

На правах рукописи

Челышева

Челышева Валентина Павловна

**СНИЖЕНИЕ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ
СОРБЕНТАМИ ХИТОЗАН-ОКСИД ГРАФЕНА**

1.6.21. Геоэкология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2025

Работа выполнена в Высшей школе гидротехнического и энергетического строительства Инженерно-строительного института, Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Научный руководитель: **Политаева Наталья Анатольевна**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Атаманова Ольга Викторовна**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Экология и техносферная безопасность», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», г. Саратов.

Степанова Светлана Владимировна, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Инженерной экологии», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», г. Белгород

Защита состоится «26» декабря 2025 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета У.1.6.21.46 в ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29, к.10, Гидрокорпус-2, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте ФГАОУ ВО «СПбПУ» <https://www.spbstu.ru>.

Автореферат разослан «__» 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Чусов Александр Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Существенное антропогенное воздействие на природную геосистему оказывают предприятия газового комплекса. Они проводят добычу, переработку и хранение природного газа. При реализации данного процесса образуются сточные воды, которые после очистных сооружений закачиваются в пласт земли. Такие предприятия в комплексе с природной системой образуют природно-техническую систему (ПТС). Для безопасного функционирования данной ПТС необходимо обеспечить закачку в пласт очищенных стоков до значений, предъявляемых СТО Газпром 159–2016 «Гидроэкологический контроль на пунктах размещения попутных вод и вод, использованных для собственных производственных и технологических нужд». Сточные воды предприятий газового комплекса — это смесь пластовых вод, образующихся при добыче газа из скважин, и сточных вод, образующихся в процессе очистки и осушки газа. Основными поллютантами сточных вод газодобычи являются ионы тяжелых металлов (ИТМ). На данный момент, разработанные системы очистки сточных вод, представляют собой громоздкие и дорогостоящие конструкции, поэтому работы, направленные на усовершенствование систем очистки сточных вод предприятий газового комплекса от ионов тяжелых металлов, являются актуальными для решения геоэкологической задачи. Для очистки сточных вод современным и инновационным направлением является использование графеновых сорбентов из-за их высокой сорбционной способности. Однако использование данных сорбентов в чистом виде технически затруднено. Из-за низкой насыпной плотности при очистке сточных вод лёгкие частицы графена уносятся с водой, поэтому разработка комбинированных сорбционных материалов на основе хитозана позволит решить техническую проблему.

Степень разработанности темы исследования. В работе использован опыт российских и зарубежных специалистов в области разработки и исследования сорбентов. Очисткой сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью сорбционных материалов занимались Атаманова О. В., Степанова С. В., Шайхиев И. Г., Никитина И. С. Проблемам очистки сточных вод с помощью органических сорбентов посвящены труды Морыгановой Ю. А., Свергузовой С. В., Сапроновой Ж. А., Кудиновой Ю. А., Еремина В. В., Бабкина А. В., Буракова А. Е., Martina De Marco, Robert Menzel, Salem M. Bawaked, Mohamed Mokhtar, Abdullah Y. Obaid, Sulaiman N. Basahel, Milo S. P. Shaffer. Разработке сорбционных материалов на основе хитозана посвящены труды Тарановской Е. А., Зенитовой Л. А., Татаринцевой Е. А., Ольшанской Л. Н.

Цель работы: минимизация загрязнений сточных вод ионами тяжелых металлов предприятий газового комплекса за счет разработки геоинженерной системы на основе сорбционной очистки.

Для достижения поставленной цели диссертационного исследования определены следующие задачи:

- разработать геоинженерную систему, состоящую из модернизированного адсорбера с загрузкой из высокоэффективного сорбционного материала, для очистки сточных вод предприятий газового комплекса;
- разработать технологию изготовления сорбционных материалов из биополимера хитозана, декорированного оксидом графена и/или бетулином;
- апробировать полученные сорбционные материалы на сточных водах предприятия газового комплекса;
- предложить усовершенствование системы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов на предприятиях газового комплекса;
- исследовать возможности утилизации отходов разработанной геотехнической системы (отработанных сорбционных материалов) очистки сточных вод газодобычи для выращивания технических культур для городского озеленения;
- рассчитать экономическую целесообразность использования полученных сорбционных материалов, а также предотвращенный экологический ущерб.

Объект исследования – геоинженерные средства, сточные воды предприятий газового комплекса, сорбционные материалы на основе биополимера хитозана, декорированного оксидом графена и/или бетулином.

Предмет исследования – очистка сточных вод предприятий газового комплекса за счет геоинженерных средств на основе биополимера хитозана, декорированного оксидом графена и/или бетулином.

Научная новизна работы.

1. Разработан новый метод геоинженерной защиты природной среды от загрязнений сточными водами предприятий газового комплекса.
2. Разработан усовершенствованный метод очистки сточных вод предприятий газового комплекса от ионов тяжелых металлов за счет использования модернизированной конструкции адсорбера с загрузкой из высокоэффективных сорбционных материалов на основе биополимера хитозана, декорированного оксидом графена и/или бетулином.
3. Определены физико-химические и механические свойства разработанных сорбционных материалов, позволяющие адекватно оценить их геозащитную способность при очистке сточных вод газодобычи от ионов тяжелых металлов.
4. Обоснован метод использования отходов разработанной системы очистки сточных вод предприятий газового комплекса для выращивания технических культур для городского озеленения.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы заключается в решении важной геоэкологической задачи, связанной с разработкой метода очистки сточных вод от ИТМ предприятий газового комплекса, за счет использования модернизированной конструкции адсорбера с загрузкой из высокоэффективных

сорбентов на основе биополимера хитозана, декорированного оксидом графена и/или бетулином; в изучении строения и свойств сорбционных материалов.

Практическая значимость работы состоит в разработке средств геоинженерной защиты природной среды от сточных вод предприятий газового комплекса за счет использования модернизированной конструкции адсорбера с загрузкой из высокоэффективных сорбентов на основе биополимера хитозана, декорированного оксидом графена и/или бетулином. Предложен способ утилизации отработанных сорбционных материалов путем добавки их в почвогрунты для выращивания технических культур для городского озеленения. Рассчитан предотвращенный экологический ущерб водным объектам Ленинградской области при использовании разработанных сорбционных материалов на газовых предприятиях, который составил 350 597 тыс. руб./год.

Получены акты испытания разработанного сорбционного материала из биополимера хитозана, декорированного оксидом графена и/или бетулином на следующих филиалах ООО «Газпром ПХГ», «Елшанская УПХГ», «Инженерно-технический центр», «Московское УПХГ» и «Невское УПХГ». По результатам испытаний выявлено научно-практическое значение разработанных сорбентов и рассмотрена возможность их внедрения в технологический процесс (Акты промышленных испытаний и аprobации от 19.07.2024 №01-03-1126; от 27.02.2025 № 01-03-25; от 23.03.2025 № 01-03-153; от 14.05.2025 № 01-03-543).

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (Акт внедрения от 01.04.2025 № 31/2958).

Положения, выносимые на защиту.

1. Сорбционный материал на основе биополимера хитозана, декорированного оксидом графена в двух видах (гранулы, пластины) позволит снизить концентрацию ионов тяжелых металлов в сточных водах предприятий газового комплекса. Эффективность очистки сточных вод варьируется от 55 до 98%.

2. Разработанная и изготовленная модель адсорбера с извлекающейся сеткой позволит обеспечить более доступную смену отработанных сорбентов и упростит систему очистки сточных вод предприятий газового комплекса.

3. Применение отработанных сорбционных материалов на основе биополимера хитозана, декорированного оксидом графена и/или бетулином в качестве добавки их в почвогрунты, позволит повысить плодородие почв и даст возможность использовать их для выращивания технических культур для городского озеленения.

Методология и методы исследования. При решении поставленных в работе задач использовали методический подход комплексного решения задачи геоинженерной защиты природной среды от сточных вод предприятий газового комплекса, для чего были использованы методы получения сорбентов (покапельного гранулирования и высокотемпературной сушки), комплекс современных методов определения состава и структуры полученных сорбентов, а также проведения необходимых агрофизических испытаний. В дополнение к

ним использовались методики лабораторных и натурных испытаний сорбционных материалов, определения состава сточных вод, а также методы спектрофотометрического анализа и атомно-адсорбционной спектрометрии, методы статической обработки экспериментальных данных и микроструктурного анализа.

Степень достоверности и аprobация полученных результатов.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных методов исследования, утвержденных в нормативных документах (ГОСТ, ПНДФ), высокоточного оборудования, значительным объемом исследований и применением статистических методов обработки данных. Основные положения коррелируют с известными закономерностями в области исследования.

Главные результаты научно-исследовательской диссертационной работы были доложены на следующих конференциях: Всероссийская международная конференция «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире»; конференция Неделя науки ИСИ г. Санкт-Петербург 26–30 апреля 2021 г.; XXII Всероссийская научно-практическая конференция «Общество, наука, инновации»; НПК; Международная научная экологическая конференция на тему «Охрана окружающей среды – основа безопасности страны», г. Москва; XII Конгресс молодых ученых на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», г. Санкт-Петербург; Международная научная конференция, Алушта-Белгород. Алушта. 05–09 июня 2023 года; V Всероссийская научно-практическая конференция в рамках V Всероссийского научно-общественного форума «Экологический форсайт», г. Саратов.

Работа, представленная по результатам диссертационного исследования, явилась **победителем конкурса** грантов Санкт-Петербурга для студентов, аспирантов, молодых учёных, молодых кандидатов наук в категории: аспирант, проводимый комитетом по науке и высшей школе в 2025 году.

Публикации. По материалам диссертационного научного исследования опубликовано 13 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, а также 3 статьи, которые входят в научометрическую базу SCOPUS (две статьи-Q1, одна статья Q-4).

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 176 страницах и состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и обозначений, списка использованной литературы, включившего в себя 179 наименования и 8 приложений. Работа включает 53 рисунка и 43 таблицы.

Личный вклад автора. Автором сформулирована цель и поставлены задачи исследования, обобщены литературные сведения, получены экспериментальные данные, разработана технология получения нового сорбционного материала, оценена его эффективность, предложена модернизация существующих систем очистки на газовых предприятиях, проанализированы результаты исследований, написаны научные статьи.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение представлено описанием актуальности темы диссертации, степенью разработанности исследования, постановкой целей и задач, обоснованием научной новизны, теоретической и практической значимостью работы, степенью достоверности и аprobацией её результатов.

В первой главе приведены результаты анализа научно-технической литературы в области разработки сорбционных материалов для очистки сточных вод. Рассмотрена история развития сорбционных методов очистки, описаны перспективы ее применения на предприятиях газового комплекса. Проведен патентный поиск аналогов и прототипов, разрабатываемых сорбентов.

Вторая глава включает описание материалов, применяемых в работе и используемых методик исследования.

Для создания сорбционных материалов из хитозана, оксида графена и бетулина использовалось два метода. 1 - *Метод покапельного гранулирования (ПГ)*: формирование гранулированных СМ производили из шприца-дозатора со скоростью 5 мл/мин. Готовили смесь (хитозан, оксид графена и/или бетулин) и покапельно вводили в 5% раствор едкого натрия (NaOH) комнатной температуры. Сформированные гранулы СМ промывали дистиллированной водой более 5 раз до значений pH 7,0. Далее СМ высушивали при комнатной температуре в течение суток. 2. - *Метод термической обработки (ТО)*. Для получения пластинчатых СМ готовили смесь: (хитозан, оксид графена), которую наносили на стеклянную подложку равномерным слоем толщиной в 1-2 мм и подвергали термической обработке в сушильном шкафу при температуре 200 °C. В результате получали пластины, которые разрезали на квадраты размером 5x5 мм. Для определения механических (истираемость, измельчаемость) и физико-химических (влагоемкость, плавучесть, pH, насыпная плотность) свойств полученных СМ использовали ГОСТ 33627-2015. Для микроструктурного анализа использовали сканирующий электронный микроскоп со встроенным анализатором энергодисперсии (Aspex Corporation), для получения ИК-спектров использовали спектрометр марки FSM 1201. Для определения начальных и конечных концентраций ионов тяжелых металлов в модельных и сточных водах применяли методы спектрофотометрического анализа и атомно-адсорбционной спектрометрии. Для изучения антибактериальных свойств полученных СМ применяли методики определения общего микробного числа и спектрофотометрического анализа концентраций бактериальных клеток *E.coli* в воде на спектрофотометре UV-Visible Spectrophotometer 50 Scan.

Третья глава. Экспериментальная часть.

В п. 3.1 рассматривается природно-техническая система (ПТС), образующаяся при добыче природного газа, в виде взаимодействия природной геосистемы (пластовые воды, залежи газа, почва) и промышленной системы (добыча, очистка и осушка природного газа, образование и очистка сточных вод) и их взаимосвязь за счет закачки очищенных сточных вод обратно в пласт (рисунок 1). При добыче природного газа образуются сточные воды (смесь пластовых вод и вод после очистки и осушки газов). Анализ составов значений

пластовых и сточных вод, поступающих на очистные сооружения предприятий газового комплекса, показывает превышение норматива СТО Газпром 159-2016 по ионам тяжелых металлов (рисунок 2).

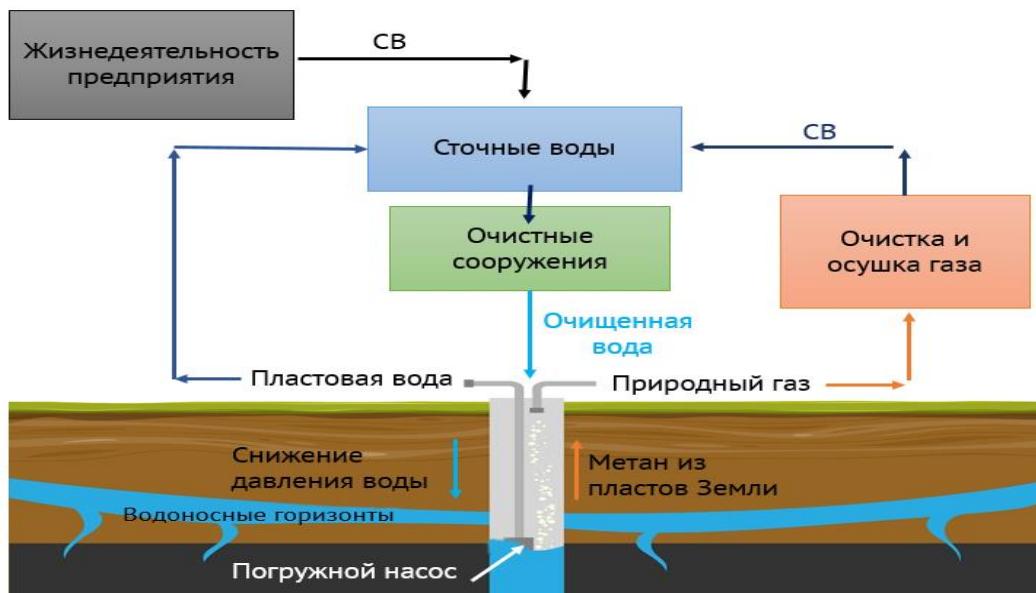


Рисунок 1 – Природно-техническая система

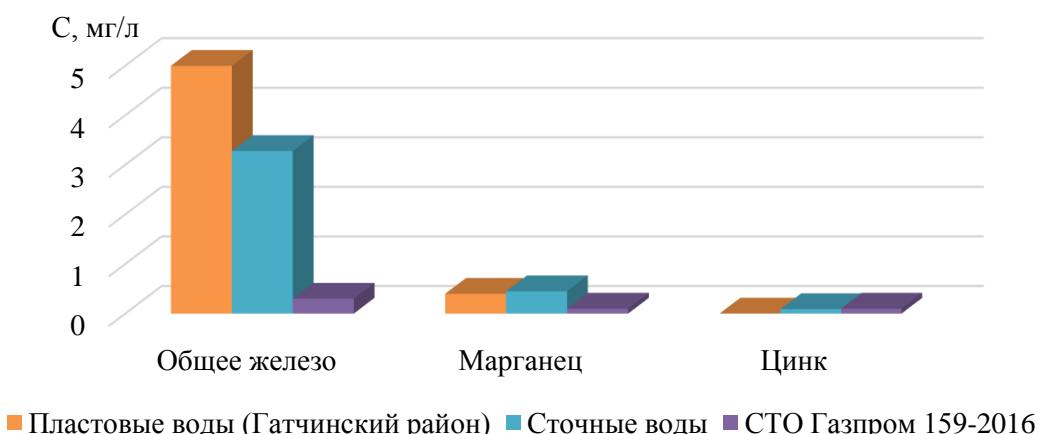


Рисунок 2 – Состав сточных и пластовых вод предприятия газового комплекса

Для закачки воды обратно в пласт земли необходимо провести очистку сточных вод до значений, установленных СТО Газпром 159-2016 «Гидроэкологический контроль на пунктах размещения попутных вод и вод, использованных для собственных производственных и технологических нужд» (рисунок 2), это обеспечит минимизацию негативного воздействия предприятий газового комплекса на природную среду и экологичное функционирование ПТС.

В п. 3.2 для усовершенствования системы очистки сточных вод предприятий газового комплекса от ионов тяжелых металлов (ИТМ) предлагается использовать адсорбционную очистку. Для этого была разработана технология получения СМ на основе хитозана и оксида графена и изучены их физико-химические свойства. Для улучшения сорбционных свойств оксида графена, его подвергали термоудару при температуре 300 °С. В качестве

связующего использовали хитозан, предварительно растворенный в 3% уксусной кислоте. В некоторые образцы СМ добавляли бетулин для придания антибактериальных свойств. СМ изготавливали двумя методами: покапельного гранулирования и термической сушки. В таблице 1 представлен состав полученных сорбентов. Вид изготовленных СМ представлен на рисунке 3.

Таблица 1 – Состав изготовленных СМ из биополимера хитозана, декорированного оксидом графена и/или бетулином

Название сорбента	Метод изготовления	Оксид графена (ОГ), г/%	Хитозан (Х), мл/%	Бетулин (Б), г/%
Х-ОГ пластины	ТО	1/1	99/99	0
Х-ОГ гранулы	ПГ	1/1	99/99	0
Х-ОГ-Б ₁ гранулы	ПГ	1/1	98/98	1/1
Х-ОГ-Б ₂ гранулы	ПГ	1/1	97/97	2/2

ТО- термическая обработка; ПГ – покапельное гранулирование;

Х-ОГ – оксид графена -хитозан; Х-ОГ-Б оксид графена -хитозан -бетулин.



Рисунок 3 – СМ из биополимера хитозана, декорированного оксидом графена и/или бетулином: А- Х-ОГ гранулы; Б- Х-ОГ-Б₁ гранулы; В – Х-ОГ-Б₂ гранулы; Г- Х-ОГ пластины)

Были определены механические и физико-химические свойства полученных СМ (таблица 2).

Таблица 2 – Физико-химические и механические свойства СМ

Параметр	Х-ОГ	Х-ОГ-Б ₁	Х-ОГ-Б ₂	ГОСТ 33627-2015
Влагоемкость, W _a , %	1,82	2,66	5,48	<20
Водородный показатель pH	6,30	6,30	6,29	2-7
Насыпная плотность сорбента, р, г/мл	0,37	0,25	0,25	0,2-0,6
Удельный объем, V _{уд} , см ³	5,01	7,80	10,50	< 10
Истираемость, И, %	0,05	0,24	0,37	< 15
Плавучесть, П, %	64	79	84	> 50
Измельчаемость, %	4	3	3	< 4

Все СМ соответствуют требованиям ГОСТ 33627-2015, предъявляемым к угольным сорбентам.

Проведенный микроструктурный анализ (рисунок 4) исходного хитозана показал наличие слоистой структуры, характерной для хитозана. При добавлении оксида графена в СМ наблюдаются поры, расположенные между слоями хитозана, характерные для оксида графена. Основной размер пор варьируется от 4 до 12 нм (мезопоры). Поры с размером менее 1,5 нм наблюдаются в незначительном количестве. Пористая структура СМ позволяет предположить физический механизм адсорбции ИТМ из сточных вод.

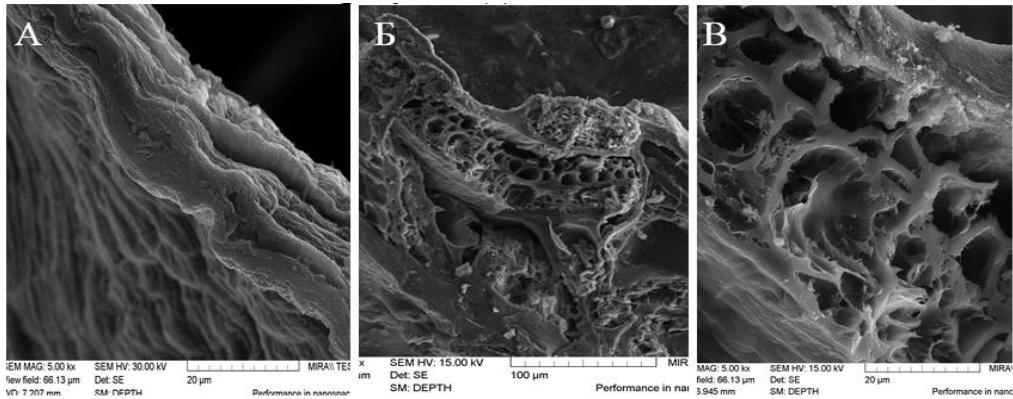


Рисунок 4 - Морфология поверхности:
А – хитозан x 200; Б – Х-ОГ x 100, В- Х-ОГ x 200

Для СМ были сняты ИК-спектры, на всех исследуемых образцах были выявлены полосы поглощения в области 3200–3500 cm^{-1} , свидетельствующие о наличии связанных водородными связями ОН-групп и обнаружены валентные колебания группы С=О при 1765 -1645 cm^{-1} . Наличие данных групп позволяет предположить, что извлечение ИТМ может происходить не только за счет физической сорбции, но и за счёт хемосорбционных процессов, обусловленных функциональными группами.

Для получения гранулированных СМ на основе хитозана, оксида графена и бетулина была разработана блок-схема, представленная на рисунке 5. В смеситель (С₁) с помощью дозатора подаются компоненты СМ

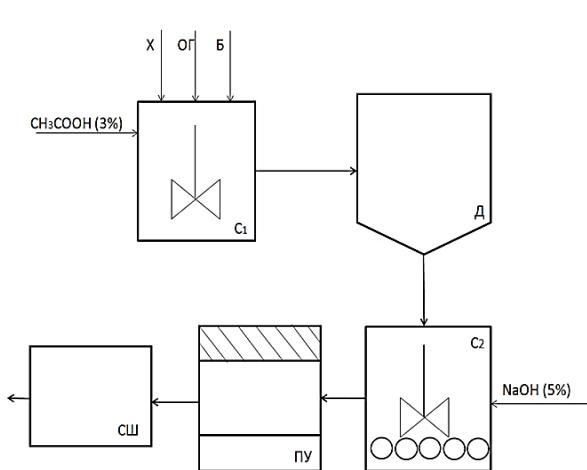


Рисунок 5 – Блок-схема получения гранулированных СМ

Предварительно хитозан (Х) смешивается с уксусной кислотой (CH_3COOH 3%) и добавляется оксид графена (ОГ) и/или бетулин (Б) в зависимости от состава изготавливаемого сорбента. Далее с помощью дозирующего устройства (Д) изготовленная смесь покапельно вводится в раствор едкого натрия (NaOH 5%), который находится в смесителе (С₂), и после осаждения полученных гранул изготовленный сорбент направляется в промывочное устройство (ПУ) для достижения $\text{pH} = 7$ и осушается в сушильном оборудовании (СШ).

В п. 3.3 описано испытание разработанных сорбционных материалов (Х-ОГ в виде гранул и пластины) на модельных (М) и сточных (С) водах предприятия. Основными поллютантами сточных вод предприятий газового комплекса являются тяжелые металлы, такие как медь, общее железо, марганец и цинк. Результаты эффективности очистки сорбционными материалами от ИТМ представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Эффективность очистки СВ предприятия газового комплекса

ИТМ	Вид СВ	C_0 , мг/дм ³	C_k , мг/дм ³	Э, %	СанПиН 1.2.3685-21 мг/дм ³
Х-ОГ пластины					
Медь	М	5,00 (+ 0,50)	0,05 (+ 0,30)	99,0	0,005
Железо	С	3,17 (+ 0,70)	3,17 (+ 0,27)	00,0	0,3
Марганец	С	0,49 (+ 0,11)	0,01 (+ 0,09)	97,9	0,1
Х-ОГ гранулы					
Медь	М	5,00 (+ 0,50)	0,09 (+ 0,30)	98,3	0,005
Железо	С	3,40 (+ 0,70)	1,24 (+ 0,27)	63,5	0,3
Марганец	С	0,42 (+ 0,11)	0,09 (+ 0,09)	86,2	0,1
Цинк	С	0,09 (+ 0,03)	0,04 (+ 0,39)	55,2	0,1

C_0 – начальная концентрация вещества; C_k – конечная концентрация вещества; Э – эффективность очистки.

В ходе экспериментов было выявлено, что сорбент Х-ОГ – пластины в сточных водах в течение 1 часа теряет свою механическую прочность и разрушается в процессе очистки, поэтому указанный СМ исключен из дальнейших испытаний. Далее изучались только сорбенты, полученные покапельным гранулированием.

Были подобраны оптимальные параметры процесса очистки сточных вод от ИТМ: соотношение СМ к сточным водам – 32,5 г на 1 л, значение pH = 7,0 ± 0,5, время сорбционного равновесия 20 минут. Построена изотерма адсорбции для катионов меди и определена сорбционная емкость ($A_{Cu^{2+}} = 60$ мг/г для Х-ОГ гранулы).

В п. 3.4 описывается исследование СМ Х-ОГ-Б₁ и Х-ОГ-Б₂ на способность инактивировать кишечную палочку (*Escherichia coli*). Данный вид микроорганизмов обитает в рассматриваемых сточных водах газовых предприятий. Для улучшения обеззараживания сточных вод в СМ добавляли бетулин. Для этого было проведено две серии испытаний СМ Х-ОГ-Б₁ и Х-ОГ-Б₂ по двум методикам. Концентрации бактерий в исследуемом растворе составляли $C_0 = 0,005$; 0,01; 0,02; 0,1; 0,5; 1 КОЕ/мл. Эффективность обеззараживания *Escherichia coli* от массы СМ Х-ОГ-Б₁ и Х-ОГ-Б₂ составила 61-90 (+0,5) % для Х-ОГ-Б₁ при максимальной исходной концентрации 0,02 КОЕ/мл и 51-77 (+0,1) % для Х-ОГ-Б₂ при максимальной исходной концентрации 1 КОЕ/мл. Испытания СМ (Х-ОГ-Б₁ и Х-ОГ-Б₂) по отношению к микроорганизмам *E.coli* показали снижение количества патогенных микроорганизмов. Выявлено, что СМ с добавлением бетулина в соотношении

2 г показывает наилучший результат. Однако, при начальной концентрации микроорганизмов в воде ($C_n=0,1$ КОЕ/мл) эффективность сорбента снижается. Следовательно, в сточных водах, где необходимо дополнительно проводить микробиологическую очистку целесообразнее использовать сорбент с добавлением бетулина, учитывая предельную концентрацию.

В п. 3.5 представлена модернизация адсорбера для использования его в системе геоинженерной защиты. Использование разработанных СМ предлагается в адсорбере. Нами была предложена модернизированная модель адсорбера, основанная на модели с каскадной ударно-струйной форсункой (Патент № 169692). Главным усовершенствованием адсорбера, в отличие от прототипа, является сетка с подъёмным механизмом, которая позволит упростить замену СМ (Рисунок 6). В данной модели верхняя крышка адсорбера выполнена с резьбой для герметичного использования. При замене сорбционного материала необходимо открыть крышку и извлечь отработанный СМ вместе с сеткой. Труба для подачи жидкости складывается внутри адсорбера к левой стенке, а поток очищенной воды регулируется специальным клапаном. На 3D принтере была создана модель усовершенствованного адсорбера в 1:10 (рисунок 6А), которая позволила смоделировать испытания разработанных СМ.

Также были рассчитаны основные параметры адсорбера: полная высота адсорбера составляет ~ 250 см, внутренний диаметр 50 см, объем загрузки сорбента $0,48 \text{ м}^3$.

В п. 3.6 описано усовершенствование системы очистки сточных вод предприятий газового комплекса. После исследования существующих систем очистки сточных вод на предприятиях газового комплекса было предложено усовершенствование установки КОУ-15 БИО с использованием модернизированной конструкции адсорбера с загрузкой из высокоэффективных СМ на основе биополимера хитозана, декорированного оксидом графена и/или бетулином. Принцип работы установки КОУ-15 БИО заключается в поэтапной

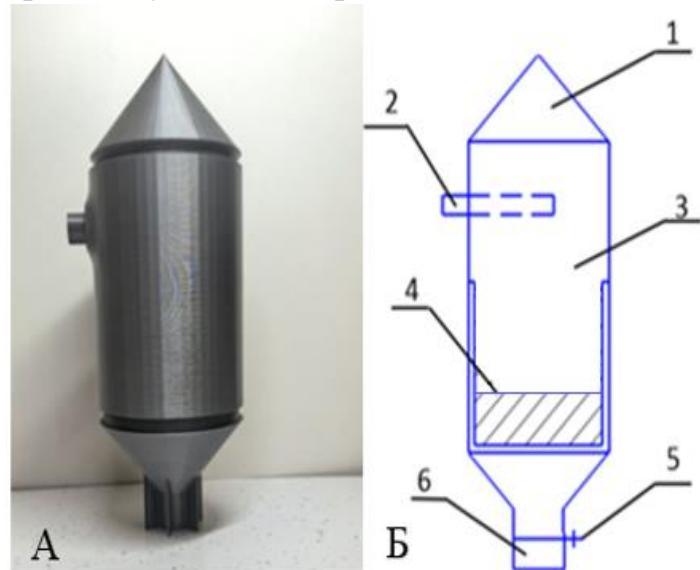


Рисунок 6 - Модель адсорбера: (А) модель выполненная на 3D принтере в масштабе 1:10; (Б) схема адсорбера, где:

1-герметично закрывающаяся крышка адсорбера, 2-складной входной патрубок с распылителем, 3- корпус фильтра, 4-сетка для СМ, 5- клапан для регулирования потока жидкости, 6-выходной патрубок

биологической очистке с дополнительным блоком для сорбционной фильтрации воды. При строительстве новых очистных сооружений предлагается усовершенствовать данную систему, объединив блок дополнительной очистки с основной установкой биологической очистки, а также исключив фильтр осветительный. Сорбционную установку, состоящую из двух адсорберов, предлагается заменить одним на предложенную модернизированную конструкцию адсорбера с сорбционной загрузкой из высокоэффективных СМ (рисунок 7). Такая система очистных сооружений обеспечивает высокоэффективную очистку сточных вод от ИТМ, усиливает эффект обеззараживания воды, а также сокращает площадь для строительства очистных сооружений.

Принцип работы другой системы очистки сточных вод предприятий газового комплекса (блочно-модульной установки UniRAIN 100(01)) заключается в поэтапном удалении загрязнений за счет механических и физико-химических методов, а также в последующей инактивации микроорганизмов за счет ультрафиолетового обеззараживания. Механическая очистка проводится с помощью фильтр-сепаратора, где происходит удаление взвешенных веществ, а физико-химический этап включает в себя флотатор-коагулятор. Загрязнения в виде флотопены собираются на поверхности и удаляются скребками в лоток сбора пены, откуда самотеком сбрасываются в резервуар. Стоки после флотатора поступают на установку обеззараживания, которая является завершающим этапом очистки сточных вод на установке UniRAIN100(01). При строительстве новых очистных сооружений нами предлагается усовершенствовать данную систему за счет замены флотатора на модернизированный адсорбера с загрузкой из высокоэффективных СМ (Х-ОГ-Б₂) (рисунок 8). Это поможет сократить энергетические и материальные затраты на процесс очистки СВ, а также повысить эффективность обеззараживания воды.

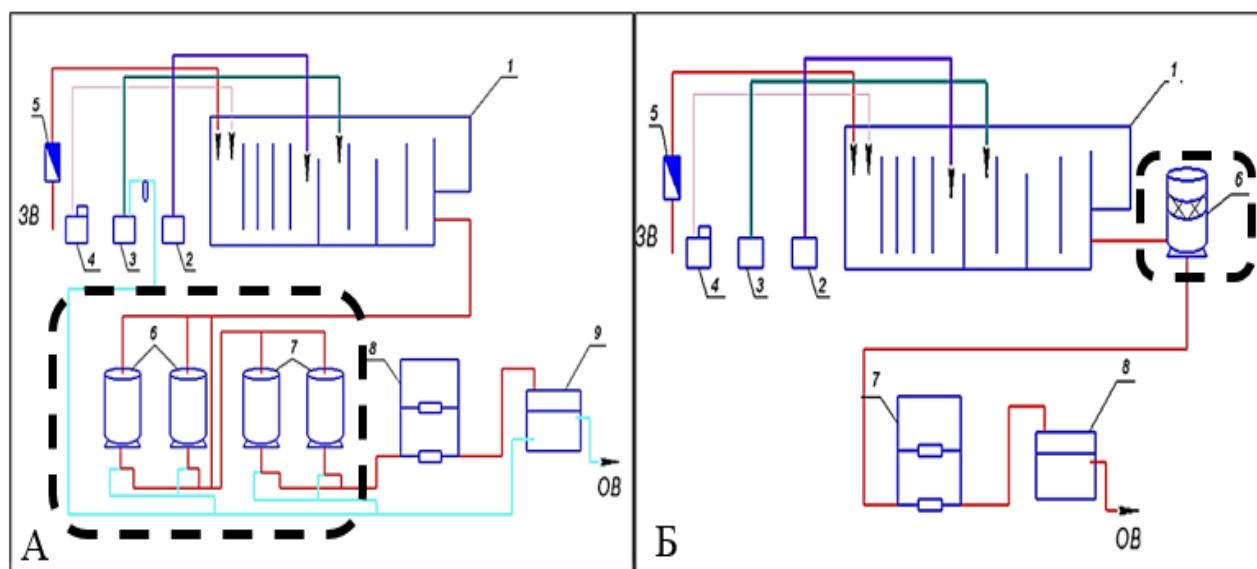


Рисунок 7 – схема установки очистки сточных вод КОУ-15 БИО

A. Исходная система очистки:

1. Блок емкостей: многокамерный аэротенк, камеры коагуляции, флокуляции, вторичный отстойник, аэробный стабилизатор, биофильтр с плавающей загрузкой, камеры сбора очищенного и обеззараженного стока.
2. Дозирующий комплекс коагулянта.
3. Дозирующий комплекс флокулянта.
4. Установка обезвоживания осадка.
5. Расходомер.
6. Фильтр осветительный.
7. Фильтр сорбционный.
8. Установка обеззараживания стока.
9. Емкость промывки воды.

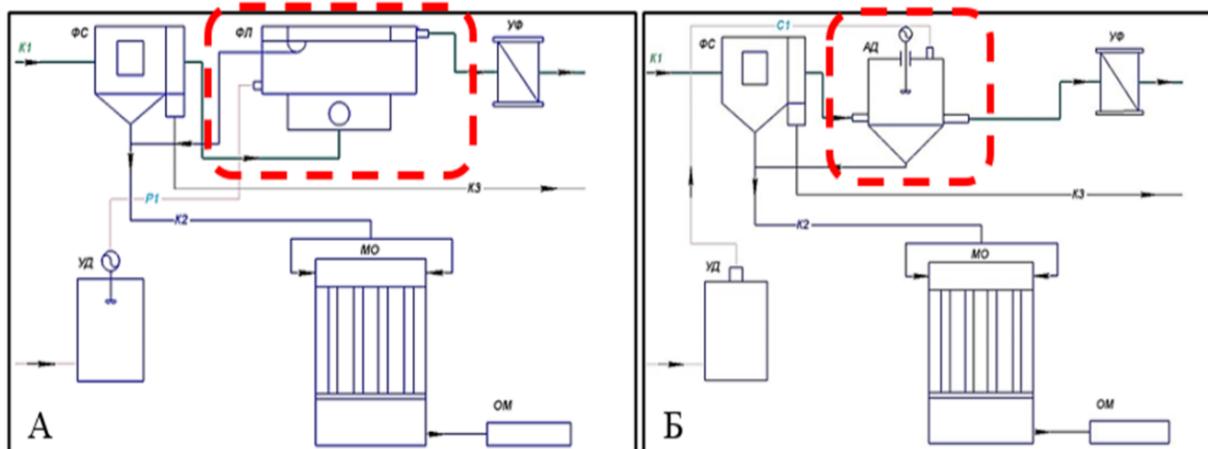


Рисунок 8 – схема блочно-модульной установки очистки сточных вод UniRAIN 100(01)

A. Исходная система очистки:

- ФС – Фильтр-сепаратор ФС 06.00.000
ФЛ – Флотационно - фильтрационная установка ФФУ-6М
УФ – Установка обеззараживания воды УДВ – 1А145-10-50
УД – Установка дозирования
МО – Установка сбора и обеззараживания осадка УСиО-4
ОМ – Отстойник мешков
К1 – Трубопровод подачи стоков на очистку
К2 – Трубопровод подачи осадка / фугата на обезвоживание
К3 – Трубопровод откачки нефти
Р1 – Трубопровод реагента

Б. Усовершенствованная система очистки:

1. Блок емкостей: многокамерный аэротенк, камеры коагуляции, флокуляции, вторичный отстойник, аэробный стабилизатор, биофильтр с плавающей загрузкой, камеры сбора очищенного и обеззараженного стока.
2. Дозирующий комплекс коагулянта.
3. Дозирующий комплекс флокулянта.
4. Установка обезвоживания осадка.
5. Расходомер.
6. Адсорбер.
7. Установка обеззараживания стока.
8. Емкость промывки воды.

Б. Усовершенствованная система очистки:

- ФС – Фильтр-сепаратор ФС 06.00.000
АД – Адсорбер
УФ – Установка обеззараживания воды УДВ – 1А145-10-50
УД – Установка дозирования
МО – Установка сбора и обеззараживания осадка УСиО-4
ОМ – Отстойник мешков
К1 – Трубопровод подачи стоков на очистку
К2 – Трубопровод подачи осадка / фугата на обезвоживание
К3 – Трубопровод откачки нефти
Р1 – Трубопровод реагента

Четвертая глава посвящена разработке способа утилизации отработанных СМ после очистки сточных вод предприятий газового комплекса от ИТМ. Регенерация отработанных СМ не целесообразна. Извлекаемые элементы из сточных вод газодобычи (медь, железо, марганец и цинк) являются микроэлементами, необходимыми для роста и развития растений. Поэтому нами предлагается утилизация отработанного СМ в качестве добавок почвогрунтов для выращивания технических культур для городского озеленения. При этом необходимо учитывать дозу внесения отработанных сорбентов таким образом, чтобы содержание ТМ не превысило значения ПДК тяжелых металлов в почве для пахотного слоя (ГН 2.1.7.2041-06). Для испытания были использованы СМ: 1- Х-ОГ в виде гранул, 2-(Х-ОГ-Б₁), 3- (Х-ОГ-Б₂). В делянки (5x5см) вносили почву с отработанным СМ, после очистки сточных вод, содержащих медь (Cu), цинк (Zn), марганец (Mn) и железо (Fe) в объеме 1 и 2 г на 50 г почвы. В качестве почвы был выбран биогрунт «Экофлора», а в качестве выращиваемых культур использованы: фасоль обыкновенная *«Phaseolus vulgaris L»* и пустырник сердечный *«Leonurus cardiaca»*. Согласно ГОСТ Р ИСО 22030-2009 в каждую делянку помещали по 2 семени фасоли обыкновенной и по 10 семян пустырника сердечного. Первые всходы фасоли обыкновенной появились на 3 день проращивания, пустырника сердечного на 5 день. Видимая разница между делянками без и с отработанными СМ появилась на 7 день. Через 20 дней наблюдалась разница в высоте растений (рисунок 9). Наибольший рост наблюдается у растений с загрузкой сорбента Х-ОГ-Б₂. В таблице 4 представлены результаты всхожести и высоты исследуемых растений.



Рисунок 9 – пророщенные семена фасоли обыкновенной (А) и пустырника сердечного (Б) на 20 день

Таблица 4 – Показатели всхожести семян на 20 день

№ образца	Вид удобрения	Масса отработанного СМ, г	Всхожесть, %	Высота растений, см
Фасоль обыкновенная (<i>Phaseolus vulgaris</i>)				
1	Чистый грунт	0	100	21,5
2	Х-ОГ	1	50	25,0
3	Х-ОГ	2	50	18,0
4	Х-ОГ-Б ₁	1	50	27,0
5	Х-ОГ-Б ₁	2	50	44,0
6	Х-ОГ-Б ₂	1	100	27,0
7	Х-ОГ-Б ₂	2	100	27,5

Продолжение таблицы 4

№ образца	Вид удобрения	Масса отработанного СМ, г	Всходесть, %	Высота растений, см
Пустырник сердечный (<i>Leonurus cardiaca</i>)				
8	Чистый грунт	0	100	4,0
9	Х-ОГ	1	100	5,0
10	Х-ОГ	2	80	4,6
11	Х-ОГ-Б ₁	1	80	4,0
12	Х-ОГ-Б ₁	2	50	4,0
13	Х-ОГ-Б ₂	1	50	4,0
14	Х-ОГ-Б ₂	2	100	4,5

Результаты исследования использования отработанных СМ в качестве добавок в почвогрунты показали, что семена (*Phaseolus vulgaris L* и *Leonurus cardiaca*) прорастали лучше в делянках, наполненных отработанными СМ в количестве 2 г. Всходесть растений при использовании СМ Х-ОГ-Б₂ осталась неизменной, а рост растений увеличился по сравнению с делянкой без добавок на 0,5-5,5 см. Таким образом, отработанные СМ возможно рекомендовать в качестве добавок к почвогрунтам для выращивания технических культур для городского озеленения.

В пятой главе проведен экономический расчет производства СМ (Х-ОГ) и СМ с добавлением бетулина (Х-ОГ-Б₁ и Х-Г-Б₂) производительностью 15 т СМ в год. В таблице 5 представлены расчеты основных экономических показателей при производстве СМ.

Таблица 5 – Основные экономические показатели изготовления СМ производительностью 15 т в год

Основные показатели	Х-ОГ	Х-ОГ-Б ₁	Х-ОГ-Б ₂
Капитальные вложения, руб.	2 324 000	2 324 000	2 324 000
Затраты на материалы, руб./год	1 100 400	1 974 900	4 598 400
Себестоимость, руб./кг	329,814	388,114	563,014
Отпускная цена, руб./кг	412,268	485,143	703,768
Прибыль, руб./год	1 236 840	1 455 390	2 111 340
Рентабельность, %	25	25	25
Срок окупаемости, год	1,88	1,59	1,1

Хитозан – оксид графена (Х-ОГ), хитозан – оксид графена – бетулин в массе 1г (Х-ОГ-Б₁) и хитозан – оксид графена – бетулин в массе 2г (Х-ОГ-Б₂).

Из таблицы 5 видно, что капитальные вложения для производства СМ составляют 2 324 тыс. руб. Себестоимость СМ Х-ОГ-Б₁ и Х-ОГ-Б₂ оказалась выше, чем себестоимость СМ Х-ОГ за счет использования бетулина, но с меньшим сроком окупаемости и с более высокой прибылью от продаж СМ, содержащих бетулин.

Были проведены маркетинговые исследования, которые показали, что сырья отечественного производителя для производства СМ в России достаточно. Основными производителями хитозана в РФ является ЗАО «Биопрогресс» (г. Владивосток), ЗАО «БИО технологии» (г. Москва), компания «НДК» (г. Москва). По конкурентоспособной цене хитозан на рынок поставляет Белорусская компания ООО «БелРосБиоТех». На территории Санкт-Петербурга находится 2 предприятия, занимающиеся производством графена – это ООО «Актив-нано» и ПКФ «Альянс». Крупнейшими производителями графена принято считать ООО «Русграфен». Также на территории г. Тамбова находится ООО «Нанотехцентр». Бетулин производят фармацевтические компании ООО «Бетулафарм» в г. Перми, ООО «ФармМедПром» в г. Москве, ООО «Биологическое предприятие» планирует построить завод по производству бетулина в г. Тюмени.

Проведен расчет предотвращенного экологического ущерба водным ресурсам Ленинградской области при использовании сорбционного материала Х-ОГ для очистки сточных вод предприятий газового комплекса, который составил 350 597 тыс. руб./год.

Было выполнено сравнение разработанного сорбционного материала Х-ОГ гранулы с существующими аналогами: ПГХ/графен (оксид графена, полигидрохинон), МКС – магнитный композиционный сорбент (ферритизованный гальванический шлам, хитозан, оксид графена), гранулированный активированный уголь «ДАУСОРБ» (уголь, получаемый из древесины и скорлупы кокоса).

Сравнение разработанного сорбционного материала Х-ОГ гранулы с аналогами (таблица 6), показало, что разработанный нами СМ не уступает аналогам по экологическим и экономическим показателям. Кроме того, разработанный сорбент превосходит все рассматриваемые аналоги по показателям удаления ионов меди.

Таблица 6 – сравнение разработанного СМ Х-ОГ гранулы с аналогами

Название	Х-ОГ гранулы	ПГХ/графен	МКС	«ДАУСОРБ»
Адсорбционная емкость, $A_{Cu^{2+}}$, мг/г	60,0	40,0	15,0	-
Эффективность очистки от ИТМ, Э%	96	80	96	95
Себестоимость 1кг СМ, руб.	73	86	74	230

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана геоинженерная система, состоящая из модернизированного адсорбера с загрузкой из высокоэффективного сорбента, для очистки сточных вод предприятий газового комплекса, позволяющая снизить негативное

воздействие сточных вод предприятий газового комплекса на природную геосистему.

2. Разработана технология изготовления сорбционных материалов из биополимера хитозана, декорированного оксидом графена и/или бетулином, исследованы их механические и сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов.

3. Полученные сорбенты апробированы на реальных сточных водах предприятия газового комплекса. Показано, что эффективность очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов разработанным сорбентом (Х-ОГ гранулы) варьируется от 55 до 98%.

4. Предложено усовершенствование системы очистки сточных вод предприятий газового комплекса от ионов тяжелых металлов с использованием модернизированного адсорбера с загрузкой из разработанных СМ, что позволит сократить площадь под очистными сооружениями, а также снизить энергетические и экономические затраты.

5. Исследована возможность утилизации отходов разработанной геотехнической системы очистки сточных вод предприятий газового комплекса для выращивания технических культур для городского озеленения. Показано, что высота растений увеличивается в 2 раза при добавлении отработанного сорбента с использованием бетулина.

6. Рассчитаны экономические параметры производства сорбентов производительностью 15 т в год. Капитальные затраты составили 2 324 тыс. руб., себестоимость 1 кг сорбционного материала составила 73 руб. Рассчитан предотвращенный экологический ущерб водным ресурсам Ленинградской области при использовании сорбента Х-ОГ – гранул для очистки сточных вод предприятий газового комплекса, который составил 350 597 тыс. руб./год.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

Публикации в изданиях, включённых в перечень ВАК и в научометрическую базу Scopus:

1. Politaeva, N. A. Graphene oxide-chitosan composites for water treatment from copper cations / N. A. Politaeva, A. Yakovlev, E. Yakovleva, V. Chelysheva, K. Tarantseva, S. Efremova, L. Mukhametova, S. Il'yashenko // Water – 2021 – Vol.. 14. - №9. -P.1-13 DOI 10.3390/w14091430 (**Scopus Q-1**).

2. Nikiforova, T. Heavy Metal Ions (II) Sorption by a Cellulose-Based Sorbent Containing Sulfogroups / T. Nikiforova, V. Kozlov, P. Razgovorov, N. Politaeva, K. Velmozhina, P. Shinkevich, V. Chelysheva // Polymers. – 2023. – Vol. 15, No. 21. – P. 1-18. – DOI 10.3390/polym15214212. – (**Scopus Q-1**).

3. Политаева, Н. А. Сорбционный материал на основе хитозана, декорированный оксидом графена, для очистки сточных вод от катионов меди / Н. А. Политаева, В. П. Челышева, Ф. Х. А. Ал-Фради // Экология и промышленность России. – 2022. – Vol. 26. - №8. – P. 22-27 DOI 10.18412/1816-0395-2022-8-22-27 (**ВАК, К-1, Scopus Q-4**).

4. Челышева, В.П. Модернизация конструкции адсорбера на основе сорбционной очистки воды с использованием гранулированного сорбента оксид графена-хитозан / В.П. Челышева, Н. А. Политаева, М. В. Романов, Л. М. Молодкина, А. В. Щур // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2023. – Т.12, № 4. – С. 239-243. (**ВАК, К-2**).

5. **Челышева, В. П.** Разработка картриджа для бытового фильтра на основе сорбционной очистки воды с использованием гранулированного сорбента оксид графена-хитозан / В. П. Челышева, Н. А. Политаева, Л. М. Молодкина, С. Ю. Ефремова // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2024. - Т. 13. - №2 . - С.268-273 (**ВАК, К-2**).

6. **Челышева, В. П.** Использование отработанных сорбентов на основе хитозана, оксида графена и бетулина в качестве удобрений / В. П. Челышева, Н. А. Политаева, В. Ю. Белоусова // Вестник Евразийской науки. - 2025. - Т.17. - №1. - С. 1-12, (**ВАК, К-2**).

Публикации в изданиях, включённых в перечень РИНЦ:

7. **Челышева, В. П.** Разработка сорбционного материала на основе хитозана, инкрустированного хлопьями оксида графена с помощью термической сушки / В. П. Челышева, Н. А. Политаева // Сборник Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого «Биотехнологии и безопасность в техносфере». 2021 – С. 247–249.

8. **Челышева, В. П.** Эффективность сорбционных материалов на основе хитозана и оксида графена / В. П. Челышева, Н. А. Политаева // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов, Казань, 18–19 марта 2021 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2021. – С. 498-504. – EDN KIYHMD.

9. Политаева, Н.А. Конструкция адсорбера для очистки промышленных стоков / Н. А. Политаева, **В. П. Челышева**, В. А. Юхина [и др.] // Общество. Наука. Инновации (НПК-2022): Сборник статей XXII Всероссийской научно-практической конференции. В 2-х томах, Киров, 11–29 апреля 2022 года. Том 2. – Киров: Вятский государственный университет, 2022. – С. 30-33. – EDN KSVYDT.

10. **Челышева, В.П.** Создание конструкции универсального бытового фильтра / В. П. Челышева, Н. А. Политаева, Д. Ю. Дорофейская [и др.] // Охрана окружающей среды - основа безопасности страны : Сборник статей по материалам Международной научной экологической конференции, посвященной 100-летию КубГАУ, Краснодар, 29–31 марта 2022 года / Ответственный за выпуск А. Г. Кощаев. – ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет имени И. Т. Трубилина»: Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т. Трубилина, 2022. – С. 36-37. – EDN NXVPWV.

11. **Челышева В. П.** Сорбционный материал на основе оксида графена для очистки сточных вод предприятий нефтегазового комплекса / В. П. Челышева, Н. А. Политаева, А. Е. Крюков // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология: Сборник докладов Международной научной конференции, Алушта-Белгород, 05–09 июня 2023 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова. - 2023. – С. 72–76 с.

12. **Челышева, В. П.** Модификация сорбционного материала хитозан-оксид графена с помощью бетулина / В. П. Челышева, Н. А. Политаева // Сборник научных трудов V Всероссийской научно-практической конференции в рамках V Всероссийского научно-общественного форума «Экологический форсайт». – 2023. – С. 255–259.

13. Политаева, Н. А. Сорбционный материал на основе хитозана-графена-бетулина-листьев финиковой пальмы для очистки стоков / Н. А. Политаева, Ф. Х. А. Аль-Фради, **В. П. Челышева** // Неделя науки ИСИ: сборник материалов Всероссийской конференции, Санкт-Петербург, 04–10 апреля 2022 года. Том Часть 1. – Санкт-Петербург: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2022. – С. 323–326.