

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Межведомственного центра аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук (МЦАИ РАН)

На правах рукописи



Дюбанов Михаил Викторович

**НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ
СОРБЦИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ СПОСОБОВ
ПЕРЕРАБОТКИ СОРБЕНТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ РТУТИ**

Специальность 1.5.15. Экология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Краснобаев Ю.Л.

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. Анализ состояния задачи обеспечения экологической безопасности при переработке ртутьсодержащих загрязняющих веществ	14
1.1 Экологическая опасность ртутьсодержащих загрязняющих веществ	14
1.2 Воздействие ртутьсодержащих загрязняющих веществ на живые организмы	18
1.3 Системный анализ исследования сложной технической системы экологически безопасной сорбционно-плазменной переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ.....	25
1.4 Анализ существующих методов (способов) переработки (очистки) ртутьсодержащих загрязняющих веществ.....	30
1.4.1 Методы очистки сточных вод от ртути, основанные на переводе ртути в труднорастворимые соединения.....	32
1.4.2 Флотационные методы очистки сточных вод от ртути.....	38
1.4.3 Экстракционная очистка сточных вод от ртути	40
1.4.4 Восстановительный метод очистки сточных вод от ртути.....	41
1.4.5 Выделение ртути из сточных вод методом отдувки.....	42
1.4.6 Биологические методы очистки сточных вод от ртути.....	43
1.4.7 Комбинированные методы очистки сточных вод от ртути	44
1.4.8 Сорбционные методы очистки сточных вод от ртути.....	45
1.5 Постановка задачи исследования	50
1.6 Выводы по главе 1.....	53
2. Методическое обеспечение проведения исследований по определению остаточного содержания ртути в различных материалах	55
2.1 Методика проведения эксперимента.....	55
2.2 Применяемые физико-химические методы анализа по определению содержания ртути.....	58

2.3 Рекомендации по определению целесообразности дополнительной очистки сточных вод от ртути	60
2.4 Выводы по главе 2.....	65
3. Исследования по определению закономерностей сорбции ртути из сточных вод ионообменной смолой	67
3.1 Состояние ртути в сточных водах	67
3.2 Закономерности сорбции ртути ионообменной смолой в режиме динамической адсорбции	71
3.3 Экспериментальное исследование сорбции ртути ионообменной смолой в режиме динамической адсорбции	76
3.3.1 Влияние исходной концентрации ртути на характер выходных кривых динамической адсорбции	78
3.3.2 Влияние толщины неподвижного слоя сорбента на характер выходных кривых динамической адсорбции	82
3.3.3 Влияние скорости водного потока на характер выходных кривых динамической абсорбции	86
3.3.4 Влияние характеристик сорбента и условий динамической адсорбции на степень очистки воды от ртути.....	89
3.4 Выводы по главе 3.....	92
4. Математическая модель динамической колонной сорбции загрязняющих веществ из сточной воды	94
4.1 Анализ существующих моделей и постановка задачи для новой математической модели.....	94
4.2 Разработка математической модели динамической колоночной адсорбции загрязняющих веществ из сточной воды	95
4.3 Выводы по главе 4.....	103
5. Разработка способов переработки отработанной ионообменной смолы высокотемпературным плазменным пиролизом.....	105

5.1 Исследование возможности использования высокотемпературного плазменного пиролиза для переработки отработанной ионообменной смолы	105
5.2 Высокотемпературный плазменный пиролиз отработанной ионообменной смолы, включающий стадии получения водорода, углекислотного риформинга метана и паровой конверсии монооксида углерода.....	117
5.2.1 Высокотемпературный плазменный пиролиз отработанной ионообменной смолы, включающий стадию получения водорода	118
5.2.2 Высокотемпературный плазменный пиролиз отработанной ионообменной смолы, включающий стадии получения водорода, углекислотного риформинга метана и паровой конверсии монооксида углерода	120
5.2.2.1 Углекислотный риформинг метана.....	121
5.2.2.2 Паровая конверсия монооксида углерода	128
5.3 Высокотемпературный плазменный пиролиз отработанной ионообменной смолы, включающий стадии получения биодизельного топлива	131
5.4 Комплексная оценка влияния разработанных способов	154
на окружающую среду.....	154
5.5 Разработка малогабаритной установки плазменной переработки отходов двойного назначения.....	160
5.6 Выводы по главе 5.....	169
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	171
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	174
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	175
Приложение А Результат расчета технологии плазменной переработки отходов, содержащих отработанные ионообменные смолы, для комплекса ВТПК с производительностью по отходам 12500 т/год	199
Приложение Б Акты о реализации результатов диссертационной работы ...	204

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Утилизация промышленных отходов, в том числе ртутьсодержащих, является вопросом федерального значения. При этом необходимым условием решения вопроса является обеспечение экологической и технологической безопасности, а также проведение комплекса исследований по совершенствованию существующих технологий и разработке новых способов переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ с получением полезной продукции. Также внимание должно уделяться экономическим вопросам, в том числе сокращению расходов на утилизацию. Затраты на мероприятия по обеспечению экологической безопасности при переработке ртутьсодержащих загрязняющих веществ могут быть существенно снижены за счет ресурсосбережения.

Актуальность и необходимость исследований в данной области также обусловлены тем, что вопросы разработки экологически безопасных и ресурсосберегающих способов утилизации опасных отходов представлены в «Основах государственной политики Российской Федерации в области обеспечения химической и биологической безопасности на период до 2025 года и дальнейшую перспективу» [1], утвержденного распоряжением Правительства Российской Федерации от 28 августа 2019 года № 1906-р, а также соответствуют целям Национального проекта «Экологическое благополучие» [2].

Ртуть относится к высокотоксичным веществам, поступление которых в окружающую среду (ОС) осуществляется в результате антропогенного воздействия, а также из природных источников. Минимизация попадания ртутьсодержащих отходов, которые относятся к первому классу опасности, в ОС, позволяет предотвратить ее загрязнение со значительными экологическими последствиями. Попадание ртутных загрязнений в ОС приводит к значительным последствиям для ОС и человека, что подтверждается многими случаями массовых отравлений и получения различных заболеваний населением в местах загрязнений.

В настоящее время основное негативное воздействие оказывается в виде образования значительного количества сточных вод, загрязненных ртутью. Нашедшие широкое применение сорбционные методы очистки сточных вод от ртути позволяют снизить негативное воздействие на водные объекты. Однако ртуть остается в сорбентах. По истечении определенного времени эксплуатации сорбенты размещаются на специализированном полигоне. Тем самым затрачиваются ресурсы на размещение опасных отходов, на проведение экологических платежей, а также накапливается экологический вред.

При фиксированном времени использования сорбентов возникает опасность попадания ртути в окружающую среду из-за преждевременного окончания ресурса сорбента или же осуществляется захоронение еще пригодного к использованию сорбента, из-за чего ухудшаются экономические показатели производственных объектов.

В целях снижения затрат на удаление загрязненных ртутью сорбентов и повышения уровня ресурсосбережения возникает необходимость утилизации образующихся отходов, а также обоснования проведения утилизации не по истечению установленного срока эксплуатации, а по мере выработки сорбентом своего ресурса.

Применяемые в настоящее время сорбционные технологии очистки сточных вод от ртути с последующим размещением сорбентов на специализированных полигонах не могут быть отнесены к технологиям утилизации, так как не обеспечивают получение полезной продукции либо вторичных ресурсов. При этом задачи получения вторичных ресурсов и обеспечения экологической безопасности взаимосвязаны между собой. Так, получение полезной продукции и вторичных ресурсов ведет к уменьшению негативного воздействия на окружающую среду, так как часть загрязнителя становится полезным продуктом. Получение полезной продукции и вторичных ресурсов при переработке ртутьсодержащих загрязняющих веществ позволяет отнести данные технологии к утилизационным.

Кроме того, за счет получения ресурсной базы возможно снижение общих затрат на переработку ртутьсодержащих загрязняющих веществ. При этом снижаются затраты на компенсацию экологического ущерба и количество выполняемых мероприятий в области обеспечения экологической безопасности на объектах утилизации, что также ведет к существенной экономии ресурсов данных объектов.

В силу этих причин, разработка экологически безопасных сорбционно-плазменных способов переработки сорбентов, образующихся при очистке сточных вод от ртути является актуальной, носит системный характер и требует научного решения.

Таким образом, возникло **научное противоречие** между необходимостью соблюдения требований законодательства РФ в области обеспечения экологической безопасности, образованием существенного количества ртутьсодержащих загрязняющих веществ и отсутствием экологически безопасных сорбционно-плазменных способов переработки сорбентов, образующихся при очистке сточных вод от ртути. Разрешение противоречия представляется возможным за счет использования ионообменной сорбции с последующей плазменно-пиролитической переработкой насыщенных ртутью сорбентов.

Степень разработанности темы исследования.

Некоторые задачи в данной области рассматривались и частично решены. Однако вопросов при решении сложной задачи обоснования сорбционной очистки сточных вод от ртути и разработки плазменно-пиролитических способов переработки сорбентов остается достаточно много.

Многие из них требуют более глубокого изучения, обобщения и развития (дальнейшей проработки) с целью обоснования целесообразности применения новых технологий, соответствующих постоянно ужесточающимся требованиям нормативных актов в области обеспечения экологической безопасности.

Проблемы экологической и технической безопасности промышленных процессов, вопросы обезвреживания отходов, и особо опасных экотоксикантов исследуются в настоящее время в РФ и в других странах. Можно назвать таких

известных отечественных ученых и специалистов, как д-р техн. наук А.М. Чирков, д-р хим. наук А.Д. Зорин, д-р хим. наук С.С. Юфит, д-р техн. наук профессор Н.П. Кузнецов, д-р техн. наук О.А. Алмазов, д-р техн. наук Е.П. Серегин, д-р хим. наук профессор В.М. Островская и др. Большое внимание решению экологических проблем, связанных с обезвреживанием и утилизацией отходов, уделяет академик Л.М. Липанов.

В области исследования сорбционных и ионнообменных процессов известными отечественными учеными и специалистами являются: А.В. Киселев, профессор МГУ им. М.В. Ломоносова, известный своими работами в области химии поверхности, физической адсорбции и молекулярной хроматографии, Н.М. Жаворонков (советский химик, специалист в области неорганической химии и химической технологии, известный своими работами в области химии процессов разделения жидких и газовых смесей методами абсорбции).

Между тем, применение новых материалов, которые становятся со временем более экономически доступными и которые характеризуются лучшими свойствами, чем у ранее применяющихся веществ по отношению к извлечению ртути, позволяет улучшить существующие технологии.

Объект исследования – сорбенты, образующиеся при очистке сточных вод от ртути.

Предмет исследования – плазменно-пиролитические способы переработки сорбентов, образующихся при очистке сточных вод от ртути.

Диссертационная работа посвящена решению **научной задачи** научно-технического обоснования и разработки плазменно-пиролитических способов переработки сорбентов, образующихся при очистке сточных вод от ртути, с получением полезной продукции **с целью** снижения негативного воздействия на окружающую среду при сорбционно-плазменной переработке сорбентов, образующихся при очистке сточных вод от ртути.

Для достижения поставленной цели определены следующие основные задачи исследований:

- на основе системного подхода исследования сложной технической

системы по сорбционно-плазменной переработке сорбентов, образующихся при очистке сточных вод, провести анализ существующих методов (способов) переработки (очистки) сточных вод, загрязненных ртутью;

- провести экспериментальные исследования кинетики удаления ртути из сточных вод, в том числе выявить закономерности сорбции ртути ионообменной смолой в режиме динамической адсорбции (учитывающие влияние концентрации исходного раствора, толщину неподвижного слоя адсорбента (НСА) и скорость водопотока на процесс динамической адсорбции ртути(II) на катионите) и определить зависимость времени действия адсорбционной колонки от различных условий процесса адсорбции и характеристик сорбента;

- разработать математическую модель динамической колоночной адсорбции загрязняющих веществ из сточной воды, в том числе зависимость проскоковой кривой от пространственно-временного профиля концентрации загрязняющих веществ в неподвижном слое сорбента;

- разработать плазменно-пиролитические способы переработки сорбентов, образующихся при очистке сточных вод от ртути, с получением полезной продукции;

- провести технико-экономическое обоснование разработанных способов.

Научная новизна проведенных исследований заключается в следующем.

1. Определено влияние концентрации исходного раствора, толщины НСА и скорости водопотока на процесс динамической адсорбции ртути(II) на катионите и установлены закономерности сорбции ртути ионообменной смолой в режиме динамической адсорбции в различных условиях процесса адсорбции и при различных характеристиках сорбента, включая зависимость времени действия адсорбционной колонки от этих факторов.

2. Установлена взаимосвязь между выходной кривой процесса динамической сорбции и пространственно-временным профилем концентрации ртути в неподвижном слое сорбента в рамках разработанной математической модели, а также определена зависимость пространственно-временного профиля концентрации ртути от параметров $b(t)$ и $k(t)$.

3. Разработаны новые плазменно-пиролитические способы переработки сорбентов, образующихся при очистке сточных вод от ртути, позволяющие с приемлемыми затратами обеспечить экологическую безопасность при переработке опасных веществ, устранить попадание ртутьсодержащих загрязняющих веществ в окружающую среду и получать востребованную в различных областях полезную продукцию.

Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов обеспечивается широким анализом литературных источников, физической обоснованностью принятых допущений, сходимостью теоретических результатов исследований с результатами экспериментальной отработки, апробацией материалов диссертации на научных конференциях, совещаниях и семинарах, апробацией результатов исследований.

На защиту выносятся следующие научные положения:

1. Закономерности сорбции ртути ионообменной смолой в режиме динамической адсорбции (учитывающие влияние концентрации исходного раствора, толщину неподвижного слоя адсорбента (НСА) и скорость водопотока на процесс динамической адсорбции ртути (II) на катионите), а также зависимость времени действия адсорбционной колонки от различных условий процесса адсорбции и характеристик сорбента.

2. Математическая модель динамической колоночной адсорбции загрязняющих веществ из сточных вод, описывающая зависимость проточной кривой от пространственно-временного профиля концентрации загрязняющих веществ в неподвижном сорбционном слое.

3. Плазменно-пиролитические способы переработки сорбентов, образующихся при очистке сточных вод от ртути.

Методология и методы исследования. Методологической основой работы является системный подход, включающий анализ и обобщение фундаментальных трудов отечественных и зарубежных авторов в области сорбции и ионного обмена. Для решения поставленных задач в работе использованы современные физико-химические методы анализа: масс-спектрометрии с ионизацией в

индуктивно-связанной плазме, количественного химического анализа состава сточных вод; методы математического моделирования исследуемых химических процессов; методы лабораторного конструирования испытательного оборудования.

Теоретическая значимость результатов диссертационной работы заключается:

1) в развитии теории физической химии, в том числе при сорбции веществ, уточнении учета связи между пространственно-временным профилем концентрации ртути в неподвижном слое сорбента и выходной кривой процесса динамической сорбции;

2) в использовании установленной зависимости проскоковой кривой от пространственно-временного профиля концентрации ртути в неподвижном сорбционном слое для обоснования и разработки технологии, направленной на предотвращение загрязнения стоков химических предприятий ртутью.

Практическая значимость

Полученные экспериментальные и технологические результаты позволили улучшить сорбционно-плазменную технологию переработки сорбентов, образующихся при очистке сточных вод от ртути, за счет использования способов по переработке отработанного ртутьсодержащего ионообменного сорбента с помощью плазменной переработки и с получением полезных продуктов.

Предложенная математическая модель может быть использована на стадии проектной и конструкторско-технологической подготовки производства и на стадии подбора технологического оборудования. Разработанная математическая модель позволяет учесть связи между пространственно-временным профилем концентрации загрязняющих веществ в неподвижном слое сорбента и выходной кривой и способствует совершенствованию процесса управления сорбционно-плазменной переработкой ртутьсодержащих загрязняющих веществ.

Полученные результаты могут быть использованы при конструировании адсорбционных колонн и выборе адсорбента для удаления ртути из загрязняющих веществ, что значительно снизит возможные экологические последствия от

загрязнения ртутью объектов ОС.

Реализация результатов исследований

Результаты исследований по теме использованы:

- в Московском автомобильно-дорожном государственном техническом университете (МАДИ) в учебном процессе университета в дисциплине «Экология и безопасность технических систем» при подготовке специалистов по специальности 23.05.02 «Транспортные средства специального назначения» (Приложение Б);

- в Военной академии РВСН имени Петра Великого при проведении занятий по учебной дисциплине «Основы технологической безопасности эксплуатации энергонасыщенных материалов» (Приложение Б);

- в филиале АО «ЦЭНКИ» – «НИИ ПМ им. академика В.И. Кузнецова» при проведении научных исследований по направлению разработки методов (способов) нейтрализации паров опасных веществ, промышленных стоков с обеспечением экологической защиты окружающей среды (Приложение Б).

Апробация результатов исследований

Полученные в диссертации основные результаты докладывались и обсуждались на: II Российской конференции с международным участием «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности России» к 80-летию со дня рождения лауреата Ленинской премии, академика РАН, генерал-лейтенанта Анатолия Демьяновича Кунцевича (г. Москва, Россия, 2014); III Международной конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (г. Москва, Россия, 2016); Международной научно-технической конференции, посвященной 105-летию со дня рождения А. Н. Плановского «Повышение эффективности процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности» (г. Москва, Россия, 2016); IV Международной конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (г. Москва, Россия, 2018); VI Научной молодежной школе конференции «Химия, физика, биология, пути интеграции» (г. Москва, Россия,

2018); VII Научной молодежной школе конференции «Химия, физика, биология, пути интеграции» (г. Москва, Россия, 2019); V Международной конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (г. Казань, Россия, 2020); VIII Научной молодежной школе конференции «Химия, физика, биология, пути интеграции» (г. Москва, Россия, 2020).

Публикации. Основные положения проведенных исследований опубликованы в 18 печатных работах, в том числе 11 – в журналах, которые входят в список, утвержденный Высшей аттестационной комиссией.

Структура и объем работы. По своей структуре диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и списка литературы. Объем диссертации составляет 209 страниц текста, включая 44 рисунка и 26 таблиц. Список использованных источников содержит 240 наименований.

1. Анализ состояния задачи обеспечения экологической безопасности при переработке ртутьсодержащих загрязняющих веществ

1.1 Экологическая опасность ртутьсодержащих загрязняющих веществ

Ртуть и ее соединения – высокотоксичные вещества, применяемые в различных отраслях промышленности. Ртуть представляет собой рассеянный элемент, и ее среднее содержание в земной коре, по разным сведениям, колеблется от 0,03 до 0,08 мг/кг, в горных породах – от 0,00021 до 1,0 мг/кг [3–6]. Ртуть относится к наиболее подвижным компонентам рудообразующего процесса и является «сквозным» элементом, фиксирующимся в продуктах всех этапов рудообразования. Она входит в состав многих минералов, нередко образуя месторождения. В природе ртуть встречается в основном в виде киновари HgS , которая служит сырьем для получения металлической ртути [3, 6, 7].

Ртуть входит в II группу периодической системы элементов. В нормальных условиях металлическая ртуть представляет собой жидкость с температурой кипения $356,57^{\circ}\text{C}$ серебристо-белого цвета с голубоватым оттенком. При охлаждении жидкой ртути до температуры минус 39°C образуются мелкие кристаллы ромбоэдрической формы. Это единственный известный жидкий металл при температуре плюс 20°C и атмосферном давлении.

Химические соединения ртути (II) встречаются в природных условиях значительно чаще, чем ртути (I).

Токсичные свойства ртути известны с давних времен. Первые случаи отравления рудокопов металлической ртутью были зарегистрированы в XV веке. Киноварь на протяжении всей истории человечества использовалась как краситель благодаря своему привлекательному красному цвету. В XVIII веке при производстве модных фетровых шляп, для выделки заячьих шкурок широко использовался нитрат ртути. Рабочие, занятые в этом производстве, вдыхали большое количество паров ртути, что приводило к тяжелым отравлениям и иногда нервно-психическим расстройствам. Однако до середины XX века

экологическим последствиям загрязнения окружающей среды ртутью не придавали большого значения.

Впервые проблема масштабного ртутного загрязнения была зафиксирована в 1956 году в городе Минамата (Япония), когда у жителей проявились симптомы неизвестного заболевания. В результате проведенных исследований ученые пришли к выводу, что возможной причиной болезни, позже получившей название «болезнь Минамата», является отравление органической ртутью. Однако клинические симптомы поражения организма органической ртутью до этого случая были практически не описаны в литературе. Анализ содержания ртути в органах умерших показал ее высокую концентрацию в почках, печени и головном мозге. Эти данные коррелировали с результатами измерения содержания ртути у лабораторных животных, которых кормили морепродуктами. Кроме того, значительные количества ртути были обнаружены в рыбе и моллюсках, выловленных в Минаматском заливе [8].

Причина болезни окончательно была установлена в 1961-1964 годах, когда в рыбе, пойманной в Минаматском заливе, а затем и в промышленных стоках химических заводов, расположенных поблизости, был обнаружен метилртутьхлорид (CH_3HgCl). Добавление этого вещества в пищу вызывало те же симптомы и патологические проявления у кошек и крыс, как и у пострадавших людей.

Кроме того, изучая причины возникновения болезни Минамата, медики обратили внимание, что в той же самой местности каждый третий ребенок рождался с врожденными отклонениями в физическом и умственном развитии. Такие дети, как правило, рождались в семьях, где уже были пациенты, страдающие болезнью Минамата. Измерения содержания ртути в волосах, в крови у больных детей и у их матерей показали, что оно выше, чем у людей, живущих в другой местности. Медики сделали вывод – нарушение центральной нервной системы у детей является врожденной формой болезни Минамата, вызванной проникновением метилртути во время беременности через плаценту матери в плод [8].

Почти через восемь лет исследовательской работы было доказано, что соединения ртути, используемые на химическом предприятии «Chisso Chemical» в качестве катализатора при производстве винилхлорида, ацетилена и азотных удобрений, вместе со сточными водами сбрасывались в залив Минамата и стали источником отравления рыбы и моллюсков, употреблявшихся в пищу жителями города. Предположительно таким путем в залив было сброшено от 200 до 600 тонн ртути, поступление которой продолжалось до 1968 года.

В 1965 году аналогичная ситуация наблюдалась в предместьях другого японского города – Ниигаты. Было зарегистрировано 690 больных, 5 из которых умерли. Всего же в Японии от ртутной интоксикации пострадало более 3000 человек.

Симптомы болезни Минамата проявились в рыбацких поселках бассейна Амазонки, где золотая лихорадка последних лет привела к интенсивному использованию ртути. По оценкам экспертов, здесь ежегодно выбрасывается в окружающую среду до двухсот тонн ртути [8].

Другое массовое отравление метилртутью произошло в 1971-1972 годах в Ираке. Иракское правительство закупило семенное зерно, протравленное метилртутью, и распределило его среди своих крестьян, которые стали употреблять его в пищу и в качестве корма скоту. Крестьянам было объявлено, что зерно предназначается исключительно для посева. Очевидные признаки отравления проявились через несколько месяцев, когда содержание метилртути в организме пострадавших достигло критического предела. В результате в январе 1972 года разразилась трагедия – несколько сотен человек погибли, и, вероятно, тысячи (если не десятки тысяч) заболели. Только в больницы было принято 6350 пострадавших от ртутной интоксикации, из которых 495 умерли. Повышенное содержание ртути у беременных женщин привело к необычайно высокой смертности среди новорожденных – 45 % младенцев погибало при рождении, тогда как в другой местности в тот период эта цифра составляла всего 7 %. Аналогичные, но менее массовые случаи отравления семенным зерном, протравленным метилртутью, наблюдались в 1965 году в Гватемале.

Одним из главных источников загрязнения ртутью окружающей среды являются предприятия химической промышленности, использующие ртуть в технологическом процессе [8, 9]. Примерами могут быть ОАО «Усольехимпром» и ОАО «Саянскхимпром», которые являются одними из наиболее крупных производителей каустической соды в РФ. На этих предприятиях производство хлора и каустика осуществляется методом ртутного электролиза, предусматривающего потери 400 г ртути на 1 т готовой продукции. За годы своей деятельности (более 30 лет) только эти 2 предприятия израсходовали более 4 000 т ртути, что превышает ежегодное производство ртути в мире.

Большая часть израсходованной ртути приходится на механические потери. В указанных выше двух предприятиях химической промышленности более 1 000 т отработанной ртути находится в грунте под корпусами электролизных цехов. Это настоящие искусственные месторождения ртути. Примерно в два раза меньшее количество ртути добывали в год в бывшем СССР [8, 9].

Значительным источником загрязнения окружающей среды ртутью являются шламонакопители, куда за годы функционирования химкомбинатов сбрасывались ртутьсодержащие стоки. Здесь в виде сульфидных соединений захоронено огромное количество ртути (668,2 т в Усолье-Сибирском и 1 382,99 т в Саянске). В результате аварий на трубопроводах, ведущих к шламонакопителям, происходило неоднократное ртутное загрязнение почв, поверхностных и грунтовых вод на этих территориях.

Ртуть является сырьем для химической, электрохимической, приборостроительной промышленности, а также входила в состав ранее применяемых ртутьсодержащих пестицидов, гербицидов, например, гранозана. В частности, в 1990-1997 годах в одной из областей РФ для протравливания семян было использовано 1 025,2 т гранозана, в составе которого содержалось 1,7 % ртути, то есть в окружающую среду попало 17,4 т ртути.

На промышленных предприятиях России ежегодно используется около 1 800 т ртути. Основная часть ртути применяется в качестве катода при

электролизе рассолов для производства хлора и каустической соды, в результате чего образуются сточные воды и осадки, направляемые в шламонакопители.

1.2 Воздействие ртутьсодержащих загрязняющих веществ на живые организмы

Ртуть характеризуется высокой токсичностью для любых форм жизни. Так, при воздействии на растения пары ртути подавляют рост веток и корней и ускоряют старение (фитотоксичность). Высокие концентрации ртути, в несколько раз превышающие допустимый уровень, были обнаружены в сельскохозяйственной продукции аграрных комплексов, расположенных вблизи химических предприятий (концентрация ртути в кукурузе превышала допустимый уровень в 5–6 раз). В капусте содержание ртути достигало 1,3 – 17,5 мг/кг (~ 1 300–17 500 ppb, г/г), в свекле – до 5 мг/кг (~ 5 000 ppb, г/г), моркови – до 2,9 мг/кг (2 900 ppb, г/г); высокое содержание ртути было выявлено в травах, которые местное население использует как корм для скота [8].

В водной среде жизнедеятельность одноклеточных морских водорослей подавляется уже при концентрации ртути 0,1 мкг/л (~ 0,1 ppb). Увеличение концентрации до 1 мкг/л (~ 1 ppb) приводит к изменению функциональных характеристик природных сообществ. В концентрации 5–10 мкг/л (~ 5–10 ppb) ртуть приводит к нарушению жизнедеятельности на ранних стадиях развития рыб: снижению скорости их роста, нарушению клеточного дыхания в жабрах и ферментативной активности печени [10].

В РФ существует проблема повышенного содержания ртути в речной рыбе, во многих случаях концентрация ртути в два и более раза превышает допустимый уровень. Самые высокие концентрации ртути были обнаружены в окуне – максимальное выявленное содержание ртути в мышцах рыбы достигало 6 мг/кг (~ 6000 ppb, г/г). Окунь находится на вершине пищевой пирамиды, поэтому содержание ртути в нем выше, чем у других рыб [11]. Для сравнения – в рыбе Минаматского залива концентрация ртути изменялась в пределах 5,6 до 35,7 мг/кг (5 600–35 700 ppb, г/г). На основании результатов канадских ученых, показавших,

что в холодных водоемах при неизменном уровне поступления ртути через каждые 12 лет происходит увеличение содержания метилртути в рыбе в 3,5–5 раза, можно прогнозировать, что со временем содержание ртути в рыбе некоторых российских водохранилищ, расположенных вблизи химических предприятий, будет не меньше, чем в Минаматском заливе. У морских чаек наиболее ярко проявлялись признаки ртутной интоксикации. Высокий уровень ртути зарегистрирован у 40 % водоплавающих птиц, питающихся рыбой [8, 9].

Ртуть имеет широкий спектр действия на теплокровных. В основе механизма токсического действия ртути лежит блокада биологически активных центров белков и низкомолекулярных соединений. Пары ртути проявляют нейротоксичность. Неорганические соединения ртути обладают нефротоксичностью. При трехразовом действии длительностью 2–4 часа в день паров ртути концентрацией 10 – 16 мг/м³ приводит к полной гибели морских свинок. Животные, находившиеся непрерывно в области, где концентрация паров ртути составляла 3,5 – 5 мг/м³, погибали через 4–6 суток. При ежедневных 8-часовых дозах паров ртути концентрацией 15 – 20 мг/м³, гибель собак наступает через 1–3 суток, а при концентрации 12,5 мг/м³ – через 6 – 16 дней. Обратимые нарушения условных рефлексов и другие функциональные, биохимические и иммунологические сдвиги в организме отмечены у крыс, кроликов и кошек при воздействии паров ртути с концентрацией 0,01 – 0,04 мг/м³. Из теплокровных животных в окружении человека наиболее чувствительны к парам ртути мыши, крысы, кролики, затем – морские свинки, менее всего – собаки.

При воздействии ртути на организм человека симптомы отравления могут быть очень сложными. Это происходит прежде всего из-за того, что ртуть может находиться в различных химических формах и токсическое действие каждой из них может быть разным. Эти формы могут переходить одна в другую как в природе, так и в организме. Высказано предположение, что в организме метилртуть связывается с одной из аминокислот, цистеином, с образованием метионина, который с помощью белков, переносящих аминокислоты, легко пересекает клеточные мембраны и быстро распространяется по всем органам и

тканям. При низких концентрациях отравление ртутью может сначала никак не проявляться, но признаки токсичного отравления могут развиваться спустя некоторое время, когда содержание ртути в организме достигнет критического уровня. Выделение метилртути из организма происходит с фекалиями, с мочой, слюной и другими секретами желез пищеварительного тракта, но только после того, как она превратилась в неорганическую ртуть. В день из организма может выделиться менее 1 % содержащейся в нем метилртути, поэтому ее половина может быть выведена из организма за 76 дней, если за это время не будет новых поступлений [8].

Острые отравления людей парами ртути обычно связаны с несчастными случаями или грубыми нарушениями техники безопасности. Клиническая картина отравления развивается через 8 – 24 часов и выражается в виде общей слабости, головной боли, болей при глотании, повышенной температуры, катаральных явлений (ринит, фарингит, реже бронхит). Затем развивается геморрагический синдром, присоединяются болезненность десен, резко выраженные воспалительные изменения в полости рта, боли в животе, желудочные расстройства, признаки поражения почек, реже – воспаление легких. Выраженность и быстрота развития клинической картины заболевания определяется изменчивостью ртутного воздействия и индивидуальными особенностями организма. Воздействие ртути на человека приводит к появлению в крови повышенного содержания ферментов лизосом. Высокая чувствительность этого показателя к токсическому воздействию ртути позволила предложить его как тест для диагностики отравлений ртутью. При отравлении людей парами ртути различают микромеркуриализм и меркуриализм.

Микромеркуриализм – совокупность симптомов, возникающих при длительном воздействии на человека низких концентраций ртути порядка сотых долей мг/м^3 и ниже. Первая степень микромеркуриализма выражается, преимущественно, в снижении работоспособности, быстрой утомляемости, повышенной возбудимости. Иногда имеет место нерезко выраженное набухание слизистой носа. Микромеркуриализм второй степени характеризуется большей

выраженностью тех же явлений, нарастающим ослаблением памяти, беспокойством и неуверенностью в себе, раздражительностью и головными болями. Одновременно возможны катаральные явления в области верхних дыхательных путей, воспалительные изменения слизистой оболочки полости рта, кровоточивость десен, иногда неприятные ощущения в области сердца, легкое дрожание, учащенные позывы к мочеиспусканию, склонность к поносу. Симптомы микромеркуриализма третьей степени сходны с описанными ниже проявлениями меркуриализма.

Диагностика микромеркуриализма затруднительна. Многие случаи его проходят под видом заболеваний дыхательных путей или нервной системы, в зависимости от того, какие явления преобладают. Случаи микромеркуриализма часто скрываются под диагнозом неврастения, истерии и т. д.

Явления микромеркуриализма нередко выявляются среди сотрудников научно-исследовательских учреждений, работавших в условиях воздействия малых концентраций ртути (на уровне ПДК или выше) на протяжении 8 – 10 лет. Основные проявления микромеркуриализма выражались у них в виде неврастенического синдрома с явлениями вегетативной дисфункции при выраженных в разной степени нарушениях со стороны психической сферы (повышенная раздражительность, эмоциональная неустойчивость, повышенная утомляемость, пониженная умственная работоспособность с ослаблением внимания, ухудшение памяти и др.). Почти во всех случаях отмечался характерный мелкий и частый тремор пальцев вытянутых рук, у многих выявлен тремор век и языка. В ряде случаев указанные расстройства сочетались с увеличением щитовидной железы. Выявлялись снижение гемоглобина и числа эритроцитов, лейкопения, реже – лейкоцитоз, сдвиг в лейкоцитарной формуле, увеличение или уменьшение содержания SH-групп в крови.

Меркуриализм имеет следующие первые признаки: повышенная утомляемость, слабость, сонливость, апатия, эмоциональная неустойчивость, головные боли, головокружения («ртутная неврастения»). Одновременно развивается дрожание («ртутный тремор»), сначала рук, языка, век, а в тяжелых

случаях – ног и, наконец, всего тела. Возникает состояние повышенной психической возбудимости (ртутный эретизм), проявляющееся в виде застенчивости, робости, пугливости, общей подавленности. При прогрессировании процесса больные крайне раздражительны, угрюмы, часто плачут. Нередко ослаблена память. Наблюдаемые при меркуриализме гиперсаливация, нарушение секреторной функции желудка, синюха, потливость, замедление или учащение сердечной деятельности, учащенные позывы на мочеиспускание связаны с воздействием ртути на вегетативную нервную систему; в начальной стадии преобладают признаки повышенной возбудимости симпатического ее отдела и сочетаются с гиперфункцией щитовидной железы. Невротические проявления протекают в виде болей в конечностях и в области тройничного нерва, легких расстройств чувствительности по дистальному типу. Может наблюдаться некоторая асимметрия лица. Один из важных признаков – ослабление силы разгибателей на преимущественно работающей руке. Этот симптом может проявляться в первые же месяцы работы, порой независимо от других признаков отравления. Изменения в пищеварительных органах слабы или отсутствуют, как и изменения почек. Температура иногда повышена.

При меркуриализме нередко наблюдаются нарушения генеративной функции и менструального цикла: болезненные и обильные месячные, дисменорея и т.п. С увеличением стажа работы с ртутью увеличивается процент женщин с нарушением менструальной функции, а также число самопроизвольных выкидышей и преждевременных родов и процент мастопатий. Хроническое воздействие ртути на материнский организм сопровождается задержкой воды и развитием скрытых отеков у новорожденных, рождением детей с пороками развития и недостаточностью защитных приспособительных механизмов.

Острое отравление неорганическими соединениями ртути, прежде всего, хлоридом и нитратом Hg (II), сопровождается головной болью, саливацией, покраснением, набуханием и кровоточивостью десен, появлением на них темной каймы сульфида Hg (II), стоматитом, набуханием лимфатических и слюнных желез, колитом.

Часто повышается температура. В сравнительно легких случаях через 2–3 недели нарушенные функции восстанавливаются, в тяжелых – развиваются резкие изменения в почках (некротический нефроз). В последнем случае через 5–6 дней наступает смерть. Расстройства пищеварения носят различный характер – от потери аппетита и тошноты до рвоты (иногда с кровью) и слизистого поноса, чаще кровянистого. Могут возникать множественные изъязвления слизистой оболочки желудка и двенадцатиперстной кишки, в отдельных случаях – атрофические изменения печени, усиление мочеотделения в начальной стадии интоксикации, уменьшение его и даже полное прекращение на последующих этапах отравления.

При хроническом отравлении человека интоксикация соединениями ртути возможна при длительном поступлении их в организм через дыхательные пути. Это возможно, если человек, вместе с воздухом, вдыхает частички пыли, содержащие соединения Hg (II). При действии пыли, содержащей частички соединений Hg (II), отмечается раздражение конъюнктивы глаз, чувство жжения в ней, в ряде случаев наблюдаются конъюнктивиты, насморк, катар верхних дыхательных путей, раздражение в области зева. Пыль, содержащая соединения Hg (II), может вызвать сенсibilизацию и развитие дерматитов с покраснением кожи, отеком ее, ощущением зуда. Из числа органических соединений наибольшую опасность представляет метилртуть.

Наиболее подвержены действию метилртути плод в утробе матери и новорожденные дети, у которых еще не сформировались защитные системы организма, способные в той или иной степени противостоять токсическому действию отравляющих веществ. Если содержание ртути в волосах матери достигает 9 мг/кг (9 000 ppb, г/г), то это как правило, никак не сказывается на ее здоровье, но такого количества ртути уже вполне достаточно, чтобы вызвать задержку умственного и психического развития ее еще не родившегося ребенка.

Наличие ртутного отравления можно установить по анализу содержания ртути в волосах. Содержание ртути в волосах у населения составляет обычно 3–6 мг/кг (3 000–6 000 ppb), но в отдельных случаях может достигать 30 мг/кг

(30000 ppb). У людей, не подвергающихся хроническому ртутному отравлению, в волосах содержится не больше 2 мг/кг (2 000 ppb) ртути. Считается, что для взрослых нейротоксическое действие ртути начинает проявляться при достижении ее концентрации в волосах 30 мг/кг (30 000 ppb). Однако у мужчин в возрасте 60 – 69 лет отмечена высокая частота заболеваний сердечно-сосудистой системы. В то же время известно, что частое использование в пищу пресноводных рыб, содержащих метилртуть, способствует увеличению риска возникновения этого рода заболеваний. В числе других отклонений и у мужчин, и у женщин отмечены различные симптомы нарушения центральной нервной системы. Больные отмечают утомляемость, нарушения сна, головные боли, у них снижается память, работоспособность.

Одним из основных источников поступления ртути в организм человека являются рыбные продукты питания (таблица 1). Нормой поступления ртути в организм человека по определению Агентства по защите окружающей среды США (EPA) является 0,1 мг на килограмм веса в сутки (при весе 100 кг эта доза составляет 10 мг/сутки).

Таблица 1

Предельно допустимые концентрации (ПДК) ртути в пищевых продуктах

Пищевые продукты	ПДК	
	мг/кг	ppb, г/г
Рыбные	0,5	500
Мясные	0,03	30
Молочные	0,005	5
Хлеб, зерно	0,01	10
Овощи	0,02	20
Фрукты	0,01	10
Соки	0,05	50

В поморских регионах России и вблизи полноводных рек, по данным [8], 87 % населения употребляет в пищу местные виды рыб. Практически постоянно едят рыбу 29 % жителей; 34,4 % – регулярно едят рыбу только в наиболее

благоприятный для рыболовства сезон; 36,5 % – эпизодически, несколько раз в году. Таким образом, для 63,4 % жителей употребление в пищу рыбы является потенциально опасным источником поступления в организм метилртути. У 83,3 % жителей, этих регионов содержание ртути в организме значительно превышает средний уровень, а в некоторых случаях – и допустимый уровень содержания этого токсиканта в волосах, крови и в моче.

Содержание ртути в сточных водах варьируется от 0,0095 мг/дм³ («ливневка», канализация) до 0,36 мг/дм³ (аварийные сбросы) при ПДК 0,0005 мг/дм³. Ртуть токсична для человека в любой форме.

Таким образом, ртутьсодержащие загрязняющие вещества оказывают существенное влияние на благополучное состояние окружающей среды, в том числе на здоровье человека, что признано на международном уровне.

В целях снижения этой опасности в 2017 году вступила в силу Минаматская конвенция о ртути – международный договор, направленный на защиту здоровья человека и окружающей среды от антропогенных выбросов и высвобождений ртути и ее соединений [12]. На сегодняшний день Конвенцию ратифицировали более 140 стран, включая Россию, страны Европейского союза, США, Китай и многие другие. Договор предусматривает меры по ограничению использования ртути в промышленности, контролю за ее торговлей, утилизацией ртутьсодержащих отходов и сокращению выбросов в атмосферу и водные объекты.

1.3 Системный анализ исследования сложной технической системы экологически безопасной сорбционно-плазменной переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ

Анализ экологических свойств ртутьсодержащих загрязняющих веществ и последствий их попадания в окружающую среду показывает необходимость очистки среды от данных веществ. Поэтому актуальным является использование системного подхода по решению данной комплексной задачи.

В ходе аналитических исследований использовался методологический подход по анализу экологически безопасной сорбционно-плазменной переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ как сложной технической системы (рисунок 1), позволяющий детально исследовать различные методы и способы очистки (переработки) ртутьсодержащих загрязняющих веществ на различных методологических уровнях, а также в последующем определить рациональные способы переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ.

Свойства исследуемых веществ определяются не только их химическим составом, но и структурой. Появление представлений о строении соединений привело к уточнению и переосмыслению самого понятия «свойства». В рамках этого процесса происходит его дифференциация, в результате которой выделяется новое понятие – способность вещества к взаимодействию, или, в более общем виде, его функция, производная как от структуры, так и от традиционного понимания свойств. Генезис свойств, обусловленный как составом, так и структурой вещества, отражает взаимосвязь между первым и вторым методологическими уровнями познания [13, 14].

Развитие промышленности и приборостроения выдвигает новые требования к использованию новых материалов со строго заданными свойствами. Под влиянием новых требований производства возникает необходимость решения фундаментальной проблемы генезиса свойств и качественного преобразования веществ.

В связи с недостаточностью существующего понятийного аппарата для объяснения всего многообразия свойств и функций веществ становится целесообразным привлечение третьего методологического уровня познания.

Метасистема- деятельность		СТС – очистка сточных (ОСВ) от ртути
		Исследование противоречий S_n
		$S_{ст}$ – сточные воды
		S_T – применяемые технологии
		$S_{эс}$ – экологическое сопровождение сточных вод
		$S_{ос}$ – окружающая среда
		S_d – наилучшие доступные технологии
		S_p – ресурсосбережение при очистке сточных вод
$S_{от}$ – законодательное регулирование очистки сточных вод		
Структура – функция		Исследование условий функционирования объектов ОСВ
		P_1 - состояние объектов ОСВ
		P_2 - состояние методического обеспечения ОСВ
		P_3 - состояние соответствия требованиям законодательства технологий ОСВ
		P_4 - состояние соответствия технологий ОСВ наилучшим доступным
		P_5 - состояние водного объекта
P_6 - состояние ресурсосбережения при ОСВ		
Состав – свойства		Определение веществ, которые могут быть отнесены к вторичным ресурсам
		S_1 - ртуть
		S_2 - насыщенный сорбент
		S_3 - шлам
		Определение негативных факторов, сопровождающих ОСВ
		S_4 - ртуть
		S_5 - шлам
		Определение технологических стадий, применяемых при ОСВ
S_6 - конструктивные характеристики элементов технологического процесса		
S_7 - эксплуатационные характеристики элементов технологического процесса (условия процесса)		
S_8 - экономические характеристики ресурсной базы		

Рисунок 1. Категориальная схема системы сорбционно-плазменной переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ

Опыт изучения свойств исследуемых веществ продиктовал необходимость учета также кинетических факторов, от которых способность веществ к взаимодействию зависит, по меньшей мере, в такой же степени, как и от структурных факторов. В связи с этим, схема, представленная на рисунке 1, при переходе к кинетическим теориям должна быть дополнена понятием организации, которое, аналогично понятию структуры, является атрибутом химической системы (но уже более сложной системы). Назначение же этого нового понятия в схеме, а, следовательно, и в познавательном процессе состоит в том, что оно является определяющим по отношению к способности взаимодействовать, или к функции вещества.

Дальнейший переход к изучению и теоретическому описанию сложной технической системы ртутьсодержащих загрязняющих веществ можно предусмотреть уже на основе логического завершения этой схемы (рисунок 1). Появляется понятие поведение, которое выражает нечто иное по сравнению с понятиями свойств и способности к взаимодействию.

Достижение нового уровня химических знаний позволяет получить принципиально новые возможности обработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ и новые методы управления применяемыми процессами, что выражено в третьем и четвертом методологическом уровне.

Наиболее полная схема (рисунок 1) отражает, таким образом, как ход изменения способов решения проблемы генезиса свойств и способности к взаимодействию, так и последовательность методологических уровней.

С учетом специфики рассматриваемой задачи подтверждается целесообразность рассмотрения предложенного методологического подхода на следующих различных методологических уровнях системы – от состава и свойств способов переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ до задач, решаемых на метауровне (рисунок 1).

Схема включает в себя 4 уровня исследований.

IV уровень:

- определение тех веществ, образующихся при обработке ртутьсодержащих загрязняющих веществ, которые могут быть отнесены к вторичным ресурсам;
- определение негативных факторов, сопровождающих обработку ртутьсодержащих загрязняющих веществ;
- определение технологических стадий, применяемых при обработке ртутьсодержащих загрязняющих веществ.

III уровень – исследование условий функционирования объекта обработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ.

II уровень – выбор направлений обработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ с учетом наилучших доступных технологий.

I уровень – разработка новых способов переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ.

Необходимо отметить, что существует два взгляда на метасистему [15, 16]. Согласно одному из них, она находится над рассматриваемыми уровнями и управляет ими. Согласно второму, метасистема является составной частью системы, и регулирует уровни.

Результатом использования методологического подхода является проведенная декомпозиция сложной технической системы, выявление составных частей, требующих разработки, развития или совершенствования, определение взаимосвязей между ними, позволяющих выстроить логическую последовательность решения поставленной задачи.

Результаты системного анализа позволили определить стратегию решения поставленной научной задачи, представленную на рисунке 2.

Рассмотрены формы существования ртути в окружающей среде, использование данного металла отраслями промышленности, пути поступления ртути в окружающую среду, воздействие ртути на человека и животных. Приведена классификация методов переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ. Приведены примеры промышленных установок переработки (очистки) ртутьсодержащих загрязняющих веществ.

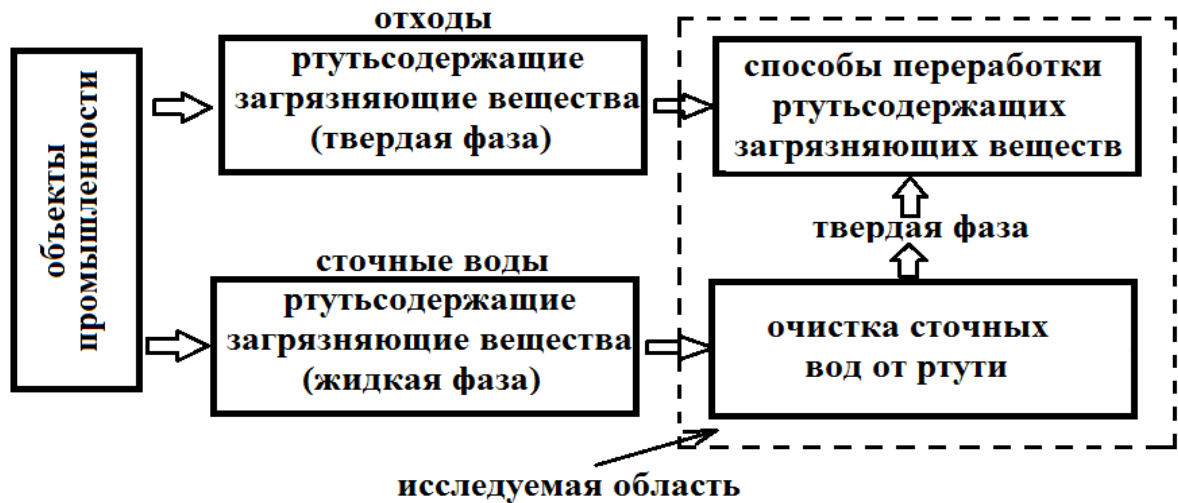


Рисунок 2. Стратегия решения научной задачи

Таким образом, задача переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ является комплексной. Системный подход позволяет учесть все факторы, влияющие на данный процесс и определить основные из них, подлежащие рассмотрению и исследованию.

На основе системного подхода исследования сложной технической системы экологически безопасной сорбционно-плазменной переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ проведен анализ существующих методов (способов) переработки (очистки) ртутьсодержащих загрязняющих веществ.

1.4 Анализ существующих методов (способов) переработки (очистки) ртутьсодержащих загрязняющих веществ

При существующих уровнях развития науки и техники полностью исключить ртуть из очищаемых сред можно только путем проведения сложных и дорогостоящих мероприятий. Необходимо научно обосновать методы (способы) переработки (очистки) ртутьсодержащих загрязняющих веществ с выполнением следующих требований:

1) остаточное содержание ртути в очищаемых средах должно соответствовать нормативам предельно допустимых концентраций ртути (например, 0,0005 мг/л; ~0,5 ppb в воде) или быть ниже;

- 2) процесс переработки (очистки) должен быть автоматизирован;
- 3) обеспечение возможности регенерации ртутных отходов и шламов.

Выполнение данных требований применительно к очистке сточных вод возможно с использованием сорбционного метода (сорбции ртути ионообменными смолами) (таблица 2).

Таблица 2

Существующие направления очистки сточных вод от соединений ртути

Направления очистки	Достижимая глубина очистки	
	мг/л	Ррб
Выделение ртути в виде труднорастворимых соединений	0,1	100
Выделение ртути в виде металла	0,1–0,3	100–300
Сорбционный метод (выделение ртути сорбцией с использованием анионита)	0,005–0,0005	5–0,5

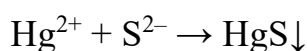
В настоящее время отмечается сложная ситуация с загрязнением водных объектов тяжелыми металлами, прежде всего, ртутью, медью, цинком, кадмием и др. Тяжелые металлы могут включаться в пищевые цепи, конечным звеном которых является человек, накапливаться в организме и вызывать ряд тяжелых заболеваний, прежде всего, энцефалопатию.

Экологическая обстановка по отношению к уровню загрязнения токсичными металлами в отдельных районах России, прежде всего, занятых химическим производством, является напряженной. Появляется необходимость в поиске и во внедрении новых технических решений и технологий, позволяющих существенно сократить попадание промышленных сточных вод с тяжелыми металлами в бассейны рек.

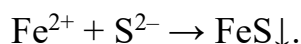
1.4.1 Методы очистки сточных вод от ртути, основанные на переводе ртути в труднорастворимые соединения

В литературе описан широкий спектр способов очистки сточных вод и других сред от ртутьсодержащих загрязняющих веществ. Многие из них подробно рассмотрены в обзорах [17–22].

В промышленности одним из наиболее распространенных способов очистки сточных вод от ртути является метод ее осаждения в виде малорастворимого сульфида ртути [23]. Этот метод основан на реакции ионов двухвалентной ртути с сульфид-ионами:



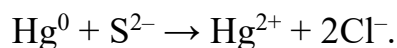
В результате образуется практически нерастворимый осадок сульфида ртути (HgS), который легко удаляется из воды фильтрацией или седиментацией. В качестве сульфидного реагента применяют сульфид или гидросульфид натрия [23, 24], или сероводород [25]. Дальнейшая обработка раствором сульфида железа (II) приводит к образованию гидроксид железа (II) – сорбента, способного улавливать мелкодисперсные частицы сульфида ртути. Одновременно избыточные сульфид-ионы связываются с ионами железа, образуя нерастворимый сульфид железа (II):



Таким образом, ртуть переходит в осадок в виде нерастворимых соединений и удаляется из воды путем фильтрования или декантации.

На предприятиях по производству хлора и каустической соды очистка сточных вод от ртути осуществляется по следующей многостадийной схеме:

1. Хлорирование сточных вод газообразным хлором при pH 4–5. На этой стадии происходит окисление элементарной (металлической) ртути, которая в нейтральной или щелочной среде не взаимодействует с сульфид-ионами, до ионов ртути (II), способных вступать в последующие реакции осаждения:



2. Обработка раствором сульфида натрия при pH 8–9. В этих условиях ионы ртути (II) количественно осаждаются в виде сульфида ртути.

3. Доочистка раствором сернокислого железа (II). Добавление сульфата железа способствует связыванию избыточных сульфид-ионов с образованием нерастворимого сульфида железа (II), а также формированию гидрата оксида железа (II).

4. Отделение осадка методом декантации, что позволяет удалить основную часть тяжелых взвесей и агрегированных частиц.

5. Фильтрование очищенной воды на механических фильтрах, а затем на листовых фильтрах с нанесенным на ткань вспомогательным фильтрующим слоем, например, из древесной муки или ее смеси с перлитом. Это обеспечивает эффективное улавливание мелких коллоидных частиц и остаточных форм ртути.

Несмотря на высокую эффективность процесса, содержание ртути в очищенных сточных водах после такой обработки составляет 0,1–1,0 мг/дм³, что значительно превышает ПДК ртути в водоемах. Недостатками данного способа очистки являются наличие в сточной воде металлической ртути, не взаимодействующей с сульфид-ионами; образование при избытке сульфидного реагента растворимого комплексного соединения Na₂HgS₂ (при недостатке осадителя часть ртути может оставаться в виде высокотоксичной трудноосаждаемой сулемы (HgCl₂)); образование устойчивых коллоидных частиц и низкая скорость перехода их в осадок.

Известны пути повышения степени очистки сточных вод от ртути путем устранения перечисленных выше недостатков:

1. использование других условий окисления металлической и одновалентной ртути до двухвалентного состояния путем тщательной дозировки гипохлорита при pH 3–4 с последующим восстановлением избытка ClO⁻ и фильтрованием раствора на диатомовой земле [26];

2. растворение образующегося после дозировки Na₂S осадка HgS в избытке Na₂S, и затем добавление NH₄Cl или NH₄NO₃ для повторного осаждения HgS с последующим выделением металлической ртути из осадка нагреванием на воздухе или в смеси с CaO или железными стружками [27];

3. добавление полиакриламида или анионного коагулянта с образованием хлопьев после доведения рН до 9–10 с помощью NaOH с последующим фильтрованием [28];

4. последовательная обработка сточных вод сульфидом натрия для осаждения большей части ртути в виде нерастворимого осадка, затем добавление солей железа, например, FeCl_3 , FeCl_2 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с последующим установлением рН 6–11 и образованием хлопьев гидроксида железа для соосаждения избыточного сульфида и HgS^{2-} , далее обработка отделенной от осадка воды окислителем (Cl_2 или NaClO) с целью превращения коллоидных частиц HgS и оставшейся части HgS^{2-} в растворимые ионы Hg^{2+} и, далее применение адсорбента, например, хелатной смолы, для адсорбции оставшегося незначительного количества ионов HgS^{2-} ;

5. удаление ртути из сточных вод путем ее осаждения в виде HgS с последующим ее фильтрованием через активированный уголь. После механического отделения крупных частиц металлической ртути нерастворимые соли ртути и оставшуюся в воде часть Hg окисляют хлором, (в виде Cl_2 или NaClO) до образования HgCl_2 , затем сточные воды последовательно обрабатывают восстановителями NaHSO_3 или Na_2SO_3 с целью удаления остатка свободного хлора и NaHS , Na_2S или H_2S до образования HgS и снова пропускают через активированный уголь. Образовавшийся осадок подвергается сжиганию или обрабатывается с целью утилизации Hg (II).

В результате использования данных рекомендаций возможно доведение содержания ртути в очищенной воде до $0,005 \text{ мг/дм}^3$. Однако применение данных рекомендаций сопряжено с трудностями: требуется тонкое фильтрование, тщательная дозировка реагентов, многостадийная сложная технология. Достижимый эффект очистки сульфидного метода, как правило, находится в пределах $(0,05\text{--}0,5) \text{ мг/дм}^3$.

Осаждение ртути в виде ее гидроксида применяется в промышленности в тех случаях, когда в сточной воде содержится значительное количество ртути и не требуется глубокая очистка стоков.

Так, запатентован способ удаления ионов тяжелых металлов из сточной воды, основанный на введении ионов двухвалентного железа (FeSO_4 или FeCl_2) в мольной концентрации, превышающей в 2–30 раз концентрацию ионов тяжелых металлов. В полученный раствор вводят окислитель – гипохлорит натрия, перекись водорода или бромную воду до установления окислительно-восстановительного потенциала (460–520) мВ. После этого к раствору добавляют щелочь, в результате чего тяжелые металлы осаждаются в виде гидроксида, который затем отделяют от раствора.

В патенте [29] описан способ очистки сточных вод, содержащих тяжелые металлы, заключающийся в добавлении соли Fe^{2+} , например FeSO_4 , гранул ферромагнитного материала (магнетита или феррита) и щелочи (NaOH) до достижения pH (8–12); затем смесь подвергают воздействию магнитного поля, чтобы вызвать быстрое осаждение и концентрирование окислов, тяжелых металлов и ферромагнитных гранул; после нейтрализации отделяют надосадочную жидкость, а к концентрату, содержащему гидроокись тяжелых металлов, добавляют щелочь до pH 8–12 и перемешивают в окислительной атмосфере при +20 °C для превращения Fe^{2+} в укрупненные гранулы феррита. Полученный осадок – полиферритный концентрат – представляет собой устойчивое к выщелачиванию соединение, пригодное для безопасной утилизации или вторичного использования, в том числе в электротехнике.

Предложен способ [30], который заключается в том, что к сточным водам сначала добавляют вещество-коллектор (производное полиамина, содержащее дитиокарбоную кислоту или ее соль), а затем ионы Fe^{2+} или Fe^{3+} . Коллектор получают в результате взаимодействия полиамина с CaS_2 в присутствии едкой щелочи. Ионы железа могут быть введены в сточную воду в виде FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Перед добавлением коллектора величину pH воды устанавливают в пределах 3–7. Предложенный способ может быть использован для извлечения из стоков Hg, Cd, Zn, Cu, Cr и других тяжелых металлов при их низких концентрациях. Однако рассмотренные способы осаждения позволяют

очистить ртутьсодержащие сточные воды только до остаточной концентрации ртути $\geq 0,05$ мг/дм³.

Существует способ иммобилизации ртути, содержащейся в промышленных отходах. При очистке сточных вод образуются осадки, в которых ртуть находится в виде сульфидов и гидроксидов. Для обезвреживания осадки смешивают с летучей золой и дополнительными связующими компонентами, такими как гипс, известь или битум. Такая комбинированная обработка способствует закреплению токсичных веществ в устойчивой матрице, снижая их подвижность и вероятность миграции в водные системы, что делает отходы более безопасными для длительного хранения или захоронения [31].

Описан способ удаления ртути и ее солей из водных сред, основанный на химическом осаждении с последующей фильтрацией. Ионы ртути осаждаются путем добавления формамидинсульфиновой кислоты в количестве, превышающем стехиометрическую потребность в 20 раз. После завершения реакции очищаемую жидкость подвергают фильтрации с применением в качестве коагулянтов гидроксида или хлорида железа (в концентрации до 5 моль на литр), что способствует эффективному укрупнению и удалению образовавшихся частиц. Процесс может осуществляться как в периодическом, так и непрерывном режиме. Метод обеспечивает снижение содержания ртути в очищаемом стоке до 0,004 мг/дм³ [32].

В другом способе удаления ртути из сточных вод металлическую ртуть переводят в ионную форму путем введения FeCl_3 , обрабатывают водной суспензией мелкодисперсной серы в количестве 0,05–0,1 масс. % от количества сточных вод. Суспензия содержит смачивающий агент при следующем содержании компонентов, %: сера 10–20, смачиватель 0,1–0,5, вода – до 0,1 дм³. После введения суспензии смесь перемешивают, отстаивают и отделяют осадок. В качестве смачивателя используется натриевая соль алкилбензолсульфокислоты или оксиэтилированные алкилфенолы. Процессы очистки ведут при pH 2–4 и температуре 20–30 °С. Очищенные сточные воды содержат не более 0,005 мг/дм³ ртути [33].

Исследована радиационно-химическая очистка ртути содержащих сточных вод. В хлоридной среде двухвалентная ртуть под действием ионизирующего излучения восстанавливается до одновалентной формы, которая затем образует малорастворимый хлорид ртути(I). Данный процесс может быть применен для глубокой доочистки сточных вод, обеспечивая значительное снижение концентрации ртути и повышая экологическую безопасность очищенных стоков [34].

Очистка сточных вод от ртути методом осаждения сульфидом натрия широко применяется в промышленности благодаря ряду преимуществ: удобству применения, доступности и низкой стоимости реагента, высокой скорости реакции, возможности организации как непрерывного, так и периодического процесса, низким эксплуатационным расходам, а также образованию малого объема химически стабильного осадка [35]. Однако существенным ограничением данного метода является остаточная концентрация ртути в очищенной воде, составляющая 0,005 мг/дм³, что в некоторых случаях может не соответствовать современным экологическим нормативам.

В патенте [36] предложен метод очистки сточных вод от ртути с помощью свежесожденного сульфида марганца в соотношении 0,65–0,87 масс. частей реагента на 1 масс. часть ртути, содержащейся в исходной воде. Процесс, особенно при многостадийной организации, обеспечивает эффективное удаление загрязнителя с образованием компактного осадка. Получение реагента осуществляют взаимодействием избытка соли марганца (II) с сульфидом и/или гидросульфидом натрия в водной среде. В оптимальных условиях остаточная концентрация ртути после очистки не превышает 0,1 мг/дм³.

Возможна нейтрализация ртути с помощью концентрированного раствора (40 %) едкого натра или калия, либо с помощью порошка окиси кальция (магния) или гидроксида кальция (магния). Нейтрализующий раствор (порошок) добавляется в очищаемую воду небольшими порциями при постоянном контроле реакции среды (рН = 7–9). После отфильтровывания осадка осветленный раствор подвергается окончательной очистке от ртути [37].

Анализ существующих методов преципитации показывает, что, несмотря на разнообразие применяемых реагентов и технологических подходов, основанных на химическом осаждении ртути, достигаемая степень очистки остается недостаточной для полного соответствия строгим экологическим стандартам, так как ртуть в очищенных стоках сохраняется на уровне, близком к $0,01 \text{ мг/дм}^3$ или выше. Это указывает на необходимость разработки более совершенных технологий очистки.

1.4.2 Флотационные методы очистки сточных вод от ртути

Флотационные методы очистки сточных вод от ртути – это физико-химические процессы, основанные на отделении соединений ртути от воды путем всплывания мелких частиц, прикрепленных к пузырькам газа (обычно воздуха). В сточную воду подается воздух (или другой газ), образующий мелкие пузырьки. Частицы ртути, преимущественно в виде нерастворимых соединений (сульфиды, гидроксиды) или адсорбированных на твердых носителях форм, прилипают к пузырькам и всплывают на поверхность, образуя пенный слой, который затем удаляется механическим способом [38].

Флотация эффективна в основном для нерастворимых форм ртути, поэтому ее часто применяют после предварительной химической обработки, например, после осаждения ионов ртути в виде сульфида ртути (HgS) или адсорбции на твердых носителях. Для повышения эффективности процесса в воду могут добавляться поверхностно-активные вещества (ПАВ) [39]. Они способствуют улучшению прилипания частиц ртути к пузырькам воздуха, повышают скорость и полноту флотации, а также селективность извлечения целевых соединений. Но их применение требует точного дозирования и последующей очистки от самих ПАВ.

Описаны способы флотационного выделения коллоидно-растворенной металлической ртути и ее оксида [40] из растворов, моделирующих сточные воды производства каустической соды. Результаты показали возможность флотационного выделения ртути на уровне 96–99 %.

Разработана технология полной очистки от ртути сточных вод, образующихся при пирометаллургическом производстве ртути [41]. Для очистки применяли метод флотации с использованием сернистого натрия, что позволило выделить из пенного продукта 95–98 % металлической ртути, получая очищенную техническую воду и чистую сульфидную ртуть.

Синтезированы ПАВ с алканоил-цистеиновым фрагментом и изучено влияние длины цепи на эффективность удаления низких уровней ионов ртути из водного раствора методом флотации. Загрязненные ионами ртути грунтовые воды удалось очистить от уровня 5 мг/л до 0,01 мг/л в простом процессе флотации с низкими затратами энергии без дорогостоящего оборудования [42].

Известен также радиационно-химический способ очистки сточных вод от ртути с применением флотации [43]. Сточные воды электрохимического производства щелочей и хлора, включающего использование ртутного катода, предварительно фильтруют через бумажный фильтр, затем подвергают 3-стадийной обработке. На первом этапе проводят первичную флотацию в присутствии ПАВ (алкилсульфонат натрия) с концентрацией 50 мг/дм³ при рН = 12 – 13 и скорости продувки воздуха 0,02 – 6 дм³/мин. В результате металлическая и нерастворимая ртуть переходит в пенный слой, а концентрация ртути в сточных водах снижается до 0,06 – 0,32 мг/дм³. Далее стоки обрабатывают гамма-излучением, после чего проводят вторичную флотацию в тех же условиях. В конце финальной стадии концентрация ртути в очищенной сточной воде составляет 0,005 мг/дм³.

Хотя методы флотации позволяют достичь высокой эффективности очистки – до 96% удаления ртути, они имеют существенный недостаток: для интенсификации процесса требуется введение дополнительных стадий в технологическую схему, таких как предварительное осаждение, коагуляция или модификация поверхности частиц. Это усложняет и удорожает процесс. При этом они обеспечивают остаточную концентрацию ртути в очищенной воде только на уровне 0,005 мг/дм³.

1.4.3 Экстракционная очистка сточных вод от ртути

Экстракционный способ очистки заключается в контакте сточной воды с органическим растворителем (экстрагентом), в котором соединения ртути (или их комплексы) хорошо растворимы. При этом ртуть переходит из воды в органическую фазу, а после разделения фаз извлекается и концентрируется. Метод применяется на промышленных предприятиях с высокотоксичными стоками (например, в химической, электронной, металлургической промышленности).

В качестве экстрагентов предлагают использовать трибутилфосфат [44], дибутилсульфид и диоктилсульфид [45], раствор 8-оксихинолина в бензоле [46], 4-додецил-N-8-хинолинил-бензолсульфонамид (реагент LIX34) [47], раствор тиоэтилацетоацетата в хлороформе [48], азотсодержащий реагент – дитиопириметилметан [49], серосодержащий полимерный экстрагент [50] и др.

Для повышения эффективности экстракции металлов из водных растворов применяют микроэмульсии [51, 52], что позволяет сократить продолжительность процесса. Однако реализация данного метода сопряжена с рядом существенных трудностей. Прежде всего, они связаны с необходимостью обеспечения высокого коэффициента распределения ртути между экстрагентом и водной фазой, разделения экстракта и рафината, извлечения ртути из экстракта, а также регенерацией экстрагента. На практике данный метод позволяет снизить остаточную концентрацию ртути в сточных водах до 0,005 мг/дм³.

Эффективными ионообменными материалами для экстракции ртути из воды в присутствии галогенов-ионов оказались триизооктиламин (I) и ионная жидкость Aliquat 336 (II). Стехиометрическое отношение ртути к I и II составляло соответственно: 0,5 : 1 и 0,7 : 1. Наиболее полно процесс экстракции ртути протекал при низких значениях pH с формированием минеральных солей аминов. Высокую экстракционную способность показала композиция, состоящая из олеиновой кислоты и тетрадекана. Однако продукты экстракции имели низкую растворимость в воде и были склонны выделяться в твердую фазу [53].

Экстракция – эффективный и селективный метод удаления ртути из сточных вод, особенно при ее низких и умеренных концентрациях. Однако из-за сложности, дополнительной стоимости экстрагентов и необходимости обращения с органическими реагентами он чаще используется как специализированная или доводочная стадия в составе комплексной технологии, а не как самостоятельный метод на крупных очистных сооружениях.

1.4.4 Восстановительный метод очистки сточных вод от ртути

Данный метод основан на восстановлении ионов ртути (II) до элементарной (металлической) формы с последующим отделением образовавшейся ртути из водной среды [23]. Восстановление может осуществляться химическими реагентами (органическими и неорганическими), электрохимическим способом или металлами-восстановителями, такими как железо или цинк.

В качестве восстановителей применяют, например, борогидрид натрия [54], гидросиламин [23], гидросульфит натрия и другие соединения [55–57]. Образующаяся металлическая ртуть, будучи слабо растворимой в воде, выделяется в виде мелких капель или амальгам, которые затем удаляются из раствора с помощью отстаивания, фильтрации или флотации.

Ранее считалось, что восстановительный метод, подобно экстракционной очистке, целесообразно применять только для сточных вод с высоким содержанием ртути, поскольку эффективность процесса зависит от концентрации ионов металла и полноты их диссоциации в растворе. Однако современные исследования показывают, что при оптимизации условий процесса (pH, выборе реагентов, использовании катализаторов и сорбционных материалов) данный метод может быть эффективен и при низких концентрациях ртути.

Тем не менее, применение восстановительного метода требует тщательного контроля за образованием и улавливанием элементарной ртути, поскольку ее пары токсичны, а неполное удаление может привести к вторичному загрязнению. Поэтому в настоящее время восстановительный метод рассматривается не как

самостоятельное решение, а как элемент комплексной технологии очистки, особенно на стадии концентрирования ртути из сильно загрязненных потоков.

1.4.5 Выделение ртути из сточных вод методом отдувки

В прошлом для извлечения ртути из сточных вод, особенно в ртутных производствах хлора и каустической соды, предлагался метод газовой отдувки восстановленной металлической ртути с использованием инертного газа (например, азота или воздуха) [58]. Суть метода заключалась в том, что после химического восстановления ионов ртути (II) до металлической формы (Hg^0), образующиеся мелкодисперсные капли ртути отдувались потоком газа-носителя [59]. Затем пары ртути из газовой фазы улавливались в абсорбционных системах – либо путем промывки растворами, содержащими окислители (например, активный хлор, гипохлорит натрия), либо с помощью активированного угля, пропитанного серой или окислителями.

Одним из преимуществ метода считалось существенное уменьшение объема вторичных растворов: промывные растворы, в которых концентрировалась ртуть, имели объем в 10–100 раз меньше исходных сточных вод. Эти концентраты направлялись на дальнейшую переработку или возвращались в производственный цикл – например, в рассольный контур электролизера, что позволяло частично замкнуть цикл использования ртути [60].

Для полного извлечения ртути ионную форму предварительно восстанавливали до металлической с помощью таких реагентов, как гидразин, соли железа (II), гидроксилламин или дитиониты, часто в комбинации с сульфитами. После восстановления проводилась отдувка, а очищенные стоки достигали остаточной концентрации ртути до 0,001 – 0,005 мг/дм³, что соответствовало нормативным требованиям того времени.

Метод газовой отдувки ртути является исторически значимым, но морально и технологически устаревшим для большинства современных производств. Его применение ограничено необходимостью рекультивации старых объектов и специализированными процессами. В настоящее время предпочтение отдается

более безопасным и экологически устойчивым методам: сорбции, ионному обмену, мембранным процессам и электрохимической очистке, позволяющим достигать сверхнизких концентраций ртути без риска вторичного загрязнения.

1.4.6 Биологические методы очистки сточных вод от ртути

До недавнего времени биологические методы удаления тяжелых металлов из сточных вод считались малопригодными для широкого промышленного применения. Это было обусловлено рядом факторов: высокой токсичностью ионов металлов для микроорганизмов, сложным составом промышленных стоков, большими объемами сбросов, а также отсутствием эффективных решений по утилизации загрязненного осадка и регенерации металлов. Кроме того, многие органические вещества, потенциально доступные для микроорганизмов, не участвовали в метаболических процессах из-за их устойчивости или низкой биодоступности.

Однако за последние два десятилетия произошел значительный прогресс в понимании микробиологических механизмов взаимодействия микроорганизмов с тяжелыми металлами, что позволило разработать новые биотехнологии, пригодные для применения в промышленности.

Один из наиболее изученных подходов – использование сульфатредуцирующих бактерий. Эти анаэробные микроорганизмы используют сульфаты в качестве конечных акцепторов электронов в процессе дыхания, восстанавливая их до сероводорода (H_2S). Выделяющийся H_2S реагирует с растворенными ионами Hg^{2+} , образуя малорастворимый сульфид [61, 62].

Разработана система удаления и извлечения ртути, предназначенная для улавливания элементарной ртути, выделяющейся в результате биологического восстановления ионов Hg^{2+} . Эффективность процесса оценивали на клетках устойчивой к ртути бактерии *Pseudomonas putida* PpY101/pSR134 при очистке модельных растворов, содержащих хлорид ртути. Определены оптимальные условия процесса (температура, pH, концентрация тиоловых соединений и биомассы). При начальной концентрации ртути 40 мг/л за 24 ч было извлечено

92–98 % металла. Высокая эффективность сохранялась и при обработке природных вод – речной и морской, что подтверждает перспективность метода для очистки сложных матриц [63].

В другой работе предложен макрогриб *Lactarius acerrimus* как доступный и эффективный биосорбент для удаления ионов ртути (II) из водных растворов. Результаты циклических испытаний подтвердили удовлетворительную регенерируемость и повторное использование биосорбента, что делает *L. acerrimus* перспективным материалом для практического применения в очистке сточных вод [64].

Биологическая очистка сточных вод от тяжелых металлов перестала быть исключительно лабораторной или природной системой. Благодаря развитию микробиологии, биоинженерии и экотехнологий, она все чаще применяется в промышленности, особенно как часть комплексной очистки. Однако в качестве самостоятельного метода для высококонцентрированных стоков, особенно содержащих ртуть, она пока не рекомендуется из-за рисков токсичности, накопления опасных осадков и отсутствия замкнутого цикла. Более перспективны интегрированные технологии, сочетающие биологическое удаление с последующей регенерацией металлов и минимизацией отходов.

1.4.7 Комбинированные методы очистки сточных вод от ртути

В дополнение к традиционным методам очистки воды от ртути в литературе описаны гибридные технологии, объединяющие несколько подходов, что позволяет достичь более глубокой степени очистки, повысить эффективность извлечения ртути и снизить эксплуатационные затраты. К числу таких комбинированных подходов относятся технологии, включающие обработку ртутьсодержащих вод ионизирующим излучением [65], магнитным полем [66], электрокоагуляцией [67], ультразвуком [68, 69], а также мембранные методы [70–73], в том числе прямой [74] и обратный осмос [75].

Мембранные методы, в частности, обратный осмос, при оптимальных условиях и надлежащей предварительной подготовке воды способны снижать

концентрацию ртути до 0,1–0,5 мкг/дм³, а в ряде случаев – даже ниже пределов обнаружения современных методов анализа (например, < 0,05 мкг/дм³). Эти технологии находят применение в промышленности, особенно в отраслях с жесткими требованиями к качеству воды (таких как микроэлектроника, фармацевтика и производство чистых химикатов), преимущественно в составе многоступенчатых систем очистки. Недостатками этих методов являются высокая стоимость оборудования и эксплуатации, склонность к загрязнению мембран (фулингу), требующая регулярной промывки или замены, возможное снижение эффективности при наличии устойчивых комплексов ртути с органическими или неорганическими лигандами, образование концентрата, содержащего ртуть, что требует дальнейшей утилизации.

Еще одним подходом к очистке вод от ионов ртути является комбинированный метод комплексообразования с последующей ультрафильтрацией [76, 77]. Его суть заключается в том, что ионы ртути и других тяжелых металлов способны образовывать устойчивые координационные соединения (комплексы) с вводимыми в раствор высокомолекулярными лигандами. Образующиеся гидратированные комплексы имеют крупные размеры и не проходят через мембрану ультрафильтра, что позволяет эффективно их отделить от очищенной воды.

К достоинствам метода относятся его высокая избирательность и производительность, возможность повторного использования лигандов. Он представляет собой перспективное решение для глубокой очистки сточных вод от ртути, особенно при низких концентрациях. Однако его промышленное применение ограничено высокой стоимостью и эксплуатационными сложностями, поэтому он чаще используется в составе комбинированных технологий, а не как самостоятельный процесс.

1.4.8 Сорбционные методы очистки сточных вод от ртути

Сорбционные методы очистки сточных вод в последние годы получили широкое распространение, что во многом обусловлено разработкой новых

эффективных и селективных сорбентов. Эти методы по-прежнему относятся к числу наиболее перспективных для удаления ионов ртути из водных сред. Выбор сорбента определяется формой ртути (Hg^{2+} , Hg^0 , органические соединения), ее концентрацией, составом сточных вод и нормативными требованиями к качеству очищенной воды.

Материалы, используемые в качестве сорбентов для извлечения ртути из водной среды, можно разбить на следующие группы:

- минеральные и углеродистые сорбенты – активированный уголь [78, 79], в том числе нанесенный на пористую матрицу [80] или модифицированный серой или серосодержащими группами [81], биоуголь [82], цеолиты [83, 84], глины [85, 86] и их производные. Эти материалы доступны и относительно недороги, однако их селективность по отношению к ртути зачастую ограничена, особенно в присутствии конкурирующих ионов;

- сорбенты на основе природных полимеров – целлюлоза [87, 88], хитозан [89], лигнин [90] и другие биоматериалы, часто модифицированные функциональными группами ($-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$) [91–94] для повышения селективности к ртути. Такие материалы отличаются биосовместимостью, возобновляемостью и потенциалом для модификации, что делает их перспективными для «зеленых» технологий;

- синтетические ионообменные смолы и хелатные сорбенты – катиониты [95–97], аниониты [98], а также специализированные смолы с тиоловыми, иминодиацетатными или другими функциональными группами, обеспечивающие высокую селективность, устойчивость и емкость по отношению к ионам ртути [99];

- наноматериалы и композитные сорбенты, включающие наночастицы оксидов металлов (Fe_3O_4 , TiO_2 , MnO_2), модифицированные серосодержащими группами, углеродные наноматериалы (графеновый оксид, углеродные нанотрубки), а также гибридные структуры, такие как магнитные наночастицы, покрытые хитозаном или тиолсодержащими полимерами [100–103], металл-органические каркасные структуры (MOFs) [104] и др. Благодаря высокой

удельной поверхности, селективности и возможности функционализации, эти материалы демонстрируют высокую сорбционную емкость по ртути. Несмотря на высокую эффективность, широкое промышленное применение наноматериалов пока ограничено из-за высокой стоимости, сложности масштабирования и потенциальных экологических рисков, связанных с их утилизацией.

В работе [21] обобщены данные о минеральных и углеродистых сорбентах для извлечения ртути из сточных вод. Показана высокая эффективность модифицированных минеральных сорбентов и установлено, что сорбционную емкость по отношению к ионам ртути обеспечивают в основном функциональные группы (азот-, кислород- и серосодержащие), способные к хелатированию, комплексообразованию и электростатическому взаимодействию. Для модифицированных минеральных сорбентов характерно увеличение эффективности извлечения ионов тяжелых металлов с ростом температуры. Для природных минералов наблюдается снижение эффективности адсорбции с ростом температуры, что характерно для физического процесса.

В промышленности для очистки сточных вод от ртути широко применяют сорбционные методы, при этом в качестве сорбентов наиболее часто используются ионообменные смолы (Merlite, Purolite, Lewatite, Dowex), сульфидсодержащие сорбенты (FeS, CuS, ZnS), модифицированный активированный уголь.

В России сорбционные методы очистки воды от ртути применяются в электролизных производствах (в частности, при производстве хлора и каустической соды), а также на других предприятиях химической и нефтехимической промышленности, в горнодобывающей и металлургической промышленности, энергетике (при очистке стоков ТЭЦ, где ртуть поступает с углем) и в других отраслях.

Например, описан [105, 106] ионообменный способ очистки сточных вод от ртути, реализованный на ряде отечественных промышленных предприятий по производству хлора и каустической соды, с доведением концентрации ртути в

очищенных стоках до $0,005 \text{ мг/дм}^3$. Процесс очистки осуществляется по следующей схеме (рисунок 3):

хлорирование сточной воды вместе с ртутьсодержащими шламами в пульсационном хлораторе при $\text{pH} = 4$;

фильтрация через песчаный фильтр;

дехлорирование воды в адсорбере с активированным углем;

извлечение ртути ионообменной смолой в противоточном адсорбере.

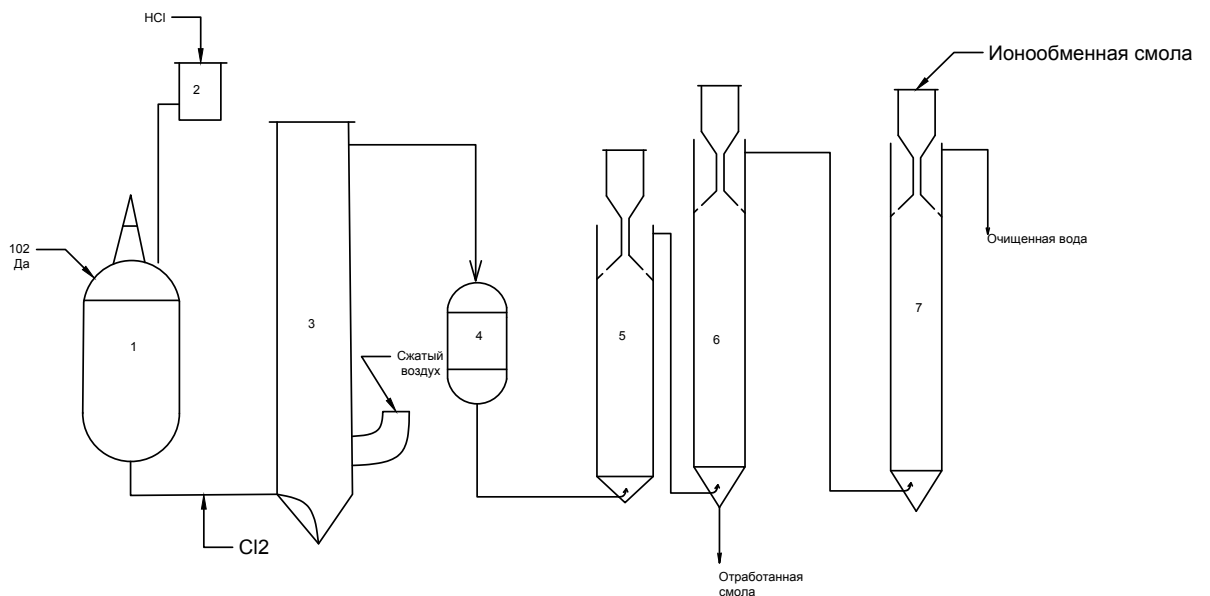


Рисунок 3. Технологическая схема очистки промышленных сточных вод от ртути ионообменным методом

Сточная вода, содержащая до 30 мг/дм^3 ртути, до $0,2 \%$ масс. ртутьсодержащего шлама и до 15 г/дм^3 едкого натра, поступает в реактор (1), куда из емкости (2) вводится соляная кислота. Вода, подкисленная до $\text{pH} = 4$, подается насосом в специальный хлоратор, во всасывающую линию которого поступает газообразный хлор (3), где ртуть полностью окисляется и переходит из шлама в жидкую фазу. Обработанная вода направляется на песчаный фильтр (4), а фильтрат – на дехлорирование в адсорбер (5), заполненный активированным углем. После удаления избыточного хлора сточная вода, где присутствует только двухвалентная ртуть в виде хлоридных комплексов, проходит последовательно адсорберы (6) и (7), заполненные ионообменной смолой ВП-1АП (слабоосновный

анионит на основе полистирола с аминогруппами). Основное количество ртути (95–98 %) сорбируется в первом адсорбере по ходу движения воды. По мере насыщения смолы ртутью она периодически заменяется смолой из второго адсорбера, который пополняется свежей. Отработанная смола отправляется на установку регенерации. Концентрация ртути в очищенной воде составляет 0,005 мг/дм³.

Также на многих предприятиях для очистки сточных вод от ртути в качестве сорбента применяется модифицированный активированный уголь. Стандартные марки АГ-3, БАУ, БАУ-У импрегнируют серой, йодом или полисульфидами для повышения селективности к ртути [78, 99]. Часто такие сорбенты используются в сочетании с другими методами (коагуляция, осаждение и т.д.).

Сульфидные и минеральные сорбенты (сульфид железа, цеолиты, глины и бентониты) востребованы в регионах с доступом к сырью (например, Дальний Восток, Сибирь).

В работе [107] проводится сравнение мембранных и адсорбционных технологий очистки сточных вод от ртути. Авторы приходят к выводу, что, в отличие от других методов, обе технологии обеспечивают высокую степень удаления ртути и высокую селективность. Вместе с тем, процесс адсорбции обладает рядом преимуществ, включая более низкие капитальные и эксплуатационные затраты, простоту эксплуатации, а также возможность использования широкого спектра твердых сорбентов для удаления опасных веществ.

Представленные выше результаты системного анализа методов очистки сточных вод от ртути свидетельствуют о том, что наиболее перспективным способом извлечения ртути и ее соединений из промышленных сточных вод, является сорбционный, особенно с использованием ионообменных сорбентов. Данный подход отличается высокой эффективностью, селективностью и возможностью достижения низких остаточных концентраций ртути (до 0,005 мг/дм³ и ниже).

1.5 Постановка задачи исследования

В связи с постоянным ужесточением требований законодательства в области охраны окружающей среды все большее внимание уделяется обеспечению экологической безопасности технологических процессов. Снижение негативного воздействия на окружающую среду тесно связано с вопросами ресурсосбережения и эффективного использования материалов. Во многих отраслях промышленности уже установлены нормативы по утилизации отходов, которые ежегодно пересматриваются в сторону повышения [108]. Невыполнение этих требований влечет за собой уплату экологического сбора [109]. Для расчета размера экологического сбора необходимо выполнение на объекте комплекса природоохранных мероприятий. В случае их невыполнения сумма сбора может увеличиваться в десятки и даже сотни раз по сравнению с базовым значением.

Объекты, на которых образуются ртутьсодержащие загрязняющие вещества, предположительно, могут быть отнесены к первой категории (объекты, оказывающие значительное воздействие на окружающую среду). В этом случае на них должен выполняться комплекс установленных законодательством мероприятий, невыполнение которых введет к ограничению, и даже к полному запрету использования технологического оборудования. Одним из мероприятий является создание системы автоматического контроля (САК).

В этом случае объекты, на которых образуются ртутьсодержащие загрязняющие вещества, должны соблюдать обязательные требования [110], в том числе создание САК, включающее в себя следующие дорогостоящие этапы:

- а) определение стационарных источников и показателей выбросов и (или) сбросов, подлежащих контролю автоматическими средствами измерения, их предпроектное обследование;
- б) разработка и утверждение программы создания системы автоматического контроля;
- в) проектирование системы автоматического контроля;
- г) поставка и монтаж оборудования, необходимого для создания системы автоматического контроля;

- д) приемка системы автоматического контроля в эксплуатацию;
- е) ввод в эксплуатацию системы автоматического контроля.

При наличии сбросов стационарные источники включаются в программу при соблюдении следующих условий:

- а) сбросы сточных вод стационарным источником образуются при эксплуатации технических устройств;
- б) сбросы сточных вод стационарным источником в общий объем сточных вод, отводимых с объектов I категории, составляет более 15 %;
- в) наличие средств и методов измерений концентраций загрязняющих веществ в условиях эксплуатации стационарного источника сбросов.

При этом одним из контролируемых показателей САК является содержание в сточных водах ртутьсодержащих загрязняющих веществ.

Создание и эксплуатация данной системы требуют значительных финансовых затрат, включая регулярные расходы на ее техническое обслуживание и поддержание в рабочем состоянии. Несоблюдение данных требований может являться основанием для привлечения к административной ответственности.

При этом надо учитывать, что ужесточение требований экологического законодательства со временем продолжится. Например, требования по созданию САК уже распространяются на объекты II категории [111].

Устранение или уменьшение попадания в окружающую среду ртутьсодержащих загрязняющих веществ позволяет снизить категорию объекта. Однако для обеспечения условий необязательности создания САК с учетом ужесточения экологического законодательства, необходимо минимизировать объемы образующихся сточных вод. При этом в составе сточных вод содержание опасных веществ не должно превышать значения гигиенических показателей (ПДК и др.).

Из проведенного анализа способов очистки (переработки) сточных вод, загрязненных ртутьсодержащими веществами, можно сделать вывод о целесообразности использования ионообменных сорбентов.

Ионнообменную сорбцию сточных вод целесообразно рассмотреть более детально для определения условий, позволяющих минимизировать объемы сточных вод, содержание опасных веществ в стоках, утилизацию (ликвидацию) сорбентов после использования, затрачиваемые ресурсы.

Также необходимо проведение исследований по определению возможности получения вторичных ресурсов при переработке сточных вод, что неразрывно связано с мероприятиями по обеспечению экологической безопасности. Установлены жесткие требования законодательства по выполнению мероприятий ресурсосбережения. Может возникнуть необходимость повышения уровня ресурсосбережения даже в случаях, когда экономическая эффективность извлекаемых ресурсов сомнительна. Невыполнение требований законодательства в данной области, в некоторых случаях может привести к существенному увеличению затрат по экологическим платежам, кратность которых составит 100.

Задача исследования состоит в разработке экологически безопасных сорбционно-плазменных способов переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ с получением полезной продукции.

Пути решения данной задачи, позволяющие выполнить требования по обеспечению экологической безопасности при переработке сточных вод, направленные на достижение поставленной цели, заключаются в следующем:

1. Проведение экспериментальных исследований кинетики удаления ртути из загрязненных сточных вод, в том числе выявление закономерности сорбции ртути ионообменной смолой в режиме динамической адсорбции (учитывающие влияние концентрации исходного раствора, толщину НСА и скорость водопотока на процесс динамической адсорбции ртути(II) на катионите) и определение зависимости времени действия адсорбционной колонки от различных условий процесса адсорбции и характеристик сорбента. Полученные результаты позволят уточнить теорию ионнообменных процессов, определить условия протекания данных процессов с минимизацией затрачиваемых ресурсов и с интенсификацией извлечения опасных веществ из очищаемых сред.

2. Разработка математической модели динамической колоночной адсорбции загрязняющих веществ из сточной воды, в том числе определение зависимости проскоковой кривой от пространственно-временного профиля концентрации загрязняющих веществ в неподвижном слое сорбента, определение зависимости распределения концентрации ртути вдоль оси сорбционного слоя и связи этого распределения со временем проскоковой концентрации загрязняющего вещества.

3. Разработка сорбционно-плазменных способов переработки сорбентов, образующихся при очистке сточных вод от ртути, с получением полезной продукции и проведение сравнительной оценки с альтернативными способами. Данные результаты позволят выработать рекомендации по применению рациональных значений параметров технологического оборудования при переработке отработанных ртутьсодержащих сорбентов с повышением выхода получаемых вторичных ресурсов и с минимизацией образования побочных продуктов.

1.6 Выводы по главе 1

1. Проведен анализ литературных данных по определению экологической опасности ртутьсодержащих загрязняющих веществ.

Ртутьсодержащие сточные воды чрезвычайно опасны для окружающей среды и здоровья человека. В воде ПДК ртути составляет 0,0005 мг/дм³ (ПДК рыбохозяйственного значения по СанПиН и ВОЗ), а в питьевой воде – 0,0005–0,001 мг/дм³. Даже при незначительном превышении этих норм возможно токсическое воздействие на нервную, почечную и иммунную системы человека и живых организмов окружающей среды. Учитывая высокую устойчивость ртути и ее способность к распространению и биоаккумуляции, необходима очистка промышленных сточных вод от ртутьсодержащих загрязняющих веществ для уменьшения негативного воздействия на окружающую среду.

2. Проведены аналитические исследования по определению воздействия ртутьсодержащих загрязняющих веществ на человека и животных.

Содержание ртути в сточных водах варьируется от 0,0095 мг/дм³ («ливневка», канализация) до 0,36 мг/дм³ (аварийные сбросы) при ПДК 0,0005 мг/дм³. Ртуть токсична для человека в любой форме.

Рассмотрены формы существования ртути в окружающей среде, использование данного металла отраслями промышленности. Рассмотрены пути поступления ртути в окружающую среду. Определено, что ртутьсодержащие загрязняющие вещества оказывают существенное влияние на окружающую среду, в том числе на человека.

3. Проведен системный анализ исследования сложной технической системы экологически безопасной переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ.

В результате использования методологического подхода по анализу обработки сточных вод как сложной технической системы детально исследованы различные методы и способы очистки воды на различных методологических уровнях, а также определены направления решения поставленной научной задачи. Проведена декомпозиция сложной системы, выявлены составные части, требующие разработки, развития или совершенствования, определены взаимосвязи между ними, позволяющие выстроить логическую последовательность решения поставленной задачи.

Системный подход позволил учесть все факторы, влияющие на решение задачи и определить основные из них, подлежащие рассмотрению и исследованию.

4. Проведен анализ существующих методов (способов) переработки (очистки) ртутьсодержащих сточных вод.

Сделан вывод о возможности использования для очистки промышленных сточных вод сорбционного способа, основанного на сорбции ртути и ее соединений на ионообменных сорбентах с образованием отработанного сорбента.

Метод ионообменной очистки сточных вод позволяет извлекать различные соединения ртути в широком диапазоне исходных параметров с высокой эффективностью и селективностью в отношении ионов ртути. Однако, отсутствие данных о динамике адсорбции ртути в процессе очистки промышленных сточных

вод, содержащих малые концентрации ртути в исходных потоках, ставит задачу более глубокого изучения процессов динамической адсорбции на ионообменных сорбентах для целей дальнейшего прикладного использования.

Для подтверждения возможности применения ионнообменного способа при очистке сточных вод целесообразно проведение исследований по определению рациональных условий использования данного процесса.

2. Методическое обеспечение проведения исследований по определению остаточного содержания ртути в различных материалах

2.1 Методика проведения эксперимента

Характеристика применяемой ионообменной смолы

При проведении исследований использовалась ионообменная смола Amberlite GT-73, которая на основании проведенного анализа методов (способов) очистки сточных вод от ртутьсодержащих веществ, в полной мере, удовлетворяет предъявляемым к ней требованиям.

Amberlite GT-73 – макропористая, слабокислотная ионообменная гранулированная (Ø 0.3–1.0 мм) смола на стирол-дивинилбензолный полимерной матрице (П), содержащая SH-группы. Ее селективность к ионам различных металлов падает в ряду: Hg > Ag > Cu > Pb > Cd > Ni > Co > Fe > Ca > Na. Amberlite GT-73 обладает отчетливо выраженной селективностью по отношению к ртути, в частности ее ионам Hg¹⁺ и Hg²⁺. Для Hg²⁺ процесс ионного обмена схематично можно представить в виде:



Amberlite GT-73 имеет достаточно высокую динамическую емкость. По данным производителя, максимальная емкость для двухвалентной ртути равна 120 мг/см³. В реальных условиях динамической адсорбции [31] предельная емкость по ртути, которую в принципе можно достичь для этого ионита, в четыре раза меньше и равна 30 мг/л. Для задач, поставленных в настоящей работе,

порядок величины емкости ионита вполне приемлем. Поэтому выбор данной смолы целесообразен при проведении экспериментальных исследований по извлечению ртути из водных растворов методом ионного обмена.

Описание экспериментальной установки – многосекционной сорбционной колонны

Исследование удаления ионов ртути из воды проводили на установке – многосекционной колонне, принципиальная схема которой приведена на рисунке 4.

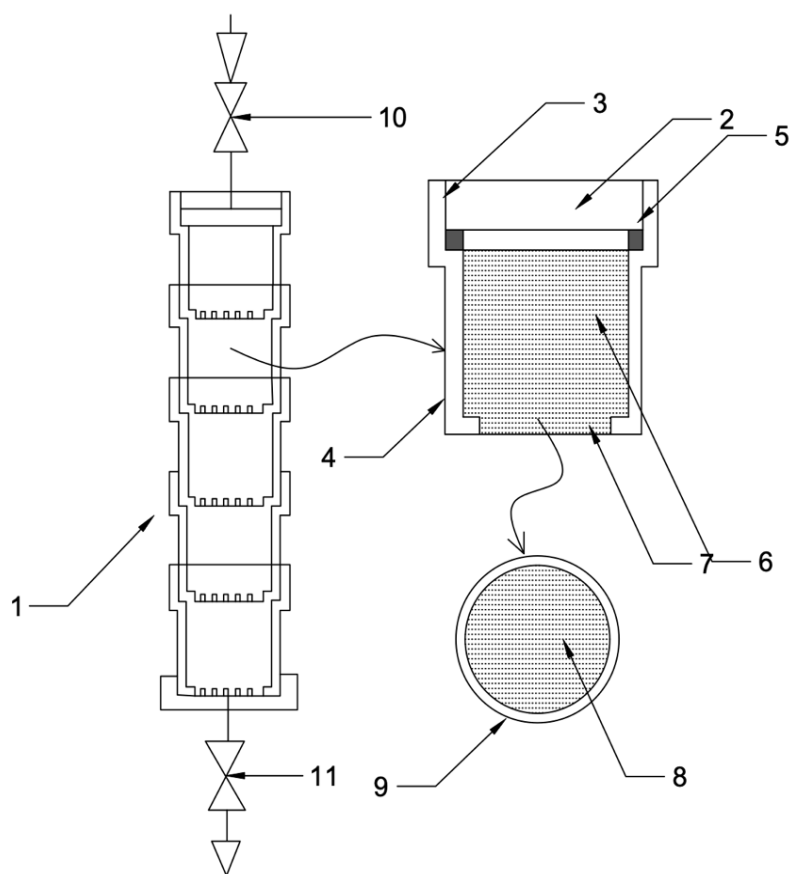


Рисунок 4. Принципиальная схема многосекционной колонны

1 – многосекционная колонна в сборе; 2 – индивидуальная секция; 3, 4 – резьбовые соединения; 5 – силиконовое уплотнение; 6 – слой сорбента; 7 – сетчатый экран; 8 – сетчатый экран в виде диска; 9 – пластиковое уплотнение; 10 – входной вентиль; 11 – выходной вентиль

Многосекционная колонна (1) состоит из индивидуальных секций (2), соединяющихся друг с другом с помощью резьбовых соединений (3)-(4) с силиконовыми уплотнениями (5).

В нижней части колонны (1) расположен съемный нейлоновый сетчатый экран (7) в виде диска (8) с пластиковым уплотнением (9) по окружности диска, предназначенный для локализации сорбента внутри колонны. В каждую из индивидуальных секций помещают сорбент (6). Сетчатые экраны (7) формируют секции в многосекционной колонне, не давая возможности сорбенту перемещаться из одной секции в другую. В торцах многосекционной колонны расположены входной (10) и выходной (11) вентили.

Методика проведения сорбционной очистки

Перед проведением эксперимента в каждую из индивидуальных секций (2) засыпают ионообменную смолу. Для проведения опытов используют около 2 л водного раствора, содержащего ионы Hg^{2+} в концентрации $0,07 \text{ мг/см}^3$ в пересчете на ртуть. Выбор данной концентрации раствора связан с тем, что:

1. Обычная концентрация ртути в промышленных сточных водах ОАО «Каустик», г. Волгоград составляет 10–30 мг/л [112];

2. С помощью ионообменных смол исходную концентрацию ртути в воде 70 мг/л можно понизить до уровня 1–5 мкг/л [113], до уровня ниже ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения.

Опыт проводили в проточном режиме при объемной скорости $v = 3 \text{ см}^3/\text{мин}$, который поддерживался перистальтическим насосом. Для этих условий линейная скорость была равной $0,96 \text{ см/мин}$.

Через равные промежутки времени $\Delta t = 60 \text{ мин}$ перистальтический насос выключали, движение потока раствора прерывали, многосекционная колонна (1) разбирались на индивидуальные секции (2) и из каждой из них, из середины неподвижного слоя, отбирали пробы ионообменной смолы для анализа содержания ртути. После отбора проб индивидуальные секции собирались в той же самой последовательности очистки от ртути и процесс продолжался.

Процедуру отбора проб проводили максимально быстро (продолжительность не более 1,5–2,0 мин), чтобы не нарушать единый процесс выделения Hg^{2+} из раствора с помощью ионообменной смолы. В конце эксперимента в каждой из индивидуальных секций ($n = 10$) определяли концентрацию ртути.

2.2 Применяемые физико-химические методы анализа по определению содержания ртути

Атомно-абсорбционная спектроскопия

Определение ртути в сточной воде проводили методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (метод «холодного пара») в соответствии с ГОСТ 31950-2012 на атомно-абсорбционном спектрофотометре АА-7000 (Shimadzu, Япония).

Метод основан на окислении всех присутствующих форм ртути до металлической, измерении поглощения резонансного излучения атомным паром ртути при длине волны 253,7 нм и последующем расчете массовой концентрации общей ртути.

Для проведения анализа определения содержания ртути используют: свежеприготовленные растворы:

- 1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в водном растворе HNO_3 с концентрацией $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 40 \text{ г/дм}^3$;
- 2) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в водном растворе с концентрацией $[\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}] = 100 \text{ г/дм}^3$.

Минерализацию проводят в конических колбах объемом 200–250 см^3 . Готовят пробы сточной воды объемом 100 см^3 с добавлением к каждой пробе при перемешивании 10 см^3 серной и 2,5 см^3 азотной кислот.

В колбы добавляют ~ 15 см^3 раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с концентрацией $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 40 \text{ г/дм}^3$ до получения стойкой желтой окраски. Образцы нагревают на электрической плитке при температуре + 95 °С в течение 2 ч и дают остыть. Уменьшают избыток окислителя, добавляя по каплям раствор $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ с концентрацией $[\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}] = 100 \text{ г/дм}^3$ до обесцвечивания раствора.

Подготовленную таким образом пробу сточной воды анализируют на спектрофотометре АА-7 000 несколько раз. Определяют усредненный результат анализа.

Масс-спектрометрия с ионизацией в индуктивно-связанной плазме

Анализ содержания ртути проводили на образцах текстильной продукции методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ИСПМС), предназначенным для элементного и изотопного анализа, используя прибор VG PLASMA QUAD PQ2-TURBO. Метод ИСПМС является эффективным аналитическим подходом и позволяет определять концентрации элементов и изотопов, содержащихся в образцах, на уровне $10^{-9} - 10^{-12}$. ИСПМС соединяет в себе достоинства высокочастотной индуктивно-связанной плазмы, как источника ионов, и квадрупольного масс-анализатора, производящего разделение по массам и детектирование ионов. Образцы в виде мелкодисперсного аэрозоля вводятся в центральный канал плазменного факела. В плазме происходит их эффективное испарение, атомизация и ионизация. Степень ионизации элементов, имеющих потенциал ионизации ниже 10 эВ (они составляют большинство в периодической таблице), приближается к 100 %. Образующиеся ионы экстрагируются из плазмы через отверстие пробоотборника и, увлекаемые газодинамическим потоком, попадают в вакуумную камеру, где, после фокусировки ионно-оптической системой и разделения по массам квадрупольным масс-анализатором, детектируются вторично-электронным умножителем (ВЭУ). Импульсы ВЭУ после усиления поступают на вход многоканального анализатора (МКА) и накапливаются в течение анализа. Полученный массив данных обрабатывается микрокомпьютером.

Выбор типа образцов (текстильная продукция) обусловлен тем, что нормативы по содержанию токсичных веществ в текстиле, особенно в продукции детского и медицинского назначения, отличаются высокой строгостью. Это позволяет с высокой достоверностью выявлять даже следовые количества ртути в сточных водах и оценивать эффективность их очистки. Полученные результаты

можно использовать для определения необходимости дополнительной очистки оборотной воды перед ее повторным использованием в производственном цикле.

Пробоподготовку проводили следующим образом. Образцы тканей массой 1 – 2 г из (трех) различных участков текстильной продукции помещали в графитовые тигли и подвергали минерализации (озолями) в муфельной печи при температуре + 450 °С в течение 2,5 ч (предварительное обугливание проводили при температуре + 170 °С в течение 40 мин). Полученные зольные остатки помещали в тефлоновые сосуды, добавляли 5 мл азотной кислоты категории ОСЧ и проводили растворение с помощью системы микроволнового разложения MSD-2 000.

Элементный анализ полученных растворов проводили на вышеуказанном приборе при следующих условиях: мощность разряда 1,3 кВт, расход транспортирующего газа (аргона) – 0,89 л/мин, расход плазмообразующего газа 12 л/мин. В качестве внутреннего стандарта в растворы вводили индий в концентрации 25 мкг/л. Калибровку прибора проводили по стандартным растворам с известным содержанием определяемых элементов.

2.3 Рекомендации по определению целесообразности дополнительной очистки сточных вод от ртути

Недостаточная очистка сточных вод, а также получение технологической воды с остаточным содержанием ртути и других тяжелых металлов (в том числе вследствие неполной эффективности сорбционных систем и явления «проскока» ионов металлов через сорбционные системы) и использование этой технологической воды в производстве текстильной продукции являются одной из причин попадания токсикантов в конечный продукт. Для минимизации рисков, международные организации разработали добровольный сертификационный стандарт OEKO-TEX® Standard 100 [114–116]. Стандарт, впервые введенный в 1992 г., устанавливает допустимые пределы содержания ртути и других тяжелых металлов в текстильных изделиях всех стадий производства (измеряемые в единицах ppb, 10^{-9} г/г) (таблица 3).

Таблица 3

**Содержание ртути и других тяжелых металлов в текстильной продукции
согласно стандарту OEKO-TEX® Standard 100 (ppb, 10⁻⁹ г/г)**

Наименование металла	Размерность
Мышьяк	200 ^{*)} –1 000
Свинец	200 –1 000
Кадмий	100 –100
Хром	1 000–2 000
Кобальт	1 000–4 000
Медь	25 000–50 000
Никель	1 000–4 000
Ртуть	20–20

*) Примечание: первая цифра – для детского текстильного ассортимента

Проведен анализ содержания ртути и других тяжелых металлов (для сравнительного анализа) в текстильной продукции. Анализ содержания металлов проводили с использованием масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме. Описание этого метода приведено в п. 2.2. Результаты анализа содержания ртути и других тяжелых металлов в образцах тканей различного типа представлены в таблице 4.

Полученные данные показывают, что содержание ртути в текстильных материалах значительное. Ртуть попадает в текстильную продукцию при использовании оборотной технической воды, что подтверждает ее недостаточную очистку от загрязнителей. Целесообразно выработать рекомендации по определению необходимости дополнительной очистки оборотной технической воды от ртути или же по необходимости совершенствования применяемых технологий очистки сточных вод.

Результаты анализа содержания ртути и других тяжелых металлов в образцах различных тканей (ppb, 10⁻⁹ г/г)

Элемент	Льняная ткань	Капроновая ткань	Полиэфирная ткань	Вискозная ткань	Хлопчатобумажная ткань
Ртуть	0,07	0,5	0,5	20	0,05
Мышьяк	31	34	21	16	5
Свинец	595	571	192	134	391
Кадмий	241	1	1	1	55
Хром	110	457	10	194	2
Кобальт	54	105	2	1	2
Медь	608	5427	1187	617	111
Никель	225	1	1	1	1
R	3,18	0,97	0,28	1,27	0,96

Предлагаемые рекомендации по определению целесообразности дополнительной очистки сточных вод от ртути

При определении целесообразности дополнительной очистки сточных вод от ртути предлагается применение следующих рекомендаций, учитывающих комплексное одновременное влияние нескольких загрязнителей на качество воды:

1. Применение эффекта суммирования.
2. Для учета совместного влияния ртути и других металлов для каждой ткани рассчитывается обобщенный показатель (R) по формуле:

$$R = \sum_{i=1}^n \frac{b_i}{Ni} \quad n=8, \quad (2.1)$$

где n – число тяжелых металлов, в стандарте OEKO-TEX® Standard 100 n = 8;

b_i – содержание i-го элемента в ткани;

C_i – нормируемое содержание i-го металла в текстильной продукции в соответствии со стандартом OEKO-TEX® Standard 100.

Численные значения R приведены в таблице 4.

3. Показатель R применяется в качестве экологического критерия для определения влияния ртути и других металлов для тканей смешанного состава. Критерием экологической приемлемости тканей является значение $R \leq 1$. При этом полагается, что содержание металлов в смешанных тканях пропорционально их содержанию в исходных тканях, и тогда этот показатель ($R_{си}$) определяется по формуле:

$$R_{си} = \sum_{i=1}^n (\sum_{j=1}^k \alpha_j b_{ij} / \gamma_i), \quad (2.2)$$

где α_j – доля соответствующих волокон в смешанной ткани.

Расчетные значения показателя $R_{си}$ приведены для льно-смесовых тканей: лен-капрон, лен-полиэфир, лен-вискоза. Результаты расчета $R_{си}$ приведены в таблице 5 и на рисунке 5.

Таблица 5

Значение критерия $R_{си}$ для смешанных тканей

Содержание льна, % масс.	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Лен-капрон	2,96	2,73	2,52	2,30	2,08	1,85	1,63	1,42	1,19
Лен-полиэфир	2,89	2,60	2,31	2,02	1,73	1,44	1,14	0,86	0,57
Лен-вискоза	2,99	2,79	2,61	2,41	2,22	2,03	1,84	1,65	1,46

Уровень содержания ртути в текстильных изделиях связан с особенностями технологического процесса их производства – использованием химических реагентов с относительно высоким остаточным содержанием ртути. Так, например, в соответствии с ГОСТ 11078-78 остаточное содержание ртути в очищенном едком натре не должно превышать 0,00009 % масс. (900 ppb), а в техническом едком натре по ГОСТ 2263-79 содержание ртути может достигать 0,0005 % (5000 ppb).

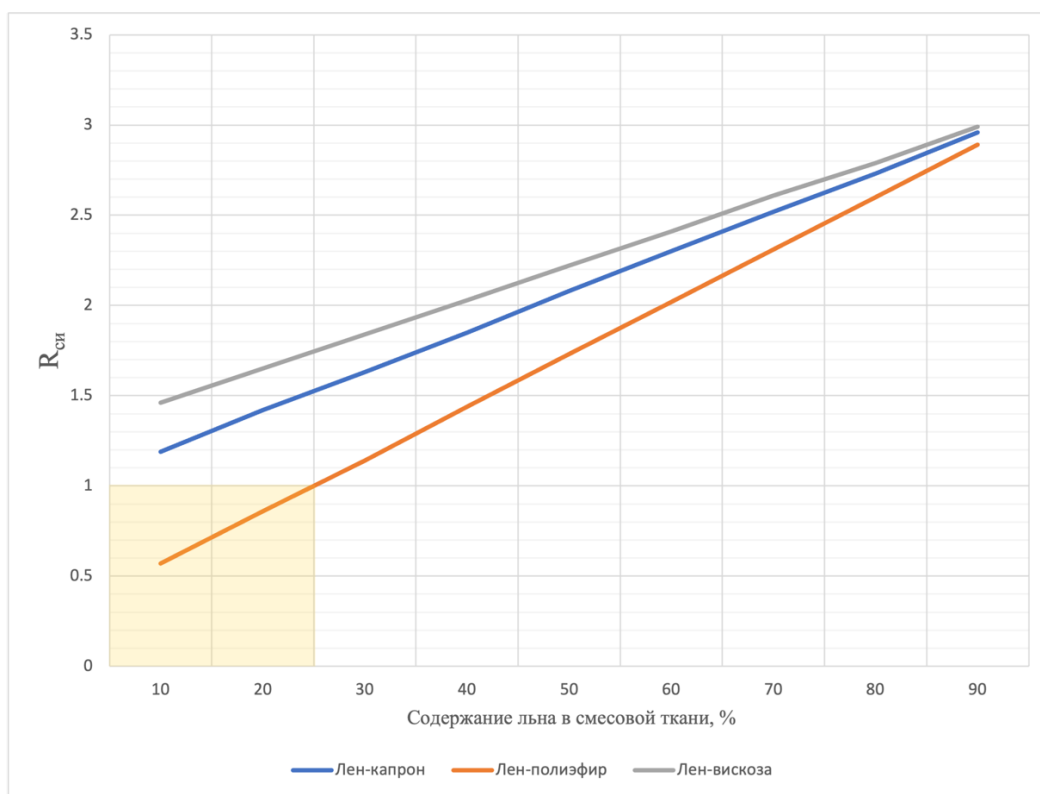


Рисунок 5. Зависимость величины $R_{си}$ от содержания льна в смесовой ткани

Попадание ртути в текстильную продукцию подтверждается результатами ИСПМС-анализа водных потоков Ореховского ХБК [117–119]. Если в речной воде р. Клязьма в месте водозабора ртуть не была обнаружена, то содержание ее в общем конденсате, сточной воде отбельно-красильной фабрики (ОКФ) и в воде котельной ОКФ составляет 2,8; 2,9; и 39,2 ppb, соответственно.

Как видно из приведенных на рис 5 данных, удовлетворительные результаты ($R_{си} < 1$) были получены для смесовой ткани, состоящей не более, чем на 15 % из льна и на 75 % из полиэфира (область, выделенная цветом на рисунке 5).

Малое количество льна в смесовой ткани, по-видимому, связано с транспирацией льном тяжелых металлов из почвы в процессе вегетации и, как следствие, высокое содержание тяжелых металлов в образцах тканей обуславливает большое значение R ($R = 3,18$, таблица 4)

Проведение дополнительного анализа 4-х образцов льняных тканей методом ИСПМС (таблица 6) не привело к получению других результатов – по-

прежнему показатель R, учитывающий содержание ртути и тяжелых металлов, был больше 1.

Таблица 6

Содержание ртути и других тяжелых металлов (ppb, $1 \cdot 10^{-9}$ г/г) в четырех образцах льняных тканей

Элемент	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Ртуть	0,03	0,09	0,01	0,01
Мышьяк	53	33	31	31
Свинец	966	634	634	999
Кадмий	54	174	156	173
Хром	217	150	71	120
Кобальт	90	57	27	48
Медь	1032	1138	448	559
Никель	70	30	58	46
R	1,73	2,53	2,29	2,85

Таким образом, приведенные расчетные данные свидетельствуют о необходимости проведения дополнительной очистки технологической воды, используемой в производстве текстильных материалов (в том числе и от ртути с применением ионообменных сорбентов). Рекомендации по определению целесообразности проведения очистки воды от ртути могут применяться также при обосновании проведения очистки сточных вод от ртути, образующихся на различных производствах.

2.4 Выводы по главе 2

1. Представлена методология исследования, включающая описание экспериментальных и аналитических процедур, использованных для решения поставленной задачи. Приведены характеристики ионообменной смолы Amberlite GT-73, используемой в качестве сорбента в процессе очистки объектов ОС от ртути, в том числе – сточных вод. Описана методика изучения сорбционных свойств ионообменной смолы (ИОС) в многосекционной колонне в динамическом режиме и методика определения ртути с использованием атомно-адсорбционной спектроскопии и масс-спектропии с ионизацией в индуктивно связанной плазме в образцах текстильной продукции.

2. Показано, что существующая очистка сточных вод от ртути не в полной мере обеспечивает получение оборотной технической воды с требуемыми показателями качества. На примере текстильного производства, в котором применяется оборотная вода, проведены исследования остаточного содержания ртути и других тяжелых элементов в текстильном материале.

3. Предложены рекомендации по определению целесообразности дополнительной очистки сточных вод от ртути. На основе указанных рекомендаций приведены исследования по определению содержания ртути и других тяжелых металлов в материалах одной из отраслей промышленности (текстильной).

Результаты, полученные в этой части работы, свидетельствуют о необходимости дополнительной очистки технологической воды, используемой в различных отраслях промышленности, в частности, при производстве текстильных материалов.

Использование предложенных рекомендаций позволяет определить целесообразность применения сорбционного метода очистки сточных вод с использованием ионообменных смол.

3. Исследования по определению закономерностей сорбции ртути из сточных вод ионообменной смолой

3.1 Состояние ртути в сточных водах

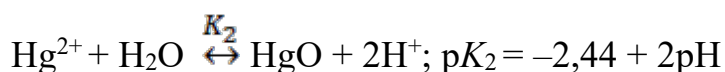
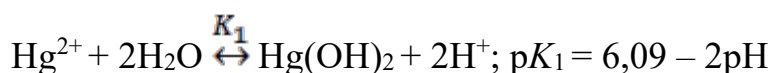
Присутствие ртути и ртутьсодержащих соединений в сточных водах в различных отраслях промышленности обусловлено широким применением ртути, являющейся ценным основным или вспомогательным сырьем при получении различной продукции. Например, в машиностроительной отрасли ртуть попадает в промывные воды из различных отделений предприятий, использующих ртуть или ее соединения, при очистке газообразных продуктов и отходов производства (водорода, абгазов, вентвыбросов), из спецпрачечной и аналитической лаборатории [120]. Кроме этого, на многих производствах в сточные воды попадают ртутьсодержащие технологические растворы (рассол), содержащие хлор, а также твердые ртутьсодержащие отходы производства (шламы из отделения рассолоочистки и фильтрации каустика, амальгамные масла) и др. [121]. Все это определяет весьма переменный состав стоков как по ртути, так и по другим компонентам.

Обычно ртуть в сточных водах находится в различном валентном состоянии: от металлической (10–90 % от общего содержания) до двухвалентной.

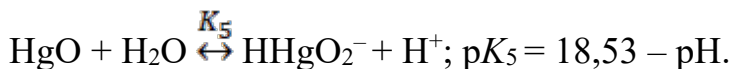
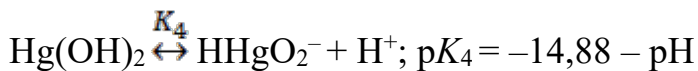
Для разработки технологической схемы очистки сточной воды от ртути с использованием ионообменных смол важно иметь представление о химическом состоянии ртути в сточных водах и изменении этого состояния прежде всего при воздействии таких факторов, как уровень pH.

Для систем ртуть (II) – вода, влияние pH определяется следующим образом:

1) в интервале pH = 1–6



2) в интервале рН = 8–13



На рисунке 6 приведены зависимости констант равновесия K_1 , K_2 и K_5 от величины рН водного раствора Hg(II). Из приведенных данных видно, что в кислой среде в растворе присутствуют в основном формы Hg^{2+} и $\text{Hg}(\text{OH})_2$. В щелочной среде в растворе присутствуют $\text{Hg}(\text{OH})_2$ и ион NHgO_2^- .

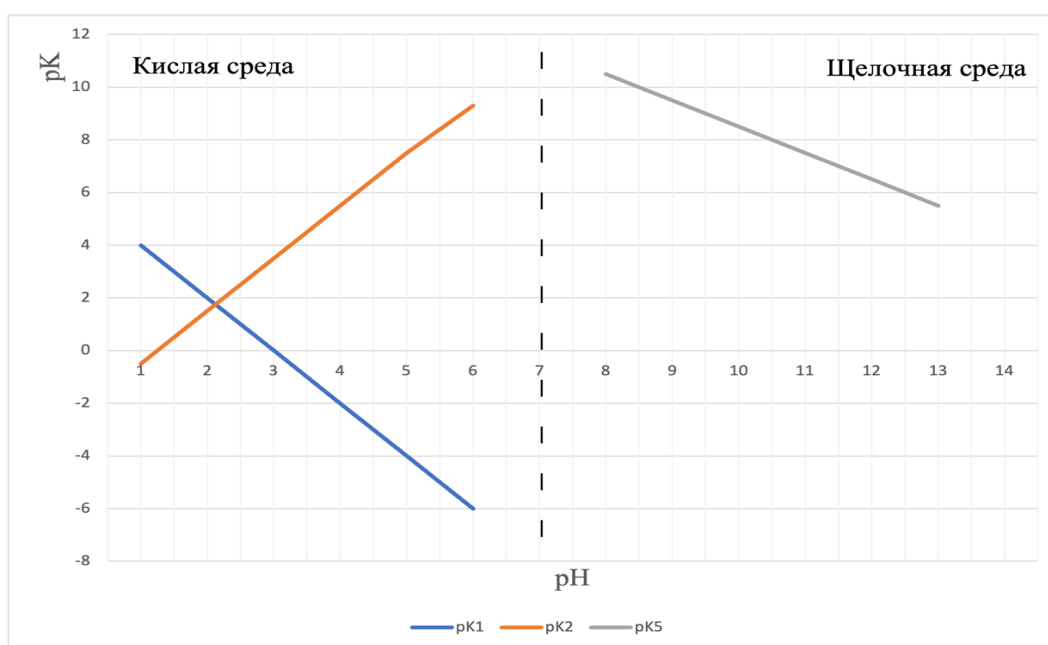
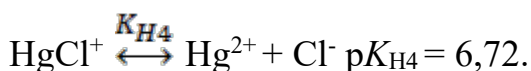
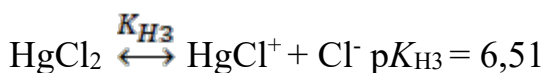
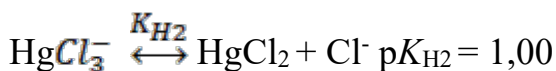
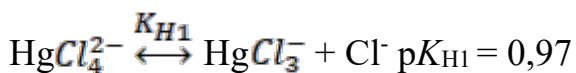


Рисунок 6. Зависимость констант равновесия K_1 , K_2 , и K_5 от величины рН водного раствора Hg (II)

В случае присутствия хлорид-иона ($[\text{Cl}^-] = 0,1-1,0 \text{ M}$) Hg(II) образует комплексные соединения [122]:



На рисунке 7 приведена расчетная зависимость доли комплексов Hg(II) от концентрации хлорид-ионов, построенная с учетом данных о константах нестойкости комплексов Hg(II) и материальному балансу по хлорид-иону и Hg(II) и материальному балансу по хлорид-иону и Hg(II).

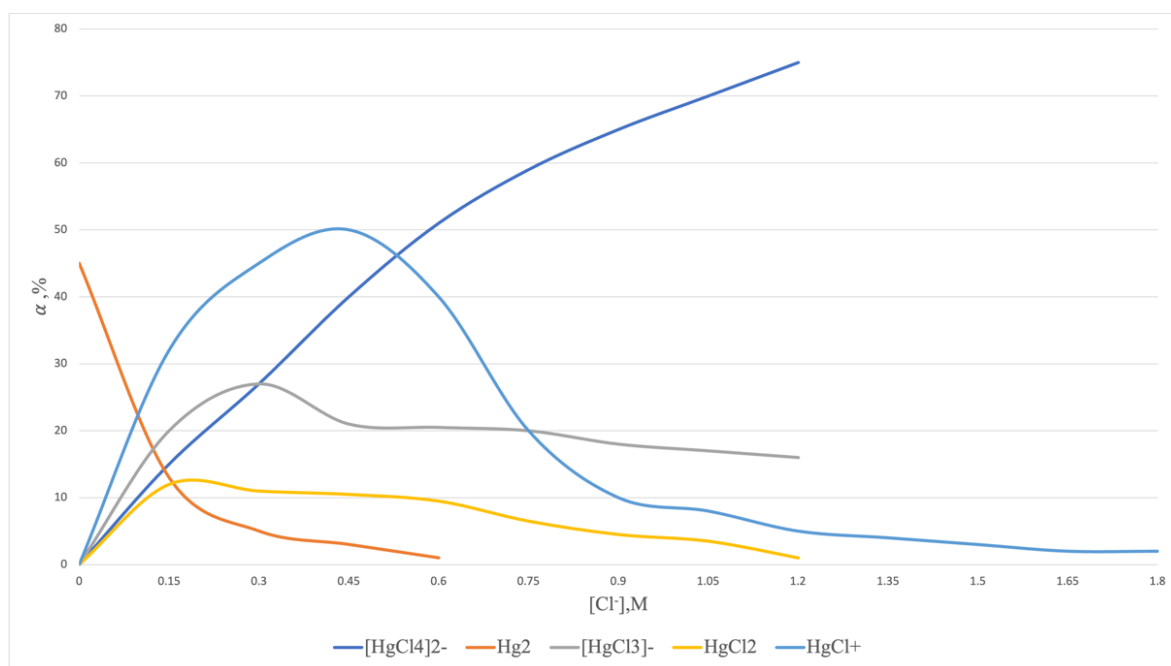


Рисунок 7. Зависимость доли (α) комплексов Hg(II) от концентрации хлорид-ионов

По результатам проведенного анализа о состоянии ртути в сточных водах и водных растворах электролитов можно сделать следующие основные выводы:

- Hg(II) существует в растворах в виде хлоридных комплексов HgCl_2 , $[\text{HgCl}_3]^-$, $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, доля которых возрастает с увеличением концентрации Cl^- ;
- При $\text{pH} > 8$ наблюдается образование гидроксокомплексов ртути типа $[\text{HgOH}]^+$ и $\text{Hg}(\text{OH})_2$;
- образование гидроксокомплексов ртути подавляется при увеличении концентрации хлорид-ионов.

В жидкой фазе ртутьсодержащих сточных вод имеется некоторое количество металлической ртути. Поведение металлической ртути в растворах изучено в работах [123, 124].

Установлено, что ртуть в этой системе находится как в мелкодисперсном, так и в нанодисперсном состояниях, образуя гомогенную систему, причем дисперсный состав агрегатов металлической ртути в растворе постоянен.

Соотношение различных форм ртути в сточной воде приведены в таблице 7.

Таблица 7

Соотношение различных форм ртути в сточных водах

рН сточных вод	Средняя концентрация ртути, мг/л	Средняя концентрация ртути (II), мг/л	Доля ртути (II), %
11–13	43,15	25,07	58,5
9	11,93	8,05	67,4
7	14,97	11,31	75,6
3-5	29,30	24,80	84,8
1	37,8	32,60	85,7

Из таблицы следует, что доля ртути (II) увеличивается с уменьшением рН, что хорошо согласуется с теоретическим расчетом, приведенным выше.

В твердой фазе сточных вод в основном содержится металлическая ртуть, но есть и ее соединения в виде окиси, карбонатов или хлоридов, адсорбированных на пористых частицах шлама. Разделение твердой и жидкой фаз сточных вод декантацией с последующей фильтрацией декантата через тканевый фильтр (средний размер по 0,05 мм) дало следующие результаты, представленные в таблице 8.

Из данных таблицы следует, что доля ртути в твердой фазе уменьшается от 16,5 % в щелочной среде до 9,2 % в кислой среде, что, по-видимому, связано с растворением гидроксида и карбонатов ртути и частичной десорбции хлоридов на поверхности частиц шлама.

Распределение ртути между твердой и жидкой фазами сточных вод

рН сточных вод	Концентрация ртути в сточной воде, мг/л	Концентрация ртути в декантате, мг/л	Концентрация ртути в фильтрате, мг/л	Доля ртути в жидкой фазе сточных вод, %
13	35,4	32,1	29,6	83,5
9	32,1	28,3	25,5	84,5
7	38,7	36,2	32,0	83,7
5	30,2	29,0	27,1	89,0
3	38,0	36,9	33,5	90,8

3.2 Закономерности сорбции ртути ионообменной смолой в режиме динамической адсорбции

Большая часть исследований по адсорбции ртути из воды на различных сорбционных материалах проводилась в статическом режиме, часто при интенсивном перемешивании, однако динамическая адсорбция является предпочтительной с точки зрения ее дальнейшего использования на практике для очистки поверхностных и сточных вод [97, 125–127]. Основным элементом установки для реализации процесса адсорбции-десорбции в циклическом режиме является колонка с неподвижным слоем адсорбента (НСА), через которую пропускается поток жидкости (воды), содержащей загрязняющие вещества (ЗВ) [128].

В работе [129], посвященной математическому описанию зависимости выходной кривой динамического процесса сорбционной очистки воды от пространственно-временного профиля концентраций ЗВ в НСА, приведены результаты экспериментального измерения концентраций ртути в различных точках, расположенных вдоль оси НСА и их последующей теоретической обработки. В качестве адсорбента использовался слабокислотный катионит в водородной форме Amberlite GT-73, высокоселективный по отношению к ртути, имеющий динамическую адсорбционную емкость (ДАЕ), равную, в пересчете на Hg(II), 120 мг/мл (153 мг/г при насыпной плотности $\rho = 0,785$ г/мл). На практике достичь такой емкости не удавалось [113]. При исследовании динамической

адсорбции Hg (II) и ряда других металлов в процессе очистки сточных вод с помощью ионообменной смолы Amberlite GT-73, получено значение ДАЕ = 30 мг/мл (38 мг/г). Снижение ДАЕ объясняется уменьшением числа активных центров в адсорбенте в результате конкуренции со стороны других металлов.

Для расчета ДАЕ в работе [130] использовали формулу:

$$q_m = \frac{t_{inf} Q (C_0 - C_{inf})}{M} \quad (3.1)$$

где q_m – ДАЕ, мг/г;

Q – объемная скорость потока очищаемого раствора в колонке с адсорбентом, мл/мин;

t_{inf} – время 50 % проскока ЗВ на выходе из колонки (время точки перегиба выходной кривой), мин;

C_0 – исходная концентрация ЗВ в растворе на входе в колонку, мг/мл;

C_{inf} – концентрация проскока (концентрация ЗВ в растворе в точке перегиба выходной кривой), мг/мл;

M – масса адсорбента в колонке, г.

Формула (3.1) преобразуется к виду:

$$q_m = \frac{0.5 t_{inf} Q C_0}{M} \quad (3.2)$$

С другой стороны, в работе [130, 131] показано, что выходные кривые процесса динамической адсорбции ртути относятся к логистическому типу, обладают инверсионной симметрией, и, формула, описывающая такие зависимости имеет вид:

$$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(a_0 - a_1 t)} \quad (3.3)$$

где t – текущее время, мин;

$C(t)$ – концентрации ртути на выходе из колонки, мг/мл.

Коэффициенты a_0 и a_1 определяются уравнениями:

$$a_0 = \frac{k q_m H \rho}{u} = \frac{k q_m M}{Q}, \quad (3.4)$$

$$a_1 = kC_0,$$

где k – константа скорости адсорбции, $\text{мл мг}^{-1} \text{мин}^{-1}$;

H – толщина слоя НСА, см;

ρ – объемная плотность адсорбента, г/мл;

u – линейная скорость водной фазы (сточной воды), см/мин.

Из (3.3) следует, что

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + \exp(a_0 - a_1 t)}. \quad (3.5)$$

Для того чтобы уточнить вид формулы (3.2), используем математическое правило определения точки перегиба кривой, согласно которому значение абсциссы точки перегиба t_{inf} функции $C = C(t)$ определяется в результате решения уравнения относительно t_{inf} :

$$\left. \frac{d^2 C(t)}{dt^2} \right|_{t=t_{inf}} = 0. \quad (3.6)$$

Решение этого уравнения для функции (3.5) имеет вид:

$$t_{inf} = a_0/a_1, \quad (3.7)$$

или после подстановки значений a_0 и a_1 из (3.4) получим:

$$t_{inf} = \frac{q_m M}{Q C_0} = \frac{q_m H \rho}{u C_0}. \quad (3.8)$$

Таким образом, выражение для ДАЕ q_m имеет вид:

$$q_m = \frac{t_{inf} Q C_0}{M}, \quad (3.9)$$

то есть, правая часть полученного уравнения в 2 раза больше, чем в уравнении (3.2).

Для исследования этого несоответствия и возможной зависимости ДАЕ (q_m) от условий эксперимента, был проведен прямой расчет q_m методами интегрирования с использованием выходной кривой логистического типа.

Введем понятие скорости проскока массы загрязняющих веществ на выходе из колонки $W(t) = C(t) Q$ (мг/мин), где $W(t)$ – масса адсорбтива в потоке жидкости (воды), выходящего из колонки в момент времени t за единицу времени.

Умножив правую или левую части формулы (3.5) на Q , получим зависимость скорости проскока массы ЗВ от времени:

$$W(t) = \frac{W_{\max}}{1 + \exp(a_0 - a_1 t)}, \quad (3.10)$$

где $W_{\max} = C_0 Q$ – максимально возможная скорость проскока массы ЗВ.

На рисунке 8 приведена зависимость $W(t)$ от t .

Для изображенного на рисунке 8 малого интервала времени Δt можно выделить два прямоугольника: незаштрихованный (1) и заштрихованный (2).

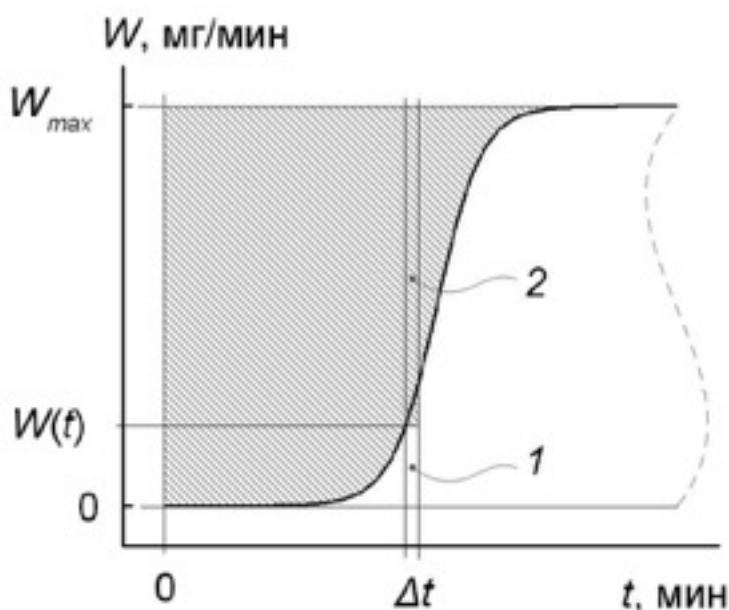


Рисунок 8. Зависимость $W(t) = \varphi(t)$ для расчета массы абсорбированного загрязняющего вещества в режиме динамической адсорбции

Через неподвижный слой адсорбента проскакивает ЗВ с массой $W(t) \Delta t$ (мг), величина которой пропорциональна площади незаштрихованного прямоугольника (1).

В неподвижном слое адсорбируется ЗВ с массой $(W_{\max} - W(t)) \Delta t$ (мг), величина которой пропорциональна площади заштрихованного прямоугольника (2).

Тогда, общая площадь заштрихованного участка, изображенного на рисунке 8, соответствующего временному интервалу $0 < t < +\infty$, пропорциональна

массе m_{max} (мг) адсорбированного ЗВ, при максимальном заполнении им адсорбционных центров адсорбента. Чтобы рассчитать заштрихованную площадь и определить m_{max} , необходимо из общей полубесконечной площади S_{rect} прямоугольника, ограниченного 4-мя линиями: $W(t) = 0$, $W(t) = W_{max}$, $t = 0$, $t \rightarrow \infty$, вычесть полубесконечную незаштрихованную площадь S_{br} фигуры под выходной кривой при $t \rightarrow \infty$. Тогда, максимальная масса адсорбированного ЗВ равна:

$$m_{max} = \int_0^{\infty} W_{max} dt - \int_0^{\infty} W(t) dt = \int_0^{\infty} (C_0 Q - \frac{C_0 Q}{1 + \exp(a_0 - a_1 t)}) dt, \quad (3.11)$$

где под выражениями для интегралов указаны обозначения площадей, которые с их помощью рассчитываются.

Проведя преобразования и интегрирование, получим:

$$m_{max} = C_0 Q \int_0^{\infty} \frac{dt}{1 + \exp(a_1 t - a_0)} = -\frac{C_0 Q}{a_1} \ln(1 + \exp(a_0 - a_1 t)) \Big|_0^{\infty}. \quad (3.12)$$

Подставив пределы интегрирования $0 \rightarrow \infty$ и значения a_0 , a_1 , из уравнений (3.4), получим

$$m_{max} = \frac{C_0 Q}{a_1} \ln(1 + \exp(a_0)) = \frac{Q}{k} \ln(1 + \exp(\frac{k q_m M}{Q})). \quad (3.13)$$

Выражение (3.13) может быть значительно упрощено, если принять во внимание, что в большинстве случаев $\exp(k q_m M/Q) \gg 1$. Тогда:

$$m_{max} = q_m M. \quad (3.14)$$

Или $m_{max}/M = q_m$, т.е. максимальная масса ЗВ m_{max} (мг), адсорбированного на сорбенте, поделенная на массу сорбента M (г), равна ДАЕ (q_m) (мг/г), что соответствует сделанным предположениям.

Таким образом, достоверным является предположение о том, что в условиях динамической адсорбции выходная кривая $C(t) = \varphi(t)$ является строго логистической и описывается формулами (3.3) или (3.5), при этом $\exp(k q_m M/Q) \gg 1$, а ДАЕ (q_m) не зависит от условий эксперимента, таких, как скорость потока жидкости Q (л/с), толщина НСА H , исходная концентрация ЗВ C_0 и другие.

3.3 Экспериментальное исследование сорбции ртути ионообменной смолой в режиме динамической адсорбции

Для проведения экспериментов по динамической адсорбции использовали специально разработанную многосекционную колонку, схема которой приведена на рисунке 9. Колонка (1), состоит из пяти секций. Внутренний диаметр секции (2) $d = 2$ см, высота НСА $h = 2$ см. В нижней части секции (2) расположен схемный нейлоновый сетчатый экран (3) в виде диска (4) с пластиковым уплотнением (5) по окружности диска, предназначенный для локализации порции сорбента внутри колонки. Секции могут соединяться друг с другом с помощью резьбовых соединений (6)–(7) с силиконовыми уплотнениями (8).

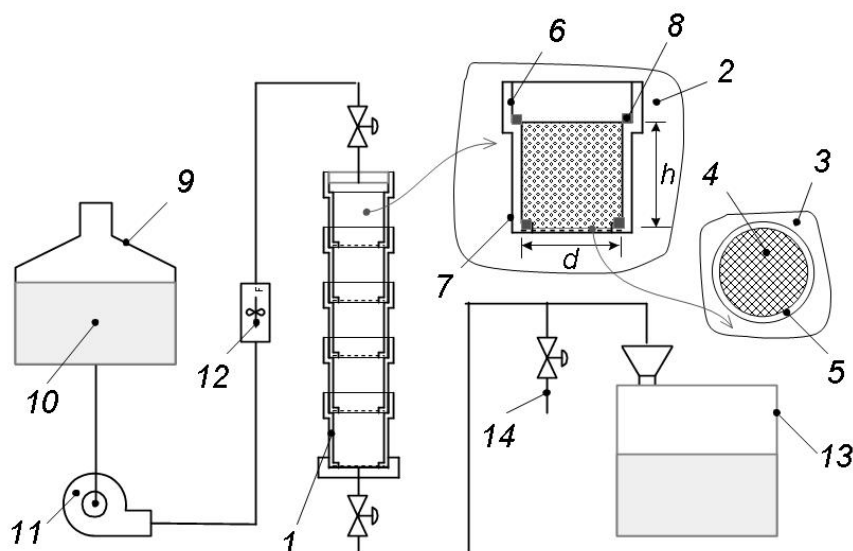


Рисунок 9. Принципиальная схема многосекционной колонки для экспериментального исследования сорбции ртути катионитом Amberlite GT-73 в режиме динамической адсорбции

Перед проведением эксперимента в каждую из секций помещают катионит Amberlite GT-73 в количестве $(\pi d^2/4) \times h \times \rho = 4,93$ г ($\rho = 0,785$ г/мл – насыпная плотность катионита), формируя НСА секции. Конструкция секций такова, что, собранные в единую колонку, НСА секций соприкасаются между собой, формируя общий НСА колонки с толщиной $H = N \times h$ (см), (N – число секций в

колонке). Толщина НСА колонки может изменяться путем добавления или извлечения отдельных секций.

Кроме многосекционной колонки (1) установка включает в себя емкость (9) для исходного раствора (10), перистальтический насос (11), регулирующий скорость потока жидкости (водного раствора) в колонке, измеритель скорости потока (12), емкость для слива использованного раствора (13). На выходе из колонки имеется ответвление (14) для отбора проб раствора. Отбор проб проводился с целью измерения проскоковой концентрации ртути с помощью дозатора (1–10 мл) через заданные промежутки времени. Концентрация ртути в пробах определялась с помощью анализатора ртути РА 915М с приставкой РП-92 [129].

В ходе эксперимента определяли константу скорости адсорбции k и ДАЕ (q_m) катионита Amberlite GT-73. Также исследовали влияние концентрации исходного раствора C_0 , толщины НСА H и скорости водопотока u на процесс динамической адсорбции ртути (II) на катионите. Условия экспериментов приведены в таблице 9.

Таблица 9

Условия экспериментального исследования сорбции ртути ионообменной смолы в режиме динамической адсорбции

Название параметра	Параметр	Ед. изм.	Значение
Толщина НСА	H	см	2; 4; 6; 8; 10; 12; 14
Скорость потока	u	см/мин	8; 6; 4; 3; 2; 1,5; 1
Исходная концентрация ртути в воде	C_0	мг/мл	0,08; 0,07; 0,06; 0,05; 0,04; 0,03; 0,02
Объемная плотность адсорбента	ρ	г/мл	0,785

3.3.1 Влияние исходной концентрации ртути на характер выходных кривых динамической адсорбции

Для проведения экспериментов были приготовлены водные растворы HgCl_2 с концентрацией C_0 в пересчете на ртуть, указанной в таблице 10, объемом от 3,5 до 8,5 л каждый.

Таблица 10

Результаты расчета параметров a_0 и a_1 уравнения (3.15), а также констант скорости адсорбции k , ДАЕ (q_m) и коэффициентов детерминации R^2 при различных исходных концентрациях ртути в воде (C_0). Скорость потока $u = 2$ см/мин, толщина НСА $H = 2$ см

C_0 , мг/мл	a_0	a_1	k	q_m	R^2
0,08	11,939	0,038	0,474	32,121	0,996
0,07	12,128	0,034	0,480	32,169	0,998
0,06	11,735	0,028	0,467	31,998	0,995
0,05	11,917	0,023	0,461	32,958	0,995
0,04	12,222	0,019	0,477	32,657	0,998
0,03	11,913	0,014	0,466	32,543	0,997
0,02	11,861	0,009	0,463	32,670	0,974
Среднее значение			$\bar{k} = 0,470$	$\bar{q}_m = 32,444$	
Среднеквадратичное отклонение			$\sigma_k = 0,0074$	$\sigma_q = 0,3557$	
Относительное среднеквадратичное отклонение			$\sigma_k/\bar{k} = 1,57\%$	$\sigma_q/\bar{q}_m = 1,1\%$	

Выбор максимальной концентрации раствора (0,08 мг/мл) обусловлен тем, что:

1. обычная концентрация ртути в промышленных сточных водах равна нескольким десяткам мг/л (например, концентрация ртути в сточных водах ОАО «Каустик», г. Волгоград составляет 10–30 мг/л [112];

2. с помощью катионита Amberlite GT-73 исходную концентрацию ртути в воде 70 мг/л можно понизить до уровня 1–5 мкг/л [113], то есть ниже ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения.

Эксперимент проводили при линейной скорости водопотока $u = 2$ см/мин, который поддерживали перистальтическим насосом. Скорость выбрали аналогичной линейной скорости потока воды в ходе очистки от ртути в [113] (1,27 см/мин) через промежутки времени 30–50 мин из ответвления (14) (рисунок 10) с помощью дозатора отбирали пробы раствора, которые затем анализировались на содержание ртути с помощью анализатора РА 915М.

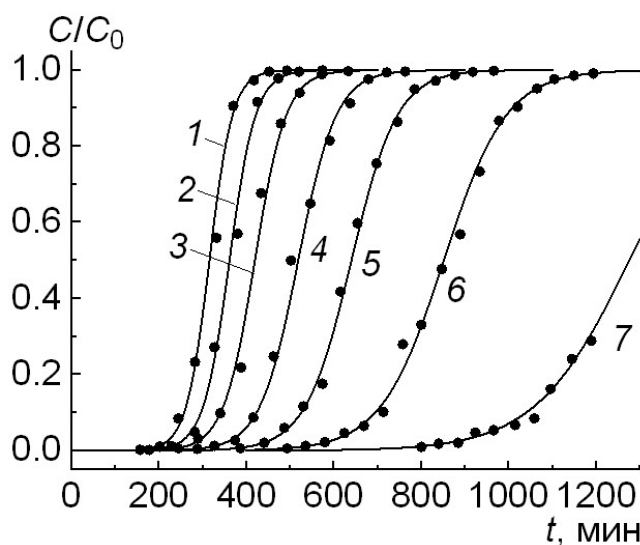


Рисунок 10. Зависимости C/C_0 от текущего времени t (выходные кривые) движения потока жидкости через одну секцию колонки ($H = 2$ см), заполненную катионитом Amberlite GT-73 при различных исходных концентрациях ртути в воде (C_0 , мг/мл): 0,08 (1), 0,07 (2), 0,06 (3), 0,05 (4), 0,04 (5), 0,03 (6), 0,02 (7).

Скорость потока $u = 2$ см/мин

На рисунке 10 точками показаны зависимости C/C_0 от текущего времени t (выходные кривые) движения потока жидкости, через одну секцию колонки ($H = 2$ см), заполненную катионитом Amberlite GT-73, при различных исходных концентрациях ртути в воде.

Как видно из рисунка 10, с уменьшением концентрации исходного раствора C_0 выходные кривые процесса динамической абсорбции закономерно смещаются в сторону увеличения времени расположения их точек перегиба.

Для расчета параметров процесса динамической адсорбции преобразуем уравнение (3.3) к виду:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C(t)} - 1\right) = a_0 - a_1 t. \quad (3.15)$$

На рисунке 11 приведены зависимости $\ln(C_0/C(t) - 1)$ от t при различных исходных концентрациях ртути в воде, рассчитанных из приведенных на рисунке 10 экспериментальных значений C/C_0 .

Экспериментальные данные на рисунке 11 показаны точками. Сплошные прямые линии получены методом аппроксимации экспериментальных данных линейными функциями (3.15). Штриховые линии являются продолжениями сплошных линий до пересечения с осью ординат. Как и следует ожидать из анализа уравнения (3.15), пересечение с осью ординат происходит в одной точке – $a_0 \approx 12$ (таблица 10). Факт спрямления экспериментальных зависимостей проскоковых концентраций ЗВ от времени в координатах уравнения (3.15) указывает на то, что процесс динамической адсорбции ртути, рассматриваемый в настоящей главе диссертации скорее всего, соответствует математическим моделям Бохарта-Адамса, BDST или Томаса [96].

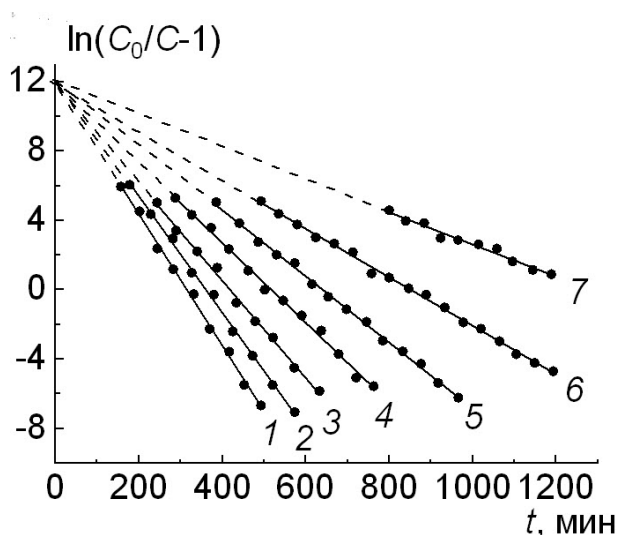


Рисунок 11. Зависимость $\ln(C_0/C - 1)$ от времени t при движении потока жидкости через одну секцию колонки ($H = 2$ см), заполненную катионитом Amberlite GT-73 при различных исходных концентрациях ртути в воде (C_0 , мг/мл): 0,08 (1), 0,07 (2), 0,06 (3), 0,05 (4), 0,04 (5), 0,03 (6), 0,02 (7).

Скорость потока $u = 2$ см/мин

Параметры a_0 и a_1 уравнения (3.15), определенные в ходе аппроксимации, приведены в таблице 10. Там же приведены коэффициенты детерминации R^2 , указывающие на сходимость зависимостей с прямыми линиями ($R^2 > 0,99$). Исключение составляет зависимость для $C_0 = 0,02$ (кривая 7), $R^2 = 0,974$, что можно объяснить слишком малым временным интервалом представленных данных (см. кривую 7 на рисунке 11). В таблице 10 приведены также константы скорости адсорбции k и ДАЕ адсорбента (q_m) для различных исходных концентраций ртути (C_0), рассчитанные по формулам (3.4) с использованием данных таблиц 9 и 10.

В таблице 10 даны также средние значения констант скорости адсорбции \bar{k} и ДАЕ \bar{q}_m , а также среднеквадратичные отклонения (σ_k и σ_q) и относительные среднеквадратичные отклонения (σ_k/\bar{k} и σ_q/\bar{q}_m) определяемых величин от их средних значений, которые не превышают 2%.

Наблюдаемый небольшой разброс экспериментальных величин относительно их среднего значения подтверждает полученный выше теоретический вывод о том, что параметры k и q_m практически не зависят от исходной концентрации ЗВ в растворе.

Значения рассчитанных параметров a_0 и a_1 из таблицы 10 были использованы для расчета теоретических выходных кривых по уравнению (3.3). Эти кривые изображены на рисунке 10 в виде сплошных линий. Как видно, теоретические кривые с высокой точностью описывают экспериментальные данные.

Тот факт, что все прямые, приведенные на рисунке 11, сходятся в одной точке, приблизительно соответствующей значению 12 на оси ординат, соответствует уравнению (3.15) и формуле (3.4), согласно которым величина a_0 не зависит от концентрации C_0 .

Строго в соответствии с формулой (3.4), a_1 линейно зависит от C_0 , что представлено на рисунке 12. Ординаты точек, показанных на рисунке 12

(значения a_1), рассчитаны в ходе обработки экспериментальных данных, представленных на рисунке 11.

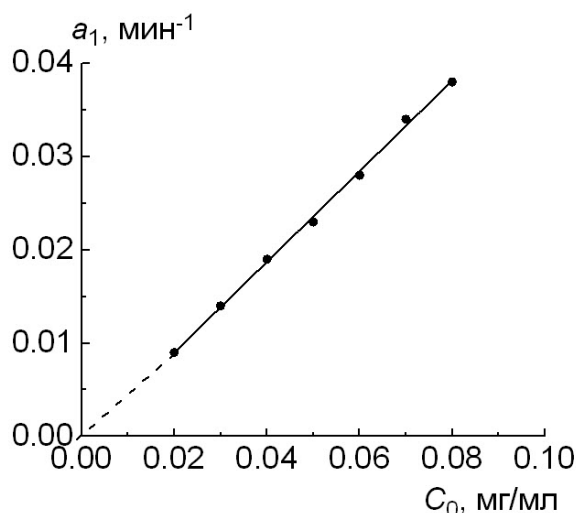


Рисунок 12. Зависимость параметра a_1 от исходной концентрации ртути (C_0) в процессе движения потока жидкости через одну секцию колонки ($H = 2$ см), заполненную катионитом Amberlite GT-73.

Скорость потока $u = 2$ см/мин

Сплошная прямая линия получена путем аппроксимации точек уравнением $a_1 = kC_0$ (уравнение (3.4)). Точки ложатся на прямую линию, проходящую через начало координат (штриховая линия) с очень малым разбросом ($R^2 > 0,9979$). Тангенс угла наклона этой прямой относительно оси абсцисс равен $0,486$ мл мг⁻¹ мин⁻¹, что отклоняется от среднего значения константы скорости адсорбции $\bar{k} = 0.470$ на приемлемую величину 3,3%.

3.3.2 Влияние толщины неподвижного слоя сорбента на характер выходных кривых динамической адсорбции

Эксперимент и последующая обработка полученных экспериментальных данных проводились аналогично тому, как описано в предыдущем подразделе.

Полученные экспериментальные зависимости C/C_0 от текущего времени t для потока очищаемой жидкости, проходящей через колонку, образованную цепью из последовательно соединенных секций с суммарной толщиной

неподвижного слоя адсорбента Amberlite GT-73, равной $H = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14$ см (то есть состоящей из 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, секций соответственно), показаны точками на рисунке 13.

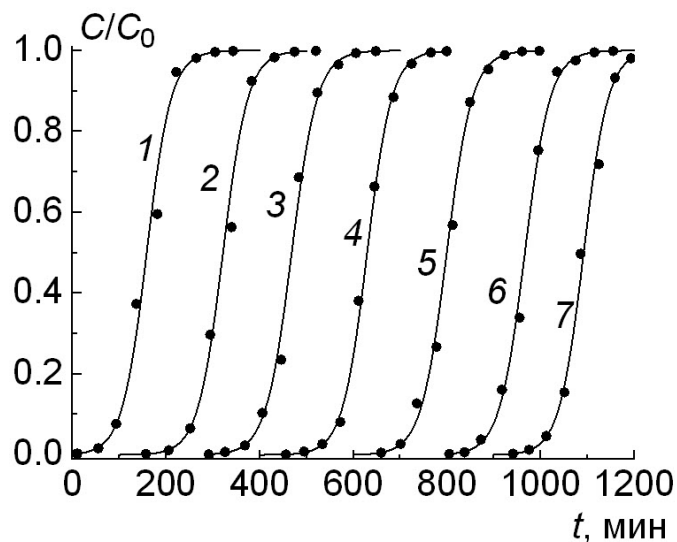


Рисунок 13. Зависимость C/C_0 от текущего времени t (выходные кривые) движения потока жидкости через колонку, заполненную катионитом Amberlite GT-73 при различной толщине НСА (H , см): 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 10 (5), 12 (6), 14 (7). Скорость потока $u = 4$ см/мин. Исходная концентрация ртути $C_0 = 0,08$ мг/мл

Сплошными линиями на рисунке изображены те же самые зависимости, рассчитанные с помощью формулы (3.3).

Отличительной особенностью кривых на рисунке 13 является их закономерное расположение друг относительно друга на равных расстояниях вдоль оси абсцисс. Такое поведение следует из формулы (8), согласно которой абсцисса точек перегиба логистических кривых пропорциональна величине H и дискретно увеличивается на одну и ту же величину при одинаковом приращении H в ряду 2, 4, 6, ..., 14.

Так же, как описано выше, преобразуем формулу (3.3) к линейному виду и построим зависимости $\ln(C_0/C(t) - 1)$ от t . Данные зависимости приведены на рисунке 14.

На рисунке 14 экспериментальные данные показаны точками. Сплошные прямые линии получены методом аппроксимации экспериментальных данных линейной функцией $\ln(C_0/C(t) - 1) = a_0 - a_1 t$ от t . Факт спрямления

экспериментальных зависимостей в координатах $\ln(C_0/C(t) - 1) \sim t$ указывает на то, что процесс динамической адсорбции ртути, соответствует математическим моделям Бохарта-Адамса, BDST или Томаса [131].

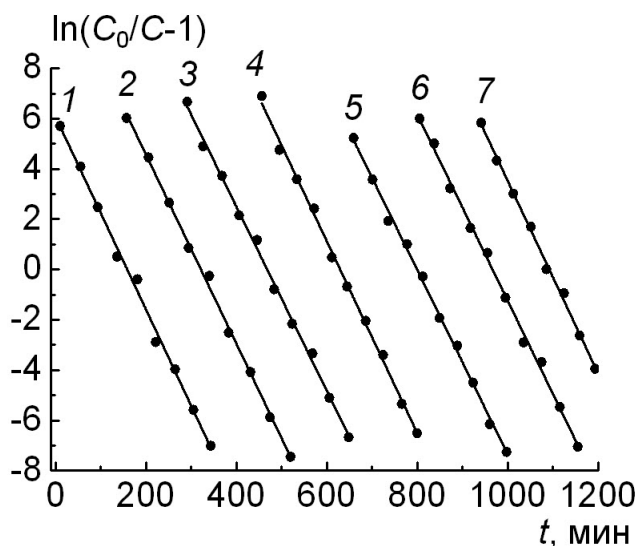


Рисунок 14. Зависимость $\ln(C_0/C - 1)$ от времени t при движении потока жидкости через колонку, заполненную катионитом Amberlite GT-73 при различном НСА (H , см): 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 10 (5), 12 (6), 14 (7). Скорость потока $u = 4$ см/мин. Начальная концентрация ртути $C_0 = 0,08$ мг/мл

Значения a_0 и a_1 , определенные в ходе аппроксимации, приведены в таблице 11. Там же приведены коэффициенты детерминации R^2 , указывающие на высокое качество описания зависимостей прямыми линиями ($R^2 > 0,99$). В таблице 11 приведены константы скорости адсорбции k и ДАЕ адсорбента (q_m) для различных величин неподвижного слоя сорбента H , рассчитанные по формулам (3.4) с использованием данных таблиц 9 и 10. В таблице 11 приведены также средние значения констант скорости адсорбции \bar{k} и ДАЕ \bar{q}_m , среднеквадратичные отклонения (σ_k/\bar{k} и σ_{q_m}/\bar{q}_m) определяемых величин от их средних значений, которые не превышают 2%.

Результаты расчета параметров a_0 и a_1 уравнения (3.15), а также констант скорости адсорбции k , ДАЕ (q_m) и коэффициентов детерминации R^2 при различных значениях НСА (H). Скорость потока $u = 4$ см/мин. Начальная концентрация ртути $C_0 = 0,08$ мг/мл

H , см	a_0	a_1	k	q_m	R^2
2	6,07544	0,03831	0,479	32,323	0,99558
4	12,08327	0,03759	0,470	32,759	0,9979
6	17,14202	0,03661	0,458	31,812	0,99703
8	24,00008	0,03813	0,477	32,073	0,99727
10	29,31607	0,03667	0,458	32,589	0,99719
12	35,79434	0,03704	0,463	32,828	0,99707
14	41,81151	0,03829	0,479	31,795	0,99718
Средние значения			$\bar{k} = 0,469$	$\bar{q}_m = 32,3111$	
Среднеквадратичные значения			$\sigma_k = 0,0094$	$\sigma_q = 0,4315$	
Относительные среднеквадратичные отклонения			$\sigma_k / \bar{k} = 2,0\%$	$\sigma_q / \bar{q}_m = 1,34\%$	

Наблюдаемый небольшой разброс экспериментальных величин относительно их среднего значения подтверждает полученный выше вывод о том, что параметры k и q_m практически не зависят от толщины неподвижного слоя сорбента в колонке.

Значения рассчитанных параметров a_0 и a_1 из таблицы 11 были использованы для расчета теоретических выходных кривых с помощью уравнения (3.3). Эти кривые изображены на рисунке 14 в виде сплошных линий. Представленные данные показывают, что теоретические кривые хорошо описывают экспериментальные данные.

3.3.3 Влияние скорости водного потока на характер выходных кривых динамической абсорбции

Скорость потока воды, содержащей ртуть, регулировалась перистальтическим насосом (11) и регистрировалась измерителем скорости (12), результаты показаны на рисунке 15.

Экспериментальные измерения и обработка полученных данных проводились аналогично описанным выше процедурам при исследовании влияния исходной концентрации ртути в растворе (C_0) и толщины неподвижного слоя адсорбента (H) на процесс адсорбции.

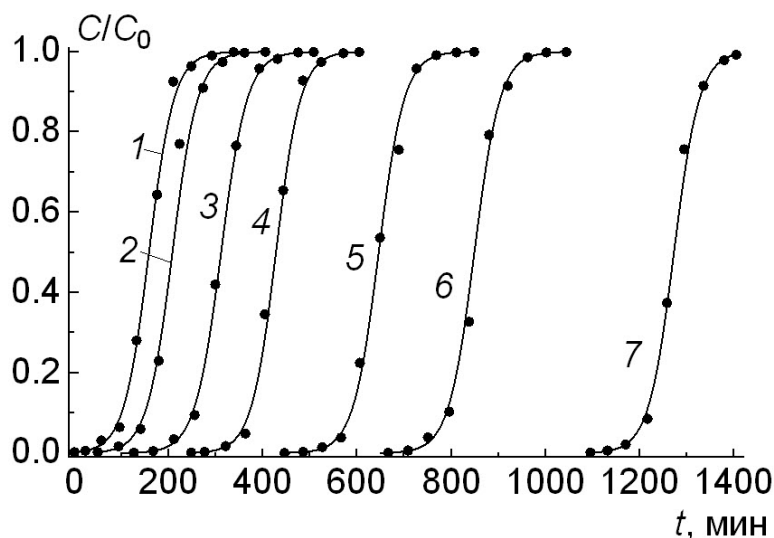


Рисунок 15. Зависимость C/C_0 от текущего времени t (выходные кривые) движения потока жидкости через колонку, заполненную катионитом Amberlite GT-73 при различных скоростях водного потока (u , см/мин): 8 (1), 6 (2), 4 (3), 3 (4), 2 (5), 1,5 (6), 1 (7).

Колонка из двух секций ($H = 4$ см).

Исходная концентрация ртути $C_0 = 0,08$ мг/мл

Полученные экспериментальные зависимости C/C_0 от текущего времени t для потока воды, проходящей через колонку, содержащую две секции ($H = 4$), с исходной концентрацией ртути $C_0 = 0,08$ мг/мл изображены на рисунке 15 в виде точек.

На этом же рисунке сплошными линиями изображены те же самые зависимости, рассчитанные с помощью формулы (3.3).

Отличительной особенностью кривых на рисунке 15 является их «более плотное» расположение друг относительно друга при малых значениях t : расстояние между кривыми при возрастании скорости потока на одну и ту же величину уменьшается, что и следует ожидать, исходя из формулы (3.8), согласно которой абсцисса точки перегиба выходной кривой t_{inf} обратно пропорциональна скорости водопотока u .

Аналогично описанному выше подходу, преобразуем формулу (3.3) к линейному виду и построим зависимости $\ln(C_0/C(t) - 1)$ от t , приведенные на рисунке 16.

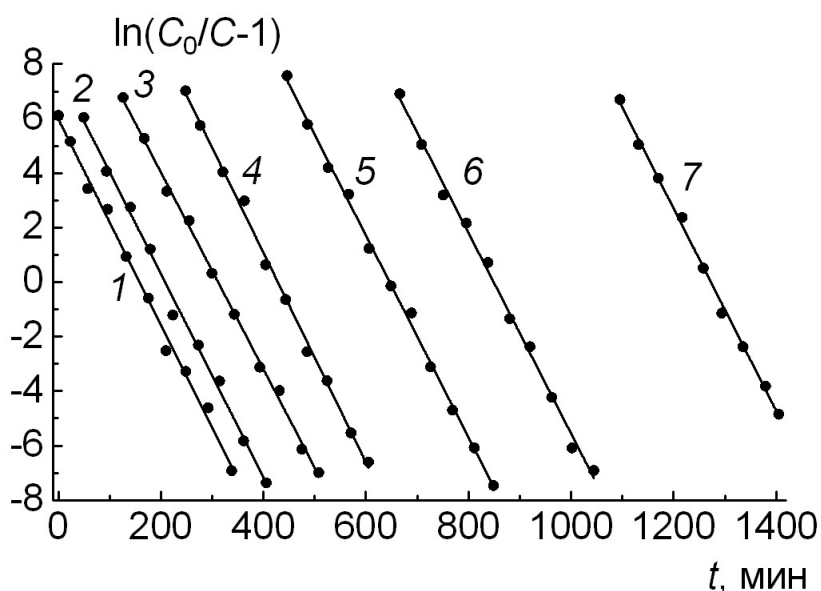


Рисунок 16. Зависимость $\ln(C_0/C - 1)$ от времени t при движении потока жидкости через колонку, заполненную катионитом Amberlite GT-73 при различных скоростях водного потока (u , см/мин): 8 (1), 6 (2), 4 (3), 3 (4), 2 (5), 1,5 (6), 1 (7). Колонка из двух секций ($H = 4$ см), исходная концентрация ртути $C_0 = 0,08$ мг/мл

На рисунке 16 экспериментальные данные показаны точками. Сплошные прямые линии получены методом аппроксимации экспериментальных данных линейными функцией $\ln(C_0/C - 1) = a_0 - a_1 t$ от t . Факт спрямления экспериментальных зависимостей в координатах $\ln(C_0/C - 1) \sim t$ указывает на то, что процесс динамической адсорбции ртути, соответствует математическим моделям Бохарта-Адамса, BDST или Томаса [131]. Значения a_0 и a_1 , определенные

в ходе аппроксимации, приведены в таблице 12. Там же приведены коэффициенты детерминации R^2 , указывающие на высокое качество описания зависимостей прямыми линиями ($R^2 > 0.99$).

Таблица 12

**Результаты расчетов параметров a_0 и a_1 уравнения (3.15), а также констант при различных скоростях водного потока (u). Скорости адсорбции k , ДАЕ (q_m) и коэффициентов детерминации R^2 . Высота НСА $H = 4$ см.
Начальная концентрация ртути $C_0 = 0,08$ мг/мл**

u , см/мин	a_0	a_1	k	q_m	R^2
8	5,97227	0,0377	0,471	32,289	0,99453
6	7,76552	0,0373	0,466	31,825	0,99534
4	11,25208	0,03612	0,452	31,747	0,99795
3	16,47567	0,03849	0,481	32,717	0,99723
2	23,89965	0,03699	0,462	32,923	0,99781
1,5	31,22236	0,03677	0,460	32,451	0,99577
1	47,20839	0,03709	0,464	32,428	0,99758
Средние значения			$\bar{k} = 0,4651$	$\bar{q}_m = 32,3400$	
Среднеквадратичные значения			$\sigma_k = 0,0093$	$\sigma_q = 0,4322$	
Относительные среднеквадратичные отклонения			$\sigma_k / \bar{k} = 2,0\%$	$\sigma_q / \bar{q}_m = 1,3\%$	

В таблице 12 приведены также константы скорости адсорбции k и ДАЕ адсорбента (q_m) для различных скоростей потока воды u , рассчитанные по формулам (3.4) с использованием данных таблиц 9 и 10. Кроме того, в таблице 12 представлены средние значения констант скорости адсорбции \bar{k} и ДАЕ \bar{q}_m , среднеквадратичные отклонения (σ_k / \bar{k} и σ_q / \bar{q}_m) определяемых величин от их средних значений, , которые не превышают 2%.

Наблюдаемый небольшой разброс экспериментальных величин относительно их среднего значения подтверждает полученный выше вывод о том, что параметры k и q_m практически не зависят от скорости потока воды в колонке.

Значения рассчитанных параметров a_0 и a_1 из таблицы 12 были использованы для расчета теоретических выходных кривых с помощью уравнения (3.3). Эти кривые изображены на рисунке 16 в виде сплошных линий.

Теоретические кривые достаточно хорошо описывают экспериментальные данные. Полученные закономерности позволяют уточнить время завершения использования сорбента при очистке сточных вод от ртути. Для расчета времени действия адсорбционной колонки t_{br} необходимо определение зависимости времени ее действия от различных условий процесса адсорбции и характеристик сорбента.

3.3.4 Влияние характеристик сорбента и условий динамической адсорбции на степень очистки воды от ртути

Уравнение (3.15), в котором параметры a_0 и a_1 определяются соотношениями (3.4), дает хорошую возможность оценить время действия сорбента для обеспечения заданной степени очистки воды от ртути.

Подставив (3.4) в (3.15), получим:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{kq_m M}{Q} - kC_0 t, \quad (3.16)$$

Допустим, что концентрация ртути в очищенной воде C удовлетворяет соотношению $C \leq C_{br}$, где C_{br} – проскоковая концентрация. Например, на предприятии по производству хлора по ртутному метода ОАО «Каустик» (г. Волгоград) [97] исходная концентрация ртути в анолите перед его сбросом в стоки $C_0 = 10\text{--}30$ мг/л в результате динамической адсорбции на Amberlite GT-73 снижается до $C_{br} = 1\text{--}3 \cdot 10^{-4}$ мг/л.

Подставляя в уравнение (3.16) вместо C величину C_{br} , получим:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_{br}} - 1\right) = \frac{kq_m M}{Q} - kC_0 t_{br}, \quad (3.17)$$

где t_{br} – проскоковое время, то есть время, когда на выходе из колонки с сорбентом появляется водный поток, в котором концентрация ртути равна или превышает C_{br} .

Пусть $\theta = C_{br}/C_0$ – степень очистки воды от ртути. Тогда, учитывая, что $1/\theta \gg 1$, после преобразования (3.17) получим:

$$t_{br} = \frac{q_m M}{C_0 Q} + \frac{\ln \theta}{k C_0}. \quad (3.18)$$

Учитывая, что $M = HS\rho$ и $Q = uS$, где S – площадь сечения адсорбционной колонки, уравнение (3.18) можно переписать в виде:

$$t_{br} = \frac{q_m H \rho}{C_0 u} + \frac{\ln \theta}{k C_0}. \quad (3.19)$$

Для экспериментов, описанных в настоящей главе, а также в упомянутом выше примере по сбросу в стоки анолита на предприятии по производству хлора в г. Волгограде, степень очистки достигала $\theta = 10^{-5}$, и, следовательно, $\ln \theta = -11.5$.

С помощью уравнения (3.19) можно рассчитать время действия колонки t_{br} , поддерживающей степень очистки θ , однократно заполненной адсорбентом с толщиной неподвижного слоя H при скорости потока u , если известны параметры q_m и k . Из уравнения (3.19) следует что время t_{br} линейно зависит от отношения H/u .

В качестве примера рассчитана зависимость времени t_{br} от H/u . Для расчетов использованы следующие данные: $\bar{k} = 0,4651$ мл мг⁻¹ мин⁻¹, $\bar{q}_m = 32,3400$ мг/г (таблица 12), начальная концентрация ртути $C_0 = 0,08$ мг/мл и насыпная плотность сорбента $\rho = 0,785$ г/мл.

Полученная зависимость $t_{br} \sim H/u$ приведена на рисунке 17.

Из рисунка 17 видно, что заданная степень очистки $\theta = 10^{-5}$ наблюдается в случае, когда отношение толщины слоя сорбента к скорости потока воды $H/u \geq 1$. Причем, когда $H/u = 2$ мин, время до проскока равно 325 мин, а когда $H/u = 4$ мин, время до проскока равно 960 мин.

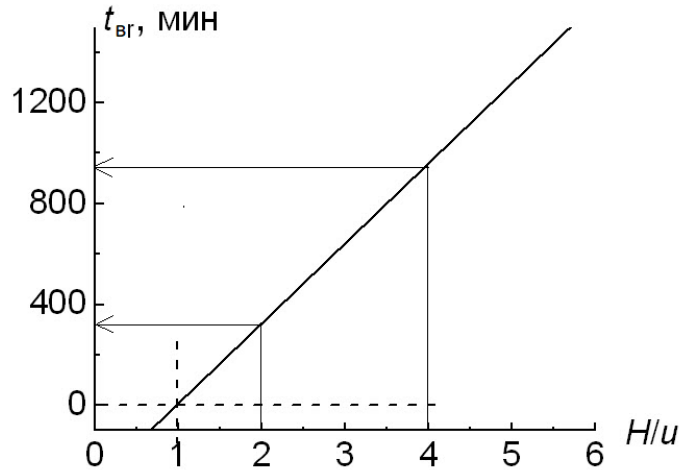


Рисунок 17. Зависимость t_{br} от отношения H/u . $\bar{k} = 0,4651$ мл·мг⁻¹·мин⁻¹, $\bar{q}_m = 32,3400$ мг/г, начальная концентрация ртути $C_0 = 0,08$ мг/мл, насыпная плотность катионита Ambelite GT-73 $\rho = 0,785$ г/мл, заданная степень очистки $\theta = 10^{-5}$

На рисунке 18 показаны рассчитанные величины времени t_{br} в экспериментах по зависимости выходных кривых от толщины неподвижного слоя H (таблица 11) и от скорости водопотока u (таблица 12).

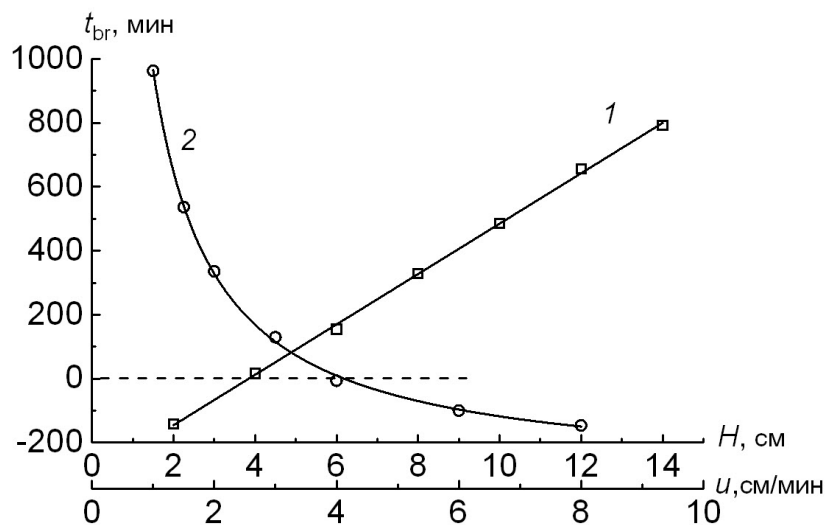


Рисунок 18. Зависимость t_{br} от H (1) и u (2). Экспериментальные данные показаны точками. Сплошные линии получены аппроксимацией экспериментальных данных формулой (3.19)

Из рисунка видно, что в экспериментах по зависимости t_{br} от H , значение t_{br} для $H = 2$ меньше нуля, а для $H = 4$ – близко к нулю. Аналогично в экспериментах по зависимости t_{br} от u , значение t_{br} для $u > 4$ меньше нуля, а для $u = 4$ – близко к нулю. Таким образом, формулы (3.18) или (3.19) позволяют подбирать условия для выполнения задач по очистке сточных вод от ртути с требуемыми показателями качества.

Полученные закономерности и зависимость позволяют регулировать продолжительность сорбционного процесса и определять остаточный ресурс сорбента.

3.4 Выводы по главе 3

1. Проведены исследования по определению состояния ртути в сточных водах.

Установлено, что Hg (II) существует в сточных водах в виде хлоридных комплексов HgCl_2 , $[\text{HgCl}_3]^-$, $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, доля которых возрастает с увеличением концентрации хлорид-ионов. В щелочной среде при $\text{pH} > 8$ наблюдается образование гидроксокомплексов ртути типа $[\text{HgOH}]^+$ и $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Образование этих гидроксокомплексов подавляется при увеличении концентрации хлорид-ионов. Помимо соединений Hg(II) в жидкой фазе ртутьсодержащих сточных вод имеется некоторое количество металлической ртути. Кроме этого, твердая фаза сточных вод содержит соединения ртути в виде оксидов, карбонатов или хлоридов, адсорбированных на пористых частицах шлама. Доля ртути в твердой фазе уменьшается при переходе от щелочной среды к кислой, что, по-видимому, связано с растворением гидроксида и карбонатов ртути и частичной десорбции хлоридов на поверхности частиц шлама.

Отмечено, что в состав промышленных сточных вод, в некоторых случаях, входят соединения хлора, которые существенно влияют на протекание возможных химических реакций.

2. Проведен анализ существующих закономерностей сорбции ртути ионообменной смолой в режиме динамической адсорбции.

Данные закономерности были использованы при обработке результатов экспериментального исследования сорбции ртути ионообменной смолой в режиме динамической адсорбции и для выявления уточненных закономерностей сорбции ртути ИОС в режиме динамической адсорбции.

3. Проведено экспериментальное исследование сорбции ртути ионообменной смолой в режиме динамической адсорбции. Экспериментально определены выходные кривые процесса динамической адсорбции ртути (II) на слабокислотном катионите в водородной форме Amberlite GT-73.

Показано, что основные параметры сорбционных процессов, такие как динамическая адсорбционная емкость (ДАЕ) q_m и константа скорости адсорбции k , не зависят от условий эксперимента, например, скорости водопотока в колонке, толщины неподвижного слоя сорбента, исходной концентрации загрязняющего вещества.

Определены закономерности сорбции ртути ИОС C/C_0 от времени t при различных начальных концентрациях ртути в сточной воде (выходные кривые динамической адсорбции ртути). Определены закономерности сорбции ртути ИОС (выходные кривые динамической адсорбции ртути) при различной высоте насыпного слоя адсорбента (НСА).

Определены закономерности сорбции ртути ИОС (выходные кривые динамической адсорбции ртути) при различной скорости водного потока.

Выявлена зависимость времени действия адсорбционной колонки от различных условий процесса адсорбции и характеристик сорбента. Предложенная зависимость позволяет рассчитывать продолжительность времени поддержки заданной степени динамической сорбции ртути при различных условиях процесса адсорбции и характеристиках сорбента.

Полученные закономерности и зависимость позволяют регулировать продолжительность сорбционного процесса.

4. Математическая модель динамической колонной сорбции загрязняющих веществ из сточной воды

4.1 Анализ существующих моделей и постановка задачи для новой математической модели

Результатом экспериментальных исследований по удалению загрязняющих веществ из сточной воды методом динамической адсорбции в колонных аппаратах является логистическая кривая [129, 132, 133], общий вид которой приведен на рисунке 19.

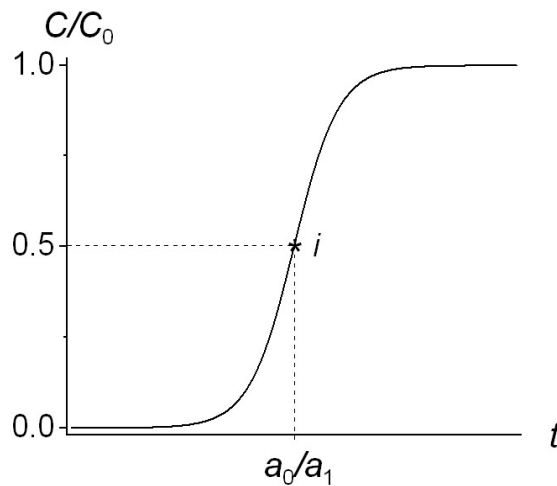


Рисунок 19. Общий вид логистической кривой, полученной в результате экспериментальных исследований по удалению загрязняющих веществ (ЗВ) из сточной воды методом динамической адсорбции в колонном аппарате. C_0 – начальная концентрация ЗВ в сточной воде, мг/см³; C – концентрация ЗВ в слое адсорбента в момент времени t (мин)

Для описания логистической кривой адсорбции существует ряд известных математических моделей, основанных на линейной зависимости величины $\ln(C_0/C - 1)$ от времени t и решении уравнений материального баланса [134–138]. К ним относятся модель Бохарта-Адамса [136, 139], модель BDST [138], модель Юна-Нельсона [137, 140, 141] и модель Томаса [142]. Однако данные модели имеют существенные недостатки: одни удовлетворительно описывают лишь начальный участок кривой, другие требуют сложной процедуры определения параметров.

Наиболее существенным их ограничением является отсутствие теоретического описания связи между распределением концентрации адсорбата вдоль оси неподвижного слоя и кинетикой выходной концентрации. Для устранения этих недостатков необходима разработка новой модели, устанавливающей аналитическую зависимость проскоковой кривой от пространственно-временного профиля концентраций в слое сорбента.

4.2 Разработка математической модели динамической колоночной адсорбции загрязняющих веществ из сточной воды

Уравнение логистической кривой (3.15) из главы 3 диссертации

$$\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) = a_0 - a_1 t, \quad (3.15)$$

можно преобразовать к следующему виду:

$$y = \frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp(a_0 - a_1 t)} \quad (4.1)$$

Формула (4.1) при $a_0 > 0$ и $a_1 > 0$ описывает логистическую кривую возрастающего вида [129, 132, 133], приведенную на рисунке 19.

Отличительными особенностями этой логистической кривой (рисунок 19) являются:

- 1) асимптота $y = 1$ при $t \rightarrow +\infty$;
- 2) асимптота $y = 0$ при $t \rightarrow -\infty$;
- 3) точка перегиба A при $t = \frac{a_0}{a_1}$ $y = 0,5$;
- 4) выпуклость вниз при $t < \frac{a_0}{a_1}$ и выпуклость вверх при $t > \frac{a_0}{a_1}$;
- 5) функция $y = y(t)$ непрерывна на всем интервале $-\infty < t < +\infty$.

Для логистических кривых, описываемых общим уравнением (4.1), характерна симметрия, элементом которой является центр инверсии A , показанный на рисунке 19, расположенный в точке перегиба $t = \frac{a_0}{a_1}$ $y = 0,5$.

При операции инверсии логистическая кривая переходит в точно такую же кривую. Для подтверждения данного факта осуществляем следующие действия.

Рассмотрим преобразование уравнения (4.1) в ходе операции инверсии координат.

Инверсию координат $t \rightarrow t'$ и $y \rightarrow y'$ относительно точки A можно представить в виде: $y = 1 - y'$, $t = 2a_0/a_1 - t'$.

При таком преобразовании координат уравнение (4.1) примет вид:

$$1 - y' = \frac{1}{1 + \exp(a_0 - a_1(\frac{2a_0}{a_1} - t'))}. \quad (4.2)$$

(4.2) может быть приведено к виду, идентичному (4.1):

$$y' = \frac{1}{1 + \exp(a_0 - a_1 t')}. \quad (4.3)$$

Полученный результат подтверждает наличие симметрии у логистической кривой, приведенной на рисунке 19.

Описанная выше симметрия свойственна выходным кривым динамической адсорбции, описываемой моделями BDST, Юна-Нельсона и Томаса, для которых характерна линейная зависимость $\ln(C_0/C - 1)$ от t . В случае отклонения от линейной зависимости используем усложненную модель:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \sum_{i=0}^N b_i t^i. \quad (4.4)$$

При этом $b_0 = a_0$ и $b_1 = -a_1$.

Выражение для выходной кривой в этом случае примет вид:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(\sum_{i=0}^N b_i t^i)}. \quad (4.5)$$

При обработке экспериментальных данных зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t аппроксимировали с помощью уравнений (4.4).

Рассмотрим теперь распределение адсорбата вдоль оси неподвижного слоя сорбента (рисунок 20) в колонном аппарате во времени и зависимости от времени концентрации проскочившего через сорбент вещества на выходе из неподвижного слоя. Целью данного раздела исследования является получение зависимости проскоковой кривой от пространственно-временного профиля концентрации загрязняющих веществ в неподвижном слое сорбента.

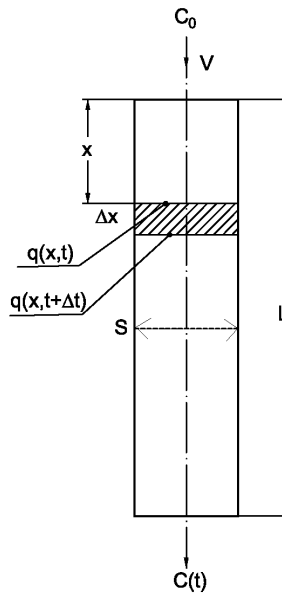


Рисунок 20. Схема неподвижного слоя сорбента

t – текущее время, мин; Δt – малый промежуток времени, мин;

C_0 – концентрация ЗВ в потоке подвижной фазы сточной воды на входе в неподвижный слой, мг/см³;

$C(t)$ – та же самая концентрация на выходе из неподвижного слоя в момент времени t , описывающая выходную (проскоковую) кривую, мг/см³; $q(x, t)$ – концентрация адсорбированного ЗВ в сечении слоя сорбента x в момент времени t , мг/см³; x – расстояние от начала неподвижного слоя до сечения измерения концентрации q , см; S – площадь сечения неподвижного слоя, см²;

L – общая толщина неподвижного слоя, см;

Δx – толщина тонкого слоя сорбента, расположенного на расстоянии x от начала неподвижного слоя, см;

v – объемная скорость потока сточной воды, см/мин.

Масса загрязняющего вещества, поглощенного в тонком слое сорбента Δx , расположенном между x и $(x + \Delta x)$, к моменту времени t равна (мг): $S \cdot q(x, t) \Delta x$.

Масса загрязняющего вещества, поглощенного в тонком слое сорбента Δx , расположенном между x и $(x + \Delta x)$, в промежуток времени между t и $(t + \Delta t)$ равна (мг) (4.6):

$$S \cdot [q(x, t + \Delta t) - q(x, t)] \cdot \Delta x. \quad (4.6)$$

При разбивке всего интервала изменения x на N частей выражение примет вид:

$$S \cdot [q(x_i, t + \Delta t) - q(x_i, t)] \cdot \Delta x, \quad (4.7)$$

где $i = 1, 2, \dots, N$,

x_i – значение x в середине интервала i -той части разбивки.

Общее количество ЗВ, поглощенного в промежуток времени между t и $(t + \Delta t)$ всем объемом сорбента, находящегося в колонке, будет равно:

$$S \cdot \sum_{i=1}^N [q(x_i, t + \Delta t) - q(x_i, t)] \cdot \Delta x. \quad (4.8)$$

С уменьшением шага разбивки интервала x в пределе ($\Delta x \rightarrow 0, N \rightarrow \infty$) выражение (4.8) преобразуется к виду:

$$S \cdot \int_0^L [q(x, t + \Delta t) - q(x, t)] dx. \quad (4.9)$$

Масса ЗВ, поступившего с потоком сточной воды в колонку с сорбентом, в промежуток времени между t и $(t + \Delta t)$ равна (мг): $C_0 \cdot V \cdot \Delta t$.

Тогда масса проскочившего через сорбент загрязняющего вещества, вышедшего из колонки со сточной водой в промежуток времени между t и $(t + \Delta t)$ равна:

$$C(t) \cdot v \cdot \Delta t = C_0 \cdot v \cdot \Delta t - S \cdot \int_0^L [q(x, t + \Delta t) - q(x, t)] dx. \quad (4.10)$$

Из (4.10) вытекает соотношение для зависимости проскоковой концентрации от времени:

$$C(t) = C_0 - \frac{S}{v \cdot \Delta t} \cdot \int_0^L [q(x, t + \Delta t) - q(x, t)] dx \quad (4.11)$$

Уменьшая шаг разбивки временного интервала, в пределе ($\Delta t \rightarrow 0$) легко получить дифференциально-интегральное выражение, описывающее связь между проскоковой кривой $C(t)$ и пространственно-временным профилем концентраций ЗВ $q(x, t)$ в неподвижном слое сорбента:

$$C(t) = C_0 - \frac{S}{v} \cdot \int_0^L \frac{\partial q(x, t)}{\partial t} dx. \quad (4.12)$$

Выражение (4.12) можно преобразовать к виду, удобному для обработки экспериментальных данных, имеющих вид дискретных функций. Для этого общий интервал изменения координаты x для неподвижного слоя сорбента (рисунок 20) разбиваем на N_1 равных частей, где x_i ($i = 1, 2, \dots, N_1$) – значение x в середине интервала i -той части разбивки, а интервал времени проведения эксперимента t разбиваем на N_2 равных частей, где t_j ($j = 1, 2, \dots, N_2$) – значение времени t в конце интервала j -той части разбивки. В ходе эксперимента определяем значения концентраций загрязняющего вещества $q(x_i, t_j)$ в

неподвижном слое сорбента в указанных точках разбивки x_i в указанные моменты времени t_j . Тогда выражение для проскоковой кривой в дискретном представлении $C(t_j)$ примет вид:

$$C(t_1) = C_0 - \frac{S\Delta x}{v\Delta t} \cdot \sum_{i=1}^{N_1} q(x_i, t_1) \quad (4.13)$$

$$C(t_j) = C_0 - \frac{S\Delta x}{v\Delta t} \cdot \sum_{i=1}^{N_1} (q(x_i, t_j) - q(x_i, t_{j-1})), \quad j = 2, 3, \dots, N_2 \quad (4.14)$$

где Δx – шаг разбивки интервала координаты x ;

Δt – шаг разбивки интервала времени t .

Поскольку переменные x и t – независимые, порядок интегрирования-дифференцирования можно поменять местами и формулу (4.13) преобразовать к виду:

$$C(t) = C_0 - \frac{S}{v} \cdot \frac{\int_0^L \partial q(x, t) dx}{\partial t}, \quad (4.15)$$

или в безразмерной форме:

$$\frac{C(t)}{C_0} = 1 - \frac{S}{C_0 v} \frac{\int_0^L \partial q(x, t) dx}{\partial t}. \quad (4.16)$$

Для вычисления определенного интеграла по формуле (4.16) необходимо знание функции $q(x, t)$, для чего воспользуемся известными литературными данными [143–148] и предположим, что x описывается ниспадающей сигмоидальной кривой, точка перегиба которой перемещается в сторону возрастания x в зависимости от времени t (рисунок 21).

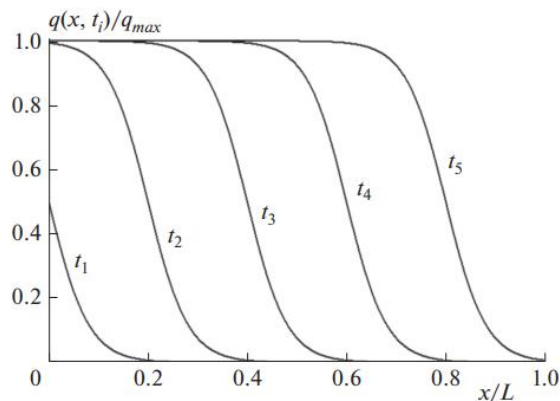


Рисунок 21. Схематичное изображение изменения во времени распределения концентрации $q(x, t)$ вдоль неподвижного слоя сорбента. $t_1 < t_2 < \dots < t_5$ – значения времени измерения концентраций

На рисунке 21 схематично изображено, как концентрация адсорбированного в неподвижном слое вещества распределена вдоль оси сорбционной колонки, и как это распределение изменяется во времени. По оси ординат показано отношение концентрации $q(x;t_i)$ в точке измерения x в момент времени t_i к максимальной концентрации загрязняющего вещества в сорбенте q_{max} , наблюдаемой в ходе опыта. Величина q_{max} соотносится с динамической адсорбционной емкостью сорбента. По оси абсцисс показано отношение расстояния от начала сорбционного слоя до точки измерения x к высоте слоя L .

В общем виде для описания кривых, приведенных на рисунке 21, подходит логистическая функция [129]:

$$y = \frac{a}{1 + \exp(-k(x-b))}. \quad (4.17)$$

Данная функция при $k < 0$ имеет спадающий вид: при $x \rightarrow +\infty y \rightarrow 0$, при $x \rightarrow -\infty y \rightarrow a$. Параметры k и b характеризуют, соответственно, «ширину» ниспадающего участка кривой и положение точки ее перегиба относительно оси x .

Согласно большинству экспериментальных исследований, выходные кривые, описывающие зависимости $C(t)/C_0$ от времени, также имеют логистический вид, но только возрастающего вида, то есть описываются функцией типа (4.17) с величиной параметра $k > 0$. Такое описание называется моделью Юна-Нельсона [137, 140, 141]. Известно [129], что если зависимость концентрации ЗВ в слое сорбента $q(x)$ от координаты x имеет логистический вид (4.17), то зависимость этой же концентрации от времени в рамках данной формулы возможна лишь за счет зависимости от времени входящих в нее параметров: a , b , k . Зависимость от времени параметра a , который совпадает с вышеупомянутой величиной q_{max} , связанной с динамической адсорбционной емкостью сорбента, маловероятна. Скорее всего, такая зависимость связана с параметром b , который «отвечает» за перемещение логистических кривых, показанных на рисунке 21, по временной шкале. Учитывая, что «ширина»

ниспадающего участка кривых во времени увеличивается, нельзя исключить зависимость от t параметра k , отвечающего за такое уширение.

Учитывая сказанное, считаем, что зависимость от координаты и времени пространственно-временного профиля концентраций загрязняющего вещества в неподвижном слое сорбента $q(x, t)$ можно описать формулой:

$$q(x, t) = \frac{a}{1 + \exp(-k(t) \cdot (x - b(t)))}. \quad (4.18)$$

Введя в уравнение (4.16) функцию $q(x, t)$ в виде (4.18), можно решить поставленную задачу расчета пространственно-временного профиля концентраций ЗВ $q(x, t)$ на основе экспериментальных данных измерения выходных кривых $C(t)$.

Для этого вычисляем определенный интеграл от функции $q(x, t)$ по переменной x на отрезке от 0 до L :

$$\int_0^L q(x, t) dx = \int_0^L \frac{a}{1 + \exp(-k(t)(x - b(t)))} dx = \frac{a}{k(t)} \left(\ln \frac{1 + \exp(k(t)(L - b(t)))}{1 + \exp(-k(t)b(t))} \right). \quad (4.19)$$

Следующим шагом является вычисление производной по t от данного интеграла:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \int_0^L q(x, t) dx}{\partial t} = & a \left(-\frac{k'(t)}{k^2(t)} \times \ln \frac{1 + \exp(k(t)(L - b(t)))}{1 + \exp(-k(t)b(t))} + \frac{1}{k(t)} \times \right. \\ & \left(\frac{\exp(k(t)(L - b(t))) \times (k'(t)(L - b(t)) - k(t)b'(t)) \times (1 + \exp(-k(t)b(t)))}{(1 + \exp(k(t)(L - b(t))))(1 + \exp(-k(t)b(t)))} + \right. \\ & \left. \left. \frac{\exp(-k(t)b(t)) \times (k'(t)b(t) + k(t)b'(t)) \times (1 + \exp(k(t)(L - b(t))))}{(1 + \exp(k(t)(L - b(t))))(1 + \exp(-k(t)b(t)))} \right) \right) \end{aligned} \quad (4.20)$$

где $b'(t)$ и $k'(t)$ являются первыми производными функций $b(t)$ и $k(t)$ по времени.

Вид функций $b(t)$ и $k(t)$ неизвестен. Однако можно допустить, что на небольших участках временных интервалов они могут быть описаны простыми степенными рядами с небольшим числом членов. Дальнейшие расчеты показали, что такой подход вполне допустим:

$$\begin{aligned} b(t) &= b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3 + b_4 t^4, \\ k(t) &= k_0 + k_1 t + k_2 t^2. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Тогда первые производные этих функций по времени равны:

$$b'(t) = \frac{\partial b(t)}{\partial t} = b_1 + 2b_2t + 3b_3t^2 + 4b_4t^3, \quad (4.22)$$

$$k'(t) = \frac{\partial k(t)}{\partial t} = k_1 + 2k_2t.$$

Подставив формулы (4.21) и (4.22) для зависимостей $b(t), k(t), b'(t), k'(t)$ в выражение (4.20) для производной от интеграла и введя последнее в (4.16), получим окончательное уравнение для расчета параметров искомого пространственно-временного профиля. Для этого обозначим производную от интеграла (4.20) с подставленными в нее степенными рядами (4.21) и (4.18) как $F(t, b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, k_0, k_1, k_2)$, то есть как функцию одной переменной t , зависящую также от варьируемых (в рассматриваемом случае ограниченного числа членов степенных рядов, от 8-ми) параметров b_0, b_1, \dots, k_2 .

В этих обозначениях уравнение для определения параметров искомого пространственно-временного профиля имеет вид:

$$\frac{c(t)}{c_0} = 1 - \frac{S}{C_0 v} F(t, b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, k_0, k_1, k_2). \quad (4.23)$$

Входящие явно в уравнение (4.23) постоянные C_0, S, v , а также неявно через уравнение (4.20) постоянные a, L , заранее вводятся в рассмотрение при постановке эксперимента. Зависимость $C(t)$ определяется экспериментально. Таким образом, входящие в уравнение (4.23) варьируемые параметры $b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, k_0, k_1, k_2$ могут быть определены в процессе любого из известных методов подгонки теоретической зависимости $C(t)$ к экспериментальной.

Подставив (4.21) в (4.27) и предположив для простоты, что $a = 1$, получим простое аналитическое выражение для расчета пространственно-временного профиля концентраций в неподвижном слое сорбента:

$$q(x, t) = \frac{1}{1 + \exp(-(k_0 + k_1 t + k_2 t^2) \times (x - (b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3 + b_4 t^4)))}. \quad (4.24)$$

Имея набор определенных в вышеупомянутом процессе подгонки параметров $b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, k_0, k_1, k_2$, с помощью формулы (4.24) рассчитываем искомый пространственно-временной профиль концентраций.

Разработанная математическая модель опробована в процессе изучения динамической колоночной адсорбции из сточной воды ртути на катионите Amberlite GT-73. Получена приемлемая сходимость с экспериментом.

4.3 Выводы по главе 4

1. Анализ известных математических моделей динамической колоночной адсорбции (Бохарта-Адамса, BDST, Юна-Нельсона, Томаса) выявил их существенные недостатки: одни удовлетворительно описывают лишь начальный участок кривой, другие требуют сложной процедуры определения параметров [149, 150]. Это затрудняет их практическое определение.

Главной нерешенной проблемой классических моделей остается отсутствие теоретического описания связи между распределением концентрации адсорбата вдоль оси неподвижного слоя и временем, с одной стороны, и кинетикой изменения концентрации вещества на выходе из слоя (проскоковой кривой) – с другой. Для устранения этого недостатка необходима разработка новой модели, устанавливающей аналитическую зависимость проскоковой кривой от пространственно-временного профиля концентраций в слое сорбента.

2. Разработана математическая модель динамической колоночной адсорбции загрязняющих веществ из сточных вод. Модель описывает зависимость проскоковой кривой от пространственно-временного профиля концентрации загрязняющих веществ в неподвижном слое сорбента, распределение концентрации ртути вдоль оси сорбционного слоя, а также связь этого распределения с временной зависимостью проскоковой концентрации загрязняющего вещества.

Использование логистической функции для описания профиля $q(x, t)$ и разложение его параметров $b(t)$ и $k(t)$ в степенные ряды – новый подход, позволяющий получить работоспособную модель.

3. Разработанная математическая модель апробирована в процессе изучения динамической колоночной адсорбции ртути из сточной воды на катионите Amberlite GT-73. Выявленные закономерности сорбции ртути и разработанная

математическая модель позволяют определить содержание загрязнителя в образующихся опасных отходах – загрязненных ИОС и являются основой как для обоснования окончания срока эксплуатации сорбентов, так и для определения исходных данных разрабатываемых способов переработки сорбентов, загрязненных ртутью.

5. Разработка способов переработки отработанной ионообменной смолы высокотемпературным плазменным пиролизом

5.1 Исследование возможности использования высокотемпературного плазменного пиролиза для переработки отработанной ионообменной смолы

При производстве едкого натра, водорода и жидкого хлора ртутным методом [151] очистку ртутьсодержащих сточных вод проводят с использованием ионообменных смол. Отработанная ионообменная смола (ОИС) из адсорберов отделения очистки сточных вод от ртути складывается в контейнеры и периодически вывозится на захоронение автотранспортом. Количество ОИС только на одной установке составляет ~50 кг в сутки или около 20 т в год. В некоторых случаях утилизацию ртутьсодержащих отходов проводят термическими методами. Так, при сорбции ртути, содержащейся в сточных водах производства каустика, используют углеродные сорбенты на основе бурых углей (марки АКПФ, КАД, АБЗ). Регенерацию обезвоженного шлама проводят при температуре +500 °С [152].

В работе [31] предложен способ иммобилизации ртути, содержащейся в промышленных сточных водах. Для предотвращения выщелачивания токсичных тяжелых металлов осадки, состоящие преимущественно из сульфидов и гидроксидов ртути, смешивали с минеральными добавками – летучей золой и связующими материалами (гипс, известь, битума). Этот метод приводит к литификации и созданию монолитов с низкой пористостью, что снижает диффузию ионов ртути.

При использовании биологических методов очистки сточных вод от ртути отработанный ил вывозится на поля аэрации или захоронения, откуда ртуть мигрирует в воздух, создавая вторичное загрязнение окружающей среды. Отсутствие способа регенерации ртути из отработанного биологического ила не позволяет рекомендовать биологический метод для применения в промышленных условиях.

Ртутьсодержащие отходы, в том числе и ОИС, содержащие опасные токсиканты, не должны размещаться на открытых полигонах захоронения – их следует утилизировать, по возможности с получением полезной продукции. Таким методом утилизации является плазменный пиролиз, осуществляемый в высокотемпературном плазменном конвертере (ВТПК) [153], который, помимо переработки отходов, позволяет дополнительно получать тепловую и электрическую энергию и базальтоподобный шлак (сырье для производства базальтовых волокон [154]).

Метод высокотемпературного плазменного пиролиза позволяет получить вторичные ресурсы в виде тепловой и электрической энергии и базальтоподобного шлака (БПШ). Целесообразно рассмотреть возможность применения данной технологии для переработки отработанной ионообменной смолы. Для этого проведем расчет процесса высокотемпературного плазменного пиролиза ОИС, реализуемого в комплексе ВТПК, с помощью алгоритмов и программ расчета, подробно описанных в [155].

В основе расчета лежит энергетический и материальный баланс унитарного плазменного блока (УПБ) (рисунок 22). УПБ представляет собой плазменный реактор шахтного типа. Загрузка сырья – отходов производства и потребления (ОПП) – происходит с помощью загрузочного устройства (системы шиберов), расположенного в верхней части реактора.

В нижней части реактора находится зона пиролиза, в которую введены 4 плазмотрона и в которую вводится определенное расчетное (в зависимости от морфологического состава ОПП) количество кислорода, необходимого для перевода неорганической части ОПП в БПШ. УПБ имеет постоянную производительность – 12500 тонн в год. БПШ в расплавленном состоянии выгружается из плавильной зоны реактора, расположенной в нижней его части. БПШ является обязательным продуктом плазменной переработки отходов, его количество определяется, в основном, морфологическим составом отходов [155].

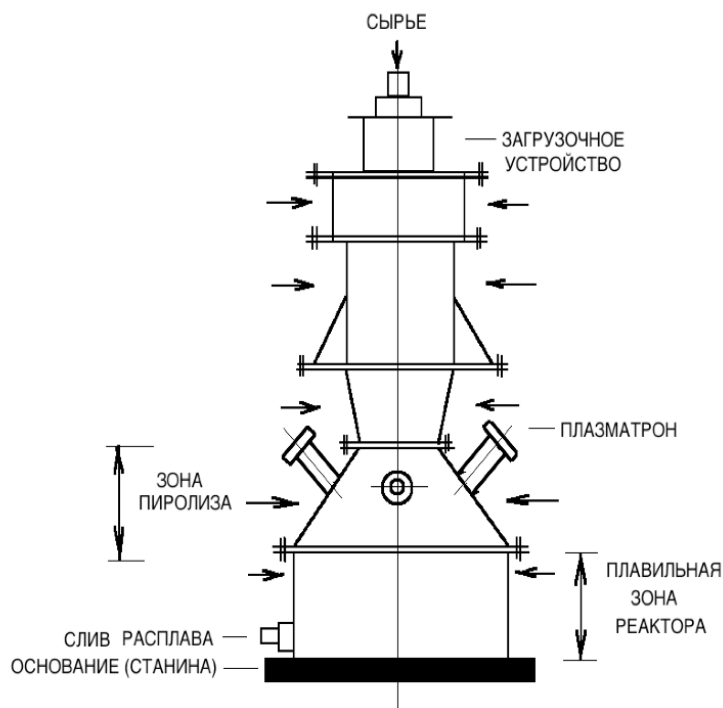


Рисунок 22. Эскиз унитарного плазменного блока
(стрелками показано расположение датчиков измерения температуры)

Расчет равновесного состава пирогаза проводили по методике [155] с использованием данных о среднем составе ОПП (таблица 13). Поскольку ОИС, как это было показано выше, образуется в малом количестве, расчет проводили для образца ОПП, который, помимо ОИС, включает также следующие компоненты (% масс.): ТКО – 70; ТНО – 5; ОИС – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 5 (таблица 13). В таблице 13: ТКО – твердые коммунальные отходы; ТНО – тяжелые нефтяные остатки; АБМ – алга-биомасса; ОИС – отработанная ионообменная смола; АП – автомобильные покрышки; ОД – отходы деревообработки; БО – биологические отходы; МО – медицинские отходы.

Расчет проводили в соответствии с принципиальной технологической схемой, приведенной на рисунке 23, согласно которой ОПП подавали в верхнюю часть УПБ, в нижней части которого расположены 4 плазматрона (ПЛ) ЭДП-600 (на рисунке 23 показан один плазматрон). Рабочим газом в ПЛ является CO_2 , подаваемый в ПЛ из хранилища CO_2 (ХР CO_2).

Электроэнергию (Е) ПЛ также получают от газотурбинной установки (ГТУ). В зону пиролиза УПБ подают строго расчетное количество кислорода для обеспечения полного превращения неорганических компонентов ОПП в БПШ, который выводится из нижней части УПБ. Расчет этого количества O_2 проводят таким образом, чтобы реальная электрическая мощность одного ПЛ равнялась 540 кВт (90% номинальной мощности плазмотрона ЭДП-600). Пирогаз из УПБ поступает в котел-утилизатор (КУ), где отдает свое тепло с выработкой теплоносителя (Т) – пара. Охлажденный пирогаз из КУ направляют на стадию очистки пирогаза (ОПИР), а после стадии ОПИР очищенный пирогаз направляют на стадию абсорбционного выделения CO_2 (BCO_2). При использовании этой технологии УПБ производительностью 12500 т/год имеет характеристики, указанные в таблице 14.

Таблица 14

Характеристика унитарного плазменного блока

Параметр	Значение
Часовая производственная мощность, кг/ч	1679
Номинальное время эксплуатации, ч/год	8760
Годовая загрузка по времени реальной эксплуатации, %	85
Реальное время эксплуатации в году, ч	7446
Время сервисного и технического обслуживания, ч	1314

После выделения CO_2 пирогаз, содержащий, в основном, CO , H_2 и CH_4 , направляется в ГТУ для смешивания с природным газом. CO_2 выделяется также из газообразных продуктов ГТУ. Из $ХРСО_2$ часть CO_2 поступает в качестве плазмообразующего газа в ПЛ, а большая часть CO_2 остается в $ХРСО_2$ и реализуется внешним потребителям или выводится на захоронение. Необходимость выделения CO_2 отдельно и из пирогаза, и из газообразных продуктов ГТУ обусловлена двумя основными факторами:

1. Количество CO_2 , выделяемого только из пирогаза, недостаточно для обеспечения всех плазмотронов плазмообразующим газом.

2. Современные экологические требования предусматривают снижение выбросов CO_2 в атмосферу, высокие эмиссионные квоты для CO_2 и стратегию низкоуглеродного развития России.

В Комплексе ВТПК в качестве ГТУ (см. рисунок 23) предусмотрено использование ГТЭС Урал-6000 производства ОАО «Авиадвигатель» со следующими основными характеристиками:

– номинальный расход природного газа, нм /ч	2448
– номинальная мощность, кВт	6140
– температура газа за силовой турбиной двигателя, °С	474

Выделение CO_2 проводят абсорбционным методом под давлением при температуре около $+30^\circ\text{C}$. В качестве абсорбента используют метилдиэтаноламин (МДЭА), который зарекомендовал себя эффективным поглотителем CO_2 . При взаимодействии CO_2 с МДЭА происходит быстрая реакция образования карбоната диэтаноламмония. При снижении давления до 0,1 МПа и повышении температуры насыщенного абсорбента до $+120^\circ\text{C}$ происходит разложение образовавшегося карбоната и выделение из раствора CO_2 . Основными этапами этой стадии процесса являются:

1. Абсорбция CO_2 из пирогаза под давлением 2,25 МПа водным раствором МДЭА;

2. Отдувка CO_2 и регенерация насыщенного CO_2 раствора МДЭА при температуре около $+120^\circ\text{C}$;

3. Циркуляция раствора МДЭА с использованием теплообменного, холодильного и насосного оборудования.

Степень извлечения CO_2 составляет не менее 90 % (в основном, от 91 % до 95 %).

Абсорбцию CO_2 с использованием в качестве абсорбента МЭДА проводят в насадочной колонне, заполненной насадочными контактными элементами – стальными кольцами Рашига размером $25 \times 25 \times 0,8$ мм. Слой насадки опирается

на опорно-распределительную решетку. В верхней части насадочная колонна оснащена распределителем регенерированного абсорбента (МДЭА).

Используемая насадка имеет следующие основные характеристики:

– удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{м}^3$	220
– свободный объем, $\text{м}^3/\text{м}^3$	0,92
– эквивалентный диаметр, м	0,017
– число элементов в 1 м^3	55000
– насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	640

Принципиальная технологическая схема выделения CO_2 с использованием МДЭА (насосное и компрессорное оборудование на схеме не показано) приведена на рисунке 24. Степень извлечения CO_2 из пирогаза во всех случаях составила ~95 %.

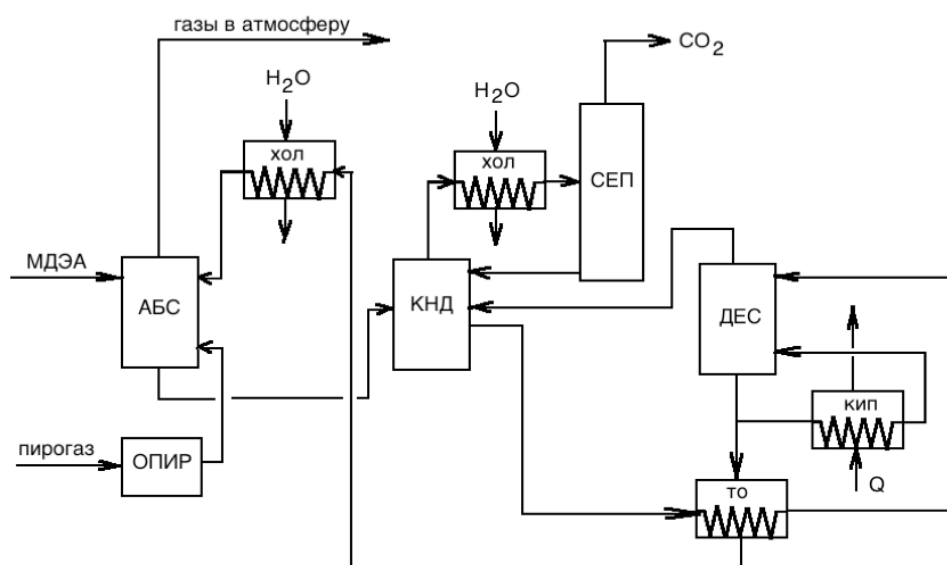


Рисунок 24. Принципиальная технологическая схема выделения CO_2 с использованием МДЭА.

АБС – абсорбер; КНД – колонна низкого давления (дресселирующая); ДЕС – десорбер-регенератор; СЕР – сепаратор; ХОЛ – холодильник; КИП – кипятильник; ТО – теплообменник; Q – теплоноситель

Результаты расчета базовой технологии плазменной переработки ОПП указанного выше состава, содержащего ОИС, для производительности 12500 т/год при единичной мощности одного плазмотрона 540 кВт приведены в таблице 15.

Приведенные в таблице 15 результаты расчета плазменной переработки отходов, содержащих отработанные ионообменные смолы, свидетельствуют об экономической приемлемости этого метода – срок окупаемости, хоть и большой (15,2 года), но меньше, чем горизонт планирования (20 лет). Здесь необходимо отметить, что наиболее распространенный метод переработки отходов – колосниковое сжигание, не имеет реального срока окупаемости и является дотационным.

Таблица 15

Результаты расчета технологии плазменной переработки отходов, содержащих отработанные ионообменные смолы, в комплексе ВТПК с производительностью по отходам 12500 т/год (базовый вариант)

Показатель	Состав отходов *, % масс.				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Дополнительное дутье O ₂ в зону пиролиза, кг/ч	341	340	328	337	336
Поток плазмообразующего газа – CO ₂ , кг/ч	871	870	868	867	866
Количество CO ₂ , выделенное из пирогаза, кг/ч	733	725	716	708	700
Количество CO ₂ , выделенное из газообразных продуктов ГТУ, кг/ч	18017	18048	18079	18110	18141
Степень внутреннего использования CO ₂ (w)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Количество вырабатываемого синтез-газа, кг/ч	1002	1020	1039	1057	1075
Степень замещения природного газа – синтез-газом, %	6,06	6,17	6,28	6,39	6,50
Выработка базальтоподобного шлака на продажу, т/год	1205	1268	1331	1394	1457

Показатель	Состав отходов *, % масс.				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Выработка электроэнергии на продажу, тыс. кВт·ч/год	154133	154142	154125	154134	154133
Выработка тепловой энергии на продажу Гкал/год	361102	361056	361008	360962	360916
Содержание СО в пирогазе, кг/ч	830	845	860	875	890
Содержание Н ₂ в пирогазе, кг/ч	52	52	51	51	51
Мольное соотношение Н ₂ : СО	0,88	0,86	0,83	0,82	0,80
Простой срок окупаемости, лет	15,2	14,8	14,4	14,1	13,7
Чистая прибыль, тыс. руб.	161533	173068	187058	201103	215126
Рентабельность, %	15,70	16,53	21,97	23,23	24,45
Суммарные капитальные затраты, тыс. руб.	5462101	5462107	5462097	5462102	5462102

*Состав отходов (% масс.):

- (1): ТКО – 70; ТНО – 5; ОИС – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 5
(2): ТКО – 65; ТНО – 5; ОИС – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 10
(3): ТКО – 60; ТНО – 5; ОИС – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 15
(4): ТКО – 55; ТНО – 5; ОИС – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 20
(5): ТКО – 50; ТНО – 5; ОИС – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 25

Представленные в таблице 15 экономические показатели функционирования комплекса ВТПК характеризуются высокими суммарными капитальными затратами, что связано прежде всего с более высоким уровнем данной технологии. Одним из способов улучшения экономических показателей является сокращение доли ТКО (стоимость переработки ТКО 1500 руб./т) в

составе ОПП и увеличение доли других, более «дорогих» в плане переработки отходов, прежде всего МО, стоимость переработки которых 25000 руб./т.

В таблице 15 также имеются результаты расчета комплекса ВТПК с сокращением доли ТКО в отходах и заменой их на МО. Как видно из этих данных, увеличение доли МО в отходах с 5 до 25 % (и, соответственно, сокращение доли ТКО с 70 до 50 %) приводит к снижению срока окупаемости комплекса ВТПК с 15,2 до 13,7 лет (рисунок 25).

В этом случае более чем на 30 % возрастает чистая прибыль комплекса ВТПК – с 161,5 млн руб. до 215,1 млн руб. (рисунок 25). В 1,5 раза возрастает рентабельность переработки отходов: с 15,70 до 24,45 %. При этом суммарные капитальные затраты комплекса ВТПК остаются на постоянном уровне ~ 5462 млн руб.

При увеличении содержания МО в отходах с 5 до 25% технологические показатели работы комплекса ВТПК изменяются следующим образом:

- значительно возрастает выработка базальтоподобного шлака: с 1205 т/год до 1457 т/год (рисунок 26);
- возрастает степень замещения природного газа синтез-газом с 6,06 до 6,50% (рисунок 26);
- возрастает количество вырабатываемого синтез-газа: с 1007 кг/ч до 1075 кг/ч; увеличивается содержание СО в пирогазе с 830 кг/ч до 890 кг/ч и снижается мольное соотношение $H_2 : CO$ с 0,88 до 0,80;
- снижается количество CO_2 , выделенное из пирогаза, с 733 кг/ч до 700 кг/ч;
- другие технологические параметры остаются практически без изменения (таблица 15).

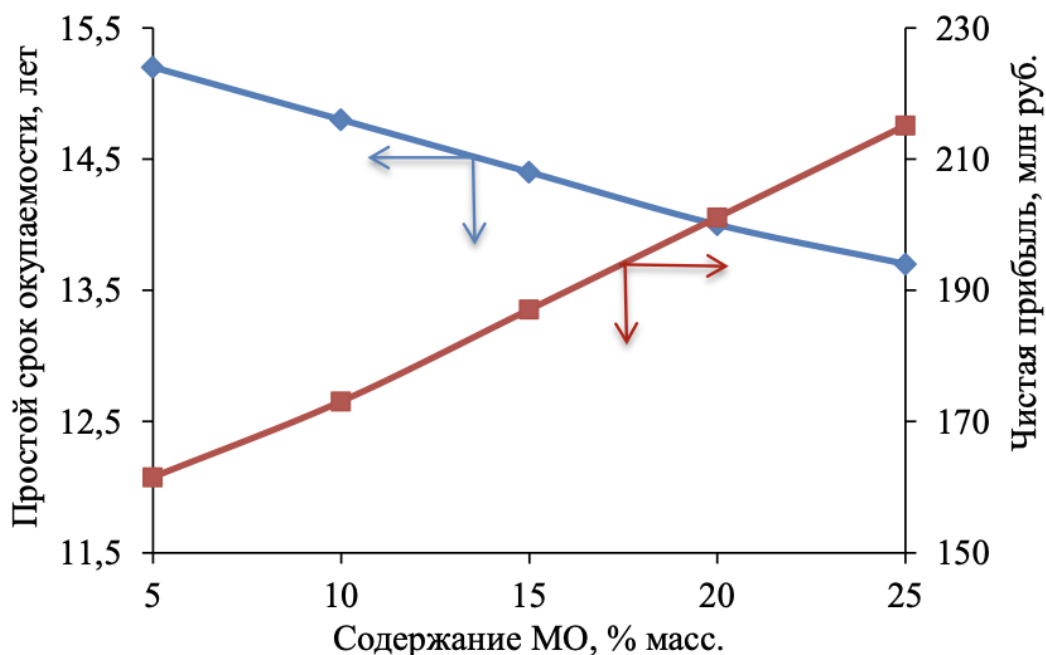


Рисунок 25. Зависимость простого срока окупаемости и прибыли при работе комплекса ВТПК по переработке отходов, содержащих отработанную ионообменную смолу, от содержания медицинских отходов (МО) в составе отходов.

Производительность комплекса ВТПК по отходам – 12500 т/год

Поскольку МО являются наиболее дорогостоящими отходами в плане их переработки, изменение содержания других, менее дорогостоящих в переработке типов отходов (ТНО, ОИС, АП, ОД и БО) не приведет к значительному изменению технологических и экономических показателей.

Основным недостатком переработки отходов с использованием комплекса ВТПК является низкая степень внутреннего использования CO_2 – $w = 5\%$. Степень внутреннего использования CO_2 рассчитывали по формуле $w = A / (C + D)$, где A – количество плазмообразующего CO_2 , кг/ч; C – количество CO_2 , выделенного из пирогаза, кг/ч; D – количество CO_2 , выделенного из газообразных продуктов ГТУ, кг/ч. Малая величина w объясняется использованием CO_2 в технологической схеме комплекса ВТПК только в качестве плазмообразующего газа.

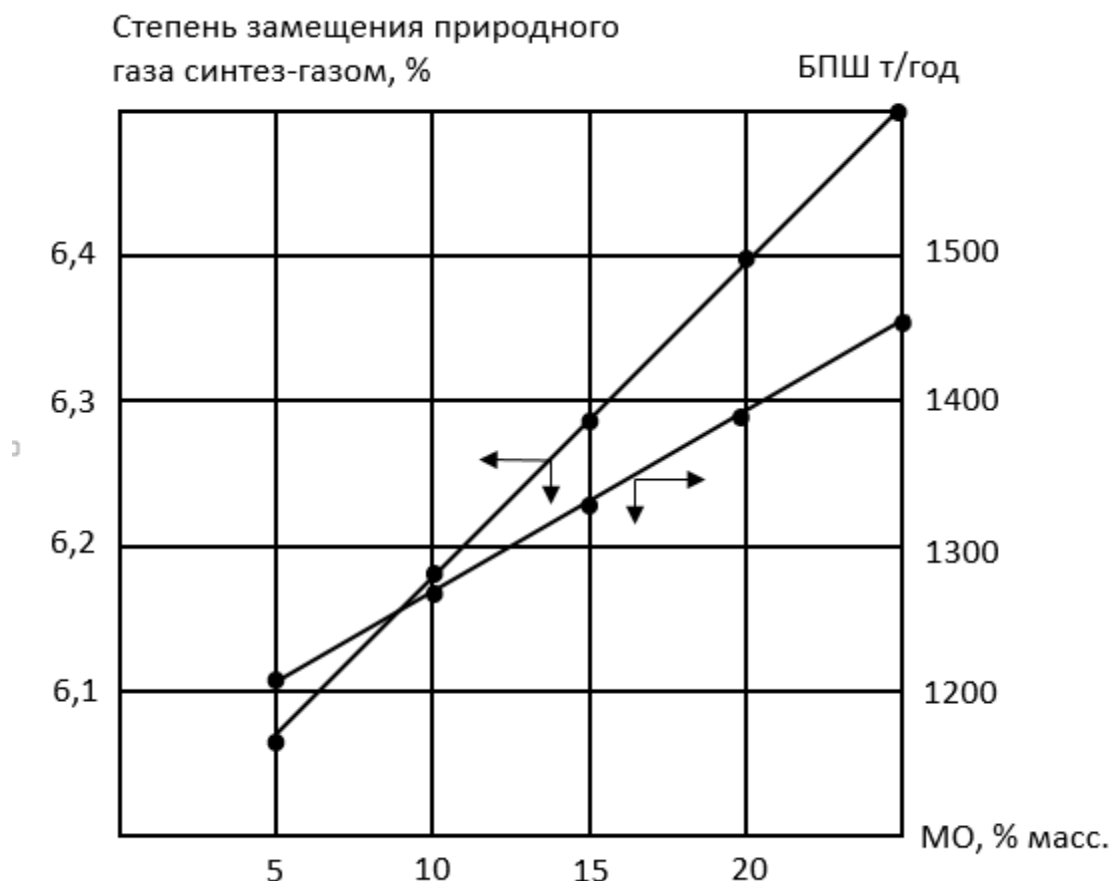


Рисунок 26. Зависимость степени замещения природного газа синтез-газом и выработка базальтоподобного шлака (БПШ) при работе комплекса ВТПК по переработке отходов, содержащих отработанную ионообменную смолу, от содержания медицинских отходов (МО) в составе отходов. Производительность комплекса ВТПК по отходам 12500 т/год

Другим недостатком комплекса ВТПК, помимо низкой степени использования CO_2 (w), является то, что, обеспечивая решение основной задачи – переработки высокотоксичных отработанных ртутьсодержащих сорбентов, он не обладает достаточными экономическими преимуществами: имеет высокие капитальные затраты, большой (хотя и реальный) срок окупаемости и относительно низкую прибыль.

Кроме низкой степени использования CO_2 , недостаточно высокое значение имеет степень замещения природного газа горючими компонентами синтез-газа (от 6,0 до 6,5 %). Нерешенной остается проблема использования большого количества CO_2 , выделенного из пирогаза и газообразных продуктов ГТУ.

Решить эти проблемы возможно с помощью более глубокой переработки газообразных продуктов пиролиза одновременно с выделением и переработкой CO_2 .

Таким образом, рассмотрена возможность применения данной технологии и проведен расчет технико-экономических показателей функционирования комплекса ВТПК.

Результаты расчета свидетельствуют о экономической приемлемости применения данной технологии. Между тем, экономические показатели функционирования комплекса ВТПК характеризуются высокими суммарными капитальными затратами. Возникает необходимость в совершенствовании данной технологии путем использования новых стадий, позволяющих проводить более глубокую переработку ртутьсодержащих загрязняющих веществ.

5.2 Высокотемпературный плазменный пиролиз отработанной ионообменной смолы, включающий стадии получения водорода, углекислотного риформинга метана и паровой конверсии монооксида углерода

В разделе 5.1 при анализе процесса переработки отработанной ртутьсодержащей ионообменной смолы (ОИС) вместе с другими твердыми отходами методом высокотемпературного плазменного пиролиза было показано, что использование этого метода позволяет нейтрализовать и купировать эти опасные отходы и в среднесрочной перспективе (14–15 лет), и перерабатывать их с прибылью в размере около 200 млн руб. в год (при производительности комплекса ВТПК по отходам 12500 т в год). Однако этот способ имеет ряд существенных недостатков: низкую степень внутреннего использования CO_2 (~5%), недостаточно высокую степень замещения природного газа горючими компонентами синтез-газа (6,0– 6,5 %) и относительно низкую прибыль.

Улучшения технико-экономических показателей процесса плазменной переработки отходов производства и потребления (ОПП) различного морфологического состава, включающего ОИС, можно достичь извлечением водорода из пирогаза с последующей реализацией водорода на внешнем рынке. В

основе разрабатываемых способов лежит последовательность действий рассмотренного комплекса ВТПК. Выделение водорода из пирогаза проводят с помощью короткоциклового адсорбции (КЦА) [156]. При производительности комплекса ВТПК по отходам 12500 т/год содержание водорода в пирогазе при плазменной переработке отходов различного морфологического состава, практически содержащих отработанную ионообменную смолу (ОИС), является постоянным и составляет около 50 кг/ч.

5.2.1 Высокотемпературный плазменный пиролиз отработанной ионообменной смолы, включающий стадию получения водорода

Разработан способ высокотемпературного плазменного пиролиза ОИС, в котором к применяемым в комплексе ВТПК стадиям добавлена стадия получения водорода (комплекс ВТПК + H₂).

Блок-схема способа плазменной переработки отходов (в том числе и ОИС) с получением водорода с помощью КЦА (комплекс ВТПК + H₂), приведена на рисунке 27. В соответствии с данным способом очищенный пирогаз после стадии выделения CO₂ (BCO₂), содержащий H₂, CO, CH₄, H₂O, проходит сероочистку (на рисунке 27 не показано). Сероочистку проводят при температуре от +30 °С до +40 °С, давлении 2,2 МПа в трех адсорберах, загруженных цеолитом NaX (один адсорбер – на стадии очистки, второй – на стадии охлаждения, третий – на стадии регенерации). После сероочистки газовый поток направляют на стадию КЦА, где происходит очистка водородсодержащего газа от примесей (CO, CO₂, CH₄, H₂O) при температуре от +30 °С до +40 °С и давлении 2,1 МПа. Очистка происходит в четырех адсорберах, замкнутых в периодические циклы адсорбции-десорбции. Каждый из адсорберов имеет три последовательных слоя адсорбента: первый слой (нижний слой) – корунд для удаления основной массы воды; второй слой (средний слой) содержит активированный уголь для удаления CO₂ и CH₄; третий слой (верхний слой) содержит цеолиты для удаления CO и N₂. Метод КЦА обеспечивает получение водорода с чистотой 99,9999 %. Обычно степень извлечения H₂ составляет от 75 % до 85 % [156]. После КЦА кроме водорода

получают сбросный газ, содержащий в основном CO и CH_4 и следы H_2O , CO_2 и H_2 , который направляют на установку ГТУ и используют для частичной замены природного газа.

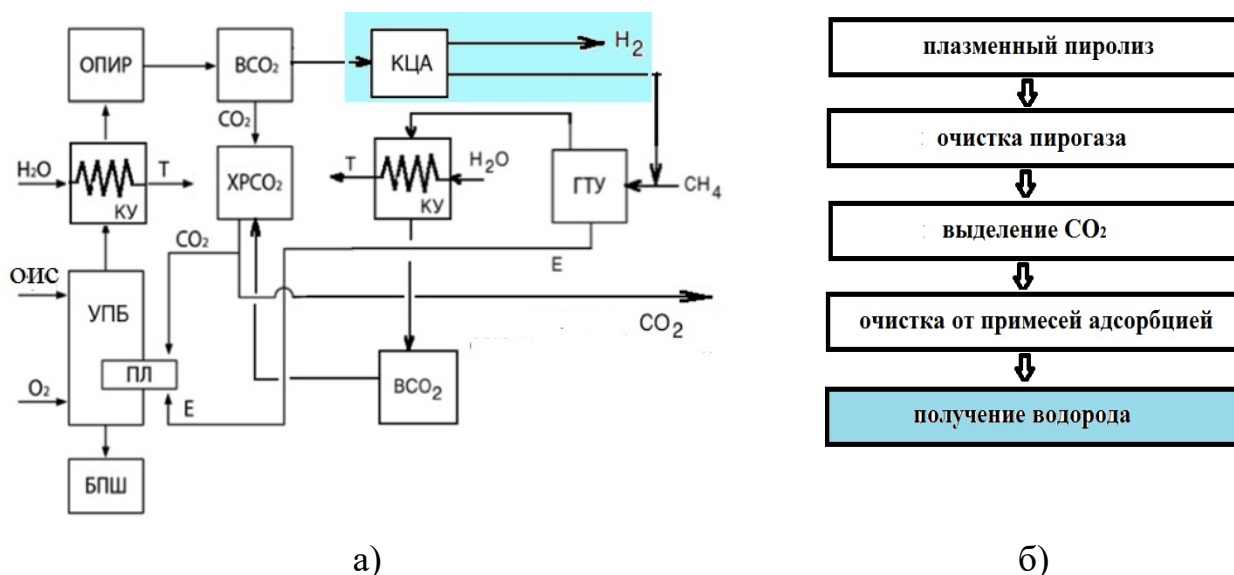


Рисунок 27. Способ плазменной переработки отходов с получением водорода (комплекс ВТПК + H_2) (цветом выделена вводимая стадия)
а) схема, б) последовательность действий

Данный способ позволяет выделять из пирогаза водород в количестве ~ 35 кг/ч. При реальном времени эксплуатации комплекса в течение года 7446 ч и стоимости водорода 165390 руб./т дополнительная годовая прибыль от реализации водорода может достигать 45–50 млн рублей. Акцент на выделение водорода из пирогаза сделан не случайно – водород в настоящее время является одним из наиболее востребованных энергоносителей во всем мире, для получения которого обычно используют сложные энергозатратные технологии [157, 158]. Производство водорода в мире растет на 3–4 % в год и в настоящее время составляет ~ 120 млн т/год. Диапазон оценок мирового рынка водорода к середине века широкий, верхняя планка находится на уровне 700 млн т в год. Преимущества плазменной технологии получения водорода из отходов заключаются в получении дешевого водорода (затраты на его получение связаны в основном с установкой разделения пирогаза методом КЦА и окупаются уже в

первый год эксплуатации установки) и использовании возобновляемого сырья (отходов).

Однако вариант комплекса ВТПК + H_2 , предусматривающий выделение водорода из пирогаза и его реализацию на внешнем рынке, не решает задачу выделения и/или использования CO_2 .

5.2.2 Высокотемпературный плазменный пиролиз отработанной ионообменной смолы, включающий стадии получения водорода, углекислотного риформинга метана и паровой конверсии монооксида углерода

Разработанный способ высокотемпературного плазменного пиролиза ОИС, включающий стадии углекислотного риформинга метана (УКР), паровой конверсии монооксида углерода (ПКСО) и получения водорода, позволяет получать CO_2 .

В способ добавлены стадии углекислотного риформинга метана (УКР) и паровой конверсии CO (ПКСО). По этому варианту проводят выделение водорода из пирогаза с помощью КЦА. Выделяемый из пирогаза и газообразных продуктов ГТУ углекислый газ последовательно подвергают углекислотному риформингу с получением смеси $CO + H_2$, разделению данной смеси методом КЦА, паровой конверсии с получением смеси CO_2 и H_2 и выделением CO_2 абсорбционным методом. Блок-схема разработанного способа приведена на рисунке 28.

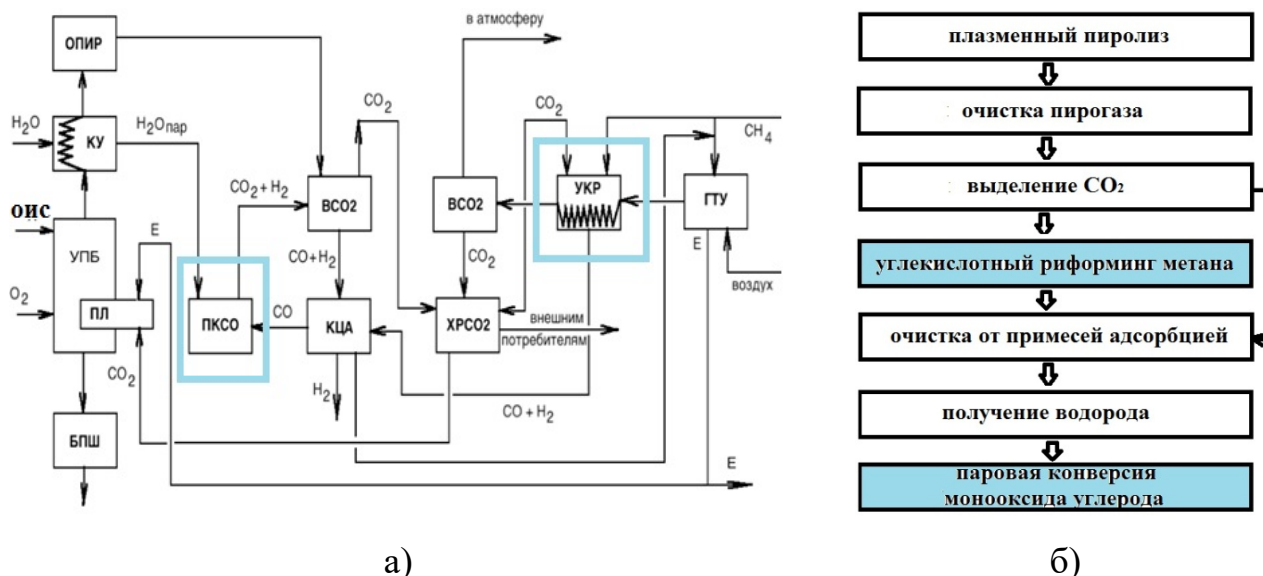


Рисунок 28. Способ высокотемпературного плазменного пиролиза ОИС, предусматривающий выделение H_2 методом КЦА и использование стадий УКР и ПКСО (цветом выделена вводимая стадия)
а) схема, б) последовательность действий

5.2.2.1 Углекислотный риформинг метана

Использование стадии УКР в процессе плазменной переработки ОПП известно [159, 160]. Эта стадия была включена в состав комплекса ВТПК с целью получения синтез-газа ($CO + H_2$) и дальнейшим его использованием только в процессе Фишера-Тропша для получения углеводородов. Не предусматривалось выделение водорода (как товарного продукта) из синтез-газа. Выбор УКР для превращения CO_2 , полученного в комплексе ВТПК + H_2 , был основан на следующем:

- 1) УКР в качестве исходных реагентов использует CO_2 и CH_4 , которые уже имеются в комплексе ВТПК+ H_2 ;
- 2) Продуктами УКР являются CO и H_2 , разделить которые можно на стадии КЦА, входящей в состав комплекса ВТПК+ H_2 ;
- 3) CO может быть превращен в водород и CO_2 в процессе ПКСО с разделением H_2 и CO_2 и возвратом CO_2 на стадию УКР;
- 4) Использование УКР позволяет проводить процесс совместного получения водорода и плазменной переработки ОПП с реализацией замкнутого

цикла по CO_2 , что кратно увеличивает экологическую привлекательность предлагаемой технологии.

УКР подробно описан в работе [161]. Основной реакцией этого процесса является реакция:



Поскольку эта реакция сильно эндотермическая ($\Delta H > 0$) и сопровождается увеличением объема, то она проводится в области высоких температур от $+600^\circ\text{C}$ до $+900^\circ\text{C}$ и невысоких давлений – обычно 0,1 МПа. При атмосферном давлении и температуре $+900^\circ\text{C}$ выход H_2 и CO приближается к 100 %.

Реакция УКР каталитическая. Предложено много различных катализаторов этого процесса, которые подробно описаны в [161]. Обычно используют никелевые или платиновые катализаторы. Основным препятствием к использованию Ni-катализаторов является их легкая дезактивация коксовыми отложениями, образующимися в условиях основной реакции за счет протекания реакции диссоциации метана (5.2) и обратной реакции Будуара (5.3):



$$\Delta H = + 75 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H = - 173 \text{ кДж/моль}$$

Другой проблемой УКР являются высокие температуры. Однако в условиях работы обсуждаемого комплекса эти проблемы могут быть решены за счет получения высокотемпературных потоков на различных стадиях и возможности организации теплообмена для реализации основной реакции.

Среди никелевых катализаторов наибольшее распространение получил катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, который проявляет высокую активность на начальной стадии, но достаточно быстро закоксовывается. Никелевые катализаторы Ni/MgO , Ni/CaO , Ni/MnO и Ni/ZrO_2 проявляли большую устойчивость в отношении коксообразования. Никелевый катализатор $\text{Ni}_{0,03}\text{Mg}_{0,97}\text{O}$, представляющий собой

твердый раствор NiO и MgO и полученный методом соосаждения солей Ni и Mg, имел значительно более высокую коксоустойчивость [162] по сравнению с катализаторами Ni/ Al₂O₃ и Ni/SiO₂. Конверсия смеси CH₄ + CO₂ на катализаторе Ni_{0,03}Mg_{0,97}O при + 850 °C и давлении 0,1–0,2 МПа стабильно составляла 100 %. Промотирование этого катализатора благородными металлами (Pt, Pd, Rh) значительно снижает углеотложение и увеличивает стабильность работы катализатора при высоких температурах. Большое влияние на активность, селективность, стабильность и склонность к коксообразованию оказывает метод приготовления катализатора и выбранные для этого исходные реагенты, а также модифицирующие добавки. Так, например, катализатор Ni/MgO, промотированный Cr₂O₃, имеющий состав: 6% Ni, 1% Cr₂O₃, 93% MgO, обеспечивал высокую конверсию уже при температуре 700 °C. Схожую с никелевыми активность и стабильность проявляют кобальтовые катализаторы. Металлы платиновой группы (Pt, Pd, Ru, Rh) в УКР метана более активны, чем Ni и Co катализаторы. Реакция протекает со значительной скоростью уже при +500 °C. Из нанесенных на Al₂O₃, MgO и ZrO₂ металлов наиболее активны Ru и Rh.

В работах [163, 164] предложено проводить УКР в присутствии алюминидов никеля Ni₃Al, который готовили самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) из спрессованных порошков Ni и Al, с последующим просеиванием катализатора и отбором нужной фракции [164]. При температуре +950 °C этот катализатор обеспечивал конверсию CO₂ 82,2 %, а CH₄ 79,6 %. Выход синтез-газа (CO + H₂) составил 80,9 %. Дополнительное введение в состав Ni₃Al никеля (от 5 % до 10 %) и молибдена (от 2 % до 10 %) [163] улучшают каталитические свойства образцов: конверсия CO₂ возрастает до 99 %, конверсия CH₄ – до 89 %, а выход синтез-газа возрастает до 90%. Дополнительное введение никеля и молибдена улучшало стабильность работы катализатора.

Перспективными катализаторами УКР являются Ni-Ru и Ni-Rh биметаллические катализаторы и карбид молибдена [156, 165].

В настоящее время одним из главных направлений в решении проблемы поиска катализаторов УКР является разработка улучшенных никелевых систем,

которые способствовали бы кинетическому ингибированию образования углерода на их поверхности в условиях, термодинамически благоприятных для углеотложения, в результате сочетания с подходящими носителями, такими как La_2O_3 , MgO , TiO_2 , CeO_2 , с помощью эффективных промоторов, включая La_2O_3 , Li_2O и другие, а также новых методов приготовления, таких как метод кристаллизации в твердой фазе, золь-гель метод, цитратный метод [166–169].

В работе [170] в качестве катализаторов УКР использованы керамические Ni-Co-мембраны. Для приготовления катализатора использовали порошки Ni (содержащего 10 % Al) и Co_3O_4 в соотношении 1 : 1. Катализатор получали методом СВС. УКР метана проводили в проточном реакторе с установленной каталитической мембраной или загруженными гранулами катализатора в следующих условиях: $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$; $T = \text{от } +400 \text{ }^\circ\text{C до } +800 \text{ }^\circ\text{C}$, объемная скорость 20–750 л/ч; $P_{\text{вход}} = 1,1 \text{ атм.}$; $P_{\text{выход}} = 1 \text{ атм.}$ Использование этого катализатора позволяет значительно снизить содержание углерода в катализаторе.

Среди методов получения нанесенных металлических (никелевых, кобальтовых, платиновых и др.) катализаторов для их использования в том числе и в процессе УКР эффективным может оказаться электроконденсационный метод получения высокодисперсных металлов (золей металлов) в жидкой фазе в сочетании с гетерокоагуляцией (ГК) золя металла на поверхности неорганического носителя [171–176].

Добавление La_2O_3 , CeO_2 к $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ улучшает показатели УКР – увеличивает активность и стабильность работы катализатора [177]. Катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, модифицированный La_2O_3 , обеспечивает практически 100 %-ную селективность по водороду. В процессе УКР использование $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, модифицированного редкоземельными металлами, позволяет регулировать соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}$. Платиновые катализаторы Pt/CeO_2 активны в процессе УКР метана при температурах менее $650 \text{ }^\circ\text{C}$ [177].

Активными катализаторами в УКР являются NdCaCoO_4 со слоистой перовскитоподобной структурой и мезопористый 20 % Co/SiO_2 , которые позволяют получать стабильные значения конверсии метана, углекислого газа и

выхода синтез-газа [178]. Катализатор NdCaNiO_n при $+850\text{ }^\circ\text{C}$ обеспечивал высокие степени конверсии CO_2 (86 %) при выходе CO 88 %, водорода 78 %. При $+940\text{ }^\circ\text{C}$ выход CO приближается к количественному (97 %) [179].

Механизм и кинетика УКР подробно описаны в работах [161, 180]. Промышленной реализации УКР препятствуют два основных фактора: высокая эндотермичность процесса (необходимость высоких энергозатрат) и низкая стабильность катализатора по отношению к закоксовыванию [161]. Именно поэтому в литературе имеется лишь ограниченное число публикаций, касающихся технологии УКР и основное внимание уделяется паровому риформингу метана (ПРМ), и автотермическому риформингу (АТР), как наиболее экономичным методам получения водорода.

Разработаны две технологии УКР: Calcor и Sparg зарубежными фирмами Caloric и Haldor Topsøe [181, 182].

Практически отсутствует информация по использованию УКР в процессе плазменной переработки ОПП с целью получения водорода.

Большинство работ, посвященных УКР, описывают процесс в традиционных проточных реакторах с насыпным катализатором (трубчатые реакторы), в которых высокие конверсии по реагентам достигаются за счет высоких температур (от $+800\text{ }^\circ\text{C}$ до $+1100\text{ }^\circ\text{C}$). Традиционным УКР в синтез-газ является процесс, осуществляемый в проточном трубчатом реакторе при $+800\text{ }^\circ\text{C}$, давлении 0,1 МПа и при использовании в качестве катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [183]. В этих условиях удается достичь конверсии CH_4 и CO_2 около 96 % при отношении $\text{H}_2 : \text{CO}$ около 0,96. Основным недостатком этого способа является быстрая дезактивация катализатора из-за высокой доли процессов коксообразования. Проведение УКР в присутствии катализаторов на основе благородных металлов (Pt , $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt},\text{Pd}/\text{SiO}_2$, $\text{Pt},\text{Pd}/\text{CeO}_2$, $\text{Pt},\text{Pd}/\text{ZrO}_2$) на том же традиционном оборудовании позволяет снизить температуру процесса в среднем на $+200\text{ }^\circ\text{C}$ и уменьшить коксообразование, но высокая стоимость этих катализаторов сдерживает их внедрение. Использование трубчатых каталитических реакторов

для проведения эндотермических химических процессов достаточно хорошо известно [184, 185]. Реактор с внешним обогревом использован в работе [186].

Реактор представляет собой цилиндр из термостойкого материала (кварц) с расположенным внутри неподвижным слоем катализатора. Для обогрева реактора используют внешний источник – трубчатую печь. Углекислотный риформинг метана проводят при температуре +850 °С. Состав реакционной смеси на входе в реактор (% об.): CH_4 – 20; CO_2 – 20; Ar – 60. В качестве катализатора используют $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. В этих условиях удается достичь конверсии метана и CO_2 около 95 % при соотношении H_2 : CO около 0,95.

В патенте [183] в качестве реакторного блока для проведения УКР предложено использовать пористый керамический каталитический модуль, который представляет собой продукт термического синтеза уплотненной методом вибропрессования высокодисперсной экзотермической смеси никеля и алюминия. Смесь содержит никель от 56 % до 96 % масс. и алюминий от 4 % до 44 % масс. Пористый керамический каталитический модуль может дополнительно содержать карбид титана в количестве 20 % масс. по отношению к массе модуля, а также каталитическое покрытие в количестве от 0,002 % до 6 % масс. по отношению к массе модуля, включающее: La и MgO , или Ce и MgO , или La , Ce и MgO , или ZrO_2 , Y_2O_3 и MgO , или Pt и MgO , или W_2O_5 и MgO . Синтез-газ получают путем конверсии смеси метана и углекислого газа при температуре от +450 °С до + 700 °С и давлении 0,1–1,0 МПа в фильтрационном режиме на пористом керамическом каталитическом модуле при скорости подачи смеси метана и углекислого газа через модуль, равной 500–5000 ч⁻¹. Предложенная технология и оборудование позволяют проводить процесс при более низких температурах и получать селективность по синтез-газу, близкую к 90 %.

Применение реакторов из керамических материалов для УКР описано и в других работах. Так, в работе [187] предложена конструкция каталитического реактора с керамическими обогревательными трубами, допускающая длительную эксплуатацию при высоких температурах.

Использование для УКР мембранного реактора и мембранного катализатора на основе карбида молибдена (Mo_2C) [188] вряд ли в ближайшее время будет реализовано в промышленности в основном из-за относительно невысокого содержания каталитического компонента в мембранных катализаторах (каталитических мембранах) и, как следствие, невозможность обеспечить необходимую производительность мембранного каталитического реактора. Устранение этого недостатка путем размещения катализатора в виде неподвижного слоя частиц в мембранном реакторе с селективной мембраной [188] значительно усложняет конструкцию реактора. Для синтеза катализатора Mo_2C , так же, как и нитрида алюминия, помимо СВС [164] может быть использован электроэрозионный метод [189].

В работах [159, 177, 190] предложен кольцевой плазменный реактор для проведения эндотермических процессов, в том числе и для процесса УКР. Основными отличительными особенностями этого реактора являются следующие:

- слой катализатора имеет форму кольца, в котором движение реагентов, осуществляется в радиальном направлении;
- в качестве устройства, обеспечивающего нагрев реагентов и катализатора, используется плазмотрон, потребляющий в качестве рабочего газа диоксид углерода;
- нагретые продукты плазмохимического превращения диоксида углерода смешиваются в буферной зоне с исходным диоксидом углерода и направляются непосредственно в зону каталитической реакции;
- температура процесса регулируется параметрами работы плазмотрона, размером плазмохимической зоны (за счет перемещения плазмотрона вдоль своей оси) и соотношением продуктов плазмохимического превращения и сырьевого диоксида углерода.

Увеличение производительности процесса с использованием этого реактора достигается за счет оптимальной организации теплообмена, радиального движения реакционной смеси и вовлечения в реакцию продуктов

плазмохимического превращения рабочего газа плазмотрона, которые инициируют протекание процесса в сторону образования основных продуктов реакции.

Полученный в результате УКР синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$) направляют на установку КЦА для выделения H_2 и объединения его с основным потоком H_2 , выделенным из пирогаза, а CO направляют на установку ПКСО для дополнительного получения водорода.

5.2.2.2 Паровая конверсия монооксида углерода

Реакция ПКСО является обратимой и экзотермической ($\Delta H_0^{298} = -41,1$ кДж/моль в стандартных условиях):



Глубина превращения определяется термодинамическим равновесием, которое связано с температурой газовой смеси на выходе из слоя катализатора [191]. Наиболее высокая равновесная конверсия CO достигается при низких температурах, поэтому ПКСО обычно осуществляют в двухстадийном процессе. В промышленных реакторах для высокотемпературной паровой конверсии используются катализаторы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$, а для низкотемпературной – катализаторы $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [192]. Двойной оксид железа и хрома является традиционным высокотемпературным катализатором ПКСО, используемым в промышленности, интервал рабочих температур составляет от $+310^\circ\text{C}$ до $+480^\circ\text{C}$. Этот катализатор показывает удовлетворительную активность и отличную термостойкость, поскольку активатор – хром действует как структурный стабилизатор. Преимуществами промышленного катализатора являются также низкая стоимость, возможность длительного использования и устойчивость к сере. Активность катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ может быть увеличена путем легирования оксидов железа и хрома небольшими добавками CuO , CoO , ZnO [193]. Установлено [194], что реакция ПКСО значительно ускоряется, если добавить к $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ небольшое количество родия. В работе [195] был использован катализатор на основе железа, промотированный оксидами Ce и Al .

Его активность и термостойкость оказались такими же, как у коммерческого катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Была показана возможность отказа от Cr, как высокотоксичного компонента катализатора.

Стандартный катализатор для реакции низкотемпературной ПКCO – $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ работоспособен в интервале температур от $+160\text{ }^\circ\text{C}$ до $+250\text{ }^\circ\text{C}$ при контакте с воздухом. При температуре $+300\text{ }^\circ\text{C}$ катализатор дезактивируется. В работе [196] на этой стадии реакции были испытаны катализаторы Pt/ZrO_2 и Pt/TiO_2 с добавками рения, которые проявили высокую активность в основном за счет увеличения реакционной способности адсорбированного монооксида углерода по отношению к водяному пару.

В работе [197] установили высокую каталитическую активность карбида молибдена (Mo_2C) в реакции паровой конверсии – он более активен, чем коммерческий катализатор $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции, осуществляемой при атмосферном давлении и температуре от $+220\text{ }^\circ\text{C}$ до $+295\text{ }^\circ\text{C}$. Карбид молибдена не катализирует реакцию метанирования. Основным методом синтеза карбида молибдена является окисление молибдена до MoO_3 с последующим его восстановлением до Mo_2C при $+700\text{ }^\circ\text{C}$ водородом. Mo_2C может быть также получен электроконденсационным или электроэрозионным методом [173, 174]. Карбиды молибдена и вольфрама проявляли высокую каталитическую активность не только в процессе ПКCO, но и в УКР метана.

На современных производствах водорода процесс паровой конверсии CO включает как высокотемпературную, так и низкотемпературную конверсию для максимального превращения CO в CO_2 и H_2 , после чего уже применяются стадии очистки, например, КЦА [198]. Новые катализаторы этой стадии используют при температуре на входе от $+320\text{ }^\circ\text{C}$ до $+350\text{ }^\circ\text{C}$ и отношении пар : CO равном 0,4–0,6. Получение медьсодержащего катализатора паровой конверсии CO описано в патенте [199].

В последнее время разработана среднетемпературная (СТ) конверсия CO, в которой высокотемпературная и низкотемпературная конверсии объединены в одну стадию. Используются катализаторы на основе меди, что позволяет снизить

отношение пар/углерод, уменьшить спекание и нежелательные реакции Фишера-Тропша. Однако в одностадийной СТ-конверсии возможны перегревы выше +350 °С. Кроме того, особенности кинетики на стадии СТ-конверсии могут приводить к нежелательному процессу образования метанола. Превращение СО в СТ-конверсии ниже, чем в высокотемпературной конверсии, но значительно выше, чем в низкотемпературной конверсии, и приближается к равновесию [196].

Процесс ПКСО может быть осуществлен в трубчатом реакторе. Теплоносителем могут быть газовые продукты ГТУ, пирогаз или другой приемлемый теплоноситель.

Приведенные выше данные об УКР метана и ПКСО позволили объединить эти каталитические стадии с процессом плазменной переработки отработанной ионообменной смолы в смеси с другими отходами для синтеза схемы одновременной переработки отходов и получения водорода, полностью исключаящей (или значительно снижающей) выбросы CO_2 в атмосферу (рисунок 29), тем самым решается задача декарбонизации промышленного производства.

Схема получения водорода в процессе плазменной переработки ОПП с включением стадий УКР и ПКСО использует наиболее теплосодержащие газовые потоки (пирогаз и газообразные продукты ГТУ) непосредственно в самой схеме – для обеспечения высоких температур на стадиях УКР и ПКСО, тем самым значительно улучшая технико-экономические показатели процесса.

Использование комплекса ВТПК для переработки отработанной ионообменной смолы в смеси с другими отходами с добавлением стадий выделения водорода с помощью КЦА, УКР метана и ПКСО и объединение этих стадий в единое целое, как это показано на рисунке 29, позволит значительно снизить затраты на производство водорода по сравнению с процессами электролиза воды, плазменного пиролиза метана и парового риформинга метана (последний считается наиболее дешевым промышленным методом получения водорода) и позволит осуществить практически полную переработку пирогаза.

Получение водорода в процессе переработки отработанной ионообменной смолы в смеси с другими отходами с использованием предлагаемой технологии по схеме: ВТПК → выделение CO_2 → УКР метана → паровая конверсия CO в H_2 позволяет использовать весь полученный H_2 в газовых турбинах на метано-водородном топливе для получения энергии (электрической, тепловой) для работы самого комплекса. Такая организация процесса позволит создать замкнутый цикл не только по CO_2 , но и по энергоносителям, значительно снижая потребление CH_4 из внешних источников.

В результате выделения CO_2 и его переработки в комплексе ВТПК по предлагаемой схеме (рисунок 28) с конверсией 90 % на обеих стадиях (УКР и ПКСО) может быть получено ~1250 кг/ч водорода (при производительности комплекса по отходам 12500 т/год). При стоимости водорода 165390 руб./т и реальном времени эксплуатации комплекса в течение года 7446 ч дополнительная прибыль от реализации водорода составит ~1,5 млрд рублей. Значительное увеличение прибыли и улучшение экологических показателей процесса достигается в том числе и за счет более чем 80 %-ного внутреннего использования CO_2 .

5.3 Высокотемпературный плазменный пиролиз отработанной ионообменной смолы, включающий стадии получения биодизельного топлива

В предыдущих разделах этой главы диссертации при анализе процесса переработки отработанной ртутьсодержащей ионообменной смолы (ОИС) вместе с другими твердыми отходами методом высокотемпературного плазменного пиролиза было показано, что использование этого метода позволяет достигнуть удовлетворительных технологических, экономических и экологических результатов. Одновременно с переработкой этих отходов происходит выработка и продажа на внешнем рынке тепловой и электрической энергии, базальтового волокна, водорода. Внутреннее потребление получаемого CO_2 достигает 80 %.

Одной из перспективных технологий улавливания и утилизации CO_2 является его связывание с помощью микроводорослей (МВ) [200–204]. Механизм

фиксации углекислого газа МВ подробно описан в [202, 204]. Преимущество использования МВ для улавливания CO₂ заключается в том, что захваченный биомассой МВ углерод доступен для преобразования в продукты с высокой добавленной стоимостью [205].

Среди всех видов зеленых водорослей наиболее коммерчески успешными и широко используемыми в промышленности являются представители рода *Chlorella*, которые при включении в рацион животных способны оказывать благоприятное воздействие на многие показатели их роста и здоровья. В частности, при добавлении в рацион животных *Chlorella vulgaris* происходит улучшение показателей эффективности использования корма, а также выживаемости за счет повышения иммунитета и устойчивости к болезням. Данные эффекты связаны с наличием у *Chlorella vulgaris* так называемого фактора роста хлореллы (CGF), состоящего из определенного набора сахаров, нуклеиновых кислот, пептидов, белков и витаминов, не встречающегося у других МВ [206]. С точки зрения питательной ценности МВ *Chlorella vulgaris* содержат 61,6 % белков, 12,5 % жиров, 13,7 % углеводов, а также более 20 витаминов и минералов, таких как железо, калий, кальций, фосфор, магний, провитамин А, инозитол, биотин, фолиевую кислоту и все незаменимые аминокислоты, что делает их хорошей пищевой или кормовой добавкой, обеспечивающей естественный цельный рацион. Кроме того, *Chlorella vulgaris* содержит пигменты хлорофиллы и каротиноиды в количестве ~4000 мг в 1 кг биомассы и является одним из немногих среди известных на данный момент видов, способных производить сразу несколько каротиноидов, выполняющих в организме животных функцию антиоксидантов [206].

Помимо использования биомассы МВ в качестве пищи и источника ценных для фармацевтической промышленности веществ, МВ могут служить источником сырья для производства различных видов возобновляемого биотоплива, например, биодизеля, биоводорода, биометана и биоэтанола. Биодизельное топливо (БТ) широко известно [207, 208] как один из источников энергии,

получаемой из возобновляемого биологического материала путем переэтерификации низшими спиртами.

Для утилизации вырабатываемого CO_2 возможно дополнительное использование стадии алга-технологий [209–211], в котором CO_2 используется для производства микроводорослей *Chlorella vulgaris* с последующей их переработкой в БТ, биомассу и глицерин (ГЛ).

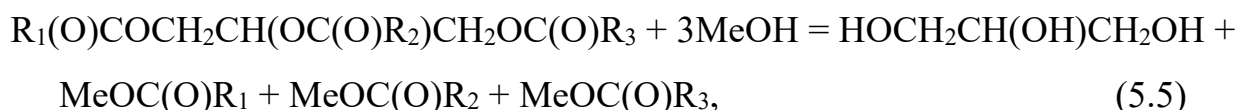
Алга-технологии можно применить в разработанном способе высокотемпературного плазменного пиролиза отработанной ИОС в смеси с другими отходами, включающий стадию получения биодизельного топлива.

Блок-схема разработанного комплекса ВТПК + БАТ, включающего блок алга-технологий (БАТ), приведена на рисунке 29.

Процесс непрерывного производства биомассы и последующего получения БТ из микроводорослей *Chlorella vulgaris* состоит из трех основных этапов (разведения и выращивания МВ, сбора урожая, получения биомассы и БТ) и заключается в следующем:

- в специальных емкостях (инкубаторах-смесителях, ИС) готовится семенной материал МВ *Chlorella vulgaris*;
- полученный семенной материал направляется в фотобиореакторы (ФБР), наполненные водой, химический состав которой обеспечивает максимальный темп роста МВ;
- в процессе роста рабочих клеток МВ полученная биомасса (водно-водорослевая суспензия) насыщается углекислым газом, что при наличии постоянного освещения и поддержания постоянной положительной температуры, способствует ускоренному фотосинтезу и размножению МВ, при котором они активно поглощают углекислый газ и одновременно выделяют в атмосферу кислород как продукт жизнедеятельности.

Поскольку жизненный цикл МВ определяется в основном условиями фотосинтеза, расчеты проводили при различных значениях площади БАТ (0,5–4 га), обеспечивающей различный выход продуктов фотосинтеза, прежде всего триглицеридов жирных кислот (ТЖК) – исходных веществ для синтеза метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), применяемых как эффективная добавка к дизельному топливу:



где R_1 – R_3 – углеводородный остаток.

Для увеличения выхода МЭЖК перед переэтерификацией метанолом ТЖК могут быть облагорожены гидрированием водородом в присутствии Ni–Cu/CeO₂–ZrO₂-катализатора под давлением водорода 1,0 МПа в интервале температур от +300 °С до + 380 °С [217]. Аналогичное решение было предложено в [218] с использованием промышленных катализаторов гидроочистки MoO₃(12 %) + CoO(4 %)/Al₂O₃ и Co(14.38 %) + Mo(3.93 %)/Al₂O₃. Гидрирование проводили при температуре +330 °С и парциальном давлении водорода 2–5 МПа.

ТЖК (помимо обработки переэтерификацией метанолом) могут непосредственно быть переработаны в компоненты моторных топлив. В [219] гидрировали ТЖК при температуре от +420 °С до +560 °С и давлении водорода 5 МПа в присутствии модифицированного промышленного алюмоплатинового катализатора марки АП-64 (~0,64 масс. % Pt на Al₂O₃). Выход компонентов дизельного топлива (алканов C₁₇–C₂₁) достигает 48–64 %. После переэтерификации метанолом глицеринсодержащие отходы производства МЭЖК могут быть переработаны с использованием различных технологий [220], в том числе в реакторе колонного типа со стационарным слоем катализатора с целью извлечения ГЛ [221]. По сравнению с другими растительными источниками производства БТ (таблица 16) использование МВ позволяет получать значительно большее количество АМ с высоким содержанием энергетических компонентов. Кроме того, сырье растительного происхождения составляет конкуренцию пищевым продуктам. Для производства исходных масел требуются значительная

площадь сельскохозяйственных земель и значительные затраты энергии на выращивание, сбор и переработку этих культур. Альтернативой животному и растительному сырью являются МВ, которые позволяют снизить стоимость производства БТ из-за более высокого выхода масла (таблица 16).

Таблица 16

Выработка биотоплива из различных источников

Источники получения биотоплива из масла	Удельное содержание масла, л/га/г	Удельное содержание энергии, МВт·ч/т
Соя	446	4
Подсолнечник	952	9
Рапс	1190	11
Касторовые семена	1413	13
Пальмовое масло	5950	55
Китайское сальное дерево	6527	61
Микроводоросли при содержании триацилглицеридов 15 %	11 204	104
Микроводоросли при содержании триацилглицеридов 50 %	100 000	931

Кроме того, БТ на основе МВ не будет вступать в конкуренцию с производством пищевых продуктов и получением другой сельскохозяйственной продукции.

Для производства МВ использовали трубчатые фотобиореакторы, обеспечивающие наибольшую производительность [222, 223]. В качестве примера приведены характеристики БАТ ($S_{\text{БАТ}} = 4$ га) и ФБР для выращивания МВ *Chlorella vulgaris* и получения БТ, АБМ и ГЛ (таблица 17).

**Характеристики блока алга-технологий и фотобиореактора
в комплексе ВТПК + БАТ**

Параметр	Значение
Площадь БАТ	40000 м ²
Световая площадь ФБР	37564 м ²
Сухой объем реактора	9267 м ³
Сечение реактора	0,76 м ²
Длина реактора	12121м
Биопродуктивность	3945 кг/ч
Объем воды	6720 м ³
Производительность	3834 кг/ч

Математическая модель ФБР кольцевого сечения, учитывающая ослабление интенсивности светового поля, обусловленное удалением от источника излучения, приведена в [224]. Результатом работы является модель гетерогенного фотохимического реактора на основе двухпоточной аппроксимации уравнения переноса оптического излучения и кинетики фотолиза. В [225] приведена математическая модель процесса культивирования микроводорослей ФБР и разработана схема взаимосвязи процессов массопереноса с метаболизмом отдельной клетки.

Подробный обзор работ о математическом моделировании в биотехнологии проведен в [226]. В [227] предложена математическая модель массообменных процессов, сопровождающих рост МВ *Chlorella vulgaris* в аэрируемом ФБР. Получены профили концентраций углекислого газа в среде и пузырьках воздуха и определены параметры модели. Сделан вывод об относительном постоянстве стехиометрии фотосинтеза, что значительно упрощает расчет ФБР. Выбор маршрутов массопереноса углекислого газа и кислорода в процессе культивирования МВ *Chlorella vulgaris* в автотрофном режиме в ФБР с аэрацией описан в [228]. Разработаны математические модели, описывающие пути массопереноса между клетками МВ и соприкасающимися с ними жидкой и

воздушной фазы. На основе экспериментальных данных проведен сравнительный анализ моделей. Для углекислого газа и кислорода выбраны маршруты, наиболее корректно описывающие массообмен.

В работах [229, 230] исследован механизм влияния света на содержание хлорофилла *a* в биомассе МВ методом математического моделирования, основанного на представлениях о синтезе и фотодеструктивном окислении хлорофилла *a*. Предложен новый подход к моделированию светозависимого содержания хлорофилла *a* в биомассе МВ, в основе которого лежит представление о двустадийности фотоавтотрофного роста МВ. На первой стадии в процессе фотосинтеза образуется резервная часть биомассы, из которой на второй стадии происходит биосинтез клеточных структур. Для различных условий рассмотрены три частных решения, описывающих зависимость содержания хлорофилла *a* от внешней интенсивности света, и оценены величины кинетических коэффициентов, адекватно описывающих экспериментальные и расчетные данные, в том числе для *Chlorella vulgaris* ($R^2 = 0,8$). Показано, что доля хлорофилла *a* в структурной биомассе МВ составляет от 2,5 % до 3,5 % и является видоспецифичным параметром.

Расчет работы комплекса ВТПК + БАТ проводили при следующих основных параметрах:

- использовали отходы различного морфологического состава, содержащие ТКО, ТНО, ОПМ, АП, ОД, БО, МО;
- производственная мощность комплекса по отходам 12500 т/в год. Основное технологическое оборудование, входящее в состав комплекса: газотурбинные модули ГТЭС УРАЛ-6000 (ГТЭС-6000) суммарной установленной мощности 24560 кВт – 4 шт.; унитарный плазменный модуль (УПМ) производительностью 12,5 тыс. т/год по отходам – 1 шт.; плазмотроны номинальной электрической мощности 600 кВт (ЭДП-600) – 4 шт.;
- Для работы плазмотронов в оптимальном режиме (электрическая мощность ~540 кВт) дополнительное дутье кислорода в плавильную камеру ВТПК составляет 336 кг O_2 в час (или 200 кг O_2 на 1 т отходов). Расчет количества

дополнительного дутья кислорода в плавильную камеру ВТПК проводили по методике, описанной в [231];

- площадь БАТ варьировали в пределах 0,5–4 га;
- расчетная влажность биомассы – 50%.

При расчете комплекса ВТПК + БАТ полагали, что вся полученная АБМ реализуется внешним потребителям, а полученное БТ либо полностью используется в качестве энергоносителя в ГТУ, либо реализуется (полностью или частично) внешним потребителям. Расчетами было установлено, что использование всей или части получаемой АБМ в виде добавки к отходам и переработки в комплексе ВТПК + БАТ не приводит к положительным результатам: значительно возрастает срок окупаемости и уменьшается годовая прибыль.

На первом этапе проводили расчет комплекса ВТПК + БАТ при условии 100 %-ной реализации произведенного биотоплива внешним потребителем. Расчет производили для площади БАТ ($S_{\text{БАТ}}$), равной 0,5–4 га. Использовали отходы следующего морфологического состава (% масс.): ТКО – 50; ТНО – 5; ОПМ – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 25. Переработка отходов этого морфологического состава (см. таблицу 15) показала положительные экономические результаты. Результаты расчета комплекса ВТПК + БАТ сравнивали с аналогичными результатами для комплекса ВТПК. Результаты расчета приведены в таблице в Приложении А (вариант расчета 1–6) и на рисунке 30.

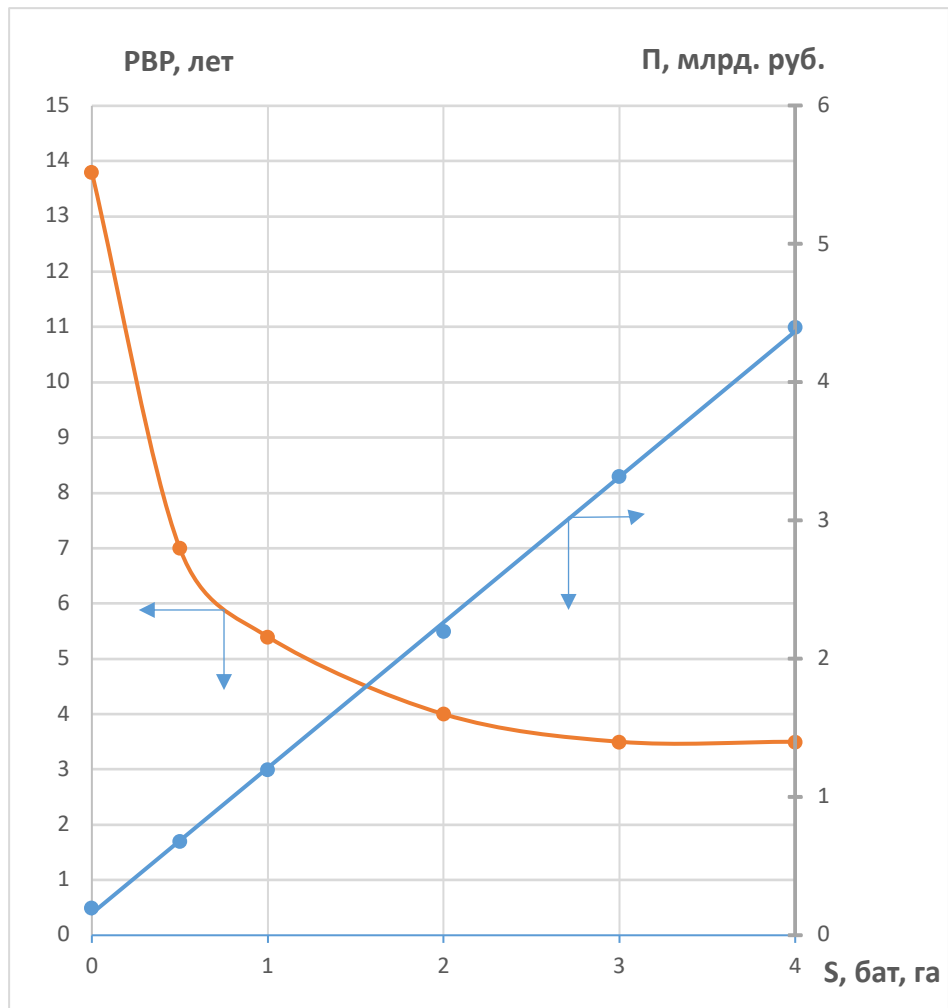


Рисунок 30. Зависимость простого срока окупаемости (Payback Period, РВР) и чистой прибыли (П) от $S_{\text{БАТ}}$. Производительность комплекса ВТПК + БАТ по отходам 12500 т/год. Состав отходов (% масс): ТКО – 50; ТНО – 5; ОПМ – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 25. Биодизель – 100% на продажу

Для указанного выше морфологического состава отходов расчет комплекса ВТПК + БАТ на первом этапе проводили при постоянных значениях технологических параметров, указанных в Приложении А (варианты 1–6):

1. Поток CO_2 – плазмообразующего газа – 866 кг/ч;
2. Количество CO_2 , выделяемого из пирогаза – 700 кг/ч;
3. Количество CO_2 из ГТУ – 18141 кг/ч;
4. Степень замещения природного газа синтез-газом – 6,5%;
5. Количество получаемого базальтоподобного шлака – 1457 т/год;
6. Количество получаемой тепловой энергии – 360916 Гкал/год;
7. Состав и поток пирогаза (кг/ч): CO – 890; H_2 – 5; CH_4 – 90; H_2O – 565; CO_2 – 737; O_2 – 0; N_2 – 5; суммарно – 2337.

Состав пирогаза приведен на рисунке 31.

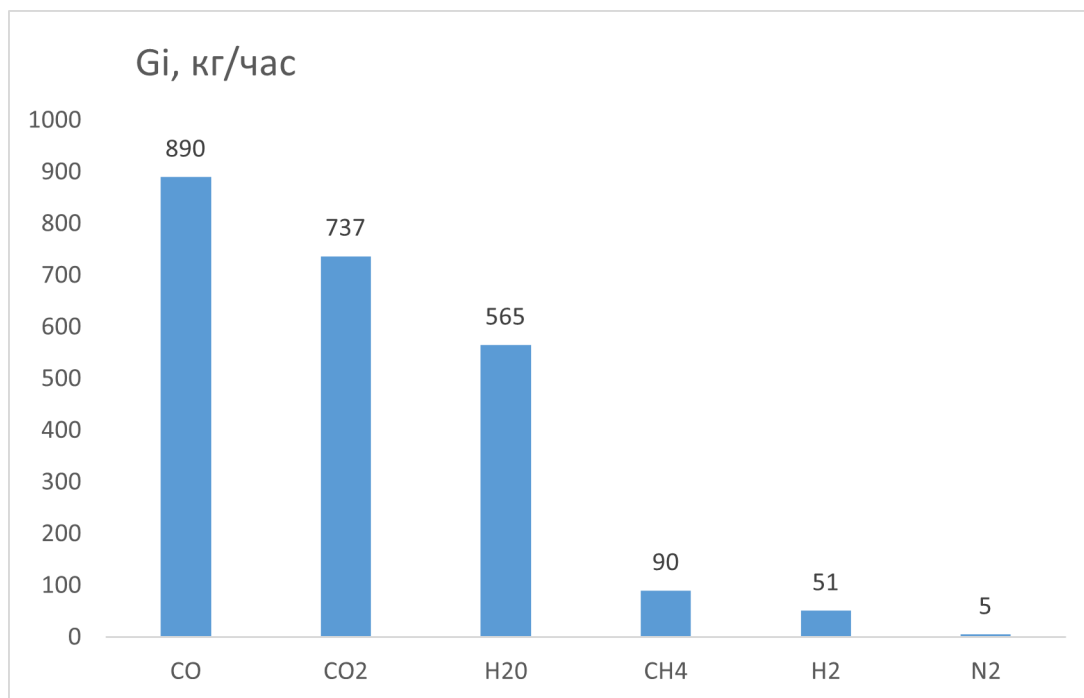


Рисунок 31. Состав пирогаза при плазменной переработке отходов в комплексе ВТПК и ВТПК + БАТ с производительностью по отходам 12500 т/год. Состав отходов (% масс): ТКО – 50; ТНО – 5; ОПМ – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 25

Основные результаты расчета комплекса ВТПК+ БАТ на первом этапе состоят в следующем:

1. Использование для переработки отходов даже минимальной площади (0,5 га) позволяет почти в 2 раза (7,12 лет против 13,75 лет) сократить срок окупаемости комплекса ВТПК + БАТ. С увеличением площади БАТ, помимо сокращения срока окупаемости, значительно улучшаются и другие экономические показатели (Приложение А, рисунок 32):

- При $S_{\text{БАТ}} = 4$ га срок окупаемости комплекса ВТПК + БАТ сокращается до 3,44 лет.
- Чистая прибыль по сравнению с комплексом ВТПК при $S_{\text{БАТ}} = 4$ га возрастает более чем в 20 раз: с 215 млн руб. до 5467 млн руб.
- В 2–3 раза улучшаются другие экономические показатели комплекса ВТПК + БАТ (ЕБИТДА, рентабельность по чистой прибыли).
- При существенном улучшении экономических показателей работы комплекса ВТПК + БАТ, капитальные затраты по сравнению с комплексом ВТПК увеличиваются на 60% с 5462 млн руб. до 8643 млн руб.

2. Значительно (почти в 8 раз) возрастает степень внутреннего использования CO_2 (w) – с 0,005 до 0,38 при $S_{\text{БАТ}} = 4$ га. Величину w рассчитывали, исходя из эквимольного поглощения CO_2 и выделения O_2 в процессе получения микроводорослей по формуле (5.6):

$$w = (A + 1,375B)/(C + D), \quad (5.6)$$

где A – поток CO_2 – плазмообразующего газа, кг/час;

B – поток O_2 из БАТ, кг/ч;

C – поток CO_2 , выделенного из пирогаза, кг/ч;

D – поток CO_2 , выделенного из газообразных продуктов ГТУ, кг/ч.

Дальнейшее улучшение w возможно несколькими путями: увеличение $S_{\text{БАТ}}$, сокращение числа ГТУ в комплексе ВТПК + БАТ, использование алга-технологии, совмещенной со стадиями УКР и ПКСО.

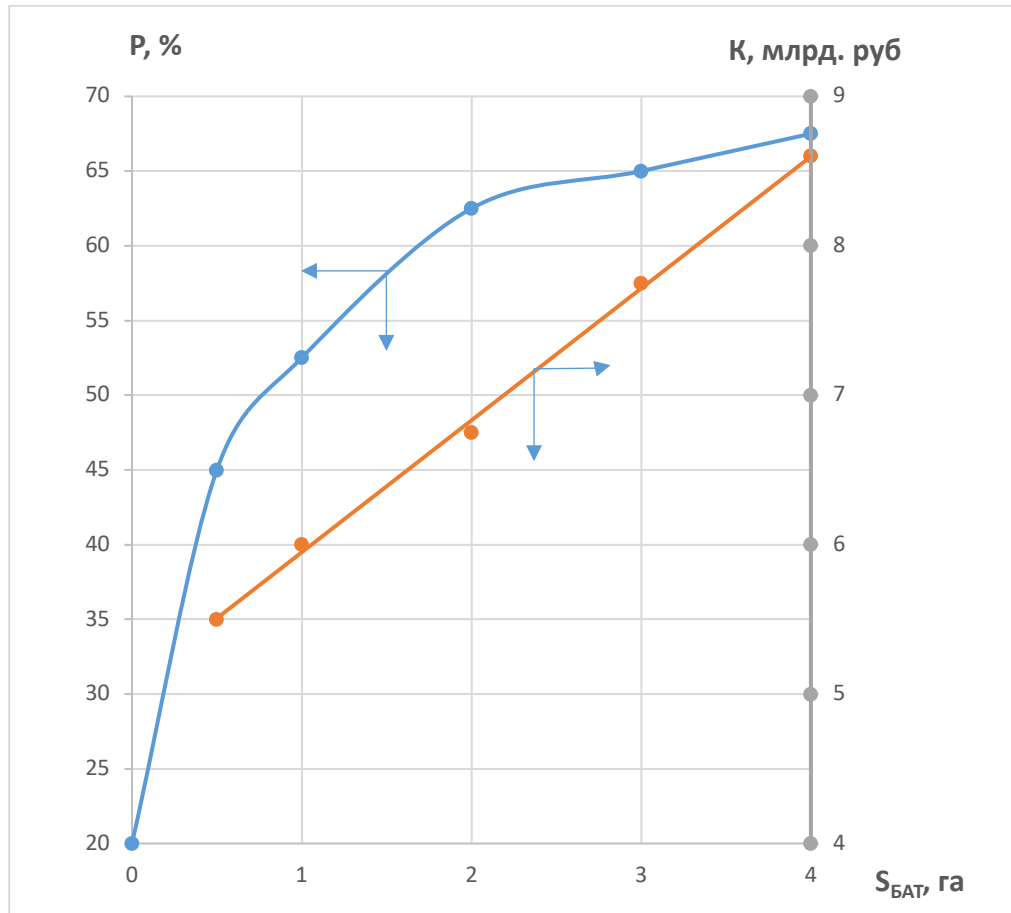


Рисунок 32. Зависимость рентабельности (P) и капитальных затрат (K) от $S_{\text{БАТ}}$ для комплекса ВТПК + БАТ с производительностью по отходам 12500 т/год. Состав отходов (% масс): ТКО – 50; ТНО – 5; ОПМ – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 25. Биодизель – 100 % на продажу.

3. При $S_{\text{БАТ}} = 4$ га выделение кислорода в атмосферу в процессе роста микроводорослей составляет 4545 кг/ч.

4. С увеличением $S_{\text{БАТ}}$ от 0,5 га до 5 га ожидаемо возрастает производство:

- алга-биомассы с 1597 т/год до 12779 т/год;
- биодизельного топлива с 1832 т/год до 14652 т/год;
- глицерина с 140 т/год до 1116 т/год.

5. Снижение выработки электроэнергии для продажи внешним организациям со 154 млн кВт·ч/год в комплексе ВТПК до 145 млн кВт·ч/год в комплексе ВТПК + БАТ ($S_{\text{БАТ}} = 4$ га) связано с обеспечением функционирования блока алга-технологий.

6. Увеличение $S_{\text{БАТ}}$ с 0,5 га до 4,0 га и, как следствие, увеличение выработки алга-биомассы с 1832 т/год до 14652 т/год, симбатно приводит к увеличению количества особей в животноводстве при ежесуточном кормлении их алга-биомассой в соответствии с рационом в течение года (таблица 18).

Таблица 18

**Количество голов при ежесуточном кормлении
в течение года алга-биомассой**

Животное	$S_{\text{БАТ}}$, га				
	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Свиньи	2215	4429	8858	13287	17716
Дойные коровы	601	1203	2405	3608	4811
Яичные куры	343255	686509	1373018	2059527	2746036

7. В пределах указанных в Приложении А технологических параметров существует диспропорция в численности населения, обеспечиваемого комплексами ВТПК и ВТПК + БАТ электроэнергией и теплом (у), с одной стороны, и переработкой отходов (х), с другой стороны. Соотношение у : х на первом этапе расчетов изменяется в пределах 6,7–6,3. Одним из путей уменьшения этого соотношения и приближения его к 1 является уменьшение единиц газотурбинных установок, использованных в комплексе.

Вторым этапом расчетов комплекса ВТПК + БАТ является анализ влияния использования произведенного биодизеля на технологические нужды переработки отходов. Результаты расчетов второго этапа приведены в Приложении А и на рисунке 33. На втором этапе расчетов использовали такой же, как и на первом этапе морфологический состав отходов. Анализ проводили для комплекса ВТПК + БАТ при $S_{\text{БАТ}} = 2$ га.

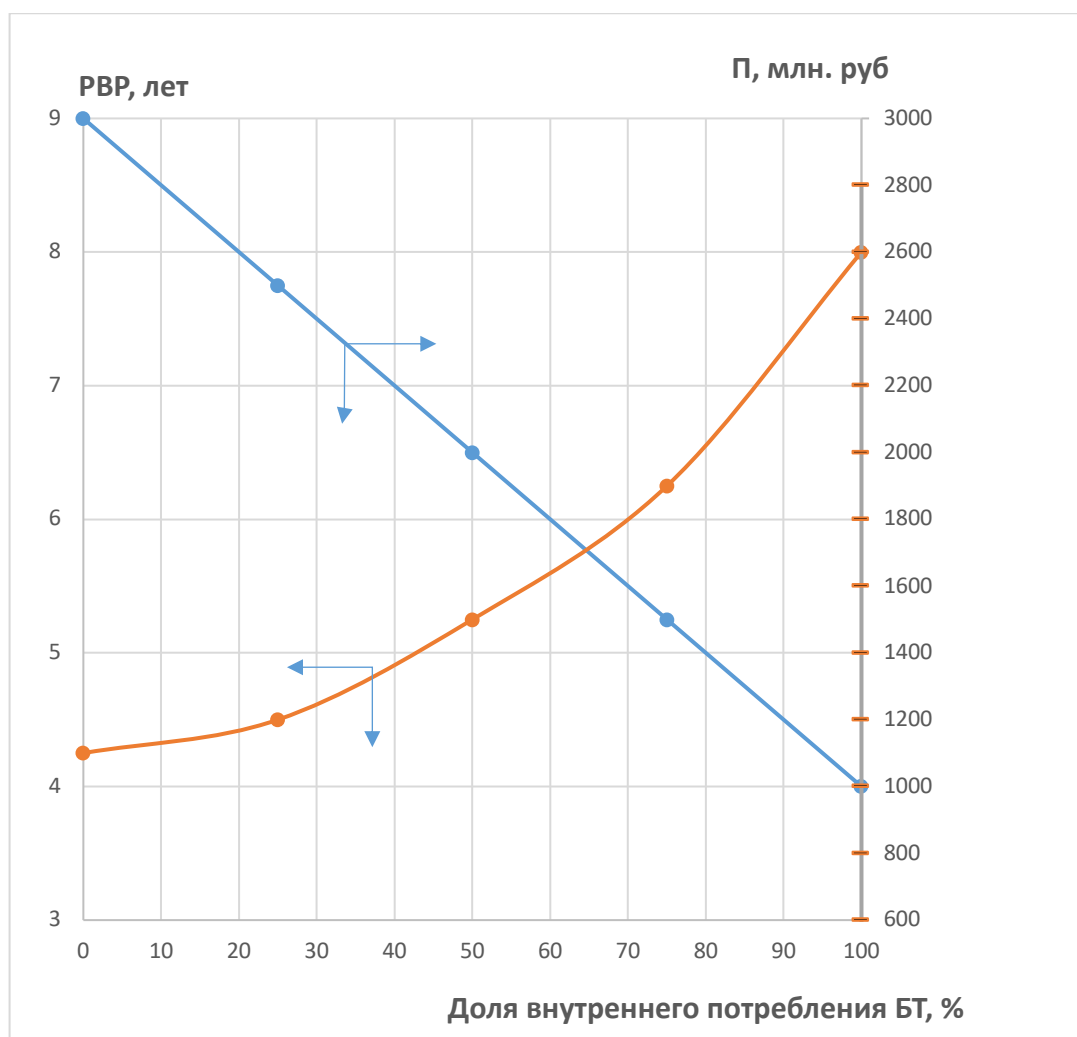


Рисунок 33. Зависимость простого срока окупаемости (РВР) и чистой прибыли (П) от доли внутреннего потребления биодизеля (БТ) в комплексе ВТПК + БАТ с производительностью по отходам 12500 т/год, $S_{\text{БАТ}} = 2$ га. Состав отходов (% масс): ТКО – 50; ТНО – 5; ОПМ – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 25

При снижении доли продажи произведенного биодизеля (соответственно, увеличении доли использования биодизеля внутри комплекса ВТПК + БАТ):

1. Ожидаемо возрастает количество выделяемого из газообразных продуктов ГТУ CO_2 за счет использования биодизеля в качестве энергоносителя в ГТУ (Приложение А, варианты расчета 7*–10*, рисунок 34) с 1814 кг/ч до 20037 кг/ч (при полном использовании произведенного биодизеля в комплексе ВТПК + БАТ).

2. Значительно возрастает суммарная степень замещения природного газа горючими компонентами пирогаза и биодизеля ($\alpha + \beta$) с 6,5% до 18% (Приложение А, рисунок 35).

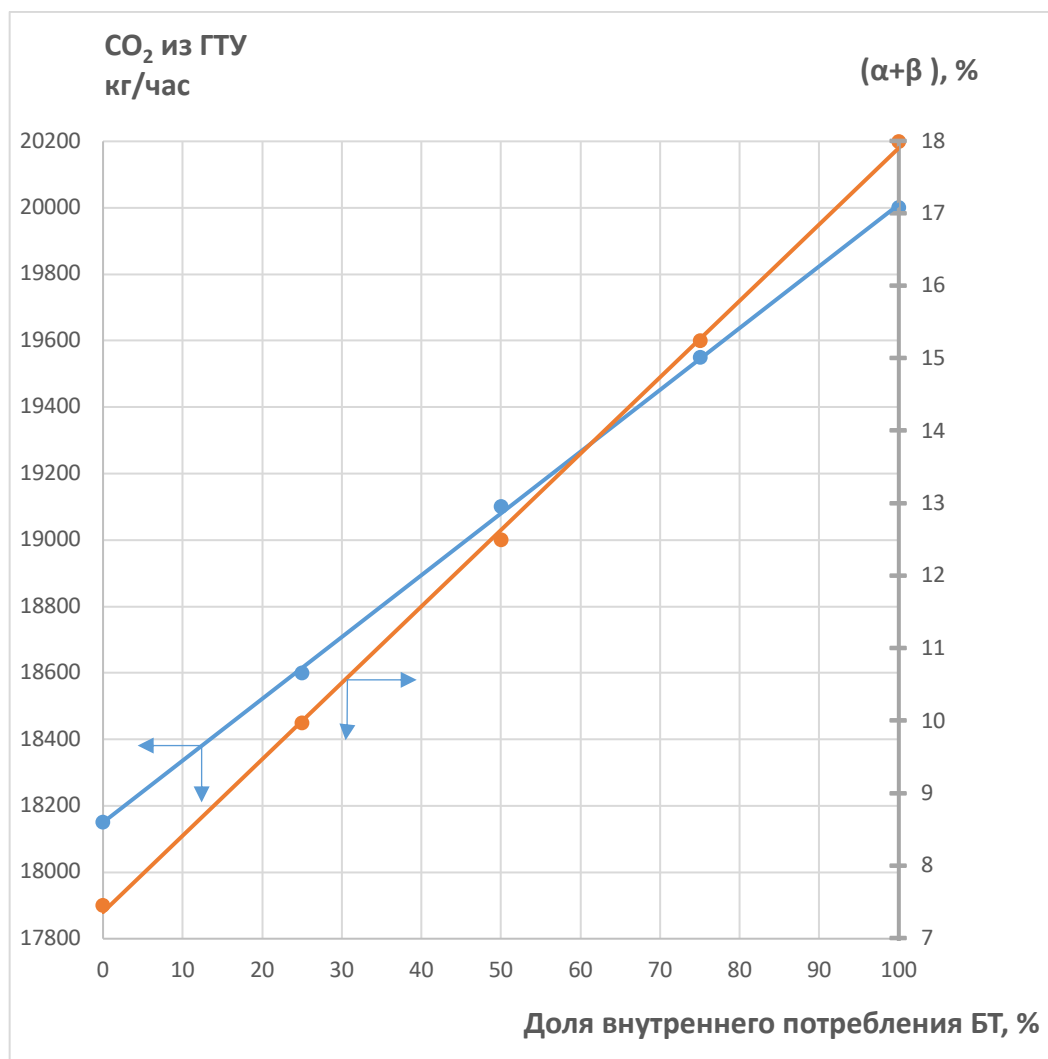


Рисунок 34. Зависимость количества CO₂, выделяемого из газообразных продуктов ГТУ, и суммарной степени замещения природного газа горючими компонентами пирогаза и биодизеля ($\alpha + \beta$) от доли внутреннего потребления биодизеля (БТ) в комплексе ВТПК + БАТ с производительностью по отходам 12500 т/год, S_{БАТ} = 2 га. Состав отходов (% масс): ТКО – 50; ТНО – 5; ОПМ – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 25

3. Степень внутреннего использования CO₂ внутри комплекса ВТПК + БАТ остается практически постоянной на уровне 0,21–0,19 (Приложение А).

4. При увеличении доли внутреннего потребления биодизеля ухудшаются экономические показатели работы комплекса ВТПК + БАТ:

- увеличивается простой срок окупаемости комплекса с 4,20 до 8,12 лет (Приложение А, рисунок 36);
- снижается чистая прибыль с 2,836 млрд рублей до ~1,311 млрд рублей (Приложение А);
- ухудшаются другие экономические показатели (ЕВITDA, рентабельность и прочие (Приложение А).

Анализ результатов первого и второго этапов расчета показывает, что эффективность комплекса ВТПК + БАТ зависит от двух основных факторов: площади БАТ ($S_{\text{БАТ}}$) и доли внутреннего потребления биодизельного топлива (БТ) в самом комплексе ВТПК + БАТ.

- Увеличение $S_{\text{БАТ}}$ приводит к значительному улучшению экономических показателей процесса (снижение простого срока окупаемости, увеличение чистой прибыли и др. – см. Приложение А).

- Увеличение $S_{\text{БАТ}}$ приводит к улучшению части экологических показателей – возрастанию степени внутреннего использования CO_2 (w) до 38% при $S_{\text{БАТ}} = 4$ га (Приложение А), при этом степень суммарного замещения природного газа горючими компонентами пирогаза (синтез-газом) и биодизеля ($\alpha + \beta$) находится на низком уровне – 6,5% (Приложение А).

- Увеличение доли внутреннего потребления БТ (при фиксированном значении $S_{\text{БАТ}}$) практически не оказывает влияния на степень внутреннего потребления CO_2 при этом значительно возрастает суммарная доля замещения природного газа ($\alpha + \beta$) – с 6,5 % до 18 % (Приложение А);

- С другой стороны, увеличение доли внутреннего потребления БТ приводит к значительному ухудшению экономических показателей работы комплекса ВТПК + БАТ:

- происходит почти 2-х-кратное возрастание срока окупаемости с 4,20 до 8,12 лет (Приложение А);

- имеет место почти 4-кратное снижение чистой прибыли: с 2836 млн рублей до 802 млн рублей (Приложение А);

– ухудшаются и другие экономические показатели (ЕВИТДА, рентабельность и др. (Приложение А)).

При проектировании комплекса ВТПК + БАТ необходимо принимать во внимание как экономические, так и экологические факторы с учетом действующих на момент проектирования норм (квоты на выброс парниковых газов и т. п.) и капитальных затрат, которые для всех рассмотренных вариантов лежат в пределах 5,5–8,6 млрд руб.

На третьем этапе проводили расчет комплекса ВТПК + БАТ, имеющего различное количество ГТУ ($N_{ГТУ}$). Необходимость проведения такого расчета вызвана тем, что при $N_{ГТУ} = 4$ (расчеты с таким значением $N_{ГТУ}$ были выполнены для всех вариантов первого и второго этапа) имела место значительная диспропорция между численностью населения в зоне обслуживания комплекса ВТПК + БАТ, обеспеченного тепловой и электрической энергией, и численностью населения, обеспеченного возможностью переработки отходов (таблица 19).

С целью уменьшения этой диспропорции были проведены расчеты комплекса ВТПК + БАТ для $N_{ГТУ} = 3, 2$ и 1.

Расчеты проводили для $S_{БАТ} = 2$ га и доли продажи БТ на внешнем рынке 100 % и 50 %. Результаты расчета приведены в таблице 19 и на рисунке 36).

В таблице 19 снижение N_1 при увеличении $S_{БАТ}$ обусловлено дополнительными энергетическими затратами по обслуживанию блока БАТ.

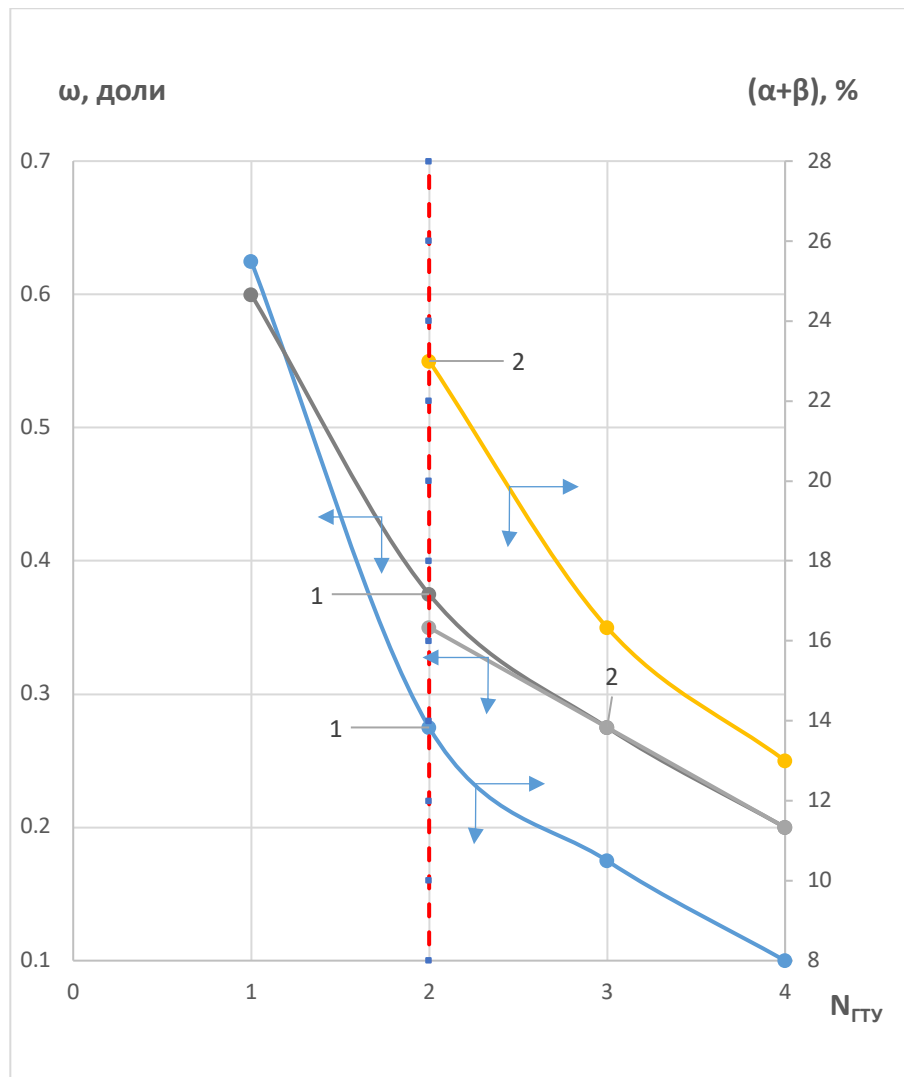


Рисунок 35. Зависимость степени внутреннего использования CO_2 (ω) и суммарной степени замещения природного газа горючими компонентами пирогаза и биодизеля ($\alpha + \beta$) при 100 %-ной (1) и 50 %-ной (2) степени реализации биодизеля на внешнем рынке от числа установок ГТУ в комплексе ВТПК + БАТ с производительностью по отходам 12500 т/год, $S_{\text{БАТ}} = 2$ га.

Состав отходов (% масс): ТКО – 50; ТНО – 5; ОПМ – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 25.

Пунктиром обозначены результаты расчета комплекса ВТПК + БАТ с $N_{\text{ГТУ}} = 2$, обеспечивающего минимальные капитальные затраты и максимально снижающего диспропорцию в численности населения, получающего, с одной стороны, электрическую и тепловую энергию, а, с другой стороны, возможность переработки отходов

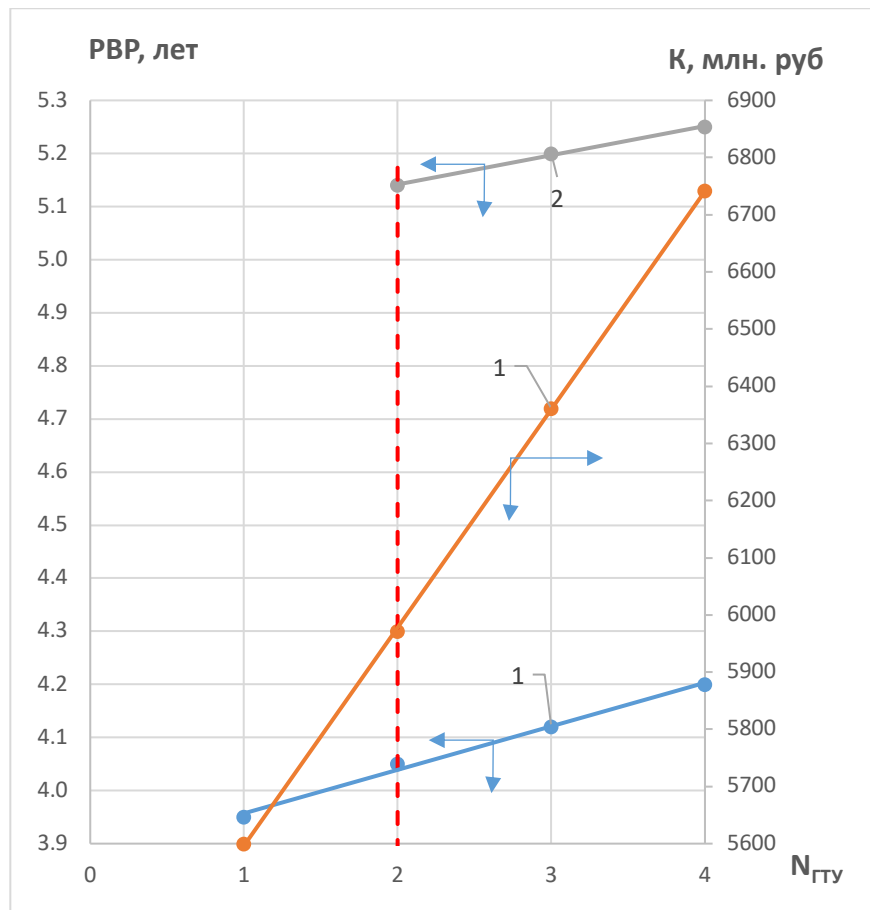


Рисунок 36. Зависимость простого срока окупаемости (РВР) и капитальных затрат от числа установок ГТУ комплекса ВТПК + БАТ с производительностью по отходам 12500 т/год, $S_{БАТ} = 2$ га. Состав отходов (% масс): ТКО – 50; ТНО – 5; ОПМ – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 25.

Степень реализации биодизеля на внешнем рынке: 1 – 100 %; 2 – 50 %.

Пунктиром обозначен предпочтительный вариант: $N_{ГТУ} = 2$

Таблица 19

Численность населения в зоне обслуживания комплекса ВТПК + БАТ, обеспечиваемого тепловой и электрической энергией (N_1) и возможностью переработки отходов (N_2) комплекса ВТПК + БАТ с производительностью по отходам 12500 т/год.

Доля продажи произведенного БТ на внешнем рынке – 100 %, $N_{ГТУ} = 4$

Параметр	$S_{БАТ}$, га				
	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Численность N_1 , чел.	184252	182817	179947	177076	174206
Численность N_2 , чел.	27778	27778	27778	27778	27778
N_1 / N_2	6,6	6,6	6,5	6,4	6,3

При 100 %-ной реализации БТ на внешнем рынке снижение числа ГТУ с 4 до 1 приводит к:

- значительному возрастанию степени внутреннего использования CO_2 (ω): от 0,21 до 0,62 (Приложение А);
- значительному увеличению степени замещения природного газа горючими компонентами пирогаза (α): с 6,5 % до 26 % (Приложение А);
- значительному снижению количества производимой электрической энергии для продажи на внешнем рынке: от 149 млн кВт·ч/год до 12 млн кВт·ч/год (Приложение А);
- значительному снижению количества производимой тепловой энергии для продажи на внешнем рынке: от 360916 Гкал/год до 95977 Гкал/год (Приложение А, рисунок 38);
- незначительному улучшению одних экологических показателей работ комплекса ВТПК + БАТ (снижение простого срока окупаемости комплекса с 4,20 до 3,96 лет (Приложение А, рисунок 37) и уменьшение капитальных затрат с 6833 млрд рублей до 5601 млрд рублей (Приложение А));
- при одновременном ухудшении других экономических показателей (увеличение ЕВИТДА, рентабельность и др. и снижение чистой прибыли с 2835 млн руб. до 2550 млн руб. (Приложение А)).

Снижение $N_{\text{ГТУ}}$ с 4 до 1 приводит к устранению диспропорции в численности населения (таблица 19) – отношение N_1 / N_2 изменяется от 6,5 ($N_{\text{ГТУ}} = 4$) до 0,5 ($N_{\text{ГТУ}} = 1$). Очевидно, что при таких значениях отношений N_1 / N_2 вариант $N_{\text{ГТУ}} = 1$ не является приемлемым. Минимальное приемлемое значение $N_{\text{ГТУ}} = 2$. На это обстоятельство необходимо обращать внимание при проектировании комплекса ВТПК + БАТ.

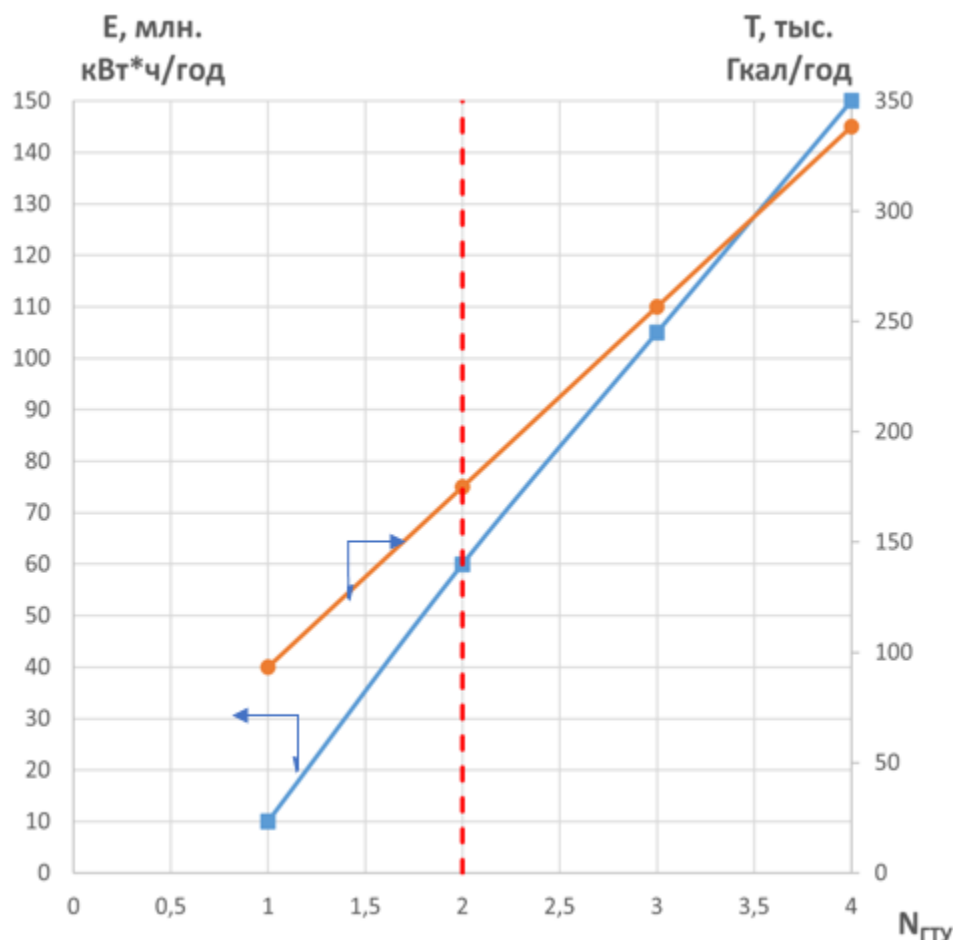


Рисунок 37. Зависимость количества производимой электроэнергии (E) и тепловой (T) энергии от числа установок ГТУ в комплексе ВТПК + БАТ с производительностью по отходам 12500 т/год, $S_{БАТ} = 2$ га.

Состав отходов (% масс): ТКО – 50; ТНО – 5; ОПМ – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 25.

Пунктиром обозначены результаты расчета комплекса ВТПК + БАТ с $N_{ГТУ} = 2$, обеспечивающего минимальные капитальные затраты и максимально снижающего диспропорцию в численности населения, обеспеченного, с одной стороны, электрической и тепловой энергией, а, с другой стороны, возможностью переработки отходов

В интервале значений $N_{ГТУ} = 2 \div 4$ уменьшение степени реализации биодизеля на внешнем рынке со 100 % до 50 % приводит к существенному увеличению суммарной степени замещения природного газа горючими компонентами пирогаза и биодизеля ($\alpha + \beta$) - (Приложение А, рисунок 35), и практически не влияет на степень внутреннего использования CO_2 (ω) (Приложение А, рисунок 38).

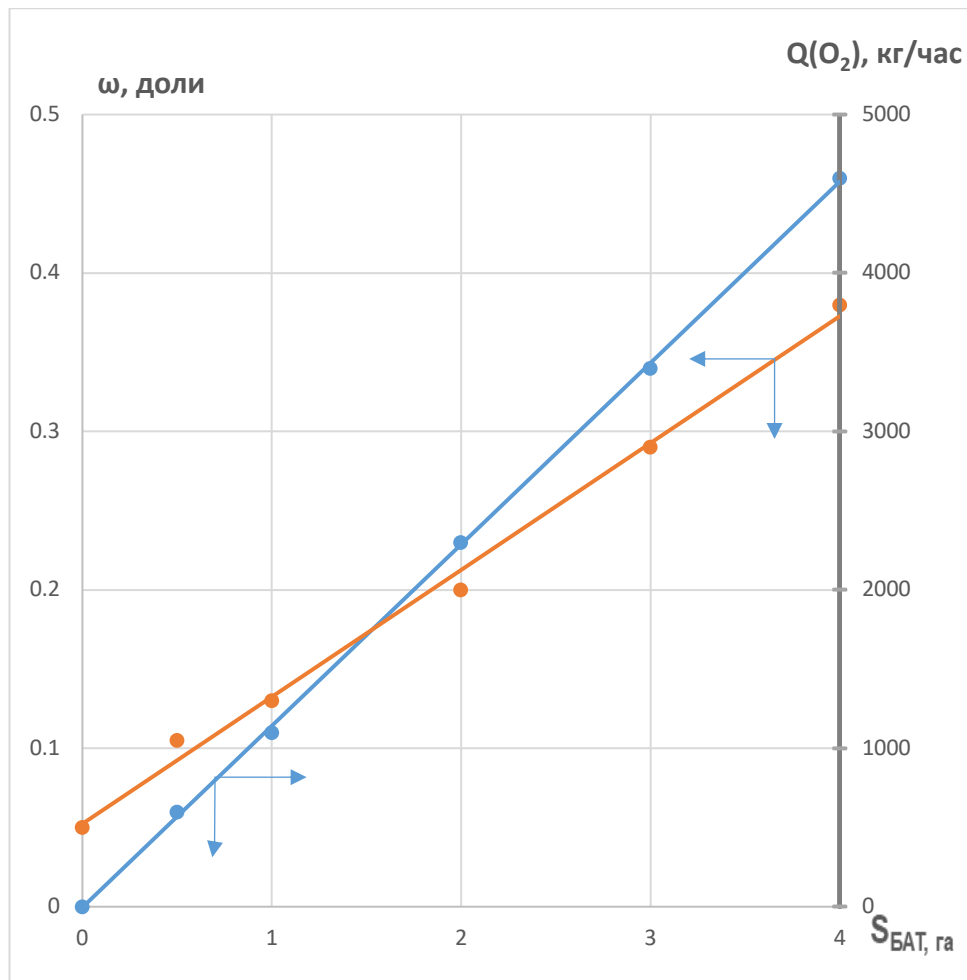


Рисунок 38. Зависимость степени внутреннего использования CO_2 (ω) и количество выделяемого из БАТ кислорода $Q(\text{O}_2)$ от $S_{\text{БАТ}}$ в комплексе ВТПК + БАТ с производительностью по отходам 12500 т/год.

Состав отходов (% масс.): ТКО – 50; ТНО – 5; ОПМ – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 25. Биодизель – 100 % на продажу

Уменьшение степени реализации биодизеля на внешнем рынке со 100 % до 50 % не влияет на количество производимой в комплексе ВТПК + БАТ электрической и тепловой энергии. На капитальные затраты не влияет степень уменьшения реализации биодизеля на внешнем рынке - (Приложение А, рисунок 35).

Наоборот, уменьшение степени реализации биодизеля на внешнем рынке с 100 % до 50 % приводит к существенному возрастанию простого срока окупаемости - (Приложение А, рисунок 36).

Уменьшение степени реализации биодизеля на внешнем рынке со 100 % до 50 % приводит к существенному уменьшению чистой прибыли комплекса ВТПК + БАТ (Приложение А, рисунок 39).

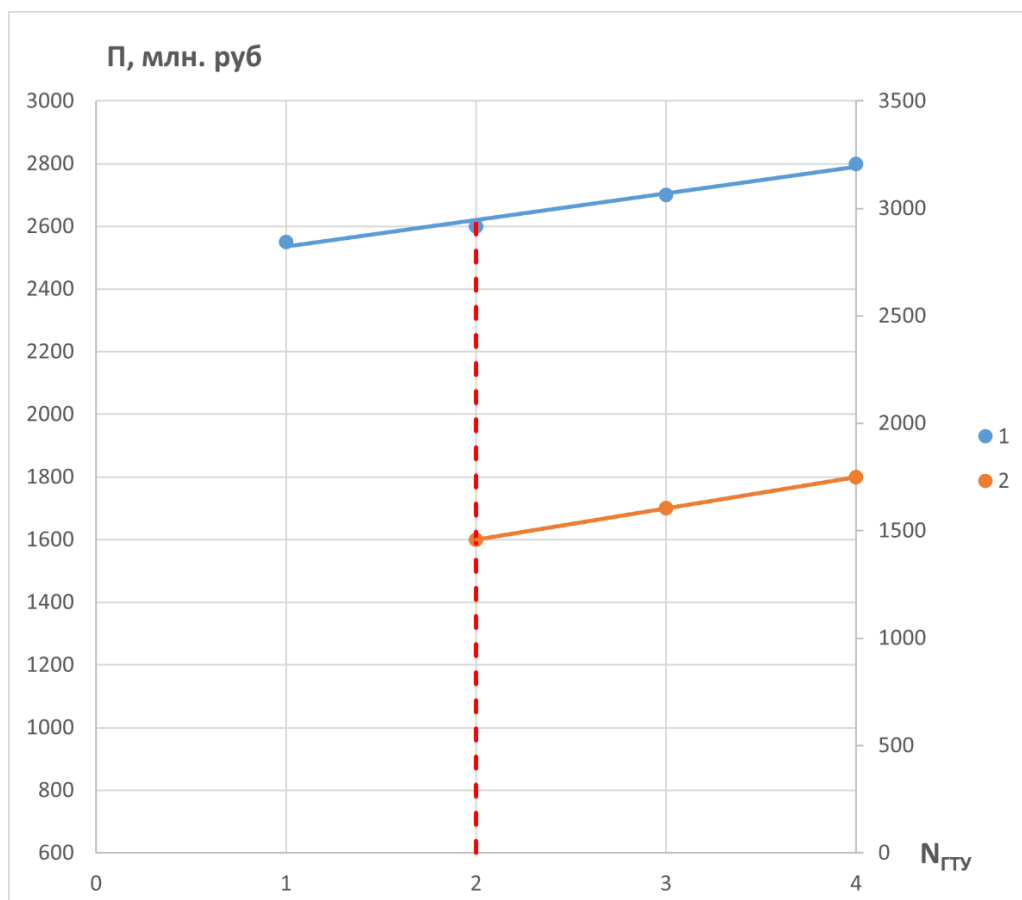


Рисунок 39. Зависимость чистой прибыли (П) от числа установок ГТУ в комплексе ВТПК + БАТ с производительностью по отходам 12500 т/год, $S_{БАТ} = 2$ га. Состав отходов (% масс): ТКО – 50; ТНО – 5; ОПМ – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 25. Степень реализации биодизеля на внешнем рынке: 1 – 100 %; 2 – 50 %. Пунктиром обозначен предпочтительный вариант $N_{ГТУ} = 2$

5.4 Комплексная оценка влияния разработанных способов на окружающую среду

В настоящее время существует методика, позволяющая провести комплексную оценку технологий (методов, способов) на окружающую среду, в том числе получить значение показателя экономической эффективности технологии («доступные» технологии), а также «качественного» (экологического) показателя, характеризующего воздействие на объекты окружающей среды

(«наилучшие» технологии) [232–234]. Применение данной методики позволяет минимизировать количество мероприятий в области обеспечения экологической безопасности и ресурсосбережения, тем самым уменьшив затраты на обработку ртутьсодержащих загрязняющих веществ.

В данной методике применяются безразмерные экономический и экологический показатели оценки технологий.

Экологический показатель определяется по формуле:

$$C_{\text{экол}} = S_{\text{ущ}} / S_{\text{ущ max}}, \quad (5.7)$$

где $S_{\text{ущ}}$ – экологический ущерб, наносимый окружающей среде;

$S_{\text{ущ max}}$ – максимальный экологический ущерб, наносимый окружающей среде одной из технологий.

Экологический ущерб включает в себя как ущерб, рассчитываемый по утвержденным методикам, так и получаемый в результате возникновения аварийных (нештатных) ситуаций. При прогнозировании целесообразно применение риск-ориентированного подхода. Для каждого показателя может быть установлено значение коэффициента относительной важности, на которое влияет политическо-экономическая ситуация в стране. Также должен учитываться ущерб, определяемый по методикам оценки негативного воздействия на ОС при повседневной деятельности (система платы за негативное воздействие на ОС).

Максимальный экологический ущерб определяется в результате проведения сравнительного анализа технологий (по максимальному значению ущерба среди сравниваемых технологий).

Экономический показатель определяется следующим образом:

$$C_{\text{экон}} = (S_{\text{затр}} - S_{\text{возв}}) / S_{\text{затр max}}, \quad (5.8)$$

где $S_{\text{затр}}$ – затраты на производство;

$S_{\text{возв}}$ – затраты за вычетом стоимости возвратных ресурсов;

$S_{\text{затр max}}$ – максимальные затраты на производство.

Применяемая методика оценки способов содержит следующие этапы [232–234]:

1. Составление матрицы со значениями экологических и экономических показателей сравниваемых способов (таблица 20).

Таблица 20

**Матрица со значениями экологических и экономических показателей
сравниваемых способов**

Варианты способов	Показатели	
	$C_{экол}$	$C_{экон}$
Вариант 1	e_{11}	e_{12}
Вариант 2	e_{21}	e_{22}
Вариант 3	e_{31}	e_{32}

2. Создание матрицы показателей риска применения технологий (таблица 21).

$$a_{ij} = \gamma_j \sqrt{\sum_{i=1}^2 r_{ij}^2}, \quad (5.9)$$

$$r_{ij} = e_{ij} / e_{i \max}, \quad (5.10)$$

где i – номер способа;

j – номер показателя;

e_{ij} – значение показателя, соответствующего оцениваемым способам;

$e_{i \max}$ – максимальное значение показателя, соответствующего оцениваемым способам;

γ – коэффициент относительной важности экономического и экологического показателей.

3. Определение значений критерия сравнения способов Y

$$Y = \min_{1 \leq i \leq m} a_{ij}, \quad (5.11)$$

Матрица риска применения способов

Показатели	Варианты способов		Корень суммы квадратов значений показателей с учетом γ
	$C_{экол\ i} / C_{экол\ max}$	$C_{экон\ i} / C_{экон\ max}$	
Вариант 1	r_{11}	r_{12}	a_{1j}
Вариант 2	r_{21}	r_{22}	a_{2j}
Вариант 3	r_{31}	r_{32}	a_{3j}

Решение о выборе способа принимается по минимальному значению критерия Y .

Оценка разработанных способов была проведена для условий промышленного применения на базе гипотетического производства со среднестатистическими показателями.

В соответствии с разработанными способами предусматривается наличие замкнутых контуров циркуляции некоторых веществ, например, CO_2 .

Стоимостные показатели основных сырьевых ресурсов и материалов приняты в соответствии с ценами Российской товарно-сырьевой биржи на 2025 год. Стоимость энергетических ресурсов принята по фактически сложившимся ценам на 2025 год. В таблице 22 представлена общая характеристика оцениваемых способов.

Характеристика способов

№ п/п	Способы	Вторичные ресурсы	Негативное воздействие на ОС
1.	Сброс сточных вод в ОС без очистки	отсутствуют	сброс вредных веществ в водные объекты, сопутствующее загрязнение почвы
2.	Способы очистки сточных вод от ртути, в том числе сорбцией	отсутствуют	образование ртутьсодержащих отходов
3.	Способы высокотемпературного плазменного пиролиза отработанной ионообменной смолы	базальтоподобный шлак, тепловая и электрическая энергии, водород (в зависимости от способа)	выброс вредных веществ в атмосферный воздух

Следует отметить, что объект, где будут использоваться разработанные способы, может быть отнесен к объектам 1 или 2 категории (по негативному воздействию на окружающую среду). Так, в соответствии с современными требованиями [235], к объектам, оказывающих значительное негативное воздействие на окружающую среду (1 категория) и на которых должны применяться наилучшие доступные технологии, относятся объекты по утилизации, обезвреживанию отходов производства и потребления термическим способом (сжигание, пиролиз, газификация) с применением оборудования и (или) установок отходов I–III классов опасности. В свою очередь, отходы, загрязненные ртутью, в том числе сорбенты, относятся к отходам 1 класса опасности.

На таких объектах проводится комплекс обязательных мероприятий, например, создание системы автоматического контроля выбросов и сбросов опасных веществ. Данные мероприятия затратны и требуют постоянной эксплуатации и вложения финансовых средств. В таблице 23 представлены данные по оценке необходимости выполнения некоторых мероприятий при использовании различных способов.

Таблица 23

**Оценка необходимости выполнения некоторых мероприятий для
сравниваемых способов**

Мероприятие	Сравниваемые способы по пунктам таблицы 3.3		
	1	2	3
Создание системы автоматического контроля	+	+	-
Организация обращения с отходами производства	-	+	-
Производственный экологический контроль	+	+	-

Затраты на создание системы автоматического контроля можно считать соизмеряемыми с затратами на оборудование очистки, так как они формируются с

учетом необходимости постоянной эксплуатации и обслуживания в отличие от систем очистки, которые эксплуатируются в периодическом режиме.

Затраты на создание и эксплуатацию систем очистки по 3-ему способу выше, чем по 1-ому и 2-ому способам из-за использования двух основных технологий (сорбционная очистка сточных вод от ртути и последующий этап высокотемпературного плазменного пиролиза отработанной ионообменной смолы). Однако в 3-ем варианте отсутствуют существенные затраты, указанные в таблице 24. Поэтому представляется возможным назначение коэффициента значимости для 2-го и 3-го вариантов, равного 1,0, чтобы не проводить трудоемких расчетов. При этом первый вариант (сброс сточных вод без очистки в водный объект) не требует затрат, но не может быть реализован в соответствии с требованиями экологического законодательства РФ и расчет проводится условно.

Кроме того, необходимо учитывать возможность получения ликвидных вторичных ресурсов. В разработанных способах к таковым относят, например, базальтоподобный шлак. Стоимость получаемых ресурсов может быть существенно ниже, но представленные данные позволяют сделать сравнительную оценку рассматриваемых способов.

Полученные результаты позволяют провести сравнительную оценку способов (таблица 24) в упрощенном виде. Упрощения связаны, прежде всего, с расчетом величины ущерба, наносимого только объектам ОС, без учета введения санкций со стороны природоохранного регулятора, затрат на природоохранные мероприятия (производственный экологический контроль, экологический мониторинг, система автоматического контроля и т.д.).

Также необходимо учитывать, что величина ущерба может назначаться с учетом повышающего коэффициента 100 в том случае, если технология не относится к наилучшей доступной из-за наличия опасных сбросов или отходов (1 и 2 вариант – величина ущерба может быть увеличена в 100 раз).

При выборе технологий наиболее привлекательным вариантом является вариант 3, то есть относящийся к разработанным в данном исследовании способам. При этом расчеты проводились применительно к первому году

эксплуатации систем. В последующие годы эксплуатации коэффициент важности экономического показателя для технологий значительно уменьшится и возрастет коэффициент важности экологического показателя, что говорит в пользу безальтернативности использования разработанных способов. К тому же, разработанные способы могут быть отнесены к наилучшим доступным технологиям.

Таблица 24

Сравнительная оценка способов

Характеристика, показатель	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Экологический ущерб, руб.	1 903 562 069	15 406 422	30 113
$C_{экол}$	1	0,008	0,00002
$C_{экон}$	0,5	1,0	1,0
Уровень ресурсосбережения $У$	1,120	1,003	1,000

5.5 Разработка малогабаритной установки плазменной переработки отходов двойного назначения

Разработанные способы переработки ОИС высокотемпературным плазменным пиролизом были применены при разработке малогабаритной установки плазменной переработки отходов двойного назначения [236–238].

Данная установка может быть использована:

- для создаваемого в России военного фактического атомного флота;
- для малонаселенных арктических регионов Крайнего Севера.

Разработанная установка может быть использована и в других подразделениях вооруженных сил Российской Федерации. Проблемой разработки малогабаритных установок переработки отходов на больших военных кораблях (прежде всего авианосцах) и гражданских крупных лайнерах занимаются во всем мире. Так, например, в работах [236, 237] разработана конструкция установки плазменного уничтожения отходов для кораблей ВМФ. В основе плазменно-дуговой установки лежит принцип двухступенчатого электронного горения. Используется плазменный эжектор специальной

конструкции, перерабатывающий подготовленное с помощью гидроразбивателей сырье (отходы). Такую предварительную обработку, проводят для уменьшения размера частиц. Предварительная обработка значительно увеличивает отношение площади поверхности к массе частиц отходов, что позволяет им быстро газифицироваться под воздействием внешнего тепла. По мнению авторов [237], предварительная обработка способствует преобразованию потока отходов в поток топлива. Затем мелкодисперсные горючие отходы вводятся в плазменной эжектор, где частица отходов и захваченный воздух смешиваются с плазменной струей и быстро нагреваются. При высоких температурах частицы вступают в реакцию с воздухом и газифицируются с образованием CO_2 и H_2O . На выходе из системы газоочистки используется водяная закалка и скруббер Вентури для охлаждения отходящих газов и удаления золы. Установка также оснащена скрубберами кислых газов.

Оптимизация работы этой установки с целью повышения эксплуатационных характеристик морской плазменно-дуговой системы уничтожения отходов с точки зрения эффективности плазменной переработки и сгорания газа, приведена в работе [238].

В данном разделе исследования приведены результаты проектной и конструкторской работы создания мобильных малогабаритных установок плазменной переработки отходов (ММУППО) производительностью 5 000–7 000 т в год. Поскольку плазменные технологии позволяют перерабатывать отходы любых типов [155] (в том числе и особо опасные [239] и низко- и среднерadioактивные [240]), разработка ММУППО открывает перспективу их использования на кораблях военного арктического атомного флота и в комплексе с плавучей АЭС (ПАЭС), размещенной в Певеке Чукотского автономного округа России.

Основные конструктивные параметры ММУППО

ММУППО собирается из модулей заводского изготовления и может использоваться как в качестве автономных и/или передвижных установок, расположенных в удаленных районах, включая районы Крайнего Севера, так и в составе технологических комплексов утилизации отходов с генерацией энергии. Число модулей заводского изготовления, из которых состоит ММУППО, три. На рисунке 40 приведена принципиальная схема ММУППО.

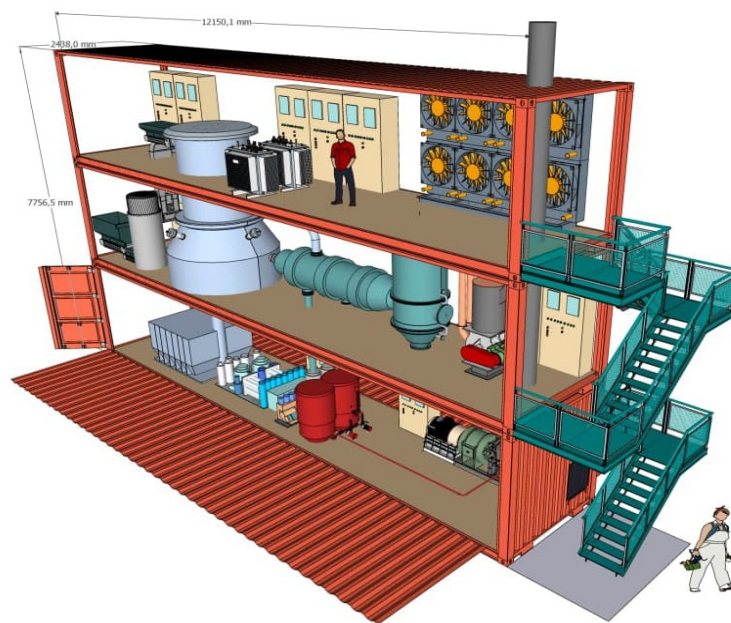


Рисунок 40. Принципиальная схема ММУППО производительностью 6250 т/год (840 кг/ч)

Каждый из трех модулей располагается в стандартном 40-футовом контейнере. На рисунках 41–43 приведена компоновка каждого из трех модулей – А, Б и В. Комплектация и сборка оборудования модулей осуществляется в заводских условиях.

В модуле А (рисунок 41) расположены: верхняя часть шахты плазменной печи (1); устройство загрузки отходов в шахту плазменной печи (2); пять источников электропитания и управления плазмотронами (3): четыре – плазмотроны в плавильной камере плазменной печи, один – плазмотрон в дожигателе; система охлаждения (4); выбросная труба (5).

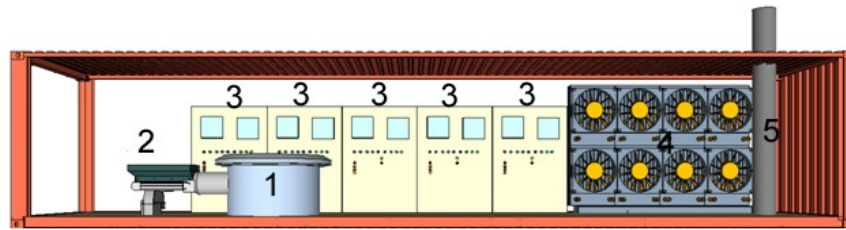


Рисунок 41. Модуль А ММУППО

1 – шахта плазменной печи; 2 – устройство загрузки отходов в шахту плазменной печи; 3 – источники питания плазмотрона; 4 – система охлаждения; 5 – выбросная труба

В модуле Б (рисунок 42) смонтированы: плазменная печь в составе: плавильной камеры (6), нижней части шахты (1), газоход (8), дожигатель (9), котел-охладитель (10); система газоудаления в составе: вытяжного вентилятора (11), выбросной трубы (5), шкафа управления системой газоудаления (15); система загрузки отходов в составе: бункера (12), шредера (13) и вертикального транспортера подачи отходов (14).

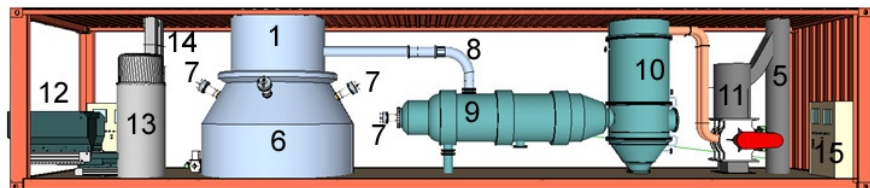


Рисунок 42. Модуль Б ММУППО

1 – шахта плазменной печи; 5 – выбросная труба; 6 – плавильная камера плазменной печи; 7 – плазмтроны; 8 – газоход; 9 – дожигатель; 10 – котел-охладитель; 11 – вытяжной вентилятор с пылеуловителем; 12 – бункер загрузки отходов; 13 – шредер; 14 – вертикальный транспортер подачи отходов; 15 шкаф управления системой газоудаления

В модуле В (рисунок 43) смонтированы: система шлакоудаления (16); система подачи рабочего газа (17) в составе: компрессор с ресивером, мембранная система обогащения воздуха кислородом, трубопроводы и шкаф управления (18); дизель-генератор (19) со шкафом управления (20) и системой топливоподачи (21).

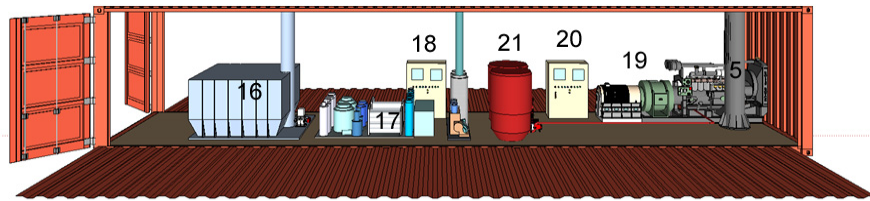


Рисунок 43. Модуль В ММУППО

5 – выбросная труба; 16 – система шлакоудаления; 17 – система подачи рабочего газа; 18 – шкаф управления системой подачи рабочего газа; 19 – дизель-генератор; 20 – шкаф управления генератором; 21 – топливоподача дизель-генератора

Модульное размещение ММУППО в трех стандартных 40-футовых контейнерах не создает проблем для перемещения установки автомобильным и/или железнодорожным транспортом. В случае использования установки в составе ПАЭС, она может быть размещена на палубе ПАЭС, на судах сопровождения или на суше в регионе работы ПАЭС.

Нагрев отходов в плазменной печи, состоящей из плавильной камеры и шахты, осуществляется с помощью 4-х плазмотронов и подового нагревателя. В плазменной печи осуществляется плазменная переработка отходов, в результате которой из загруженных отходов образуется стекловидный базальтоподобный шлак и пирогаз.

В дожигатель, снабженный плазмотроном, по газоходу поступает пирогаз из плазменного конвертера (печи). Дополнительно в дожигатель подается воздух, обогащенный кислородом. В дожигателе осуществляется полное окисление пирогаза. Газ из дожигателя поступает в котел-охладитель, где он охлаждается от $+1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+300\text{ }^{\circ}\text{C}$ за время порядка 3-х секунд, что необходимо для минимизации образования ароматических углеводородов и других опасных веществ, прежде всего фуранов и диоксинов.

Система вентиляции плазменной печи включает вытяжной вентилятор и выбросную трубу. Вентилятор обеспечивает разрежение в плазменной печи (конвертере) на уровне 250–300 мм водяного столба (это необходимо, чтобы избежать попадания загрязнений в окружающую среду).

Система загрузки отходов включает бункер загрузки отходов, шредер (измельчитель) и транспортеры подачи от ходов в плазменный конвертер (печь).

Система плазмотронов (4 плазмотрона на плавильной камере и один – на дожигателе) состоит, собственно, из плазмотронов, блоков электропитания (на каждый плазмотрон – силовой трансформатор, выпрямитель, регулируемый источник тока, осциллятор), шкаф управления с диагностикой.

Система подачи рабочего газа в плазмотроны, в дожигатель и в качестве дутья в плавильную камеру включает в себя компрессор с ресивером и трубопроводы. В качестве рабочего газа используется воздух, обогащенный кислородом. Для обогащения кислородом используют мембранный разделитель.

Система охлаждения включает в себя теплообменники вода-воздух и вентиляторы. Используется замкнутый водяной контур. Для охлаждения используется деионизованная вода с добавлением пропиленгликоля.

Система диагностики включает в себя: диагностику плазменной печи (измерение температуры в зоне расплава, измерение температуры в шахте, в газоходе, контроль уровня расплава), диагностику дожигателя (измерение температуры в зоне дожигания), диагностику котла-охладителя (измерение температуры на входе и на выходе котла-охладителя, контроль протока охлаждающей жидкости в котле-охладителе), диагностику, состава газов в выбросной трубе, диагностику параметров работы плазмотронов, диагностику параметров работы подового нагревателя, диагностику параметров работы системы охлаждения, диагностику системы подачи рабочего газа.

Система управления включает в себя: управление плазмотронным оборудованием; управление подовым нагревателем; управление подачей рабочего газа; управление системой охлаждения; управление системой загрузки, управление системой слива шлака, управление вытяжным вентилятором, вторичные приборы диагностического оборудования, центральный компьютер системы управления.

Технологический расчет ММУППО

Для технологического расчета ММУППО применялись, исходные данные, приведенные в таблице 25.

Исходные данные для технологического расчета ММУШПО

Параметр	Значение
Производительность по отходам, т/год (кг/ч)	6250 (839)
Время эксплуатации, ч/год	8760
Годовая загрузка по времени реальной эксплуатации, %	85
Реальное время эксплуатации в течение года, ч	7446
Время сервисного и технического обслуживания в течение года, ч	1314
Рабочая электрическая мощность одного плазмотрона ЭДП-600, кВт	350
Число плазмотронов ЭДП-600, шт.	4
Плазмообразующий газ, 100 %	Воздух

Для ММУШПО спроектирована плазменная печь (плазменный конвертер) производительностью 830 кг/ч по отходам. Проект выполнен таким образом, чтобы наружный диаметр печи не превышал внутреннюю ширину стандартного 40-футового контейнера (2,44 м) (рисунок 44). В этой плазменной печи используются 4 плазмотрона ЭДП-600 (разработаны в НИЦ «Курчатовский институт») на рабочей мощности 350 кВт каждый. Для поддержания стационарного рабочего режима используют подовые нагреватели суммарной мощности не менее 500 кВт.

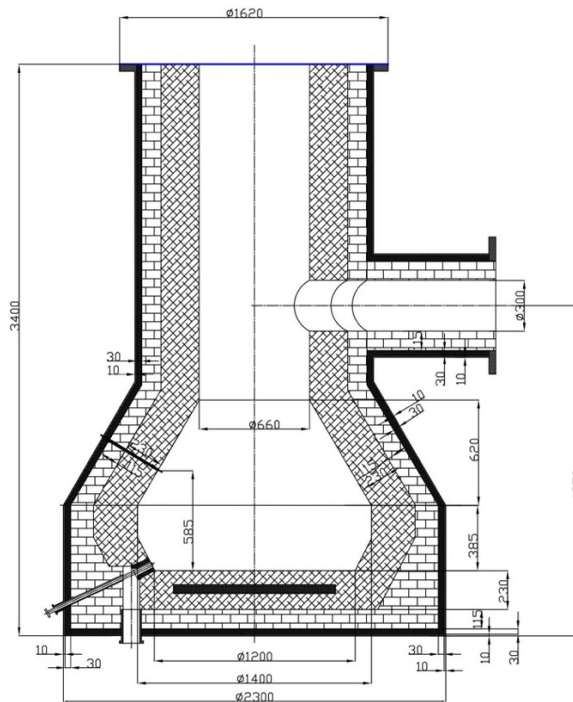


Рисунок 44. Плазменная печь для ММУППО производительностью по отходам 830 кг/ч

Расчеты проводили по алгоритмам и программам, разработанным в НИЦ «Курчатовский институт» [155]. Результаты расчетов приведены в таблице 26.

Как видно из полученных результатов, основное влияние на технологические параметры оказывает морфологический состав отходов:

1. Увеличение доли ТКО и снижение доли МО (варианты 1–3) приводит к снижению выработки базальтоподобного шлака от 728 до 603 т/год при этом количество дополнительного дутья кислорода в плавильную камеру и количество используемого плазмообразующего газа (воздуха) остаются практически постоянными (332–334 кг/ч и 4–6 кг/ч, соответственно); увеличивается поток пирогаза от 1063 до 1083 кг/ч, в составе пирогаза возрастает содержание СО от 360 до 331 кг/ч, возрастает содержание H_2O и CO_2 от 189 до 228 кг/ч и от 173 до 190 кг/ч, соответственно. Снижается содержание CH_4 от 73 до 64 кг/ч. Содержание N_2 и H_2 остается на постоянном уровне (240 кг/ч и 29–30 кг/ч, соответственно);

Результаты расчета ММУШО производительностью по отходам 6250 т/год

Параметр расчета	Вариант расчета					
	1	2	3	4	5	6
Морфологический состав отходов, % масс						
Твердые коммунальные отходы (ТКО)	50	60	70	60	50	50
Твердые нефтяные отходы (ТНО)	5	5	5	10	5	10
Отходы полимерных материалов (ОПМ)	5	5	5	10	5	10
Автомобильные покрышки (АП)	7	7	7	7	13	3
Отходы деревообработки (ОД)	6	6	6	6	10	10
Биологические отходы (БО)	2	2	2	2	2	2
Медицинские отходы (МО)	25	15	5	5	5	5
Дополн. дутье O ₂ , кг/ч	332	333	334	347	369	353
Плазмообразующий газ – воздух, кг/ч	4	5	6	19	41	25
Выработка базальтоподобного шлака, т/год	728	665	603	583	596	565
Поток пирогаза, кг/ч:						
СО	360	346	331	377	423	399
H ₂	29	29	30	31	32	31
СН ₄	73	68	64	81	101	89
H ₂ O	189	209	228	194	164	178
СО ₂	173	181	190	174	156	167
O ₂	0	0	0	0	0	0
N ₂	240	240	240	240	240	240
Сумма	1063	1073	1083	1098	1116	1104

2. Минимальное содержание ТКО и МО в составе отходов (50–60 % и 5 %, соответственно; варианты 4–6) и увеличение содержания других компонентов отходов приводит к возрастанию количества используемого плазмообразующего газа (воздуха), возрастанию дополнительного дутья кислорода в плавильную

камеру и снижению выработки базальтоподобного шлака. Возрастает поток пирогаза с увеличением содержания в нем СО и СН₄. Содержание остальных компонентов пирогаза остается либо на прежнем уровне, либо снижается.

Предпочтительное использование ММУППО в регионе действия ПАЭС обусловлено необходимостью использования для электроснабжения установки внешнего источника. Использование ММУППО вместе с ПАЭС позволит обеспечить постоянную выходную мощность ПАЭС за счет компенсации падения выходной мощности внешними потребителями электроэнергии.

5.6 Выводы по главе 5

1. Проведен анализ различных вариантов промышленной переработки отработанных ионообменных смол высокотемпературным плазменным пиролизом. Ртутьсодержащие отходы, в том числе ОИС, получаемые при очистке сточных вод от ртути, целесообразно перерабатывать с помощью плазменного пиролиза, осуществляемого в высокотемпературном плазменном конвертере (ВТПК), который, помимо отходов, позволяет дополнительно получать тепловую и электрическую энергию и базальтоподобный шлак – сырье для производства базальтового волокна.

Рассмотрена возможность применения данной технологии и проведен расчет технико-экономических показателей функционирования комплекса ВТПК.

2. Разработан способ высокотемпературного плазменного пиролиза ОИС, в котором к применяемым в комплексе ВТПК стадиям добавлены стадия получения водорода (комплекс ВТПК + Н₂). При использовании этого способа можно получить тепловую и электрическую энергии и базальтоподобный шлак. Комплекс ВТПК имеет приемлемые экономические показатели: срок окупаемости около 14 лет, рентабельность 24 % и чистую прибыль около 200 млн руб. в год.

3. Разработан способ высокотемпературного плазменного пиролиза ОИС, включающий стадии углекислотного риформинга метана, паровой конверсии монооксида углерода и получения водорода. Дополнение комплекса ВТПК либо

только стадией выделения водорода ВТПК + H₂, либо ее комбинацией с углекислотным риформингом метана и паровой конверсией СО позволяют значительно улучшить экономические показатели процесса – прибыль возрастает до 1,5 млрд рублей в год, а доля внутреннего использования СО₂ достигает более 80 %.

4. Разработан способ высокотемпературного плазменного пиролиза отработанной ИОС в смеси с другими отходами, включающий стадию получения биодизельного топлива. Комплекс ВТПК дополняется блоком алга-технологий, в котором СО₂ используется для производства микроводорослей *Chlorella vulgaris* с последующей их переработкой в биотопливо, биомассу и глицерин.

Наилучшие экономические результаты достигаются при использовании данного способа: срок окупаемости – 3,5 года; чистая прибыль около 5,5 млрд руб./год; рентабельность около 69 %.

5. Проведена комплексная оценка разработанных способов, включающая их сравнение между собой и с базовой технологией, в том числе получены и сравниваются между собой значения показателей экономической эффективности («доступные» технологии), а также «качественные» (экологические) показатели, характеризующие воздействие технологии на объекты окружающей среды («наилучшие» технологии). При выборе технологий очистки (обработки) ртутьсодержащих загрязняющих веществ наиболее привлекательными вариантами являются разработанные способы. Полученные показатели оценки разработанных способов обработки могут позволить отнести их к наилучшим доступным технологиям.

При использовании разработанных способов значительно снижается негативное воздействие на окружающую среду за счет переработки ртутьсодержащих отходов и получения полезной продукции (по уровню ресурсосбережения снижение составляет до 12 %).

6. Разработана мобильная малогабаритная установка плазменной переработки отходов. Приведены основные конструктивные параметры ММУПО производительностью 6250 т/год. Приведен состав и назначение

оборудования каждого из трех модулей. Спроектирована плазменная печь для ММУШПО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований решена поставленная задача научно-технического обоснования и разработки экологически безопасных плазменно-пиролитических способов переработки сорбентов, образующихся при очистке сточных вод от ртути, с получением полезной продукции с целью снижения негативного воздействия на окружающую среду при сорбционно-плазменной переработке ртутьсодержащих отработанных сорбентов.

1. На основе системного подхода исследована сложная техническая система сорбционно-плазменной переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ. Анализ существующих методов переработки (очистки) сточных вод от ртути показал целесообразность применения сорбционного метода очистки сточных вод с использованием ионообменных смол.

Рассмотрены формы существования ртути в окружающей среде, использование данного металла и его соединений в различных отраслях промышленности, пути поступления ртути в окружающую среду, воздействие ртути на человека и животных. Приведена классификация методов переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ. Приведены примеры промышленных установок переработки (очистки) ртутьсодержащих загрязняющих веществ.

2. Выявлены закономерности динамической адсорбции ртути(II) на катионите (учитывающие влияние концентрации исходного раствора, толщину НСА и скорость водопотока на процесс динамической адсорбции ртути(II) на катионите).

Показано, что основные параметры сорбционных процессов, такие как динамическая адсорбционная емкость (ДАЕ) q_m и константа скорости адсорбции k , не зависят от условий эксперимента (скорости водопотока в колонке, толщины неподвижного слоя сорбента, исходной концентрации загрязняющего вещества и других параметров).

Определена зависимость времени действия адсорбционной колонки от различных условий процесса адсорбции и характеристик сорбента, позволяющая рассчитывать продолжительность времени поддержки заданной степени динамической сорбции ртути.

Полученные результаты позволяют регулировать продолжительность сорбционного процесса и определять остаточный ресурс сорбента.

3. Разработана математическая модель динамической колоночной адсорбции загрязняющих веществ из сточных вод, описывающая зависимость проскоковой кривой от пространственно-временного профиля концентрации загрязняющих веществ в неподвижном слое сорбента. В отличие от классических моделей определена связь между выходной кривой $C(t)$ и пространственно-временным распределением концентрации адсорбата в слое сорбента $q(x,t)$.

Определена зависимость пространственно-временного профиля концентраций загрязняющего вещества в неподвижном слое сорбента от координат и времени. Использование параметров $b(t)$ и $k(t)$ при определении профиля является новым подходом, позволившим получить работоспособную модель.

Разработанная математическая модель позволяет оперативно управлять процессом сорбции ртути ионообменной смолой и своевременно проводить замену сорбента. Модель и алгоритм управления апробированы в процессе изучения динамической колоночной адсорбции ртути из сточной воды на катионите Amberlite GT-73 и показали хорошее соответствие с экспериментом.

4. Разработаны экологически безопасные способы переработки отработанного ртутьсодержащего ионообменного сорбента (ИОС) методом высокотемпературного плазменного пиролиза с получением полезной продукции.

Проведено технико-экономическое обоснование базового способа и трех его модификаций. Первый вариант (с дополнительной стадией получения водорода) обеспечивает срок окупаемости ~14 лет, рентабельность 24 % и чистую прибыль около 200 млн руб./год; дополнительно производятся тепловая и электрическая энергия, а также базальтоподобный шлак. Интеграция стадии получения водорода

(вариант 1) или ее комбинация с углекислотным риформингом метана и паровой конверсией CO (вариант 2) повышает прибыль до 1,5 млрд руб./год при утилизации более 80 % CO₂. Третий вариант включает блок альга-технологий (выращивание микроводорослей *Chlorella vulgaris* на CO₂ с переработкой в биотопливо, биомассу и глицерин) и демонстрирует наилучшие показатели: срок окупаемости 3,5 года, чистая прибыль 5,5 млрд руб./год, рентабельность 69 %.

5. Проведено технико-экономическое обоснование применения технологий очистки (обработки) ртутьсодержащих загрязняющих веществ с помощью методики оценки показателей экономической эффективности технологий и их воздействия на объекты окружающей среды. Полученные показатели оценки позволяют отнести разработанные способы плазменно-пиролитической переработки ртутьсодержащих ОИС к наилучшим доступным технологиям.

Диссертационная работа соответствует направлениям исследований, указанным в пунктах паспорта специальности 1.5.15 «Экология»: 5. Разработка экологически безопасных технологий и материалов, процессов подготовки и повышения качества продукции, утилизации промышленных отходов; 7. Научные исследования в области создания экологически чистых, малоотходных, энерго- и ресурсосберегающих технологий для промышленности и сельского хозяйства.

6. Полученные научные результаты могут быть использованы при разработке технологий переработки опасных веществ в жидких и твердых средах. Дальнейшие исследования будут направлены на уточнение условий, позволяющих использовать разработанные плазменно-пиролитические способы переработки ртутьсодержащих сорбентов с получением полезной продукции на предприятиях химической промышленности, а также на учет дополнительных факторов, позволяющих расширить область использования плазменно-пиролитических способов переработки сорбентов для очистки промышленных сточных вод с различным составом загрязнителей.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АБМ – алга-биомасса
АП – автомобильные покрышки
БАТ – блок алга-технологий
БД – биодизельное топливо
БО – биологические отходы
ВПК – военно-промышленный комплекс
БПШ – базальтоподобный шлак
ВТПК – высокотемпературный плазменный конвертер
ВСО₂ – блок выделения СО₂
ГТУ – газотурбинная установка
ГЛ – глицерин
ДАЕ – динамическая адсорбционная емкость
Е – электроэнергия
ЗВ – загрязняющее вещество
ИС – инкубатор-смеситель
КУ – котел-утилизатор
КЦА – коротко цикловая адсорбция
МДЭА – метилдиэтанолламин
МО – медицинские отходы
МС – алга-масло
НСА – неподвижный слой адсорбента
ОВ – обратная вода
ОД – отходы деревообработки
ОИС – отработанная ионообменная смола
ОПИР – блок очистки пирогаза
ПКСО – паровая конверсия СО
ПЛ – плазмотрон
ОПП – отходы производства и потребления
ПР – пресс
СЕР – сепаратор
ТНО – тяжелые нефтяные остатки
ТКО – твердые коммунальные отходы
Т – тепловая энергия (пар)
УКР – углекислотный риформинг метана
УПБ – унитарный плазменный блок
ФБР – фотобиореактор
ХРСО₂ – хранилище СО₂
ЦФ – центрифуга

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Распоряжение Правительства РФ от 28.08.2019 №1906-р (ред. от 26.02.2021) «Об утверждении плана мероприятий по реализации Основ государственной политики Российской Федерации в области обеспечения химической и биологической безопасности на период до 2025 года и дальнейшую перспективу».
2. Национальный проект «Экологическое благополучие» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://government.ru/rugovclassifier/919/about/>
3. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. – Новосибирск: Наука, 2000. – 222 с.
4. Овчинников М.И. Прикладная геохимия. – М.: Недра, 1990.
5. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Сов. Энциклопедия, 1983. – 792 с.
6. Сауков А.А., Айдинян А.Х., Озерова Н.А. Очерки геохимии ртути. – М.: Наука, 1972. – 336 с.
7. Трахтенберг И.М., Коршун Н.М. Ртуть и ее соединения // Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп: прав. изд. / Под ред. В.А. Филова – Л.: Химия, 1988. – С. 170–180.
8. Рихванов Е.В. Серебро живое и мертвое – ртуть, здоровье и окружающая среда // Экологический журнал «Волна». – 2000. – № 1 (22). – С. 3–10.
9. Коваль П.В., Руш Е.А., Королева Г.П. Оценка воздействия источника ртутного загрязнения на компоненты природной среды Приангарья // Экологический вестник Северного Кавказа. – 2006. – Т. 2. – № 1. – С. 41–59.
10. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I – IV групп: Справ. изд. / А.Л. Бандман, Г.А. Гудзовский, Л.С. Дубейковская и др.: Под ред. В.А. Филова и др. – Л.: Химия, 1988. – 512 с.
11. Патин С.А., Морозов Н.П. Микроэлемент в морских организмах и экосистемах. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 153 с.

12. Минаматская конвенция о ртути: [Электронный ресурс]. – Режим доступа:

https://minamataconvention.org/sites/default/files/documents/information_document/Minamata-Convention-booklet-rus-full.pdf

13. Кузнецов В.И. Общая химия: Тенденции развития: [Науч.-попул.]. – М.: Высш. шк., 1989.

14. Кузнецов В.И. Диалектика развития химии. От источника к теории развития химии. – М.: Наука, 1973. – 327 с.

15. Флейшман Б.С. Основы системологии. – М.: Радио и связь, 1982. – 368 с.

16. Надежность и эффективность в технике: Справочник. Т. 3. – М.: Машиностроение, 1988.

17. Hua K. et al. Effective removal of mercury ions in aqueous solutions: A review // *Current Nanoscience*. – 2020. – V. 16. – № 3. – P. 363–375.

18. Dai D. et al. Recent progress in functional materials for selective detection and removal of mercury (II) ions // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – V. 31. – № 1. – P. 2006168.

19. Sharma A., Sharma A., Arya R. K. Removal of mercury (II) from aqueous solution: a review of recent work // *Separation Science and Technology*. – 2015. – V. 50. – № 9. – P. 1310–1320.

20. Yu J. G. et al. Removal of mercury by adsorption: a review // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2016. – V. 23. – № 6. – P. 5056–5076.

21. Чугунов А.Д., Филатова Е.Г. Решение проблем экологической безопасности путем сорбционного извлечения ионов ртути(II), никеля(II), цинка(II) и меди(II) из водных растворов и техногенных образований // *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология*. – 2023. – Т. 66. – № 9. – С. 6–19.

22. Макарова А.С., Федосеев А.Н. Технологии иммобилизации ртути из ртутьсодержащих отходов // *Теоретическая и прикладная экология*. – 2022. – № 4. – С. 22–27.

23. Конференция Сторон Минаматской конвенции о ртути. Пятое совещание. Женева, 30.09 – 3.10.2023 г. UNEP-MC-COP5-08-Releases_Russian.
24. Патент № 2487086 (Россия). Способ очистки сточных вод от ионов ртути и цинка. Опубл. 10.07.2013.
25. Onaizi S.A. Simultaneous mercury removal from wastewater and hydrogen sulfide scavenging from sour natural gas using a single unit operation // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – V. 380. – Part 1. – P. 134900.
26. Заявка № 109192 (Япония). Удаление ртути из сточных вод. Опубл. 29.06.83.
27. Патент № 58-95583 (Япония). Очистка ртуть содержащих сточных вод. Опубл. 07.06.83.
28. Патент № 58-49490 (Япония). Удаление ртути из сточных вод. Опубл. 23.03.83.
29. Патент № 58-11096 (Япония). Обработка сточных вод, содержащих тяжелые металлы. Опубл. 21.01.83.
30. Патент № 56-168881 (Япония). Способ извлечения тяжелых металлов из сточных вод. Опубл. 25.12.81.
31. Wasay S.A., Das H.A. Immobilization of chromium and mercury from industrial wastes // *J. Environ. Scand. Health. Part A: Environmental Science and Engineering Toxicology*. – 1993. – V. 28, № 2. – P. 285–297.
32. Патент № 3920487 (Германия). Опубл. 03.01.91.
33. А. с. № 1390193 (СССР). Способ очистки сточных вод от ртути. Опубл. 23.04.88.
34. Малков А.В., Тарасова Н.П. и др. Радиационно-химическая очистка ртутьсодержащих сточных вод // Всес. конф. по теор. и прикл. радиац. химии, Обнинск, 23-25 окт., 1990 г.: Тез. докл. – М.: 1990, С. 184–185.
35. *Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste, and Water*. Environmental Protection Agency, Washington, DC. Office of Solid Waste and Emergency Response. Report number EPA/542/R-07/003. 26.07.22.

36. Патент № 2123478 (Россия). Способ очистки промышленных сточных вод от ртути. Опубл. 20.12.98.

37. Методика регенерации ртути из азотнокислых растворов от разварки амальгам. – М.: 1973. – 30 с.

38. Kyzas G.Z., Matis K.A. Flotation in water and wastewater treatment // Processes. – 2018. – V. 6. – № 8. – P. 116.

39. Li Q., Liu T., Deng P. Recovery of mercury and lead from wastewater by sulfide precipitation-flotation // Characterization of minerals, metals, and materials 2015. – Cham: Springer International Publishing, 2015. – С. 667.

40. Скрылев Л.Д., Кабинец С.К. и др. Флотационные выделения коллоидно-растворенной металлической ртути и ее оксида, собранных с помощью ацетата калия. // Химия и технология воды. – 1986. – Т. 8. – № 3. – С. 77–79.

41. Зубков А.А. Шуленина З.М. Использование флотации для снижения загрязнения окружающей среды при производстве ртути // Экология промышленного производства. – 2012. – № 4. – С. 75–78.

42. Taseidifar M., Makavipour F., Pashley R.M., Rahman A.F.M.M. Removal of heavy metal ions from water using ion flotation // Environmental Technology & Innovation. – 2017. – V. 8. – P. 182–190.

43. Скрылев Л.Д., Бабинец С.К., Костик В.В., Пурич А.Н. Флотационное выделение коллоидно-растворенной металлической ртути с помощью собирателей, содержащих карбоксильную группу // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1985. – Т. 28. – № 7. – С. 63–66.

44. Sato T., Enokida T., Noguchi Y. Liquid-liquid extraction of mercury(II) from hydrochloric acid solutions by tributyl phosphate // Solvent Extr. Res. Dept. Jpn. – 2002. – V. 9. – P. 1–11.

45. Francis T., Reddy M.L.P. Radiochemical extraction of mercury(II) from acidic chloride solutions using dialkylsulphides // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2002. – V. 252. – № 1. – P. 99–104.

46. Takao S., Kunishige N., Shinsuke T. The extraction of organomercury with 8-quinolinol into benzene // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1984. – V. 57. – № 8. – P. 2271–2275.

47. Huebra M., Elizalde M.P., Almela A. Hg(II) extraction by LIX 34. Mercury removal from sludge // *Hydrometallurgy.* – 2003. – V. 68. – № 1–3. – P. 33–42.

48. Khan S.J., Furel Z.R. A new method for the extraction of Hg(II) with thioethylacetoacetate into chloroform // *J. Radioanal. And Nucl. Chem. Art.* – 1984. – V. 84. – № 1. – P. 11–16.

49. А.с. № 1204566 (СССР). Способ извлечения ртути из водных растворов. Опубл. 03.02.86.

50. Бабенко Н.А., Руссавская Н.В. Экстракция соединений ртути полимерным экстрагентом // *Современные технологии и научно-технический прогресс.* – 2015. – Т. 1. – С. 45–47.

51. Vicentino P.O., Cassella R.J. Novel extraction induced by microemulsion breaking: a model study for Hg extraction from Brazilian gasoline // *Talanta.* – 2017. – V. 162. – P. 249–255.

52. Gupta S., Chakraborty M., Murth, Z.V.P. Removal of Mercury by Emulsion Liquid Membranes: Studies on Emulsion Stability and Scale Up // *Journal of Dispersion Science and Technology.* – 2013. – V. 34(12). – P. 1733–1741.

53. Larson K.A., Wiencek J.M. Liquid ion exchange for mercury removal from water over a wide pH range // *Ind. and Eng. Chem. Res.* – 1992. – V. 31. – № 12. – P. 2714–2722.

54. А.с. № 929590 (СССР). Способ очистки сточных вод от ртути. Опубл. 23.05.1982.

55. Li C., Li H., Shang Yu., Sun L., Duan Y. Reduction of divalent mercury to elemental mercury by Fe- and Ni-based reductants // *Energy & Fuels.* – 2024. – V. 38. – № 4. – P. 3208–3220.

56. Richard J.H., Bischoff C., Ahrens C.G.M., Biester H. Mercury(II) reduction and co-precipitation of metallic mercury on hydrous ferric oxide in contaminated groundwater // *Science of the Total Environment.* – 2016. – V. 539. – P. 36–44.

57. Wiatrowski H.A., Das S., Kukkadapu R., Ilton E.S., Barkay T., Yee N. Reduction of Hg(II) to Hg(0) by magnetite // Environmental science & technology. – 2009. – V. 43. – № 14. – P. 5307–5313.

58. Патент № 77027 (Бельгия). Способ удаления ртути из водных растворов. Оpubл. 19.08.71.

59. Jackson D.G., Looney B.B., Craig R.R., Thompson M.C., Kmetz T.F. Development of chemical reduction and air stripping processes to remove mercury from wastewater // Journal of Environmental Engineering. – 2013. – V. 139. – № 11. – P. 1336–1342.

60. Заявка № 2134716 (ФРГ). Способ удаления ртути из ртутьсодержащих жидких фаз. Оpubл. 27.01.72.

61. А.с. 814894 (СССР). Способ биохимической очистки сточных вод от ионов ртути. Оpubл. 23.03.1981.

62. Wang J., Hong Y., Lin Z., Zhu C., Da J., Chen G., Jiang F. A novel biological sulfur reduction process for mercury-contaminated wastewater treatment // Water research. – 2019. – V. 160. – P. 288–295.

63. Okino S., Iwasaki K., Yagi O., Tanaka H. Development of a biological mercury removal-recovery system // Biotechnology Letters. – 2000. – V. 22. – № 9. – P. 783–788.

64. Naeemullah, Tuzen M., Sari A., Turkekul I. Influential bio-removal of mercury using *Lactarius acerrimus macrofungus* as novel low-cost biosorbent from aqueous solution: isotherm modeling, kinetic and thermodynamic investigations // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – V. 249. – P. 123168.

65. Chaychian M., Al-Sheikhly M., Silverman J., McLaughlin W.L. The mechanisms of removal of heavy metals from water by ionizing radiation // Radiation Physics and Chemistry. – 1998. – V. 53. – № 2. – P. 145–150.

66. Miura O., Tachibana S. Mercury removal from solution by high gradient magnetic separation with functional group modified magnetic activated carbon // IEEE transactions on applied superconductivity. – 2013. – V. 24. – № 3. – P. 1–4.

67. Патент 2481274 (Россия). Способ удаления ртути из раствора амальгамирования и промывных вод. Оpubл. 28.07.2011.

68. He Z., Siripornadulsil S., Sayre R.T., Traina S.J., Weavers L.K. Removal of mercury from sediment by ultrasound combined with biomass (transgenic *Chlamydomonas reinhardtii*) // *Chemosphere*. – 2011. – V. 83. – № 9. – P. 1249–1254.

69. Gil S., Lavilla I., Bendicho C. Mercury removal from contaminated water by ultrasound-promoted reduction/vaporization in a microscale reactor // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2008. – V. 15. – № 3. – P. 212–216.

70. Islam M.S., Vogler R.J., Al Hasnine S.M.A., Hernandez S., Malekzadeh N., Hoelen T.P., Hatakeyama E.S., Bhattacharyya D. Mercury removal from wastewater using cysteamine functionalized membranes // *ACS omega*. – 2020. – V. 5. – № 35. – P. 22255–22267.

71. Páez-Hernández M.E., Aguilar-Arteaga K., Galan-Vidal C.A., Palomar-Pardave M., Romero-Romo M., Ramirez-Silva M.T. Mercury ions removal from aqueous solution using an activated composite membrane // *Environmental science and technology*. – 2005. – V. 39. – № 19. – P. 7667–7670.

72. Esmali F., Mansourpanah Y., Farhadi K., Amani S., Rasoulifard A., Ulbricht M. Fabrication of a novel and highly selective ion-imprinted PES-based porous adsorber membrane for the removal of mercury (II) from water // *Separation and Purification Technology*. – 2020. – V. 250. – P. 117183.

73. Urgun-Demirtas M., Benda P.L., Gillenwater P.S., Negri M.C., Xiong H., Snyder S.W. Achieving very low mercury levels in refinery wastewater by membrane filtration // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – V. 215. – P. 98–107.

74. Nezami M.M., Khanjani M.J. Quality improvement of water resources by removal of mercury and lead contaminants through forward osmosis (FO) technology with vibrating membrane // *Int. J. Civ. Eng. Technol.* – 2017. – V. 8. – P. 937–950.

75. Mullett M., Mohamed L. Removal of mercury from solution using reverse osmosis filtration // *Chemeca 2009 (37th: 2009: Perth WA)*. – Barton, ACT: Engineers Australia, 2009. – P. 2207–2214.

76. Barron-Zambrano J., Laborie S., Viers P., Durand G. Mercury removal and recovery from aqueous solutions by coupled complexation-ultrafiltration and electrolysis // *Journal of membrane science*. – 2004. – V. 229. – № 1-2. – P. 179–186.

77. Zeng J.X., Ye H.Q., Huang N.D., Liu J.F., Zheng L.F. Selective separation of Hg(II) and Cd(II) from aqueous solutions by complexation–ultrafiltration process // *Chemosphere*. – 2009. – V. 76. – № 5. – P. 706–710.

78. Фарберова Е.А., Ходяшев М.Б., Филатов В.Ю., Ходяшев Н.Б., Тиньгаева Е.А., Ноздрюхин А.Д. Применение углеродных сорбентов в технологии очистки сточных вод от ртути // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. – 2018. – Т. 80. – № 4 (78). – С. 322–329.

79. Левченко Л.М., Заякина С.Б., Митькин В.Н., Муратов Е.П., Степанов В.И., Тимофеев А.А., Уланов А.В. Очистка сточной воды от ртути нанокompозитным углеродным сорбентом НУМС // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2006. – Т. 14. – № 2. – С. 155–159.

80. Патент № 2172644 (Россия). Способ получения углеродсодержащего сорбента для извлечения ртути. Оpubл. 27.08.2001.

81. Рединова А.В. Очистка сточных вод от тяжелых металлов с использованием серосодержащих сорбентов // *Водоочистка*. – 2014. – № 5. – С. 6–14.

82. Ifthikar J., Jiao X., Ngambia A., Wang T., Khan A., Jawad A., Xue Q., Liu L., Chen Z. Facile one-pot synthesis of sustainable carboxymethyl chitosan – sewage sludge biochar for effective heavy metal chelation and regeneration // *Bioresour. Technol.* – 2018. – V. 262. – P. 22–31.

83. Поконова Ю.В. Адсорбенты из отработанных цеолитов // *Химия твердого топлива*. – 2012. – № 3. – С. 42.

84. Малкин П. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью наноактивированных комплексов природного цеолита и диатомита // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал* – 2018. – Т. 10. – № 2. – С. 21–41.

85. Cai J., Shen B., Li Z., Chen J., He C. Removal of elemental mercury by clays impregnated with KI and KBr // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – V. 241. – P. 19–27.

86. Грибанов Е.Н. Физико-химические характеристики и механизм сорбции алюмосиликатом ионов некоторых металлов из водных растворов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2020. – Т. 20. – № 6. – С. 719–725.

87. Патент № 2485056 (Россия). Способ очистки сточной воды от ртути. Оpubл. 28.02.2012.

88. Tursi A., Gallizzi V., Olivito F., Algieri V., Nino A.D., Maluolo L., Beneduci A. Selective and efficient mercury(II) removal from water by adsorption with a cellulose citrate biopolymer // *Journal of Hazardous Materials Letters*. – 2022. – V. 3. – P. 100060.

89. Zhang D., Crini G., Lichtfouse E., Rhimi B., Wang C. Removal of mercury ions from aqueous solutions by crosslinked chitosan-based adsorbents: A mini review // *The Chemical Record*. – 2020. – V. 20. – № 10. – P. 1220–1234.

90. Ge Y., Wu S., Qin L., Li Z. Conversion of organosolv lignin into an efficient mercury ion adsorbent by a microwave-assisted method // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2016. – V. 63. – P. 500–505.

91. Jeon C., Höll W.H. Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal // *Water Research*. – 2003. – V. 37. – № 19. – P. 4770–4780.

92. Koch H.F., Roundhill D.M. Removal of mercury (II) nitrate and other heavy metal ions from aqueous solution by a thiomethylated lignin material // *Separation science and technology*. – 2001. – V. 36. – № 1. – P. 137–143.

93. Чернышева Е.А., Грабельных В.А., Леванова Е.П., Корчевин Н.А. Применение серосодержащего сорбента на основе лигнина для извлечения ртути из водных растворов // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2017. – Т. 7. – № 3 (22). – С. 169–177.

94. Патент № 2624311 (Россия). Способ получения сульфидированного лигнина и его использование в качестве сорбента для соединений тяжелых металлов. Оpubл. 03.07.2012.

95. Патент № 2221752 (Россия). Способ извлечения ионов металлов из растворов. Опубл. 20.01.2004.

96. Fiaizullina R.V., Kuznetsov E.V., Salavatova D.S. Mercury adsorption from aqueous solution using a synthetic organosilicon sorbent // *Moscow University Geology Bulletin*. – 2020. – V. 75. – № 4. – P. 381–386.

97. Monteagudo J.M., Ortiz M.J. Removal of inorganic mercury from mine waste water by ion exchange // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2000. – V. 75. – № 9. – P. 767–772.

98. Патент № 2353588 (Россия). Способ очистки сточных вод от соединений ртути. Опубл. 27.04.2009.

99. Фарберова Е.А., Трапезникова А.В., Шадрин Д.С., Тиньгаева Е.А., Морева А.М., Храмухина А.С. Очистка сточных вод от соединений ртути углеродными сорбентами // *Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология*. – 2019. – № 4. – С. 46–61.

100. Pacheco S., Medina M., Valencia F., Tapia J. Removal of inorganic mercury from polluted water using structured nanoparticles // *Journal of Environmental Engineering*. – 2006. – V. 132. – № 3. – P. 342.

101. Tonu N., Tanzirul M., Tanaz M., Hossain M., Chakrabarty S., Dhar P., Yousuf M. Ahamed P. Removal of lead and mercury from water using nanoparticles: a concise review on adsorption // *Journal of Chemical Health Risks*. – 2024. – V. 1. – № 1. – P. 11.

102. Bessa A., Goncalves G., Henriques B., Domingues E.M., Pereira E., Marques P.A.A.P. Green graphene–chitosan sorbent materials for mercury water remediation // *Nanomaterials*. – 2020. – V. 10. – № 8. – P. 1474.

103. Emenike E.C., Okorie C.J., Ojeyemi T., Egbemhanghe A., Iwuozor K.O., Saliu O.D., Okoro H.K., Adeniyi G. From oceans to dinner plates: The impact of microplastics on human health // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. – 2023. – V. 20. – P. 100816.

104. Ul Khair K., Ahmad K., Kashif M., Naseem K., Qureshi K., Majeed H. Mercury removal from water: insights from MOFs and their composites // *Reviews in Inorganic Chemistry*. – 2024. – V. 44. – № 4. – P. 671–684.

105. Горенбейн А.Е., Левинский М.И., Леонтович Е.В., Постолов Л.Е., Скрипник В.А. Очистка промышленных сточных вод от ртути. Информ. бюлл. по водному хозяйству. М.: 1979., 2(24).

106. А.с. 267500 (СССР). Способ очистки сточных вод от ртути. Опубл. 30.06.1981.

107. Albatrni H., Qiblawey H., El-Naas M.H. Comparative study between adsorption and membrane technologies for the removal of mercury // *Separation and purification technology*. – 2021. – V. 257. – P. 117833.

108. Об утверждении перечней товаров, упаковки, отходы от использования которых подлежат утилизации, и нормативов утилизации отходов от использования товаров, упаковки. Постановление Правительства РФ от 29 декабря 2023 г. № 2414.

109. О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды»: [Федер. закон № 219-ФЗ: принят Гос. Думой 2 июля 2014 г.: по состоянию на 26 июля 2019 г.]. – М., 2014. – 12 с.

110. Об утверждении Правил создания и эксплуатации системы автоматического контроля выбросов загрязняющих веществ и (или) сбросов загрязняющих веществ. Постановление Правительства РФ от 13 марта 2019 г. № 262.

111. Об особенностях создания и эксплуатации систем автоматического контроля, указанных в Федеральном законе «Об охране окружающей среды», на квотируемых объектах в части контроля выбросов приоритетных загрязняющих веществ. Постановление Правительства РФ от 22 января 2024 г. № 39.

112. Эбериль В.И., Ягуд Б.Ю., Миронов П.Б. Итоги работ по сокращению потребления и эмиссии ртути, проведенных на хлорных производствах России в 2005-2010 г.г. // *Химическая промышленность сегодня*. – 2012. – № 1. – С. 43–52.

113. Ritter J., Bibler J.P. Removal of mercury from waste water large scale performance of an ion exchange process // Water Sci. Technol. – 1992. – V. 25 (3). – P. 165–172.

114. Разуваев А.В., Новорадовский А.Г. Экотекс. Новые экологические требования к текстилю в Европе // Текстильная химия. – 1996. – № 1(8). – С. 38–43.

115. Артемов А.В., Фролов С.В., Ярош Е.В. Экологическая сертификация текстильной продукции // Экология и промышленность России. – 2000. – № 6. – С. 21–24.

116. Современные методы и подходы к экологической оценке текстильного производства и продукции. О.М. Ольшанская, А.В. Артемов, Текстильная химия, №1 (17), 2000, с.98-106.

117. Павлов Н.Н., Артемов А.В., Павлова В.В., Коробко Л.В., Белюгов М.И. Выделение и утилизация соединений меди и хрома из технологических сточных вод предприятий // Тез. докл. межд. конфер. «Инженерная защита окружающей среды» М.: МГУИЭ, 1999, С. 51–52.

118. Артемов А.В., Павлова В.В., Платова Т.Е., Коробко Л.В., Павлов Н.Н. Регенерация соединений меди и хрома, применяемых в процессах обработки хлопчатобумажных тканей // Изв. ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 1995. – № 4. – С. 103–107.

119. Нестерова Г.П., Артемов А.В., Сидорова Т.П. Сточные воды текстильных предприятий и методы их аналитического контроля. Деп. ЦНИИТЭИ легпром № 3601-ЛП от 21.07.95.

120. Янин Е.П. Ртуть в пылевых выбросах промышленных предприятий // Экологическая экспертиза. – 2002. – № 4. – С. 10–29.

121. Полков Г.И. Электролиз с ртутным катодом. – М.: Химия, 1979. – 192 с.

122. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. – М.: Химия, 1964. – 226 с.

123. Чвирук В.П., Конева Н.В., Овруцкий М.Н. Кинетика испарения пути из растворов едкого натрия. – Укр. хим. журн. – 1972. – Т. 38, № 3.

124. Чвирук В.П., Конева Н.В. Растворимость ртути в растворах электролитов. – Укр. хим. журн. – 1975. – Т. 41, № 11. – С. 1102–1164.
125. Nam K.H., Gomez-Salazar S., Tavlarides L.L. Mercury(II) adsorption from wastewaters using a thiol functional adsorbent // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2003. – V. 42. – № 9. – P. 1955.
126. Donia A.M., Atia A.A., Elawakeel K.Z. Selective separation of mercury(II) using magnetic chitosan resin modified with Schiff's base derived from thiourea and glutaraldehyde // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 151. – P. 372.
127. Травин С.О., Громов О.Б. Разработка пакета программ VBA-EXCEL для моделирования задач химической кинетики // *Химическая безопасность.* – 2018. – Т. 2(1). – С. 50–72.
128. Lodeiro P., Herrero R., Vicente M.E.S. Batch desorption studies and multiple sorption–regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum* // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – V. 137. – P. 1649–1655.
129. Кумпаненко И.В., Рощин А.В., Иванова Н.А., Bloshenko A.B., Новиков В.В., Дюбанов М.В. Исследование распределения концентрации ионов ртути вдоль неподвижного слоя ионита в процессе сорбционной очистки воды. // *Химическая физика.* – 2017. – Т. 36. – №7. – С. 33–41.
130. Goyal M., Bhagat M., Dhawan R. Removal of mercury from water by fixed bed activated carbon columns // *Journal of Hazardous Materials.* – 2009. – V. 171. – № 1-3. – P. 1009–1015.
131. Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Дюбанов М.В., Шаповалова О.В., Соловьянов А.А., Рощин А.В. Анализ выходных кривых динамического адсорбционного удаления загрязняющих веществ из воды // *Химическая физика.* – 2019. – V. 38. – №3. – С. 52-63.
132. Jonas L.A., Svirbely W.J. The kinetics of adsorption of carbon tetrachloride and chloroform from air mixtures by activated carbon // *Journal of Catalysis.* – 1972. – V. 24. – № 3. – P. 446–459.

133. Tsai W.T., Chang C.-Y., Ho C.-Y., Chen L.-Y. Adsorption properties and breakthrough model of 1,1-dichloro-1-fluoroethane on activated carbons // *Journal of Hazardous Materials*. – 1999. – V. 69. – №.1. – P. 53–66.

134. Thomas H.C. *Annals New York Acad // Sci*. – 1948. – V. 49. – P. 161.

135. Bohart G.S., Adams E.Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine // *Journal of the American Chemical Society*. – 1920. – V. 42. – № 3. – P. 523–544.

136. Srivastava V.C., Prasad B., Mishra I.M., Mall I.D., Swamy M.M. Prediction of breakthrough curves for sorptive removal of phenol by bagasse fly ash packed bed // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. -2008. – V. 47. – № 5. – P. 1603–1613.

137. Yoon Y.H., Nelson J.H. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life // *American Industrial Hygiene Association Journal*. – 1984. – V. 45. – № 8. – P. 509–516.

138. Maji S.K., Pal A., Pal T., Adak A. Modeling and fixed bed column adsorption of As(III) on laterite soil // *Separation and Purification Technology*. – 2007. – V. 56. – № 3. – P. 284–290.

139. Ayoob S., Gupta A.K., Bhakat P.B. Analysis of breakthrough developments and modeling of fixed bed adsorption system for As(V) removal from water by modified calcined bauxite (MCB) // *Separation and Purification Technology*. – 2007. – V. 52. – № 3. – P. 430–438.

140. Xu Z., Cai J.-G., Pan B.-C. Mathematically modelling fixed-bed adsorption in aqueous systems // *J. Zhejiang Univ. Sci. A (Appl. Phys. Eng.)*. – 2013. – V. 14. – № 3. – P. 155.

141. Aksu Z., Gönen F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves // *Process Biochemistry*. – 2004. – V. 39. – № 16. – P. 599–613.

142. Guo X., Wang J. Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – V. 296. – P. 111850.

143. De Boer J.H. The Dynamic Character of Adsorption. – Oxford: Oxford University Press, 1953. – 239 p.
144. Ruthven D.M. Principles of adsorption and adsorption processes. – New York: John Wiley & Sons, 1984. – 464 p.
145. Yiacoumi S., Tien C. Kinetics of metal ion adsorption from aqueous solutions. Boston: Kluwer Academic Publ., 1995. – 305 p.
146. Yang R.T. Gas separation by adsorption processes. – London: Imperial College Press, 1997. – V. 1. – 352 p.
147. Jaroniec M., Madey R. Physical adsorption on heterogeneous solids. Studies in physical and theoretical chemistry. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1988. V. 59.
148. Gregg S.J., Sing K.S.W. The physical adsorption of gases by nonporous solids: The type II isotherm. In: Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press, 1982. – P. 41–110.
149. Tien C. Adsorption calculations and modeling / C. Tien; ed. H. Brenner. – Newton, MA: Butterworth-Heinemann; Amsterdam: Elsevier, 1994. – 284 p.
150. Dąbrowski A. Adsorption – from theory to practice // Advances in Colloid and Interface Science. – 2001. – V. 93. – № 1-3. – P. 135–224.
151. Волков Г.И. Производство хлора и каустической соды методом электролиза с ртутным катодом. М.: Химия, 1968. – 276 с.
152. Быргазова И.А., Зими́на О.В. Очистка сточных вод от ртути углеродным сорбентом из бурых углей. Иркутск: Иркутский государственный Технический университет, химико-металлургический факультет, кафедра ОПП и ИЭ, 1998.
153. Вощинин С.А., Артемов А.В., Переславцев А.В. Кулыгин В.М. Новые технологии высокотемпературной пиролитической переработки отходов // Твердые бытовые отходы. – 2017. – № 8. – С. 28–32.
154. Артемов А.В., Переславцев А.В., Вощинин С.А., Тресвятский С.С., Коробцев С.В. Получение базальтовых волокон из базальтоподобного шлака плазменной переработки отходов // Химическая технология. – 2021. – Т. 22(7). – С. 294–298.

155. Переславцев А., Вошинин С., Артемов А. Плазменная переработка отходов производства и потребления. Кишинев: Lambert Academic Publishing, 2020. – 361 с.

156. Мельгунов М.А. Короткоцикловая безнагревная адсорбция // Промышленный катализ в лекциях. – 2009. – № 8. – С. 65–106.

157. Журавлев И.Б., Залужный А.А., Птицын П.Б. Технико-экономические исследования (ТЭИ) по теме приоритетного направления научно-технического развития «Водородная энергетика». М.: ЦАИР, частное учреждение «Наука и инновации», 2021. – 150 с.

158. Дубинин А.М., Кагарманов Г.Р., Финк А.В. Синтез и свойства производных 1,2-дигидро-2-оксопиридина // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 2. – С. 54.

159. Артемов А.В., Бульба В.А., Вошинин С.А., Козлов С.И., Колесников С.И., Лищинский В.Л. Каталитические процессы превращения газообразных продуктов плазменной переработки твердых отходов и углеводородного сырья // Российский химический журнал. – 2010. – Т. 54. – № 6. – С. 9–18.

160. Артемов А.В., Переславцев А.В., Крутяков Ю.А., Бульба В.А., Вошинин С.А., Лищинский В.Л. Экологические аспекты плазменной переработки твердых отходов // Экология и промышленность России. – 2011. – № 9. – С. 20–23.

161. Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Российский химический журнал. – 2000. – Т. 44. – № 1. – С. 19–33.

162. Tomishige K., Chen Y.-G., Fujimoto K. Catalytic performance and catalyst structure of nickel-magnesia catalysts for CO₂ reforming of methane // J. Catal. – 1999. – V. 184(2). – P. 479–490.

163. Патент № 2349380 (Россия). Опубл. 20.03.2009. БИ № 8.

164. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л.В. и др. Углекислотная конверсия метана на алюминиды никеля // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80. – № 8. – С. 1403–1408.

165. Shested J., Jacobsen C.J., Rokni S., Rostrup-Nielsen J.R. Activity and stability of molybdenum carbide as a catalyst for CO₂ reforming // *J. Catal.* – 2001. – V. 201(2). – P. 206–212.

166. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: Академкнига, 2004. – 679 с.

167. Hu Y.H., Ruckenstein E. Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming // *Adv. Catal.* – 2004. – V. 48. – P. 297–345.

168. Tomishige K. Syngas production from methane reforming with CO₂/H₂O and O₂ over NiO-MgO solid solution catalyst in fluidized bed reactors // *Catal. Today.* – 2004. – № 89. – P. 405–418.

169. Hao Z., Zhu H.Y., Lu G.Q. Zr-Laponit pillared clay-based nickel catalysts for methane reforming with carbon dioxide // *Appl. Catal.* – 2003. – № 242. – P. 275–286.

170. Федотов А.С., Антонов Д.О., Уваров В.И., Цодиков М.В., Ярославцев А.Б. Синергетический эффект в процессе углекислотного риформинга метана на пористых керамических Ni-CO-мембранах // *Доклады Академии наук.* – 2014. – Т. 459. – № 3. – С. 309–311.

171. Артемов А.В., Жильцов В.А., Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Пукалов К.П., Скворцов В.А. Получение наноразмерных металлов электрическим разрядом в жидкости // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2008. – № 4. – С. 150–154.

172. Артемов А.В., Кулыгин В.М., Переславцев А.В., Вошинин С.А., Жильцов В.А., Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Лищинский В.Л. Многофазный катализ с использованием наночастиц металлов, полученных электрическим разрядом в жидкости // *Катализ в промышленности.* – 2011. – № 5. – С. 34–44.

173. Патент № 2437741 (Россия). Оpubл. 27.12.2011. БИ № 36.

174. Патент № 2430999 (Россия). Оpubл. 10.10.2011. БИ № 28.

175. Артемов А.В., Брыкин А.В., Арсеньева Д.Ю. Кинетические закономерности пропитки неорганических носителей нанодисперсиями металлов в жидкой фазе (золями) в процессе получения нанесенных металлических катализаторов // *Катализ в промышленности.* – 2015. – Т. 15. – № 5. – С. 11.

176. Патент № 153579 (Россия). Оpubл. 27.07.2015. БИ № 21.
177. Брыкин А.В., Артемов А.В., Колегов К.А. Анализ рынка редкоземельных металлов (РЗМ) и РЗМ-катализаторов // Катализ в промышленности. – 2013. – № 4. – С. 7.
178. Дедов А.Г., Локтев А.С., Мазо Г.Н., Пархоменко К.П., Роджер А.К., Иванова А.С., Шляпников Р.В., Моисеев И.И. Высокоэффективные каталитические материалы для углекислотной конверсии метана // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 462. – №1. – С. 58–62.
179. Дедов А.Г., Шляхтин О.А., Локтев А.С., Мазо Г.Н., Пархоменко К.П., Роджер А.К., Шляпников Р.В., Магдесиева Т.В., Моисеев И.И. Новые катализаторы углекислотной конверсии метана в синтез-газ // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 477. – № 4. – С. 425–428.
180. Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В. Мембранный каталитический реактор. Кинетическое моделирование процесса углекислотной конверсии метана // Катализ промышленности. – 2015. – Т. 15. – № 3. – С. 54–59.
181. Крылов О.В. Промышленные методы получения водорода // Катализ в промышленности. – 2007. – № 2. – С. 13–29.
182. Ferreira-Aparicio H., Benito M.J. New Trends in Reforming Technologies: from Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers // Catalysis Reviews. – 2005. – V. 47. – P. 491–588.
183. Патент № 2325219 (Россия). Оpubл. 27.05.2008. БИ № 15.
184. Производство капролактама. Под ред. В.И. Овчинникова и В.Р. Ручинского. – М.: Химия, 1977. – С. 118.
185. Чернышев А.К., Герасименко В.И., Сокол Б.А., Костарев А.А., Левин Б.В., Зубов С.Ю. Капролактамы: свойства, производство, применение. – М.: Издательский центр «Информхимия», 2016. – Т. 1. – С. 396.
186. Патент № 2350386 (Россия). Оpubл. 27.03.2009. БИ № 9.
187. Тимошин Е.С., Морозов Л.Н., Батанов А.А. Одноступенчатый пароуглекислотный риформинг природного газа с использованием реактора с

керамическими нагревательными трубами // *Химическая технология*. – 2020. – Т. 21. – № 4. – С. 181–186.

188. Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В. Мембранный каталитический реактор. Режимы работы, кинетический эксперимент // *Катализ в промышленности*. – 2015. – № 4. – С. 14–21.

189. Брыкин А., Артемов А. Арсеньева Д. Электроконденсационный метод синтеза кремния, углерода и карбида кремния // *Современная электроника*. – 2015. – №4. – С. 74–79.

190. Международная заявка WO 2012/112065. Оpubл. 23.08.2012.

191. Патент № 2314870 (Россия). Оpubл. 20.01.2008. БИ № 2.

192. Дубровский А.Р., Кузнецов С.А., Рябов Е.В., Беляев В.Д., Кузин Н.А., Кириллов В.А., Собянин В.А. Катализаторы нового поколения и микроструктурированные реакторы-теплообменники для паровой конверсии монооксида углерода // *Российский химический журнал*. – 2011. – Т. 55. – № 2. – С. 43–51.

193. Burke L.D., Nugent P.F. The electrochemistry of Gold: II The electrocatalytic behavior of the metal in aqueous media // *Gold Bull.* – 1998. – № 31. – P. 39–50.

194. Lei Y., Cant N.W., Trimm D.L. Kinetics of the water-gas shift reaction over a rhodium promoted iron-chromium oxide catalyst // *Chem. Eng. J.* – 2005. – V. 114. – P. 81–85.

195. Liu Q., Ma W., He R., Mu Z. Reaction and characterization studies of industrial Cr-free iron-based catalyst for high-temperature water gas shift reaction // *Catal. Today*. – 2005. – V. 106. – P. 52–56.

196. Tida H., Igarashi A. Difference in the reaction behavior between Pt–Re/TiO₂ (Rutile) and Pt– Re/ZrO₂ catalysts for low-temperature water gas shift reactions // *Appl. Catal.* – 2006. – V. 303. – P. 48–55.

197. Patt J., Moon D.J., Philips C. et al. Molybdenum Carbide Catalysts for Water-Gas Shift // *Catal. Lett.* – 2000. – V. 65. – P. 193–195.

198. Солодова Н.Л., Черкасова Е.И., Абдуллин А.И., Емельянычева Е.А. Водород – энергоноситель и реагент // Проблемы энергетики. – 2017. – Т. 19. – № 11-12. – С. 39–50.
199. Патент № 2282496 (Россия). Опубл. 27.08.2006. БИ № 24.
200. Шинкевич П.С., Вельможина К.А., Политаева Н.А. Оценка способности микроводорослей к поглощению углекислого газа в различных условиях на примере *Chlorella kessleri* и других видов // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). – 2024. – № 10. С. 141–153.
201. Singh J., Dhar D.W. Overview of Carbon Capture Technology: Microalgal Biorefinery Concept and State-of-the-Art // Front. Mar. Sci. – 2019. – V. 6.
202. Zhou W., Wang J., Chen P. et al. Bio-mitigation of carbon dioxide using microalgal systems: Advances and perspectives // Renew. Sust. Energ. Rev. – 2017. – V. 76. – P. 1163–1175.
203. Варфоломеев С.Д., Вассерман Л.А. Микроводоросли – источники биотоплива, пищевых, кормовых и лекарственных продуктов // Биотехнология. – 2011. – № 2. – С. 9–33.
204. Vuppaladadiyam A.K., Yao J.G., Florin N. et al. Impact of flue gas compounds on microalgae and mechanisms for carbon assimilation and utilization // ChemSusChem. – 2018. – V. 11. – № 2. – P. 334–355.
205. Khan M.I., Shin J.H., Kim J.D. The promising future of microalgae: Current status, challenges, and optimization of a sustainable and renewable industry for biofuels, feed, and other products // Microbial Cell Factories. – 2018. – V. 17. – P. 36.
206. Ahmad M.T., Shariff M., Yusoff F., Goh Y.M., Banerjee S. Applications of microalga *Chlorella vulgaris* in aquaculture // Rev. Aquac. – 2020. – V. 12. – № 1. – P. 328–346.
207. Saeedi Dehaghani A.H., Pirouzfard V. Производство биодизельного топлива из микроводорослей *Chlorella* sp. и *Spirulina* // Нефтехимия. – 2018. – V. 58. – № 4. – P. 496.

208. Kwon E.E., Jeon Y.J., Yi H. Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds // *Bioresour. Technol.* – 2013. – V. 136. – P. 475–480.
209. Артемов А.В., Переславцев А.В., Вошинин С.А., Бульба В.А., Лищинский В.Л. «Зеленые» технологии в плазменной переработке отходов // *Экология промышленного производства.* – 2021. – № 3. – С. 2–7.
210. Артемов А.В., Переславцев А.В., Вошинин С.А., Бульба В.А., Лищинский В.Л. «Зеленые» технологии в плазменной переработке отходов. Получение и переработка глицерина // *Экология промышленного производства.* – 2022. – № 1. – С. 2–6.
211. Артемов А.В., Переславцев А.В., Вошинин С.А., Бульба В.А., Лищинский В.Л. Получение водорода в процессе плазменной переработки отходов // *Энергия: экономика, техника, экология.* – 2021. – № 6. – С. 30–35.
212. Fukuda H., Kondo F., Noda H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils // *J. Biosci. Bioeng.* – 2001. – V. 92. – № 5. – P. 405–416.
213. Liu Y., Cruz-Morales P., Zargar A., Belcher M.S., Pang B., Englund E., Dan Q., Yin K., Keasling J.D. Biofuels for a sustainable future // *Cell.* – 2021. – V. 184. – № 6. – P. 1636–1647.
214. Wijffels R.H., Barbosa M.J. An outlook on algal biofuels // *Science (N.Y.)*. – 2010. – V. 329. – P. 796–799.
215. Voloshin R.A., Rodionova M.V., Zharmukhamedov S.K., Veziroglu T.N. Review: Biofuel production from plant and algal biomass // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – V. 41. – P. 17257–17273.
216. Rahman M.A., Aziz M.A., Al-khulaidi R., Sakib N., Islam M. Biodiesel production from microalgae *Spirulina maxima* by two step process: Optimization of process variable // *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* – 2017. – V. 10. – P. 140–147.
217. Селищева С.А., Лебедев М.Ю., Решетников С.И., Казаков М.О., Климов О.В., Носков А.С. Кинетика процесса гидрооблагораживания триглицеридов жирных кислот рапсового масла в мягких условиях // *Катализ в промышленности.* – 2013. – № 5. – С. 73–80.

218. Воропаев П.А., Золотарева М.С., Штепа О.И., Никульшин П.А., Егазьянц С.В. Гидроконверсия жирных кислот в биотопливные фракции // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 7. – С. 66–68.

219. Цодиков М.В., Яндиева Ф.А., Чистяков А.В., Гехман А.Е., Моисеев И.И. Прямая высокоселективная конверсия триглицеридов жирных кислот в компоненты моторных топлив // Докл. РАН. – 2012. – Т. 447. – № 5. – С. 534–537.

220. Джабаров Г.В., Биккулова А.И., Воронов М.С., Сарварова К.А., Максимов А.Л. Получение высших жирных кислот и технического глицерина из отходов производства биодизельного топлива // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – №12. – С.42–44.

221. Козеева И.С., Густякова С.И., Макаров А.А., Степанова К.А., Максимов А.Л. // Переработка глицерин содержащих отходов производства метиловых эфиров жирных кислот в реакторе колонного типа со стационарным слоем катализатора // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30 – № 11. – С.19–20.

222. Campbell M.N. Biodiesel: Algae as a Renewable Source for Liquid Fuel // Guelph Eng. J. – 2008. – № 1. – P. 2–7.

223. Chisti Y. Biodiesel from microalgae // Biotechnol. Adv. – 2007. – V. 25. – № 3. – P. 294–306.

224. Петренко А.В., Макаров В.В. Моделирование гетерогенного фотохимического реактора // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22. – № 1. – С. 21–24.

225. Скичко А.С., Лукьянова А.В., Крыцковкина Н.Г., Беляева Н.П., Панфилов В.И. Разработка структуры математической модели процесса культивирования микроводорослей в полостном фотобиореакторе // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24. – № 1. – С. 33–38.

226. Кулов Н.Н., Гордеев Л.С. Математическое моделирование в химической технологии и биотехнологии // Теоретические основы химической технологии. – 2014. – Т. 48. – № 3. – С. 243–248.

227. Болдырева В.Г., Скичко А.С. Математическое моделирование массообменных процессов при культивировании хлореллы в фотобиореакторе с аэрацией // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 11. – С. 20–22.

228. Аркадьева И.Н., Скичко А.С. Математическое моделирование процессов массопереноса при культивировании микроводорослей *Chlorella pyrenoidosa* в автотрофном режиме в фотобиореакторе с аэрацией // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27. – № 1. – С. 12–17.

229. Лелеков А.С., Тренкеншу Р.П. Моделирование содержания хлорофилла в культурах микроводорослей // Математическая биология и биоинформатика. – 2020. – Т. 15. – № 2. – С. 158–171.

230. Лелеков А.С., Тренкеншу Р.П. Двухкомпонентная модель роста микроводорослей в плотностате // Математическая биология и биоинформатика. – 2021. – Т. 16. – № 1. – С. 101–114.

231. Артемов А.В., Переславцев А.В., Вошинин С.А., Бульба В.А., Лищинский В.Л. Переработка отходов байкальского целлюлозно-бумажного комбината с использованием плазменных технологий: технико-экономический анализ // Вода: химия и экология. – 2019. – № 1012. – С. 114–119.

232. Краснобаев Ю.Л., Мелешко В.Ю., Егоркин А.А., Наумов Д.А. Критерии оценки технологий утилизации энергонасыщенных материалов. Сборник научных трудов ФГБОУ ВО МАДИ № 2, ч. 1. – М.: ФГБОУ ВО МАДИ, 2019. – С. 42–45.

233. Краснобаев Ю.Л., Мелешко В.Ю., Егоркин А.А. Определение наилучших доступных технологий при утилизации энергонасыщенных материалов. Международная научная конференция «Современные тренды экологически устойчивого развития», посвященная памяти академика Т.С. Хачатурова. Сборник трудов. – М.: Экономический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2018. – С. 109–110.

234. Краснобаев Ю.Л., Мелешко В.Ю., Егоркин А.А., Беляев П.В. Уточнение критериев отнесения технологий утилизации энергонасыщенных

материалов к наилучшим доступным. Сборник трудов V ВНТК «Современное состояние и проблемы разработки, эксплуатации и утилизации энергонасыщенных материалов». Балашиха: ВА РВСН имени Петра Великого, 2019. С. 251–255.

235. Об утверждении критериев отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий. Постановление Правительства РФ от 31.12.2020 № 2398.

236. Nolting E.E., Cofield J.W., Alexakis T., Tsantrizos P, Manoliadis P., Plasma arc thermal destruction technology for shipboard solid waste. IT3'01 Conference Proceedings, Philadelphia, PA, May 14-18, 2001, P. 14–18.

237. Alexakis T., Tsantrizos P.G., Manoliadis P. et al. A plasma-arc-assisted thermal treatment system for shipboard waste. IT3'02 Conference Proceedings, New Orleans, Louisiana, 2002, P. 1–10.

238. Kaldas A., Alexakis T., Tsantrizos P. Optimization of the marine plasma waste destruction technology. IT3'03 Conference Proceedings, Orlando, Florida, 2003, P. 12–16.

239. Артемов А.В., Переславцев А.В., Вошинин С.А., Бульба В.А., Лищинский В.Л. Плазменная переработка медицинских отходов // Военно-медицинский журнал. – 2021. – Т. 342. – № 4. – С. 59–65.

240. Бобраков А.Н., Кудринский А.А., Кулыгин В.М., Артемов В.А., Жильцов В.А., Лищинский В.Л., Переславцев А.В. Российский опыт переработки твердых радиоактивных отходов: достижения и перспективы // Российский химический журнал. – 2012. – Т. 56. – № 5–6. – С. 76–86.

Приложение А

**Результат расчета технологии плазменной переработки отходов,
содержащих отработанные ионообменные смолы, для комплекса ВТПК с
производительностью по отходам 12500 т/год
(Программа: ТЭО-07-07-2021 База Россия (version 1))**

Наименование	Число установок ГТУ в Комплексе														
	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	2	1	3	2
	Первый этап расчетов						Второй этап расчетов				Третий этап расчетов				
												БТ – 100% на продажу		БТ – 50% на продажу	
	Вариант расчета														
	1*)	2*)	3*)	4*)	5*)	6*)	7*)	8*)	9*)	10*)	11*)	12*)	13*)	14*)	15*)
Поток плазмообр. газа CO ₂ , кг/ч	866	866	866	866	866	866	866	866	866	866	866	866	866	866	866
CO ₂ из ВТПК, кг/ч	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700
CO ₂ из ГТУ, кг/ч	18141	18141	18141	18141	18141	18141	18614	19088	19563	20037	13993	9844	5696	14941	10792
O ₂ от алга-блока, кг/ч	0	1136	568	2273	3409	4545	2273	2273	2273	2273	2273	2273	2273	2273	2273
Степень внутреннего использования CO ₂ (w)	0,05	0,13	0,09	0,21	0,29	0,38	0,21	0,20	0,20	0,19	0,27	0,38	0,62	0,26	0,35
Доп. дутье O ₂ , кг/ч//кг O ₂ на 1 т отходов	336/20 0	336/200	336/200	336/200	336/200	336/20 0	336/200	336/20 0	336/200	336/200	336/200	336/20 0	336/200	336/200	336/200
Эл. мощность 1-го плазмотрона, кВт	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540
Эл. мощность всех плазмотронов, кВт	2360	2360	2360	2360	2360	2360	2360	2360	2360	2360	2360	2360	2360	2360	2360
Синтез-газ, кг/ч//т/год	1075/8 008	1075/80 08	1075/800 8	1075/800 8	1075/80 08	1075/8 008	1075/80 08	1075/8 008	1075/80 08	1075/80 08	1075/8008	1075/8 008	1075/80 08	1075/800 8	1075/800 8

Биодизель, кг/ч//т/год	0	492/366 3	246/1832	984/7326	1476/10 989	1968/1 4652	984/732 6	984/73 26	984/732 6	984/732 6	984/7326	984/73 26	984/732 6	984/7326	984/7326
α – степень замещения природного газа синтез-газом, %	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	8,67	13,01	26,01	8,67	13,01
β – степень замещения природного газа биодизелем, %	0	0	0	0	0	0	2,86	5,72	8,57	11,43	0	0	0	7,62	11,43
Площадь <i>Chlorella vulgaris</i> , м ² /га	0	10000/1	5000/0,5	20000/2	30000/3	40000/ 4	20000/2	20000/ 2	20000/2	20000/2	20000/2	20000/ 2	20000/2	20000/2	20000/2
Биомассы, реализация внешнем потребителем, %	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Биодизель внешним потребителем, %	0	100	100	100	100	75	50	25	0	100	100	100	100	50	50
Влажность биомассы, %	0	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Масло w-3 и w-6 внешним потребителем, %	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Базальтоподобный, шлак, т/год	1457	1457	1457	1457	1457	1457	1457	1457	1457	1457	1457	1457	1457	1457	1457
Электроэнергия, кВт·ч/год	154133 280	151750 0550	1529419 10	1493678 30	1469851 10	14460 2390	149367 830	14936 7830	149367 830	1493678 30	10364939 0	55793 0950	1221251 0	1036493 90	5793095 0

	N ₂	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Σ	2337	2337	2337	2337	2337	2337	2337	2337	2337	2337	2337	2337	2337	2337	2337
Обеспечение населения (эл. энерг.+тепло) / пер. отходов		6,7	6,6	6,6	6,5	6,4	6,3	6,5	6,5	6,5	6,5	4,5	2,5	0,5	4,5	2,5
Количество голов при ежесуточном кормлении в течение года	Свиньи	4429	2215	8858	13287	17716	8858	8858	8858	8858	8858	8858	8858	8858	8858	8858
	Дойные коровы	1203	601	2405	3608	4811	2405	2405	2405	2405	2405	2405	2405	2405	2405	2405
	Яичные куры	686609	343255	1373018	2059527	2746036	1373018	1373018	1373018	1373018	1373018	1373018	1373018	1373018	1373018	1373018
Примечание	ВТПК	ВТПК + БАТ S _{БАТ} = Var					ВТПК + БАТ БД = Var									

*) Состав отходов: ТКО – 50; ТНО – 5; ОПМ – 5; АП – 7; ОД – 6; БО – 2; МО – 25

Приложение Б
Акты о реализации результатов диссертационной работы

Экз. № 1

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор –
проректор по образовательной деятельности
Московского автомобильно-дорожного
государственного технического университета
(МАДИ)
кандидат педагогических наук



И.А. Артемьев

20.15.15 г.

АКТ

о реализации результатов диссертационной работы
на соискание ученой степени кандидата технических наук
Дюбанова Михаила Викторовича

Комиссия в составе председателя комиссии:

Врио заведующего кафедрой «Транспортные установки» доктора
технических наук Катаржина А.В.;

Членов комиссии:

старшего преподавателя кафедры «Транспортные установки» Макеева И.М.,
старшего преподавателя кафедры «Транспортные установки» Ющука Р.В.

рассмотрела материалы диссертационной работы Дюбанова Михаила Викторовича и установила, что результаты, заключающиеся в разработке плазменно-пиролитических способов переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ, в установлении зависимости времени действия адсорбционной колонки от различных условий процесса адсорбции и характеристик сорбента использованы (внедрены, реализованы) в учебном процессе ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный

технический университет (МАДИ)» в дисциплине «Экология и безопасность технических систем» при подготовке специалистов по специальности 23.05.02 «Транспортные средства специального назначения» (специализация «Наземные транспортные комплексы ракетной техники»).

Председатель комиссии:

Врио заведующего кафедрой «Транспортные установки»

доктор технических наук



А.В. Катаржин

Члены комиссии:

Старший преподаватель кафедры

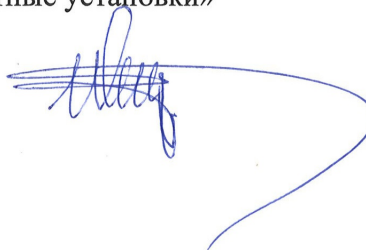
«Транспортные установки»



И.М. Макеев

Старший преподаватель кафедры

«Транспортные установки»



Р.В. Ющук

**Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение
высшего образования «Военная академия Ракетных войск стратегического назначения
имени Петра Великого» Министерства обороны Российской Федерации**

143900, Московская обл., г. Балашиха, ул. Карбышева, д.8



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель начальника академии
по учебной и научной работе

генерал-майор

М.В. Рябченко

«28» ноября 2025 г.

АКТ

реализации результатов кандидатской диссертации
начальника отдела материалов ФГБУН «Межведомственный центр аналитических
исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН» (МЦАИ РАН)
ДЮБАНОВА Михаила Викторовича

Комиссия в составе:

председателя: начальника учебно-методического отдела полковника Мосиенко А.Н.;
членов комиссии: начальника факультета ракетного вооружения полковника
Козлова С.Ю., начальника кафедры № 16 полковника Борисова Р.Б., преподавателя кафедры
№ 16 подполковника Булавского А.С составила настоящий акт в том, что полученные в
диссертации Дюбанова Михаила Викторовича результаты:

- закономерности сорбции ртути ионообменной смолой в режиме динамической
адсорбции (учитывающие влияние концентрации исходного раствора, толщину неподвижного
слоя адсорбента и скорость водопотока на процесс динамической адсорбции ртути (II) на
катионите);

- математическая модель динамической колонной адсорбции загрязняющих веществ из
сточных вод, описывающая зависимость проскоковой кривой от пространственно-временного
профиля концентрации загрязняющих веществ в неподвижном сорбционном слое;

- сорбционно-плазменные способы переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ
реализованы в учебном процессе академии в дисциплине «Основы технологической
безопасности при эксплуатации энергонасыщенных материалов» в рамках основной
образовательной программы высшего образования по специальности 24.05.01 «Проектирование,
производство и эксплуатация ракет и ракетно-космических комплексов» специализации
«Заправочно-нейтрализационное оборудование и системы термостатирования и газоснабжения
технических и стартовых комплексов».

Председатель комиссии

полковник

А. Мосиенко

Члены комиссии

полковник

С. Козлов

полковник

Р. Борисов

подполковник

А. Булавский



**ФИЛИАЛ АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА
«ЦЕНТР ЭКСПЛУАТАЦИИ ОБЪЕКТОВ НАЗЕМНОЙ
КОСМИЧЕСКОЙ ИНФРАСТРУКТУРЫ» -
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ПРИКЛАДНОЙ МЕХАНИКИ ИМЕНИ АКАДЕМИКА
В.И.КУЗНЕЦОВА»**

ул. Пруд Ключики, 12А, Москва, 111024; тел: (495) 221-86-04 (многоканальный), факс: (495) 221-8605,
https://www.russian.space, e-mail: niipm@russian.space
ОКПО 47675231 ОГРН 1207700033760, ИНН/КПП 9702013720/772243001

УТВЕРЖДАЮ

Главный конструктор по заправке и
заправочному оборудованию –
начальник центра филиала
АО «ЦЭНКИ» – «НИИ ПМ им.
академика В.И. Кузнецова»,
кандидат технических наук



А.В. Николаев

_____ 20__ г.

Акт

о реализации научных положений и выводов диссертационной работы
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Дюбанова Михаила Викторовича

Комиссия в составе: председателя комиссии – начальника отдела несоизмерительного оборудования 17 филиала АО «ЦЭНКИ» – «НИИ ПМ им. академика В.И. Кузнецова» д.т.н., доцент В.М. Шульга членов комиссии: начальника комплексного конструкторского отдела 11 филиала АО «ЦЭНКИ» – «НИИ ПМ им. академика В.И. Кузнецова» к.т.н. П.Е. Полянского, начальника конструкторского отдела 16 филиала АО «ЦЭНКИ» – «НИИ ПМ им. академика В.И. Кузнецова» к.филос.н. Н.А. Редина констатирует, что новые научные результаты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук Дюбанова Михаила Викторовича, заключающиеся в разработке сорбционно-плазменных способов переработки ртутьсодержащих загрязняющих веществ с получением полезной продукции использованы при проведении научных исследований по направлению разработки методов (способов) нейтрализации паров опасных веществ, промышленных стоков с обеспечением экологической защиты окружающей среды внедрены в рабочие процессы организации.

Новые научные результаты использованы при выполнении темы ОКР «ЗНС-Восток-2» и при обосновании и разработке требований тактико-технических и технических заданий в части, касающейся обеспечения необходимых значений показателей очистки промстоков от нефтепродуктов и ртутьсодержащих загрязняющих веществ.

Научные результаты и положения, обоснованные и разработанные в рамках диссертационной работы М.В. Дюбанова, имеют значительную теоретическую и практическую значимость, состоящую в развитии и совершенствовании систем очистки промстоков.

Председатель комиссии:

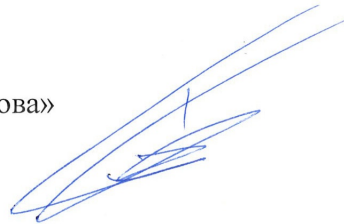
Начальника отдела весоизмерительного
оборудования 17 филиала АО «ЦЭНКИ» –
«НИИ ПМ им. академика В.И. Кузнецова»
д.т.н., доцент



В.М. Шульга

Члены комиссии:

Начальник отдела ККО-11
филиала АО «ЦЭНКИ» –
«НИИ ПМ им. академика В.И. Кузнецова»
к.т.н.



П.Е. Полянский

Начальник отдела КО-16
филиала АО «ЦЭНКИ» –
«НИИ ПМ им. академика В.И. Кузнецова»
к.филос.н.



Н.А. Редин