

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему Совершенствование системы очистки стоков на очистных
сооружениях ПАО «Тольяттиазот»

Студент

А.В. Космиров

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.Н. Шевченко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультанты

В.В. Петрова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой к.п.н., доцент М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 2019 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Объектом исследования в бакалаврской работе является технологический процесс очистки сточных вод, поступающих на очистные сооружения ПАО «Тольяттиазот».

Цель работы – повышение качества очистки стоков на очистных сооружениях ПАО «Тольяттиазот» для снижения антропогенного воздействия на окружающую среду.

Для решения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1) Проанализировать качественный анализ стоков на примере ПАО «Тольяттиазот» и определить приоритетные загрязняющие вещества.

2) Провести анализ существующей системы очистки стоков и возможности использования современных способов очистки для достижения предельно-допустимых концентраций загрязняющих веществ перед сбросом в водохранилище.

3) Предложить совершенствование системы очистки стоков на очистных сооружениях ПАО «Тольяттиазот» с учетом необходимости снижения приоритетных загрязняющих веществ

Объем бакалаврской работы составляет 50 страниц, содержит 9 рисунков, 13 таблиц, 36 источников используемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 Теоретический анализ качественного состава стоков и существующей системы очистки на ПАО «Тольяттиазот»	5
1.1 Качественный анализ стоков ПАО «Тольяттиазот».....	5
1.2 Воздействие на окружающую среду приоритетных загрязняющих веществ при сбросе в водохранилище	6
1.3 Анализ существующей технологической схемы очистки сточных вод ПАО «Тольяттиазот»	8
1.3.1 Общая характеристика цеха нейтрализации и очистки промстоков ПАО «Тольяттиазот»	8
1.3.2 Сточные воды с минеральными загрязнениями	10
1.3.3 Стоки с органическими загрязнениями	11
1.3.4 Ливневые сточные воды	11
1.3.5 Хоз-фекальные сточные воды.....	12
1.3.6 Описание стадий очистки сточных вод	12
1.4 Анализ современных методов очистки от сульфатов	15
2 Совершенствование системы очистки стоков на ПАО «Тольяттиазот»	20
2.1 Реагентная очистка от сульфатов	20
2.2 Предлагаемый способ очистки сточных вод ПАО «Тольяттиазот» от сульфатов	24
2.3 Расчет материального баланса предлагаемого оборудования.....	26
2.4 Подбор оборудования для проведения реагентной очистки сточных вод....	35
2.5 Подбор оборудования для обратного осмоса.....	39
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	46
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	47

ВВЕДЕНИЕ

«На современном этапе развития химической промышленности и использования ресурса воды в качестве технической жидкости, создается риск загрязнения воды, используемой населением в качестве питьевой, так как сформированные на техногенных территориях сточные воды загрязнены опасными для здоровья человека веществами.

Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов в настоящее время – одна из обсуждаемых проблем современности. Организация очистки сточных вод на очистных сооружениях промышленных предприятиях до нормативных показателей сброса загрязняющих веществ в водоем является одной из основных задач современного производства» [4].

Цель работы – повышение качества очистки стоков на очистных сооружениях ПАО «Тольяттиазот» для снижения антропогенного воздействия на окружающую среду.

Для решения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Проанализировать качественный анализ стоков на примере ПАО «Тольяттиазот» и определить приоритетные загрязняющие вещества.
- 2) Провести анализ существующей системы очистки стоков и возможности использования современных способов очистки для достижения предельно-допустимых концентраций загрязняющих веществ перед сбросом в водохранилище.
- 3) Предложить совершенствование системы очистки стоков на очистных сооружениях ПАО «Тольяттиазот» с учетом необходимости снижения приоритетных загрязняющих веществ.

1 Теоретический анализ качественного состава стоков и существующей системы очистки на ПАО «Тольяттиазот»

1.1 Качественный анализ стоков ПАО «Тольяттиазот»

«Стоки проходят ряд очисток в следующей последовательности: механическую, биологическую и поступают на ультрафиолетовую очистку, для обеззараживания. После первичных отстойников, стоки разделяются, первая часть уходит на аэробные стабилизаторы, затем проходит через иллоуплотнители и подается в камеры биологической очистки. Вторая часть стоков, проходя через аэротенки смесители попадает во вторичные отстойники, затем проходя через аэрируемые зернистые фильтры, после чего подается на обеззараживание, с помощью ультрафиолетовой очистки и затем в камеры биологической очистки, а далее смешивается со стоками, прибывающими на очистные сооружения ПАО «Тольяттиазот» после биологической очистки, для сброса в Саратовское водохранилище» [15].

В таблице 1 представлены данные качества сточных вод после БОС.

Таблица 1 – Качество сточных вод после БОС

Загрязнитель	Норматив ПДС мг/л	Концентрация 2017, мг/л	Концентрация 2018, мг/л
1	2	3	4
Ион аммония	4,400	0,319	0,379
Нитрит - ион	0,08	0,019	0,040
Нитрат - ион	51,4	59,253	61,285
БПК полное	3	3,155	2,026
Взвешенные вещества	11,2	12,525	11,143
Железо	0,622	0,654	0,554
Карбамид	28,18	11,828	12,525
Медь	0,001	0,004	0,002
Нефтепродукты	0,158	0,081	0,053
СПАВ	0,036	0,008	0,012
Сульфаты	169,73	232,313	206,318

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Сухой остаток	1316,75	986,900	1100,045
Фосфаты	1,17	1,027	0,933
Хлориды	122,9	94,790	87,258
Цинк	0,012	0,010	0,009
Объем		23636,672	22726,439

Таким образом, превышения наблюдаются нитрит и нитрат ионам, взвешенным веществам, меди и сульфатам. При этом превышение по сульфатам наиболее объемно.

1.2 Воздействие на окружающую среду приоритетных загрязняющих веществ при сбросе в водохранилище

Согласно таблицы в сточных водах, поступающих на очистку, имеются превышения по нитрит-ионам, нитрат-ионам, меди, сульфатам и взвешенным веществам. Данные загрязнители оказывают негативное влияние окружающую среду (таблица 2).

Таблица 2 – Воздействие загрязнителей на окружающую среду

Наименование загрязнителя	Воздействие на окружающую среду	Методы снижения концентрации
1	2	3
Нитрит-ион	Взаимодействует с «гемоглобином крови. В результате окисления двухвалентного железа до Fe(III) образуется метгемоглобин, который в отличие от гемоглобина не способен связывать и переносить кислород. Развивается клиническая картина гипоксии». «Наряду с клиническими проявлениями интоксикации (обильное потение, синюшность кожи, одышка, головокружение) хроническое воздействие нитритов приводит к снижению содержания в организме витаминов А, Е, С, В ₁ , В ₆ . С этим связывают снижение устойчивости организма к воздействию различных факторов, в том числе онкогенных» [3].	«Потребление нитратов и нитритов фитопланктоном и денитрофицирующими бактериями, которые при недостатке кислорода используют кислород нитратов на окисление органических веществ». Совершенствование оборудования очистных сооружений

Продолжение таблицы 2

1	2	3
	<p>Нитраты, в отличие от нитритов, не являются метгемоглобино- образователями и «не обладают выраженной токсичностью. Острые отравления наблюдаются у людей при случайном приеме 1-4 г нитратов, доза 8-14 г может оказаться смертельной. Главной причиной острой интоксикации является восстановление нитратов в нитриты, что может происходить в пищевых продуктах или пищеварительном канале».</p> <p>Нитрит-иона участвует «в реакции нитрозирования аминов и амидов, в результате которой образуются нитрозосоединения, обладающие канцерогенным и мутагенным действием» [3] .</p>	
«Нитрат-ион	<p>Повышенное содержание нитратов в поверхностных водоемах ведет к их зарастанию, происходит рост водорослей и бактерий (эвтрофикации). Процесс этот весьма опасен для водоемов, так как последующее разложение биомассы растений израсходует весь кислород в воде, что, в свою очередь, приведет к гибели фауны водоема.</p> <p>Регулярное использование питьевой воды с повышенным содержанием нитратов приводит к развитию метгемоглобинемии, когда высокие уровни нитратов в реакции с гемоглобином окисляются с двухвалентного до трехвалентного железа, что ухудшает способность крови переносить кислород. К тому же повышенное содержание в воде минеральных соединений азота приводит к образованию потенциально опасных канцерогенов – нитрозаминов. Образование нитрозаминов может происходить как в окружающей среде и накапливаться, например, в рыбе, так и в желудке человека. Нитрозамины могут вызывать опухоли практически любого органа, они обладают мутагенным и трансплацентарным эффектами, влияют на потомство. Накопление нитрозаминов в гидробионтах зависит от концентрации азотсодержащих соединений» [3].</p>	
Медь	<p>«Медь придает воде неприятный привкус, окрашивает» «воду и снижает ее прозрачность. Кумулируется почвой и растениями, оказывает на них вредное действие в концентрации 0,2 мг/дм³, концентрация металла в 1 мг/дм³</p>	<p>Доочистка стоков химическими и физико-химическими методами» [3].</p>

Продолжение таблицы 2

1	2	3
	«приостанавливает рост гороха и ячменя, а величина в 12 мг/дм ³ приостанавливает рост овса» [3].	
Сульфаты	«Повышенное содержание сульфатов ухудшает органолептические свойства воды и оказывают физиологическое воздействие на организм человека. Сульфат обладает слабительными свойствами». «Сульфаты в питьевой воде не оказывают токсического эффекта для человека, однако ухудшают вкус воды: ощущение вкуса сульфатов возникает при их концентрации 250-400 мг/л. Сульфаты могут вызывать отложение осадков в трубопроводах при смешении двух вод с разным минеральным составом, например, сульфатных и кальциевых, в осадок выпадает CaSO ₄ » [3]/	Для решения задачи очистки воды от сульфатов используют следующие способы: 1) очистка воды от сульфатов с применением анионитов; 2) очистка воды от сульфатов мембранными методами (нанофильтрация / обратный осмос).
Взвешенные вещества	Влияют на прозрачность воды и на проникновение в нее света, на температуру, состав растворенных компонентов поверхностных вод, адсорбцию токсичных веществ, а также на состав и распределение отложений и на скорость осадкообразования.	«Применение технологии тонкослойных модулей позволяет уменьшить содержание взвешенных частиц в среднем в 5-10 раз»[7]

1.3 Анализ существующей технологической схемы очистки сточных вод ПАО «Тольяттиазот»

1.3.1 Общая характеристика цеха нейтрализации и очистки промстоков ПАО «Тольяттиазот»

«Цех нейтрализации и очистки промстоков является составной частью комплексного проекта азотного завода, разработанного генеральным проектировщиком - ГИАП. г. Москва». Проектная производительность очистных сооружений - 104000 м³ сут. Производительность – 79482 м³/сут.

На биологическую очистку поступают сточные воды с промплощадки ПАО «Тольяттиазот», содержащие минеральные и органические загрязнения и сточные воды Комсомольского района. Примерный расход сточных вод указан в таблице 3.

Таблица 3 –Характеристика водоотведения

Наименование	Стоки ПАО «Тольяттиазот»	Смешанный сток Азотремаша и хозяйственной сток мелких предприятий	Сточные воды п. Поволжский	Сточные воды Комсомольского района	Итого сточных вод на биологическую очистку
Производственные сточные воды	34964	829			
Бытовые сточные воды	2993	169			
Всего, м ³ /сут.	37958	998	2725	37801	79482

На рисунке 1 представлена существующая схема водоотведения.

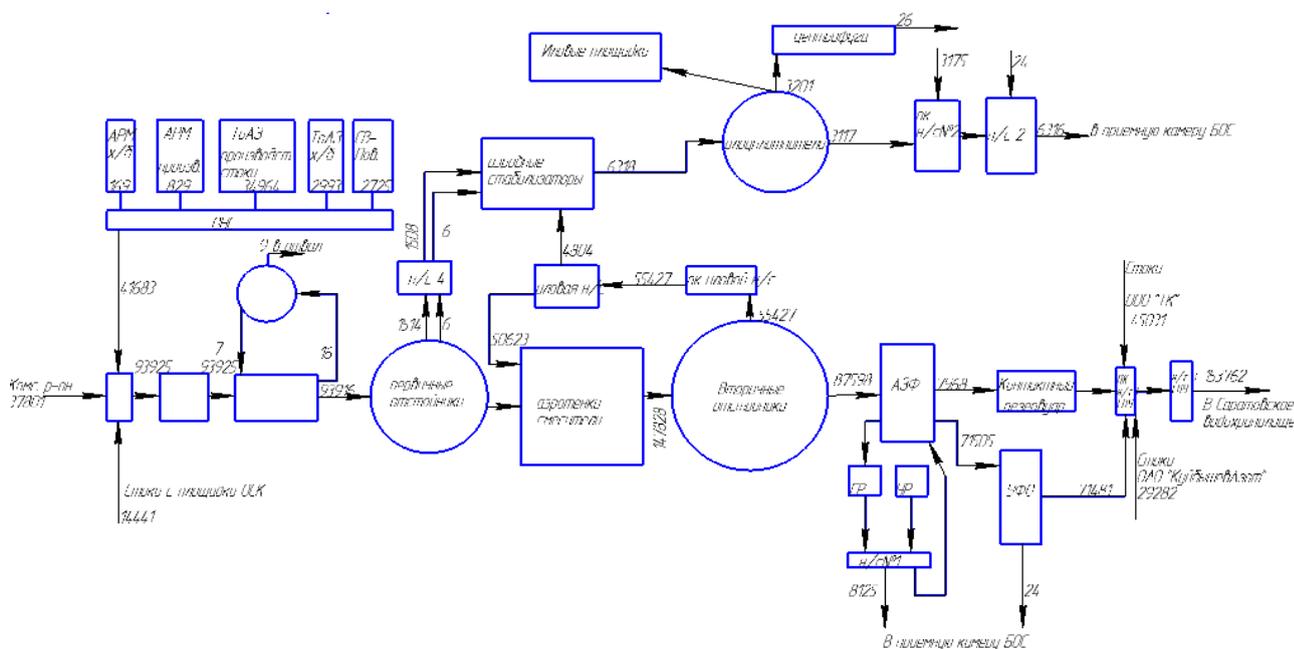


Рисунок 1 – Схема материальных потоков очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот»

Основными методами очистки сточных вод цеха нейтрализации и очистки промстоков являются:

- «нейтрализация сточных вод с минеральными загрязнениями;
- механическая и биологическая очистка сточных вод с органическими и минеральными загрязнениями;
- доочистка сточных вод на аэрируемых зернистых фильтрах;

- ультрафиолетовое обеззараживание очищенных сточных вод»,
беззараживание раствором гипохлорида «натрия;
- механическое обезвоживание уплотненной смеси сброженного, сырого осадка и избыточного ила на установке центрифугирования;
- складирование уплотненного осадка на иловых площадках для естественного подсушивания и временного хранения» [13].

«Исходя из состава загрязнений сточных вод и схемы их очистки, на предприятии предусматриваются следующие разделенные системы канализации:

- производственные стоки с органическими загрязнениями;
- производственные сточные воды с минеральными загрязнениями;
- производственно-ливневые сточные воды;
- хозяйственные сточные воды.

Производственные сточные воды, содержащие загрязнения в количествах, превышающих допустимые для биологических очистных сооружений, на выпуске из цехов проходят локальную очистку.

Все производственные сточные воды с площадки завода направляются на узел контроля и подготовки сточных вод» [11].

1.3.2 Сточные воды с минеральными загрязнениями

«Сточные воды с минеральными загрязнениями от установок деминерализации, химводоочистки речной воды производств аммиака и карбамида по самотечному коллектору поступают в три барьерные емкости объемом по 4500 м³ каждая (на 5-6 часовой прием сточных вод).

Работа емкости предусмотрена по следующей схеме: наполнение, лабораторный контроль, выпуск сточных вод.

Из барьерных емкостей сточные воды по самотечному коллектору направляются в приемный резервуар сточных вод объединенной насосной станции. Минеральный сток из приемного резервуара насосами через перемышку подается в коллектор органических стоков и, смешиваясь с ними,

поступает в приемную камеру участка механической и биологической очистки» [15].

1.3.3 Стоки с органическими загрязнениями

«В состав сооружений по очистке стоков с органическими загрязнениями входят: аванкамеры; промывные емкости; ливневая емкость; аварийные емкости; решетки-дробилки КРД-600; приемный резервуар.

Производственные сточные воды с органическими загрязнениями производств аммиака, карбамида, метанола по самотечному коллектору поступают в три аванкамеры емкостью по 4000 м³ каждая на узле контроля и подготовки сточных вод.

Работа аванкамер осуществляется по следующей схеме: наполнение, лабораторный контроль, выпуск стоков. Сточные воды, удовлетворяющие требованиям биологической очистки из аванкамер перепускаются в приемный резервуар объединенной насосной станции. Сточные воды с органическими загрязнениями, при неудовлетворительных анализах в аванкамерах, перепускаются в резервуары-накопители: две аварийные емкости объемом 10000 м³ каждая, а при их заполнении, насосами 1КН, 2КН перекачиваются из аварийных емкостей в промывные, объемом по 10000 м³ каждая» [15].

1.3.4 Ливневые сточные воды

«Дождевые воды с площадки завода отводятся в ливневую емкость 20000 м³. Из ливневой емкости дождевые воды перепускаются в приемный резервуар № 2 объединенной насосной станции.

При превышении расчетной интенсивности дождя и наполнении емкости, дождевые воды сбрасываются через ливнесбросную камеру в балку. Из приемного резервуара дождевые сточные воды с органическими загрязнениями, поступающие из аванкамер и промывных емкостей (при допустимых концентрациях загрязнений) центробежными насосами,

установленными в объединенной насосной станции, перекачиваются в приемную камеру очистных сооружений.

Откачка сточных вод из аварийных емкостей производится насосами подкачки аварийных сточных вод в приемный резервуар. Для регулирования расхода на напорном коллекторе установлен байпас для возврата сточных вод в аварийные емкости. Концентрация контролируется лабораторным анализом в приемной камере» [15].

1.3.5 Хоз-фекальные сточные воды

«Хоз-фекальные сточные воды с площадки завода по самотечному коллектору поступают на решетки-дробилки КРД-600 (одна рабочая, другая резервная) для очистки от грубых примесей.

В приемном резервуаре сточные воды с хоз-фекальными загрязнениями смешиваются со стоками с органическими загрязнениями.

Из приемного резервуара бытовые и аварийные сточные воды насосами объединенной насосной станции, смешиваясь в коллекторе со стоками с органическими и минеральными загрязнениями, перекачиваются в приемную камеру очистных сооружений» [15].

1.3.6 Описание стадий очистки сточных вод

1.3.6.1 Сооружения механической очистки

«Сооружения механической очистки предназначены для освобождения сточных вод от грубых примесей песка и значительного количества взвешенных веществ. В состав сооружений входят: - приемная камера поз.16; - круглые решетки - дробилки поз.6/1, 6/2, 7/1, 7/2, 8/1, 8/2, 9/1, 9/2; - азрируемые песколовки поз.19/1-2; - бункера для обезвоживания песка поз.27/1-2; - первичные радиальные отстойники поз.1-4; - насосная станция N 4.» [15].

«Сточные воды с промышленной площадки завода из приемных камер №1, 2, 3 объединенной насосной станции (по двум коллекторам К-7) и

сточные воды из Комсомольского района (по двум коллекторам К-1) через камеру расходомеров РК-1 поступают в приемную камеру очистных сооружений поз. К-169.

Из приемной камеры поз.16 смешанный сток самотеком поступает на круглые решетки-дробилки КРД-600 поз.6/1-2, 7/1-2, 8/1-2, 9/1-2 (рисунок 3).

Дробление грубых примесей производится в потоке сточных вод. При повышении уровня стоков в подводящем лотке решеток-дробилок световой и звуковой сигнал передается на ЦПУ на щит управления» [15].

«Очищенные от грубых примесей на решетках-дробилках сточные воды направляются в аэрируемые песколовки поз.19/1-2 для удаления песка. Для повышения эффективности удаления песка из сточных вод, промывки песка от органики внутри песколовки проходят перфорированные трубы для подачи воздуха. Интенсивность аэрации 3-5 м³ воздуха на 1 м³ сточных вод в час. Воздух подается от воздуходувной станции. Песок, задерживаемый песколовками, с помощью гидроэлеваторов поз.18/1-2 удаляется в бункера песка поз.27/1-2 (рис 3), предназначенные для его обезвоживания. После обезвоживания песок вывозится в места, отведенные для его складирования. Отделившаяся от песка сточная вода из бункера песка отводится в жиросборный колодец Ж-2. Сточные воды из аэрируемых песколовок через распределительные камеры К-4, К-5, К-6 поступают в первичные радиальные отстойники поз.1-4. Первичные радиальные отстойники поз. 1-4 представляют собой круглые железобетонные резервуары диаметром 30 м, предназначенные для удаления из сточных вод взвешенных веществ, способных оседать или всплывать под действием силы тяжести. Время пребывания сточных вод в отстойнике 1,5-2 часа. Осадок, выпадающий на дне первичных отстойников периодически (2 раза в смену) сгребается илоскребами отстойников поз.21/1-4, в центральный приямок, откуда удаляется центробежными насосами поз.9,10 (один рабочий, другой» «резервный) на сооружения обработки осадка. Влажность сырого осадка 93,5-94 %. Жирные вещества и нефтепродукты, собирающиеся на

поверхности первичных отстойников поз.1-4 специальным скребком, прикрепленным к ферме илоскреба, сбрасывается в бункер-жироборник, из которого самотеком попадает в жироборные колодцы Ж-1, Ж-2. Из жироборных колодцев содержимое периодически перекачивается на аэробный стабилизатор поз.32/1-2, насосами поз. 9,10 насосной станции» № 4. В «первичных отстойниках поз.1-4 удается осадить лишь грубую часть взвешенных веществ, находящихся в сточных водах. Осветленный сток, собираемый в периферийных лотках отстойника, после механической очистки направляется на биологическую очистку на аэротенки-смесители поз.22/1-8.

Предельное содержание взвешенных веществ в сточных водах, направляемых на биологическую очистку не должно превышать 150 мг/л (после механической очистки)» [15].

1.3.6.2 Сооружения биологической очистки

«Сооружения биологической очистки предназначены для окисления в сточных водах суспензированных, коллоидальных и растворенных органических веществ.

В состав сооружений входят:

- аэротенки-смесители поз.22/1-8;
- вторичные радиальные отстойники поз.1/1, 2/1, 3/1;
- лотки и трубопроводы с запорной арматурой» [15].

«Биологический метод основан на способности микроорганизмов использовать для своего питания, находящиеся в сточных водах органические вещества (органические кислоты, белки, углеводы, спирты и т.д.)» [15].

1.3.6.3 Сооружения обеззараживания очищенных стоков

«Сооружения обеззараживания очищенных стоков включают в себя станцию ультрафиолетового обеззараживания очищенных сточных вод и

установку приготовления и подачи в контактный резервуар раствора гипохлорита натрия» [15].

1.4 Анализ современных методов очистки от сульфатов

При производстве продукции используется вода, которая вследствие производственного процесса становится зараженной сульфатами - солями серной кислоты, являющимися чрезвычайно вредными для здоровья человека. По этой причине практически на всех производствах осуществляется комплексная очистка сточных вод от сульфатов, которая позволяет восстановить кислотно-щелочной баланс воды и использовать ее для дальнейших технических или питьевых нужд.

Существует три основных способа очистки воды от сульфатов: с помощью анионитов и обратного осмоса, причем оба варианта отличаются высокой надежностью и дают отличный результат. В первом случае, когда применяют аниониты, задействуются специальные смолы, эффективно убирающие хлор и сульфат, а во втором случае (при обратном осмосе), применяется несколько рядов высокоточных фильтров, которые пропускают только молекулы воды [14].

1. Если концентрация сульфатов в сточной воде составляет более 2000 мг/л, то применяется способ их осаждения под воздействием химических реагентов, с последующим отстаиванием и фильтрацией, или же их удаление способом отгонки под вакуумом.

2. При концентрации сульфатов менее 200 мг/л, их удаление проводится методами ионного обмена, ультрафильтрации, или обратного осмоса, и нанофильтрации.

Описание методов

1. Ионный обмен. Удаление сульфатов из воды осуществляется методом ионного обмена в фильтрах умягчителях колонного типа (рисунок 2) в качестве ионообменной смолы используются: сильноосновные или слабоосновные аниониты. Удаление сульфатов методом ионного обмена

основан на способности ионообменных материалов обменивать сульфат ионы на гидроксид ионы или хлорид ионы. Регенерация ионообменной смолы осуществляется раствором гидроксида натрия концентрацией 2 - 8% или хлорида натрия (таблетированная поваренная соль) концентрацией 5-12% [24].

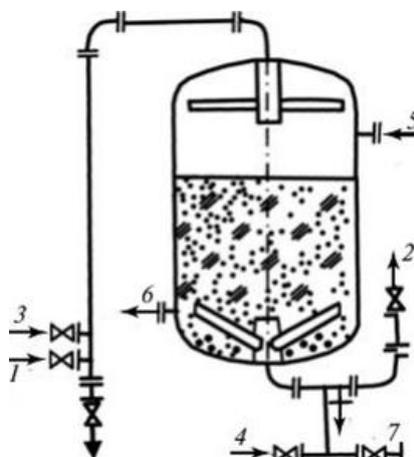


Схема работы ионитного прямоточного фильтра:

1 – подвод исходной и отмывочной воды; 2 – отвод отработанной воды; 3 – подвод регенерационного раствора; 4 – подвод взрыхляющей воды; 5 – гидрозагрузка ионитов; 6 – гидровыгрузка ионитов; 7 – отвод регенерационного раствора, обеспечивающих нормативные водно-химические режимы на АЭС. Однако эксплуатационные расходы реагентов для регенерации параллельно-точных фильтров в 2–4 раза превосходят необходимое стехиометрическое количество, вследствие чего избыток реагентов сбрасывается в гидросферу, загрязняя ее

Рисунок 2 – Фильтр анионообменный колонного типа

2. Обратный осмос. В системе обратного осмоса (рисунок 3) происходит удаление ионов сульфатов из воды, которые не проходят через мембрану, получаемый пермеат (очищенная вода) направляется потребителю, образующийся концентрат отводится в дренаж [25].



1 - фильтр предварительной очистки, 2 - сорбционный фильтр колонного типа, 3 - система дозирования антискаланта, 4 - система обратного осмоса, 5 - накопительная емкость, 6 - обратный клапан, 7 - повысительный насос

Рисунок 3 – Система обратного осмоса

3. «Физико-химический способ удаления сульфатов основывается на их осаждении в виде нерастворимого осадка сульфата кальция и последующем его отделении от обработанной воды. Этот метод достаточно широко применяется для очистки сточной воды от многих загрязняющих веществ и называется известкованием, так как часто в качестве реагента применяется негашеная известь, или оксид кальция, а так же хлорная известь. Чаще всего в этом качестве используется строительная комовая известь, или гидратная, иначе называемая известь-пушонка» [27].

Технологическая схема известкования сточной воды включает обработку известковым молоком, а так же добавление коагулянта и флокулянта, сорбирующих на поверхности хлопьевидного осадка выделенные из раствора сульфаты, с последующим фильтрацией обработанной сточной воды. При взаимодействии оксида кальция с водой образуется гидроксид кальция, осаждающий сульфаты из сточной воды [18].

Для эффективного сорбирования на хлопьях гидроксида, обработка сточной воды известковым молоком производится совместно с раствором коагулянта. Затем к стокам добавляется флокулянт, способствующий сокращению дозы используемого коагулирующего реагента и

формирующего плотные хлопьевидные агрегаты, эффективно затем отделяемые от водной среды.

В качестве коагулянта обычно используется сульфат двухвалентного железа, или железный купорос, который при взаимодействии с ионами гидроксида и хлорат-ионами, содержащимися в растворе хлорной извести, окисляется до трехвалентного гидроксида железа, сорбирующего осадок нерастворимых, содержащих кальций солей. Вместо железного купороса могут быть использованы также сульфат, или хлорид трехвалентного железа. Однако они применяются реже из-за своей высокой коррозионной активности [19].

Сульфат алюминия в качестве коагулянта в этом случае не используется, так как он является амфотерным соединением, при повышенной щелочности среды склонен к образованию алюминатов, которые требуют дополнительной обработки для их выделения из воды. В качестве эффективного коагулирующего реагента при известковании применяется высокоосновный хлорид алюминия, так как при его использовании при осаждении сульфат-ионов не происходит внесения избыточных количеств хлорид-ионов.

В качестве флокулянта при известковании используется гелеобразный раствор полиакриламида, в качестве которого может быть использован полиакриламид серии Суперфлок, выпускаемый компанией «Кемира». В ассортимент химических реагентов, производимых этой компанией, входят так же и коагулянты на основе железа и алюминия, используемые при известковании. Это полиоксихлорид алюминия, в виде гранул, сульфат железа трехвалентного, в виде порошка, а так же 40% раствор хлорида трехвалентного железа [29].

При одновременном присутствии в сточной воде тяжелых металлов и сульфатов, что характерно для рудничных вод и стоков после обогащения, перед известкованием проводится продувка сточной воды сероводородом.

Металлы переходят в сульфиды, а при известковании – в нерастворимые сульфаты, с осаднением сульфат-ионов виде сульфата кальция.

Нормативы предельно допустимых выбросов не могут быть достигнуты нейтрализацией сточных вод известью [30].

На рисунке 4 представлена схема существующих технологий снижения содержания сульфат-ионов в сточных водах.



Рисунок 4 – Схема технологий снижения содержания сульфат-ионов в сточных водах

2 Совершенствование системы очистки стоков на ПАО «Тольяттиазот»

Сульфатные стоки образуются на многих предприятиях химической промышленности. Концентрация SO_4^{2-} в этих стоках может достигать до 20-30 г/л. Нейтрализация таких стоков известью не позволяет получить остаточную концентрацию сульфатов меньше 1400 мг/л, а зачастую такие стоки содержат до 4-5 г/л сульфатов.

В тоже самое время законодательство нормирует предельно-допустимые концентрации сульфатов в сбросных водах. Для водоемов культурно-бытового назначения – это 500 мг/л, для водоемов рыбо-хозяйственного назначения – это 100 мг/л (таблица 4).

Таблица 4 – Нормирование концентрации сульфатов в сточных водах

Назначение водоема	ПДК ионов SO_4^{2-} в сбрасываемых водах
Культурно-бытовое	500 мг/л
Рыбо-хозяйственное	100 мг/л

Как видно, эти нормативы предельно допустимых выбросов не могут быть выполнены нейтрализацией сточных вод известью.

2.1 «Реагентная очистка от сульфатов»

Реагентная очистка является одним из эффективных методов очистки сточных вод от примесей, при этом крупные частицы примесей осаждаются под действием силы тяжести, а для осаждения тонкодисперсных частиц (–10 мкм) используют коагуляцию.

В качестве коагулянта широко используют известковое молоко $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Кальций – активный металл, вытесняющий тяжелые металлы из растворимых соединений, переводя их в нерастворимые. При этом осаждаются различные соли, в том числе фосфаты, сульфаты, хлориды. Степень осаждения» определяется величиной рН среды (рисунок 4).

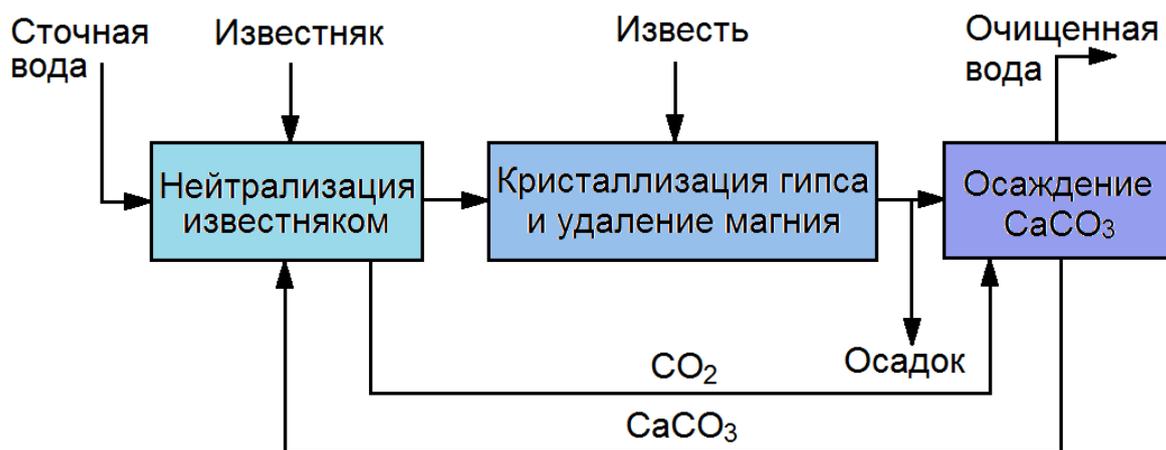


Рисунок 4 – «Схема реagentной очистки известняком/известью»

Наиболее широко применяемыми реагентами для осаждения сульфатов, наряду с известью, являются соединения бария»: $BaCO_3$, BaS и $Ba(OH)_2$ [1, 2].

В «способе, запатентованном авторами [10], очистку сточных вод осуществляют в две стадии. Сначала сточные воды обрабатывают известковым молоком до pH 7,5–8,0. После отделения выпавшего осадка карбонат бария вводят в осветленную воду и выдерживают полученную суспензию при перемешивании до превращения его в сульфат бария. Когда обменная реакция завершена, осадок сульфата бария отделяют от воды. Изобретение позволяет очищать кислые сточные воды от сульфатов тяжелых металлов ниже значений ПДК и резко снизить остаточное солесодержание в очищенной воде ниже 0,2 г/л, что позволяет возвращать очищенную воду в производственный цикл.

Известен ряд способов очистки сточных вод от сульфат-ионов путем нейтрализации воды известковым молоком с применением различных алюминийсодержащих реагентов: $AlCl_3$, $Al_2(OH)_5Cl$, $NaAlO_2$ [11].

Для очистки сточных вод от сульфат-ионов предложено использовать гидроксид алюминия аморфной структуры, извлеченный из кислого раствора алюминиевой соли [12]. При этом сточную воду сначала подщелачивают до pH 12,2–12,4 и осветляют. Далее в осветленную воду вводят гидроксид алюминия аморфной структуры. После этого проводят дополнительное

подщелачивание воды до pH 12,7–13,0 при непрерывном перемешивании до завершения осаждения ионов SO_4^{2-} . «Способ обеспечивает очистку сточных вод от сульфат-ионов до ПДК, регламентируемой для сброса очищенных сточных вод в объекты рыбохозяйственного пользования.

В качестве реагента предложено использовать осадок водопроводных станций, образующийся на стадии осветления природных вод коагуляцией и содержащий Al_2O_3 — 18–33 %, CaO — 0,4–24 % [13].

Запатентован способ очистки сточных вод от сульфат-ионов, включающий нейтрализацию сточной воды и введение глиноземистого цемента [14]. Перед введением цемента сточную воду обрабатывают известковым молоком до pH 10,5–12. Цемент вводят в виде 5–12,5 %-й водной суспензии и добавляют флокулянт на основе высокополимеризованного полиакриламида. Изобретение позволяет упростить технологию и сократить время очистки до концентрации сульфат-ионов не более 100 мг/дм³, регламентируемой для сброса воды в водоемы рыбохозяйственного назначения.

В 1999 г. Дж. Р. Смит предложил технологию удаления сульфатов осаждением в составе этtringита» ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$), названную SAVMIN-процессом [32] (рисунок 5). «Подготовительный процесс включает трехстадийное последовательное удаление металлов в форме гидроксидов путем добавления извести до pH 12. Далее следует удаление гипса путем фракционной кристаллизации и добавление гидроксида алюминия для образования нерастворимого этtringита. На заключительной стадии для снижения pH добавляют углекислый газ и осаждают чистый карбонат кальция. Этtringит в дальнейшем может быть утилизирован либо растворен в серной кислоте для регенерации гидроксида алюминия. Технология прошла успешные промышленные испытания в Южной Африке, в ходе которых было переработано 500 м³ воды с первоначальной концентрацией сульфат-ионов 800 мг/л, в дальнейшем сниженной до менее 200 мг/л» [33].

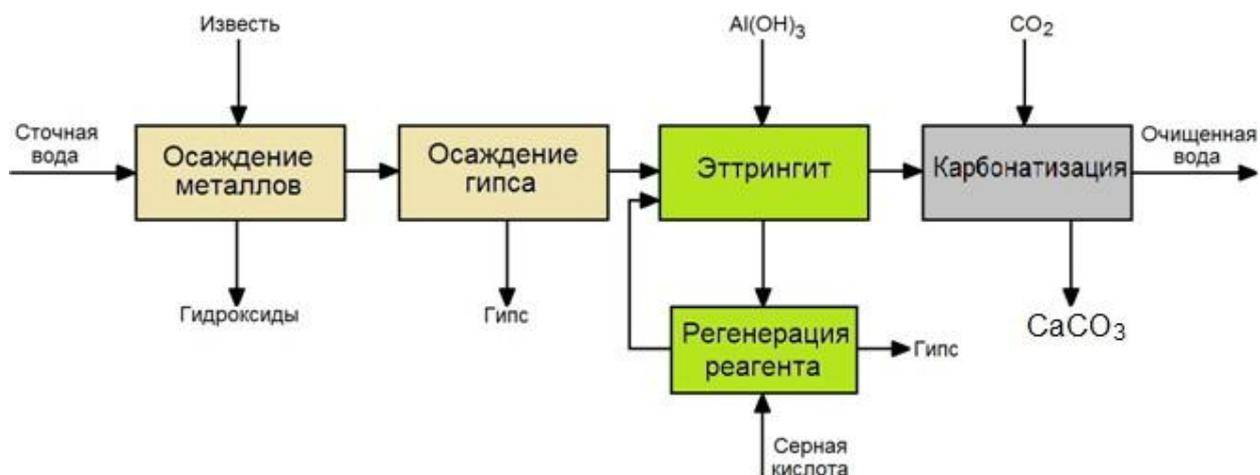


Рисунок 5 – Схема SAVMIN-процесса [1]

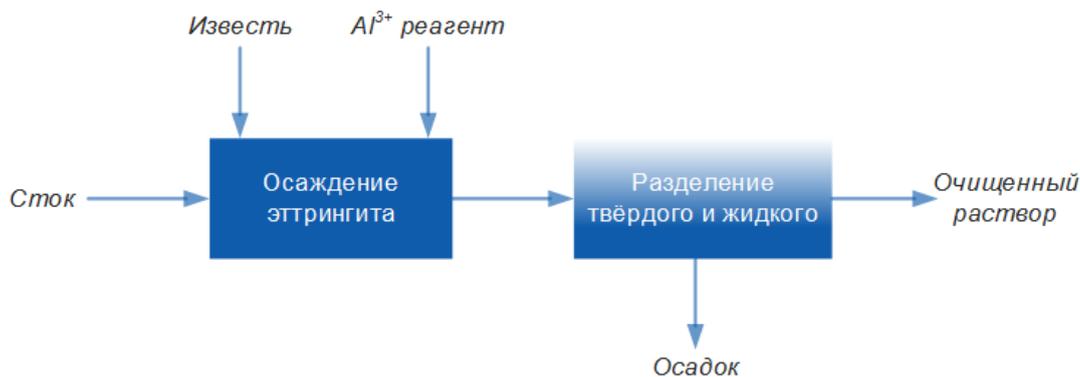
В способе, описанном в [25, сточные воды фильтруют через сорбент, в качестве которого используют гранит, при этом сорбент подвергают воздействию ионизирующего излучения при поглощенной дозе от 550 до 600 кГр. Как заявляют авторы, способ обеспечивает одновременную очистку сточных вод от ионов тяжелых металлов, растворенных нефтепродуктов и сульфатов до значений, меньших 0,5 ПДК».

Для очистки сточных вод от сульфат-ионов рассмотрим новую, но уже промышленно применяемую реагентную технологию.

Суть технологии заключается в осаждении сульфатов в виде сульфоалюмината кальция (этtringита). Сульфоалюминат кальция (этtringит) – это соединение с очень малой растворимостью (ПР $\sim 10^{-45}$). Наименьшей, среди всех известных сульфатсодержащих соединений.

Для этого в сток вводится алюминий-содержащий реагент с высокой реакционной способностью. В очищаемом стоке происходит реакция осаждения, нерастворимый осадок образует хорошо отделяемую твердую фазу.

Несомненным преимуществом этtringит-технологии является простое аппаратное оформление. Для очистки используются реакторы с мешалками, осветлители и фильтры (рисунок 6) [33].



Рисунк 6 – Схема реагентной технологии

Технологически процесс ведется таким образом:

В реактор непрерывно поступает загрязненный сток, известь и алюминий-содержащий реагент. Сульфаты связываются с алюминием и образуют твердую фазу. Образующаяся в реакторе пульпа направляется в осветлитель. Верхний слив осветлителя очищен от сульфатов и поступает в реактор корректировки pH. Кислотность корректируется продувкой раствора углекислым газом. Нижний слив осветлителя обезвоживается на фильтр-прессе. Карбонат кальция, который образуется при корректировке pH, тоже может быть отделен на осветлителе. На выходе всего процесса получается очищенный от сульфатов сток [28].

Концентрация примесей после реагентной очистки является контролируемым показателем процесса и зависит от исходного состава воды и дозировки реагента.

Осаждение сульфалюмината кальция – это простой способ глубокой очистки сточной воды от сульфат-ионов

2.2 Предлагаемый способ очистки сточных вод ПАО «Тольяттиазот» от сульфатов

В рамках анализа существующей технологии очистки стоков можно сделать вывод, что существующая система очистки по ряду показателей не соответствует требуемому качеству. В связи с чем возникает необходимость ее совершенствования, а именно установки дополнительных блоков очистки:

1) Предлагается для очистки сточных вод от повышенного содержания сульфат ионов использовать до биологических очистных сооружений установку реагентной очистки.

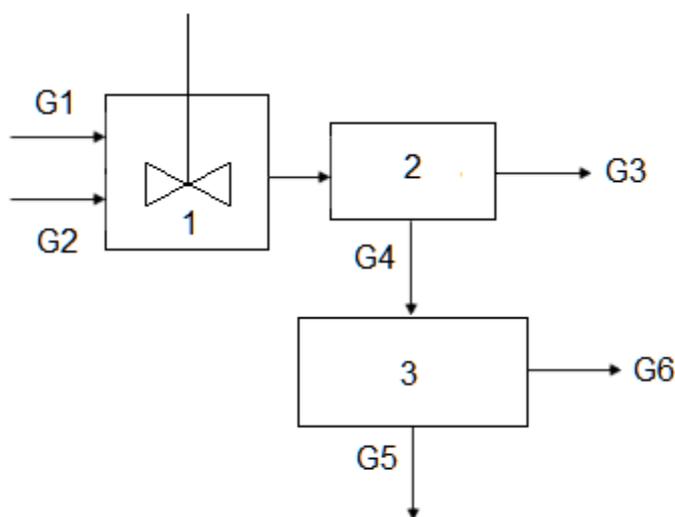
2) С целью доочистки сточных вод после БОС и возврата части очищенной воды в технологический процесс предлагается произвести монтаж установки обратного осмоса для подготовки технологической воды.

Обычно сульфаты из таких сточных вод осаждают в виде сульфата кальция путем снижения рН и добавления осадителя, такого, как известковое молоко, и удаляют из сточных вод с помощью отстойников или стадий фильтрации. Из-за наличия тяжелых металлов в сточных водах сульфатный шлам должен рассматриваться как спецотходы и складироваться с высокими затратами в специальных хранилищах. Из документа US 5587079 известен способ, при котором тяжелые металлы осаждают путем введения сероводорода и удаляют. Часть содержащей сульфаты воды подается на биореактор, где с помощью сульфатовосстанавливающих бактерий сульфат преобразуется в H_2S , который используется для осаждения тяжелых металлов. Избыточный сульфат преобразуется в биореакторе в H_2S , а последний приводится в реакции с образованием сульфидов металлов. Недостатком этого способа является прежде всего то, что через биореактор нужно проводить полное количество сточных вод, чтобы отделить весь содержащийся в них сульфат. Это требует не только очень больших биореакторов с соответствующими эксплуатационными расходами и расходами на обслуживание, но также дальнейших дополнительных технологических этапов и соответствующего оборудования для превращения образованного сероводорода в сульфиды металлов. Кроме того, недостатком является то, что при больших количествах сульфата образуется соответствующее большое количество сульфидов металлов, которые добавляются к сульфидам металлов, осажденным из сточных вод, содержащих тяжелые металлы. Тем самым в итоге скапливается очень большое количество сульфидов металлов, что, ввиду отсутствия

возможностей утилизации, приводит к существенным проблемам с ликвидацией или хранением. Так, например, имеется опасность, что при контакте с кислой водой сероводород будет выделяться из сульфидов [35].

2.3 Расчет материального баланса предлагаемого оборудования

Для расчета материального баланса введем схему, представленную на рисунке 7.



G1 – сточная вода; G2 – известковое молоко; G3 – концентрат (осадок загрязняющих веществ с коагулянтом); G4 – сточная вода, очищенная от сульфатов; G5 – пермеат; G6 – осадок после обратного осмоса;

1 – емкость с мешалкой; 2 – фильтр; 3 – установка обратного осмоса

Рисунок 7- Схема материального баланса

I. Первым делом стоки поступают на реагентную очистку от сульфат-ионов. В качестве осветлителя выступает известковое молоко, в состав которого входит 18-33 % Al_2O_3 , 0,4-24 % CaO.

Исходные данные:

Степень очистки от сульфатов $\eta = 50 \%$;

Концентрация сульфат-ионов в исходной воде $C_{SO_4} = 309,477 \text{ мг/л} = 30,9477 \cdot 10^{-5} \text{ кг/л}$;

Концентрация известкового молока $C_{изв} = 1 \text{ г/л} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ кг/л}$;

Объем сточной воды $V = 79482 \text{ м}^3/\text{сут}$;

Время работы оборудования в сутках $t_p = 24$ часа.

Влажность осадка $\omega = 27\%$.

1) Найдем по формуле 2.1 среднечасовую производительность установки:

$$G_{\text{ср. ч.}} = G_1 / t_p, \quad (2.1)$$

где $G_{\text{ср. ч.}}$ – среднечасовая производительность установки, $\text{м}^3/\text{ч}$ (л/ч);

G_1 – производительность, $\text{м}^3/\text{сут}$;

t_p – время работы оборудования, ч.

$$G_{\text{ср. ч.}} = 79482 / 24 = 3311,75 \text{ м}^3/\text{ч} = 3311750 \text{ л/ч.}$$

При плотности воды 1 кг/л , масса воды рванется $m_{\text{H}_2\text{O}} = 3311750 \text{ кг/ч}$.

2) Рассчитаем массу сульфатов, содержащихся в сточных водах, приходящих на установку за час по формуле 2.2:

$$m_{\text{SO}_4} = C_{\text{SO}_4} \cdot G_{\text{ср. ч.}}, \quad (2.2)$$

где m_{SO_4} – масса сульфатов, содержащихся в сточных водах, приходящих на установку за 1 час, кг/ч ;

C_{SO_4} – концентрация сульфатов в стоках, кг/л .

$$m_{\text{SO}_4} = 30,9477 \cdot 10^{-5} \cdot 3311750 = 1024,91 \text{ кг/ч.}$$

3) Найдем массу коагулянта по формуле 2.3:

$$m_{\text{изв}} = C_{\text{изв}} \cdot G_{\text{ср. ч.}} / 1000000, \quad (2.3)$$

$m_{\text{изв}}$ – масса коагулянта, кг/ч ;

$C_{\text{изв}}$ – концентрация сульфатов в стоках, кг/л .

$$m_{\text{изв}} = 1 \cdot 3311750 / 1000000 = 3,311 \text{ кг/ч.}$$

4) Рассчитаем массу сульфатов с учетом степени очистки по формуле 2.4:

$$m'_{\text{SO}_4} = m_{\text{SO}_4} \cdot \eta / 100, \quad (2.4)$$

где m'_{SO_4} – массу сульфатов с учетом степени очистки, кг/ч ;

η – степень очистки от сульфатов, %.

$$m'_{\text{SO}_4} = 1024,91 \cdot 50 / 100 = 512,455 \text{ кг/ч.}$$

5) Найдем массу сульфатов оставшихся на фильтре по формуле 2.6:

$$m''_{\text{SO}_4} = m_{\text{SO}_4} - m'_{\text{SO}_4} \quad (2.6)$$

$$m''_{SO_4} = 1024,91 - 512,455 = 512,455 \text{ кг/ч.}$$

6) Найдем массу осадка с учетом влажности по формуле 2.7:

$$m_{\text{осадка}} = m_{H_2O} \cdot \omega + m_{\text{изв}} + m''_{SO_4}, \quad (2.7)$$

где ω – влажность осадка, %.

$$m_{\text{осадка}} = 3311750 \cdot 0,27 + 3,311 + 512,455 = 894688,266 \text{ кг/ч.}$$

7) Найдем массу воды очищенной от сульфатов воды по формуле 2.8:

$$m'_{H_2O} = m_{H_2O} - m_{\text{осадка}} \quad (2.8)$$

$$m'_{H_2O} = 3311750 - 894688,266 = 2417061,734 \text{ кг/ч} = 2417061,734 \text{ л/ч} = 2417,06 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

$$m'_{H_2O} = V_{H_2O}$$

8) Найдем концентрацию сульфатов после реагентной очистки по формуле 2.9:

$$C'_{SO_4} = m'_{SO_4} / m'_{H_2O} \quad (2.9)$$

$$C'_{SO_4} = 512,455 / 2417061,734 = 206,318 \cdot 10^{-6} \text{ кг/л.}$$

Сведем полученные данные в таблицу 5.

Таблица 5 – Материальный баланс воды после реагентной очистки

Расход		Приход	
	кг/л		кг/л
Сточная вода	3311750	Очищенная вода	2417061,734
		Осадок	894688,266
Итого:	3311750	Итого:	3311750

После реагентной очистки вода поступает на установку обратного осмоса для удаления остальных загрязняющих веществ.

После расчетов заполним таблицу 6.

Таблица 6- Качество сточных вод после БОС ПАО «Тольяттиазот» за 2017 и 2018 годы

Загрязнитель	Концентрация 2017, мг/л	Концентрация 2018, мг/л
1	2	3
Ион аммония	0,319	0,379

Продолжение таблицы 6

1	2	3
Нитрит - ион	0,019	0,040
Нитрат - ион	59,253	61,285
БПК полное	3,155	2,026
Взвешенные вещества	12,525	11,143
Железо	0,654	0,554
Карбамид	11,828	12,525
Медь	0,004	0,002
Нефтепродукты	0,081	0,053
СПАВ	0,008	0,012
Сульфаты	232,313	206,318
Сухой остаток	986,900	1100,045
Фосфаты	1,027	0,933
Хлориды	94,790	87,258
Цинк	0,010	0,009

II. Исходя из данных предприятия, представленных в таблице 6, приоритетными загрязняющими веществами являются: сульфаты, взвешенные вещества, содержание меди, нитриты и нитраты. На основе этих данных рассчитаем материальный баланс установки.

Исходные данные для расчета материального баланса очистки воды обратным осмосом представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Исходные данные

Загрязнитель	Концентрация С, мг/л	Концентрация С, кг/л
Нитрит - ион	0,040	$4 \cdot 10^{-8}$
Нитрат - ион	61,285	$6,1285 \cdot 10^{-5}$
Взвешенные вещества	11,143	$1,1143 \cdot 10^{-5}$
Медь	0,002	$2 \cdot 10^{-9}$
Сульфат-ион	206,318	$20,6318 \cdot 10^{-5}$

Производительность $G_1 = 2417,06 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Селективность мембраны $\eta = 0,0468 \text{ кг/ч}$.

Влажность осадка $\omega = 40 \%$.

Расчёт материального баланса:

1) Найдем по формуле 2.10 среднечасовую производительность установки:

$$G_{\text{ср. ч.}} = G_1 \cdot 1000, \quad (2.10)$$

где $G_{\text{ср. ч.}}$ – среднечасовая производительность установки, $\text{м}^3/\text{ч}$ (л/ч);

G_1 – производительность, $\text{м}^3/\text{ч}$.

$$G_{\text{ср. ч.}} = 2417,06 \cdot 1000 = 2417060 \text{ л/ч.}$$

2) Рассчитаем массу нитритов, содержащихся в сточных водах, приходящих на установку за час по формуле 2.11:

$$m_{\text{NO}_2} = C_{\text{NO}_2} \cdot G_{\text{ср. ч.}}, \quad (2.11)$$

где m_{NO_2} – масса нитритов, содержащихся в сточных водах, приходящих на установку за 1 час, кг/ч;

C_{NO_2} – концентрация нитритов в стоках, кг/л. Значение взято из таблицы 7.

$$m_{\text{NO}_2} = 4 \cdot 10^{-8} \cdot 2417060 = 0,1 \text{ кг/ч.}$$

3) Рассчитаем массу нитратов, содержащихся в сточных водах, приходящих на установку за час по формуле 3:

$$m_{\text{NO}_3} = C_{\text{NO}_3} \cdot G'_{\text{ср. ч.}}, \quad (2.12)$$

где m_{NO_3} – масса нитратов, содержащихся в сточных водах, приходящих на установку за 1 час, кг/ч;

C_{NO_3} – концентрация нитратов в стоках, кг/л, указанная в таблице 7.

$$m_{\text{NO}_3} = 6,1285 \cdot 10^{-5} \cdot 2417060 = 148,13 \text{ кг/ч.}$$

4) Рассчитаем массу взвешенных веществ, содержащихся в сточных водах, приходящих на установку за час по формуле 2.13:

$$m_{\text{в.в.}} = C_{\text{в.в.}} \cdot G'_{\text{ср. ч.}}, \quad (2.13)$$

где $m_{\text{в.в.}}$ – масса взвешенных веществ, содержащихся в сточных водах, приходящих на установку за 1 час, кг/ч;

$C_{в.в.}$ – концентрация взвешенных веществ в стоках, кг/л. Значение взято из таблицы 7.

$$G'_{\text{ср. ч.}} = 1,1143 \cdot 10^{-5} \cdot 2417060 = 26,93 \text{ кг/ч.}$$

5) Рассчитаем массу меди, содержащейся в сточных водах, приходящих на установку за час по формуле 5:

$$m_{\text{Cu}} = C_{\text{Cu}} \cdot G'_{\text{ср. ч.}}, \quad (2.14)$$

где m_{Cu} – масса меди, содержащейся в сточных водах, приходящих на установку за 1 час, кг/ч;

C_{Cu} – концентрация меди в стоках, кг/л. Значение взято из таблицы 7.

$$m_{\text{Cu}} = 2 \cdot 10^{-9} \cdot 2417060 = 0,0048 \text{ кг/ч.}$$

6) Рассчитаем массу сульфатов, содержащихся в сточных водах, приходящих на установку за час по формуле 6:

$$m_{\text{SO}_4} = C_{\text{SO}_4} \cdot G'_{\text{ср. ч.}}, \quad (2.15)$$

где m_{SO_4} – масса сульфатов, содержащихся в сточных водах, приходящих на установку за 1 час, кг/ч;

C_{SO_4} – концентрация сульфатов в стоках, кг/л. Значение взято из таблицы 7.

$$m_{\text{SO}_4} = 20,6318 \cdot 10^{-5} \cdot 2417060 = 498,68 \text{ кг/ч.}$$

7) Примем, что плотность воды $\rho_{\text{воды}}$ равняется 1 кг/л [13], тогда среднечасовая производительность установки находится по формуле 2.16:

$$G''_{\text{ср. ч.}} = G'_{\text{ср. ч.}} \cdot \rho_{\text{воды}}, \quad (2.16)$$

$$G''_{\text{ср. ч.}} = 2417060 \cdot 1 = 2417060 \text{ кг/ч.}$$

8) Найдем массу воды, приходящую на установку за час по формуле 8:

$$m_{\text{воды}} = G''_{\text{ср. ч.}} - m_{\text{NO}_2} - m_{\text{NO}_3} - m_{\text{в.в.}} - m_{\text{Cu}} - m_{\text{SO}_4}, \quad (2.17)$$

$$m_{\text{воды}} = 2417060 - 0,1 - 148,13 - 26,93 - 0,0048 - 498,68 = 2415386,16 \text{ кг/ч.}$$

9) Рассчитаем массу нитритов, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос за час по формуле 2.18:

$$m'_{\text{NO}_2} = m_{\text{NO}_2} \cdot \eta, \quad (2.18)$$

где m'_{NO_2} – масса нитритов, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос за час, кг/ч;

η – селективность мембраны.

$$m'_{\text{NO}_2} = 0,1 \cdot 0,0468 = 0,005 \text{ кг/ч.}$$

10) Рассчитаем массу нитратов, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос за час по формуле 2.19:

$$m'_{\text{NO}_3} = m_{\text{NO}_3} \cdot \eta, \quad (2.19)$$

где m'_{NO_3} – масса нитратов, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос за час, кг/ч.

$$m'_{\text{NO}_3} = 148,13 \cdot 0,0468 = 6,93 \text{ кг/ч.}$$

11) Рассчитаем массу взвешенных веществ, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос за час по формуле 2.20:

$$m'_{\text{в.в.}} = m_{\text{в.в.}} \cdot \eta, \quad (2.20)$$

где $m'_{\text{в.в.}}$ – масса взвешенных веществ, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос за час, кг/ч.

$$m'_{\text{в.в.}} = 26,93 \cdot 0,0468 = 1,26 \text{ кг/ч.}$$

12) Рассчитаем массу сульфатов, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос за час по формуле 2.21:

$$m'_{\text{SO}_4} = m_{\text{SO}_4} \cdot \eta, \quad (2.21)$$

где m'_{SO_4} – масса сульфатов, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос за час, кг/ч.

$$m'_{\text{SO}_4} = 498,68 \cdot 0,0468 = 23,34 \text{ кг/ч.}$$

13) Рассчитаем массу меди, содержащейся в сточных водах, прошедших через обратный осмос за час по формуле 2.22:

$$m'_{\text{Cu}} = m_{\text{Cu}} \cdot \eta, \quad (2.22)$$

где m'_{Cu} – масса меди, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос за час, кг/ч.

$$m'_{\text{Cu}} = 0,0048 \cdot 0,0468 = 0,0002 \text{ кг/ч.}$$

14) Найдем массу воды в осадках загрязняющих веществ по формуле 2.23:

$$m'_{\text{воды}} = \omega \cdot m_{\text{воды}}, \quad (2.23)$$

где ω – влажность осадка, %.

$$m'_{\text{воды}} = 0,4 \cdot 2415386,16 = 966154,464 \text{ кг/ч.}$$

Полученные значения занесем в таблицу 8.

Таблица 8 – Расход-приход

Вещество	Приход	Пермеат	Ретентат (концентрат)
	кг/ч	кг/ч	кг/ч
Нитрит - ион	0,1	0,005	0,124
Нитрат - ион	148,13	6,93	193,462
Взвешенные вещества	26,93	1,26	35,174
Медь	0,0048	0,0002	0,0063
Сульфат-ион	498,68	23,34	651,293
Вода	2415386,16	1450905,536	966154,464
Итого	2417060	2417060	

После проведенных расчетов необходимо сравнить полученные значения с предельно допустимыми концентрациями в сточных водах.

Для этого необходимо привести полученные значения в первоначальный вид.

15) Найдем концентрацию нитритов, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос по формуле 2.24:

$$C'_{\text{NO}_2} = m'_{\text{NO}_2} / G_{\text{ср. ч}}, \quad (2.24)$$

где C'_{NO_2} – концентрация нитритов, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос, кг/л.

$$C'_{\text{NO}_2} = 0,005 / 1450905,536 = 3,45 \cdot 10^{-9} \text{ кг/л.}$$

16) Найдем концентрацию нитратов, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос по формуле 2.25:

$$C'_{\text{NO}_3} = m'_{\text{NO}_3} / G_{\text{ср. ч}}, \quad (2.25)$$

где C'_{NO_3} – концентрация нитритов, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос, кг/л.

$$C'_{\text{NO}_3} = 6,93 / 1450905,536 = 4,78 \cdot 10^{-6} \text{ кг/л.}$$

17) Найдем концентрацию взвешенных веществ, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос по формуле 2.26:

$$C'_{\text{в.в.}} = m'_{\text{в.в.}} / G_{\text{ср. ч}}, \quad (2.26)$$

где $C'_{\text{в.в.}}$ – концентрация взвешенных веществ, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос, кг/л.

$$C'_{\text{в.в.}} = 1,26 / 1450905,536 = 8,68 \cdot 10^{-7} \text{ кг/л.}$$

18) Найдем концентрацию меди, содержащейся в сточных водах, прошедших через обратный осмос по формуле 18:

$$C'_{\text{Cu}} = m'_{\text{Cu}} / G_{\text{ср. ч}}, \quad (2.27)$$

где C'_{Cu} – концентрация меди, содержащейся в сточных водах, прошедших через обратный осмос, кг/л.

$$C'_{\text{Cu}} = 0,0002 / 1450905,536 = 13,78 \cdot 10^{-11} \text{ кг/л.}$$

19) Найдем концентрацию сульфатов, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос по формуле 2.28:

$$C'_{\text{SO}_4} = m'_{\text{SO}_4} / G_{\text{ср. ч}}, \quad (2.28)$$

где C'_{SO_4} – концентрация сульфатов, содержащихся в сточных водах, прошедших через обратный осмос, кг/л.

$$C'_{\text{SO}_4} = 23,34 / 3311750 = 16,09 \cdot 10^{-6} \text{ кг/л.}$$

Полученные значения занесем в таблицу 9.

Таблица 9 – Сравнительная таблица

Загрязнитель	Концентрация C' , кг/л	Концентрация C , мг/л	Норматив ПДС мг/л
Нитрит - ион	$3,45 \cdot 10^{-9}$	0,00345	0,08
Нитрат - ион	$4,78 \cdot 10^{-6}$	4,78	51,4
Взвешенные вещества	$8,68 \cdot 10^{-7}$	0,868	11,2
Медь	$13,78 \cdot 10^{-11}$	0,00024	0,001
Сульфат-ион	$16,09 \cdot 10^{-6}$	16,09	169,73

После сравнения полученных данных с ПДС можно сделать вывод, что выбранная технология очистки сточных вод реагентным способом и обратным

осмосом способствует очистке стоков от загрязняющих веществ в пределах допустимых норм.

2.4 Подбор оборудования для проведения реагентной очистки сточных вод

Одним из эффективных методов очистки воды от примесей является реагентная очистка. Крупные частицы примесей осаждаются довольно быстро под действием силы тяжести, а для осаждения тонко дисперсных частиц с размерами менее 10 мкм используют коагуляцию. Использование известкового молока ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) в качестве коагулянта связано с тем, что Са - активный металл, который вытесняет тяжелые металлы из растворимых соединений, переводя их в нерастворимые, а также осаждает различные соли, в том числе фосфаты, сульфаты, хлориды. Причем требуется такое количество известкового молока, чтобы с минимальным его избытком протекли все необходимые реакции [17].

Для обеспечения высокой степени очистки воды от сульфат-ионов необходимо достигнуть минимума растворимости солей и гидроксидов, при которой они выпадут в осадок. На растворимость прежде всего влияет значение рН среды, оптимальное значение которой с точки зрения эффективности/затраты составляет рН 10,5-12.

Известен ряд способов очистки сточных вод от сульфат-ионов путем нейтрализации воды до рН 9,5-12,5 известковым молоком с применением алюминийсодержащих солей AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, NaAlO_2 (Милонов Л.В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. -М.: Металлургия, 1971, с.102) [13].

Применение в качестве реагента хлорсодержащих солей алюминия или алюмината натрия для очистки сточных вод от сульфат-ионов неизбежно приводит к вторичному загрязнению стоков ионами хлора или натрия, превышение ПДК которых влечет за собой токсичное действие на животные

и растительные организмы и соответственно оказывает негативное влияние на здоровье человека [7].

Известен способ очистки сульфатсодержащих СВ обработкой известковым молоком совместно с алюминийсодержащим реагентом при соотношении Ca^{+2} к SO_4^{2-} (1: (0,0016-0,6), в качестве алюминийсодержащего реагента используют осадок водопроводных станций, образующийся на стадии осветления природных вод коагуляцией, содержащий 18÷33% Al_2O_3 , 0,4÷24% CaO (SU 1330078, C02F 1/58, 1987).

Недостатком данного способа является длительное время обработки (более 1 ч) и ограниченная сырьевая база из-за привязки к отходам водопроводных станций.

Наиболее близким к предлагаемому является способ очистки СВ от сульфат-ионов обработкой смесью глиноземистого цемента и окиси кальция в весовом соотношении Ц: $\text{CaO}=1,5\div 2$, полученную суспензию перемешивают в шаровой мельнице и фильтруют (SU 872462, C02F 1/58, 1979). Трехкальциевый алюминат, содержащийся в глиноземистом цементе взаимодействует с растворимыми сульфат-ионами, и они удаляются из воды в виде труднорастворимого гидросульфалюмината кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$). В реакцию с сульфат-ионами вступают в основном высокоосновные алюминаты кальция. Для перевода низкоосновных алюминатов кальция, составляющих большую часть цемента, в высокоосновную форму необходимо присутствие окиси кальция в указанном соотношении к цементу. Для полноты использования цемента необходимо освежать его поверхность для обеспечения взаимодействия с жидкой фазой, что достигается проведением процесса в шаровой или другой мельнице.

Недостатками данного способа является длительное время обработки (не менее 1 ч), требуемое для достижения достаточной степени очистки, сложность технологии, связанная с необходимостью применения энергоемкого и громоздкого оборудования для обеспечения полноты

использования цемента, а также защелоченность очищенных вод (рН среды превышает значение 12). Кроме того, очищенные воды имеют высокую мутность и требуют фильтрации или длительного отстаивания, что также усложняет технологию.

Предлагаемым техническим решением является упрощение технологии и сокращение времени очистки до концентрации сульфат-ионов не более 100 мг/дм³, регламентируемой для сброса воды в водоемы рыбохозяйственного назначения.

Поставленная задача достигается тем, что в способе очистки сточных вод от сульфат-ионов, заключающемся в обработке известью совместно с глиноземистым цементом (ГЦ), согласно изобретению сточную воду нейтрализуют известковым молоком до рН 10,5÷12,0, вводят глиноземистый цемент в виде 5÷12,5%-ной водной суспензии и флокулянт на основе высокополимеризованного полиакриламида [18].

Результаты экспериментальной очистки СВ по примерам представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты эксперимента

№ опыта	Доза цемента, г/л	Время обработки, мин.	Химический состав, мг/л					
			сточной воды			очищенной воды		
			рН	Ca ⁺²	SO ₄ ²⁻	рН	Ca ⁺²	SO ₄ ²⁻
1	1	30	7,6	550	340	11,5	160	90
2	3	60	7,6	550	340	12,1	380	130
3	1	30	7,6	550	340	11,5	150	70
4	1	30	7,6	550	340	10,5	140	98
5	1	30	7,6	550	340	11	155	8

Как видно из таблицы 10 предлагаемый способ при меньшем времени взаимодействия реагентов позволяет очистить СВ до содержания сульфат-ионов, не превышающего 100 мг/л. При этом показатель рН очищенной воды не превышает значения 11,5.

Результаты влияния дозы глиноземистого цемента и времени перемешивания на степень очистки СВ от сульфат-ионов (с использованием флокулянта) представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Результаты влияния дозы глиноземистого цемента и времени перемешивания на степень очистки сточных вод от сульфат-ионов

Доза раствора цемента 10% мл/л (г/л)	Массовое соотношение цемента и SO_4^{2-}	Время обработки, мин.	Химический состав, мг/л			
			сточной воды		очищенной воды	
			pH	SO_4^{2-}	pH	SO_4^{2-}
5,0 (0,5)	1 : 0,68	30	7,6	340	11,5	300
5,0 (0,5)	1 : 0,68	60	7,6	340	11,5	260
5,0 (0,5)	1 : 0,68	90	7,6	340	11,5	190
7,5 (0,75)	1 : 0,45	30	7,6	340	11,5	250
7,5 (0,75)	1 : 0,45	60	7,6	340	11,5	200
7,5 (0,75)	1 : 0,45	90	7,6	340	11,5	150
10,0 (1,0)	1 : 0,34	30	7,6	340	11,5	90
10,0 (1,0)	1 : 0,34	60	7,6	340	11,5	70
10,0 (1,0)	1 : 0,34	90	7,6	340	11,5	60
12,5 (1,25)	1 : 0,27	30	7,6	340	11,5	80
12,5 (1,25)	1 : 0,27	60	7,6	340	11,5	60
12,5 (1,25)	1 : 0,27	90	7,6	340	11,5	50

Как видно из таблицы 11 оптимальное массовое соотношение цемента к сульфат-ионам, достаточное для достижения степени очистки СВ от сульфатов до установленной ПДК (не более 100 мг/л SO_4^{2-}) при контакте не более 30 мин, составляет 1:0,27÷0,34.

Предлагаемый способ позволяет упростить технологию за счет использования обычных перемешивающих устройств, емкостного оборудования с вертикальной мешалкой, простоты и точности дозировки ГЦ в виде водной суспензии, а также за счет получения осветленных очищенных вод, не требующих длительного отстаивания и фильтрации. Сокращение времени очистки обуславливается меньшим временем взаимодействия реагентов и отстаивания СВ после образования нерастворимого

гидросульфогидроалюмината кальция. Кроме того, в связи с более низкой щелочностью очищенных СВ снижается расход подкисляющих реагентов, время доведения pH до допустимого значения.

Предлагаемый способ позволяет ускорить процесс очистки даже от значительно меньших концентраций сульфат-ионов, чего достичь гораздо сложнее в сравнении с известными способами, в которых очистка идет от превышающих в 5-7 раз концентраций, т.к. исходя из основного постулата химической кинетики, для взаимодействия веществ в меньших концентрациях при постоянной температуре требуется более длительное время.

В экспериментах был использован флокулянт Flopat AN 934, однако можно применять любые известные флокулянты на основе высокополимеризованного полиакриламида, например производимые под торговыми наименованиями Полиакриламид, Суперфлок, Праестол и другие.

Снижение концентрации ГЦ в водной суспензии менее 5% приводит к увеличению дозировки реагента, что усложняет технологию, увеличение концентрации более 12,5% нецелесообразно, т.к. получается пастообразная масса ГЦ, которую сложнее дозировать, что может привести к перерасходу реагента и защелачиванию очищенной воды, т.к. потребует дополнительного введения извести, что приведет к дополнительному расходу подкисляющих реагентов для снижения pH очищенной воды перед сбросом в водоем [19].

Снижение степени нейтрализации известью до значения pH менее 10,5 не позволяет достичь желаемой степени очистки, а повышение значения pH более 12, ведет к перерасходу извести и защелачиванию очищенной воды.

2.5 Подбор оборудования для обратного осмоса

Согласно имеющимся данным по объемам образующихся сточных вод за сутки произведем подбор оборудования для функционирования системы обратного осмоса. Предлагаем рассмотреть установки Storm [36].

Они имеют полуавтоматическое управление, при котором настройка и

переключение режимов работы выполняется с использованием регулирующих вентилях согласно предоставляемой инструкции и регламенту эксплуатации. В нормальном режиме эксплуатации постоянное присутствие обслуживающего персонала не требуется.

Системы комплектуются сверхнизкоконапорными мембранными элементами Vontron, Hydranautics, Saehan, PM Нанотех а. Бесшовные корпуса мембран с торцевыми входами выполнены из высококачественной нержавеющей стали.

Storm имеет полуавтоматическое управление, при котором настройка выполняется с использованием регулирующих вентилях согласно предоставляемой инструкции и регламенту эксплуатации. В штатном режиме эксплуатации постоянное присутствие обслуживающего персонала не требуется [36].

Основные преимущества

- Максимально компактное исполнение осмоса с удобным доступом для обслуживания мембран
- Очистка воды на 99.8% от всех примесей, включая бактерии и вирусы, с помощью оригинальных мембранных элементов от ведущих мировых производителей
- Повышенная энергоэффективность благодаря качественным мембранным элементам и насосам Grundfos
- Высокое качество комплектующих и их сборки, тщательный инженерный подход
- Оригинальный компактный окрашенный корпус или корпус из нержавеющей стали
- Встроенные индикаторы работы системы
- Оригинальный привлекательный дизайн
- Коммерческие системы обратного осмоса Storm имеют ряд технических преимуществ по сравнению с аналогичными системами, представленными на российском рынке:

- Русифицированное меню
- Высокая производительность
- Наличие рецикла – снижение сброса воды
- Подключаемый датчик заполнения ёмкости
- Коммутация с оборудованием предочистки (управляющий клапан Slack)
- Максимальная компактность исполнения коммерческого осмоса и лёгкий доступ к мембранам для их обслуживания
- Использование высоконапорных центробежных насосов Grundfos CM и CNP, что гарантирует их высокую надёжность, долговечность и соответствие всех заявленных характеристик насосов в течение всего срока эксплуатации.
- Возможность регулировки расхода насоса во всём диапазоне.
- Возможность использования широкого диапазона применяемых сверхнизкоконапорных мембранных элементов.

Состав установки:

- автоматического гидравлического споласкивания мембран и заполнения их пермеатом при простое оборудования (позволяет продлить срок службы мембран)
- автоматическое дозирование ингибитора солеотложения на мембранах (позволяет продлить срок службы мембран)
- экономия воды за счет ее рециркуляции, относительно классических систем обратного осмоса
- автоматической системой контроля солесодержания очищенной воды
- контроль наличия воды в подводящем трубопроводе («сухой ход») и автоматический перезапуск насоса
- система автоматического наполнения бака очищенной воды (установка снабжена поплавковым датчиком уровня)

- автоматизированный процесс регенерации мембранных модулей (установка оснащена встроенным блоком химической регенерации мембран)
- автоматизированный процесс консервации установки при необходимости длительного простоя (позволяет продлить срок службы мембран)
- интеллектуальная система работы установки на основе специальных алгоритмов, разработанных специалистами НПО Акватех, позволяет повысить эффективность работы установок обратного осмоса, снизить межремонтный интервал, уменьшить затраты на сервисное обслуживание
- управление работой через контроллер ПЛК с ЖК-дисплеем, с расширенной интеллектуальной системой управления и устранения сбоев и ошибок в работе оборудования (дополнительная опция по согласованию)
- диспетчеризация работы через GSM модуль (в случае нештатной ситуации приходит SMS сообщение на телефон) (дополнительная опция по согласованию)
- блок сбора данных о работе установки на Flash карту (применяется для анализа времени работы установки, пропущенного объема воды и пр. параметров.) (дополнительная опция по согласованию)
- возможность вывода данных на АСУ ТП предприятия (SCADA) и управления работой установки дистанционно (дополнительная опция по согласованию)
- сигнализация о нарушения работы оборудования с выводом на дисплей АСУ ТП и экран управления (дополнительная опция по согласованию) [36].

В таблице 12 представлены технические характеристики предлагаемого оборудования.

Таблица 12 – Технические характеристики установки Storm

Характеристика	Значение
Производительность	100 м ³ /ч
Потребляемая мощность	85 кВт
Кол-во мембранных элементов	100, шт.
Габариты, д/ш/в	7000*3000*2500, мм
Процент выхода чистой воды	75-95 %

На рисунке представлен внешний вид промышленной установки обратного осмоса.



Рисунок 8 – Внешний вид промышленной установки обратного осмоса

На рисунке 9 изображена схема предлагаемой модернизации существующей системы очистки сточных вод путем внедрения регентной очистки от сульфат-ион и обратноосмотической установки.

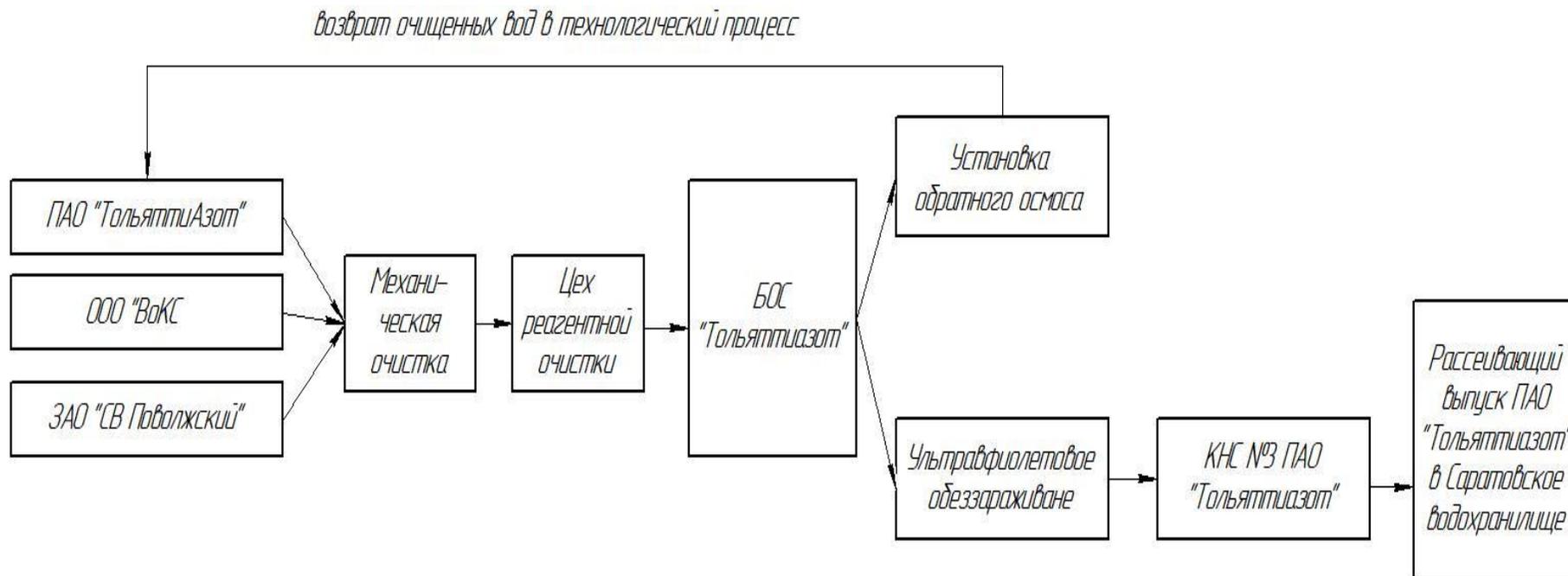


Рисунок 9 – Схема установки предлагаемого оборудования на очистные сооружения ПАО «Тольяттиазот»

Произведем расчет экономической эффективности от снижения количество сброшенных сточных вод от ПАО «Тольяттиазот» в Саратовское водохранилище.

«а) Снижение выпуска очищенных сточных вод в р.Волга:

$$Q \text{ м}^3/\text{час} = 2000 \text{ м}^3/\text{час} \times 8760 \text{ часов} = 17520000 \text{ м}^3/\text{час},$$

где 2000 м³/час – снижение сброса очищенной сточной воды за счет использования этого объема на технологические нужды ОАО «Тольяттиазот»; 8760 часов – количество часов в год;

б) Снижение оплаты за использование речной воды на ОАО «Тольяттиазот»

$$Q_{\text{речной воды}} = 17520000 \text{ м}^3 \times 1,3 \text{ руб.} = 22776000 \text{ руб./год},$$

где 17520000 м³ – снижение потребления речной воды за год; 1,3 руб. – стоимость 1 м³ речной воды;

в) Снижение платы за сбросы загрязняющих веществ в поверхностные водные объекты от ПАО «Тольяттиазот» при сокращении сточных вод составит:

$$C_{\text{пл.}} = \left(\frac{17520000 \times 15174173,78}{28835000} \right) = 9219751 \text{ руб.},$$

где 17520000 м³/год- сокращение сброса очищенных сточных вод в водоем; 28835000 м³/год – объем очищенных сточных вод от ПАО «Тольяттиазот»; 15174173,78 руб. – плата за сбросы загрязняющих веществ в поверхностные водные объекты от ПАО «Тольяттиазот».

Годовой экономический эффект от снижения сброса очищенных вод с ПАО Тольяттиазот» в Саратовское водохранилище составит:

$$\text{Э}_{\text{год.}} = 22776000 \text{ руб.} + 9219751 \text{ руб.} = 31995751 \text{ руб.}$$

Потенциальное снижение платы с 2019 г. составит

$$C_{2017\text{г.}} = 9219751 \times 20 = 184395020 \text{ руб.}$$

Годовой экономический эффект от снижения сброса очищенных вод с ПАО «Тольяттиазот» в Саратовское водохранилище в 2019 г. составит:

$$\text{Э}_{\text{год.}} = 22776000 \text{ руб.} + 184395020 \text{ руб.} = 207171020 \text{ руб.} \text{» [13]}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен теоретический анализ качественного состава сточных вод ПО «Тольяттиазот». Выявлено, что приоритетными загрязнителями являются нитрит и нитрат ионы, взвешенные вещества, медь и сульфаты. При этом превышение по сульфатам наиболее объемно.

Представлены данные по негативному воздействию загрязняющих веществ на окружающую среду и живые организмы.

Дано описание существующей системы очистки сточных вод и технология работы цеха нейтрализации и очистки промстоков ПАО «Тольяттиазот».

Изучены современные системы очистки сточных вод промышленных предприятий от сульфатов для достижения предельно-допустимых концентраций загрязняющих веществ перед сбросом в водохранилище.

Предложено усовершенствовать систему очистки сточных вод ПАО «Тольяттиазот» путем внедрения реагентного способа удаления сульфатов до биологических очистных сооружений, а также доочистки сточных вод после БОС обратноосмотической установкой для возврата очищенной воды в технологический процесс.

Модернизация существующей системы очистки будет иметь прямой экономический эффект, что подтверждено проведенными расчетами.

СПИСОК ИСПЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Бейгельдруд, Г.М. Технология очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Г.М, Бейгельдруд – М. : Строиздат, 2014. – 445 с.
- 2 Беяев, Д.С. Методы и сооружения для очистки промышленных сточных вод [Электронный ресурс]. – URL : http://pnu.edu.ru/media/filer_public/2013/05/21/ochistka-sv_posobie.pdf (дата обращения: 03.05.2019).
- 3 Величко, Б.А. Фитосорбенты для очистки воды / Б.А. Величко // ЭКиП: Экология и промышленность России. - 2017.-№2.- С.17-19.
- 4 Гляденов, С.И. Устройство для очистки питьевой воды / С.И. Гляденов // Экологические системы и приборы. - 2015.-№9.-С.56.
- 5 Голицын, А.Н. Основы промышленной экологии / А.Н. Голицын. - Москва : Academia, 2015. - 239 с.
- 6 Дирин, М.С. Опреснение соленой воды для восстановления геоэкологических характеристик водоемов и почв / М.С, Дирин // ЭКиП: Экология и промышленность России. - 2015.-№ 11. - С. 38-39.
- 7 Дытнерский, Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей: учебное пособие/ Ю.И. Дытнерский. – М. : Химия, 1995. - 232 с.
- 8 Дытнерский, Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для студентов химико-технол. специальностей вузов. Ч. 1: Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты / Ю. И. Дытнерский. - 3-е изд. - М. : Химия, 2015. - 400 с.: ил.; 21 см. - Библиогр.: с. 380-381. - Предм. указ.: с. 389-400.
- 9 Журавлева, Л.Л. Гидроэкология: исследование процессов очистки сточных вод / Л.Л. Журавлева // Инженерная экология. - 2017.-№4.- С.25-33.

10 Ильин, В.И. Повышение эффективности работы сооружений по очистке жидких отходов предприятий машиностроения / В.И. Ильин // Тяжелое машиностроение. - 2018. - N 6. - С. 15-17.

11 Кандалов, М.С. Совершенствование действующего технологического процесса очистки сточных вод гальванического производства АО «АПЗ им. Пландина» // Химическая технология. - 2009. - № 10. - с. 623-631.

12 Колесников, В.А. Экология и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Механические и физико-химические методы очистки промывных и сточных вод: Учеб. пособие/ В.А. Колесников, В.И. Ильин. – М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. – 220 с.

13 Милованов, Л. В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. М.: Металлургия, 1971. 384 с.

14 Мичуков, М. Бесхлорный способ обеззараживания сточных вод / М. Мичуков, Н. Лукичева // Экология и жизнь. - 2018. - N 8. - С. 35-39.

15 Официальный сайт ПАО «Тольяттиазот» [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.toaz.ru/rus/about/about.phtml> (дата обращения: 03.06.2019).

16 Патент RU 2300413 Мембранная установка для разделения растворов. Автор: Скиданов Евгений Викторович (RU). Опубликовано 10.08.2014 Бюл. № 22 [Электронный ресурс]. – URL : <http://www.freepatent.ru/patents/2300413> (дата обращения: 03.06.2019).

17 Патент RU 2300413 Мембранная установка для разделения растворов. Автор: Скиданов Евгений Викторович (RU). Опубликовано 10.08.2014 Бюл. № 22 [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2300413> (дата обращения: 03.06.2019).

18 Пашацкий, Н.В. Гидроэкология: проблемы малых водоемов, загрязняемых отходами промышленного производства / Н.В. Пашацкий // Инженерная экология. - 2017.-№6.-С.39-45.

19 Пашкевич М.А. Совершенствование системы очистки сточных вод / М.А, Пашкевич // Безопасность жизнедеятельности.-2014.-N 7.

20 Решетников, В. Бесхлорная очистка питьевой воды / В. Решетников // Военные знания. - 2006.-№7.- С.61-62.

21 Самсонов, А.Л. Вселенная воды / А.Л. Самаоснов // Экология и жизнь. - 2006.-№5.- С.42-48.

22 Свитцов, А.А. Введение в мембранные технологии/ А.А. Свитцов. – М. : ДеЛи принт, 2017. - 280 с.

23 Свитцов, А.А. Основы проектирования производств, использующих мембранное разделение: учебное пособие./ А.А. Свитцов. – М. РХТУ им. Менделеева, 2015. – 219с. [Электронный ресурс]. – URL : <http://membranemsk.ru/Osnoviproektirovania.pdf> (дата обращения: 09.06.2019).

24 Способ очистки кислых сточных вод от сульфатов тяжелых металлов: пат. 2448054 Рос. Федерация / Куценко С. А., Хрулева Ж. В. Оpubл. 20.04.2012, Бюл. № 11.

25 Способ очистки сточных вод от сульфат-ионов: пат. 2323164 Рос. Федерация / Ким М. П., Молодчик Г. Л., Агапов А. Е., Азимов Б. В., Навитный А. М. Оpubл. 27.04.2008, Бюл. № 12.

26 Способ очистки сточных вод от сульфат-ионов: пат. 2559489 Рос. Федерация / Гришин В. П., Макаров О. В., Некряченко С. Г. Оpubл. 10.08.2015, Бюл. № 22.

27 Способ очистки сульфатсодержащих сточных вод: а. с. 1330078 СССР / Шамраева Ю. К., Павлухина Л. Д., Юркова Е. М., Павлова Е. М. Оpubл. 15.08.87, Бюл. № 30.

28 Тангиев, Б.Б. Экологическая безопасность водных ресурсов / Б.Б. Тангиев // Гражданин и право. - 2016.-№7.- С.76-81.

29 Тауипбаев, С.Т. Гидроэкология: обоснование и методы оценки устойчивости геосистемы / С.Т. Тауипбаев // Инженерная экология.-2017.-№3.-С.25-33

30 Тимонин, А.С. Инженерно-экологический справочник / А.С. Тимонин. – Калуга : издательство Н. Бочкаревой, 2003. – Том 2. – 917 с.

31 Юнси, А.Р. Повышение надежности и экологической

безопасности систем очистки сточных вод предприятий радиоэлектронной промышленности: дис. канд. техн. наук:05.26.01 / Юнси Азиз Равкетович. М., 2017. – 168 с. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.mirea.ru/upload/medialibrary/b7d/dissertatsiya.pdf> (дата обращения: 21.05.2019).

32 D. S. Baldwin and A. Mitchell, “Impact of sulfate pollution on anaerobic biogeochemical cycles in a wetland sediment,” *Water Research*, vol. 46, no. 4, pp. 965–974, 2017.

33 H. Sun, B. Shi, F. Yang, and D. Wang, “Effects of sulfate on heavy metal release from iron corrosion scales in drinking water distribution system,” *Water Research*, vol. 114, pp. 69–77, 2017.

34 I. Pikaar, K. R. Sharma, S. Hu, W. Gernjak, J. Keller, and Z. Yuan, “Reducing sewer corrosion through integrated urban water management,” *Science*, vol. 345, no. 6198, pp. 812–814, 2014.

35 P. Fang, Z. J. Tang, X. B. Chen et al., “Split, partial oxidation and mixed absorption: a novel process for synergistic removal of multiple pollutants from simulated flue gas,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, no. 17, pp. 5116–5126, 2017.

36 W. Cao, Z. Dang, X. Q. Zhou et al., “Removal of sulphate from aqueous solution using modified rice straw: preparation, characterization and adsorption performance,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 85, no. 3, pp. 571–577, 2015.