,15 \cdot 399000 = -35159,12 \text{ тыс.руб.}$$

**Срок окупаемости капитальных затрат.**

$$T_{ок} = \frac{K_{инв}}{\Delta\Pi_{чист}}; \quad (Ж.6)$$

где  $K_{инв}$  - единовременные затраты на реконструкцию, тыс. руб.;  $\Delta\Pi_{чист}$  - прирост чистой прибыли, тыс. руб.

$$T_{ок} = \frac{399000}{24690,88} = 6 \text{ лет.}$$

Таблица Ж.4. Основные технико-экономические показатели 1-го этапа модернизации

Показатели	Ед. изм.	Величина, тыс. руб.
Производственная мощность	тыс.м <sup>3</sup> /год	11 321,93
Инвестиционные издержки	тыс. руб.	399000,00
Годовая экономия от снижения годовых эксплуатационных затрат	тыс. руб.	-27488,00
Прирост чистой прибыли	тыс. руб.	-24690,88
Платежи за сброс на БОС города (штрафы за превышение)	тыс. руб.	-5000,00
Ожидаемый экономический эффект	тыс. руб.	-35159,12
Срок окупаемости	год	6

Для второго и третьего этапов модернизации расчеты выполняются аналогично. Результаты сведены в табл. Ж.5 – Ж.12.

Таблица Ж.5. Смета капитальных затрат на модернизацию ОС по 2-му этапу

Наименование затрат	Сумма, тыс. руб.
Стоимость нового оборудования	1500000,00
Затраты на монтаж нового оборудования (10%)	150000,00
Итого для расчета стоимости основных фондов	1650000,00
Затраты на демонтаж выбывающего оборудования (1%)	15000,00
Неучтенные затраты, 20%	330000,00
Итого для финансирования и оценки экономической целесообразности	1995000,00

Таблица Ж.6. Смета изменения затрат на содержание, эксплуатацию и ремонт КОС

Наименование изменяемых расходов	Величина изменения, тыс. руб.
1. Амортизация оборудования (4% от стоим. оборуд.)*	79800,00
2. Содержание оборудования (1% от стоим. оборуд.)	19950,00
3. Текущий ремонт оборудования (3% от стоим. оборуд.)	59850,00
4. Капитальный ремонт оборудования (5% от стоим. оборуд.)	99750,00
Итого:	259350,00
Неучтенные затраты (20% от учтенных затрат)	51870,00
Всего:	311220,00

\* - Срок службы сооружений принимаем равным 25 лет, тогда норма амортизации составит:  $N_a = 100/25 = 4\%$ .

$P_3$  – расход электроэнергии, кВт.ч, 13140 тыс.кВт.ч/год.

$Z_{\text{энерг}} = 13140 \cdot 2,0 = 26280,00$  тыс.руб в год.

До реконструкции 13668 тыс.руб в год.  $\Delta Z_{\text{энерг}} = 26280 - 13688 = 12612$  тыс.руб в год.

Таблица Ж.7. Сводная таблица изменения годовых эксплуатационных затрат 2-го этапа

Наименование изменяемых статей	Величина изменения, тыс. руб. "+" – перерасход; "-" - экономия
"Энергия на технологические цели"	12612,00
"Содержание, эксплуатация и ремонт оборудования нового оборудования"	311220,00
"Содержание, эксплуатация и ремонт оборудования старого оборудования"	-90000,00
Итого изменение годовых эксплуатационных затрат	233832,00
Платежи за сброс на БОС городские (штрафы за превышение)	- 800 000,00

$\Delta П = 233832 + (-800000) = 566168,00$  тыс.руб.

$\Delta П_{\text{чист}} = 430287,68$  тыс.руб.

$\mathcal{E} = 430287,68 - 0,15 \cdot 1995000,00 = 131037,68$  тыс.руб.

Срок окупаемости:  $T_{\text{ок}} = \frac{1995000}{430287,68} = 4,6$  года.

Таблица Ж.8. Основные технико-экономические показатели 2-го этапа модернизации

Показатели	Ед. измерения	Величина
Производственная мощность	тыс.м <sup>3</sup> /год	11 321,93
Инвестиционные издержки	тыс. руб.	1 995 000,00
Годовая экономия от снижения годовых эксплуатационных затрат	тыс. руб.	233 832,00
Прирост чистой прибыли	тыс. руб.	430 287,68
Платежи за сброс на городские БОС (штрафы за превышение)	тыс. руб.	- 800 000,00
Ожидаемый экономический эффект	тыс. руб.	131 037,68
Срок окупаемости	год	4,6

Таблица Ж.9. Смета капитальных затрат на модернизацию ОС по 3-му этапу

Наименование затрат	Сумма, тыс. руб.
Стоимость нового оборудования	2150000,00
Затраты на монтаж нового оборудования (10%)	215000,00
Итого для расчета стоимости основных фондов	2365000,00
Затраты на демонтаж выбывающего оборудования (1%)	21500,00
Неучтенные затраты, 20%	473000,00
Итого для финансирования и оценки экономической целесообразности	2 859 500,00

Таблица Ж.10. Смета изменения затрат на содержание, эксплуатацию и ремонт ОС

Наименование изменяемых расходов	Величина изменения, тыс. руб
1. Амортизация оборудования (4% от стоим. оборуд.)*	114 380,00
2. Содержание оборудования (1% от стоим. оборуд.)	28 595,00
3. Текущий ремонт оборудования (3% от стоим. оборуд.)	85 785,00
4. Капитальный ремонт оборудования (5% от стоим. оборуд.)	142 975,00
Итого:	371 735,00
Неучтенные затраты (20% от учтенных затрат)	74 347,00
Всего:	446 082,00
* - Срок службы сооружений принимаем равным 25 лет, тогда норма амортизации составит: $N_a = 100/25 = 4\%$ .	

$P_3$  – расход электроэнергии, кВт.ч, 12500 тыс.кВт.ч/год.

$Z_{\text{энерг}} = 12500 \cdot 2,0 = 25000,00$  тыс.руб в год.

До реконструкции 13688,00 тыс.руб в год.  $\Delta Z_{\text{энерг}} = 25000 - 13688 = 11332$  тыс.руб в год.

Таблица Ж.11. Сводная таблица изменения годовых эксплуатационных затрат по 3-му этапу

Наименование изменяемых статей	Величина изменения, тыс. руб. "+" – перерасход; "-" - экономия
"Энергия на технологические цели"	11332,00
"Содержание, эксплуатация и ремонт оборудования нового оборудования"	446082,00
"Содержание, эксплуатация и ремонт оборудования старого оборудования"	-90000,00
Итого изменение годовых эксплуатационных затрат	367414,00
Платежи за сброс на БОС городские (штрафы за превышение)	- 800 000,00
Платежи за забор воды из реки (294 руб/тыс.м <sup>3</sup> * 3 944,812 тыс.м <sup>3</sup> за 2021г)	- 1 159 774,73

$\Delta П = 367414,00 + (-800000 - 1159774,73) = 1592360,73$  тыс.руб.

$\Delta П_{\text{чист}} = 1210194,15$  тыс.руб.

$\mathcal{E} = 1210194,15 - 0,15 \cdot 2859500,00 = 781269,15$  тыс.руб.

Срок окупаемости:  $T_{\text{ок}} = \frac{2859500}{781269,15} = 2,5$  года.

Таблица Ж.12. Основные технико-экономические показатели 3-го этапа модернизации

Показатели	Ед. измерения	Величина
Производственная мощность	тыс.м <sup>3</sup> /год	11 321,93
Инвестиционные издержки	тыс. руб.	2859500,00
Годовая экономия от снижения годовых эксплуатационных затрат	тыс. руб.	367414,00
Прирост чистой прибыли	тыс. руб.	1210194,15
Платежи за сброс на городские БОС города (штрафы за превышение)	тыс. руб.	-800000,00
Платежи за забор воды из реки (3,91 руб/м <sup>3</sup> *323481 м <sup>3</sup> )	тыс. руб.	-1264810,71
Ожидаемый экономический эффект	тыс. руб.	781269,15
Срок окупаемости	год	2,5

В таблице 6.5 диссертации представлены результаты технико-экономических расчетов трех этапов реконструкции очистных сооружений НПЗ.