

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

АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ  
(институт)

Кафедра «Теплогазоснабжение, вентиляция, водоснабжение и водоотведение»

08.04.01 «Строительство»  
(код и наименование направления подготовки)

«Водоснабжение городов и промышленных предприятий»  
(направленность (профиль))

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

на тему **«Совершенствование технологических схем очистки природных вод методами Na-катионирования и мембранных технологий»**

Студент	<u>М.А. Москвичева</u> (И.О. Фамилия)	_____	(личная подпись)
Научный руководи- тель	<u>В.А. Селезнев</u> (И.О. Фамилия)	_____	(личная подпись)
Консультанты	<u>В.М. Филенков</u> (И.О. Фамилия)	_____	(личная подпись)
	<u>И.А. Лушкин</u> (И.О. Фамилия)	_____	(личная подпись)

Руководитель программы к.т.н., доцент В.М. Филенков  
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия ) \_\_\_\_\_  
(личная подпись)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_\_ г.

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой к.т.н., доцент М.Н. Кучеренко  
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия ) \_\_\_\_\_  
(личная подпись)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_\_ г.

**Тольятти 2017**

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1 МЕТОДЫ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ.....	5
1.1 Процесс умягчения воды.....	5
1.1.1 Na-катионирование.....	6
1.1.2 H-катионирование.....	8
1.1.3 NH <sub>4</sub> -катионирование (аммоний).....	12
1.1.4 Ионный обмен .....	14
1.2 Баромембранные методы .....	15
1.2.1 Микро- и Ультрафильтрация.....	17
1.2.2 Обратный осмос и Нанофильтрация.....	24
Выводы по главе 1 .....	35
2 ОПИСАНИЕ ПРЕДПРИЯТИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ВОДОПОДГОТОВКИ НА ОАО «ТКЗ» .....	38
2.1 Общая характеристика предприятия .....	38
2.2 Существующая технологическая схема обработки докотловой воды.....	45
2.3 Проведение натурных экспериментов по оценке эффективности умягчения воды на ОАО «ТКЗ» .....	67
Выводы по главе 2 .....	70
3 ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ВОДОПОДГОТОВКИ НА ОАО «ТКЗ».....	72
3.1 Выбор технологических решений водоподготовки .....	72
3.2 Сравнение вариантов водоподготовки второй ступени .....	73
3.3 Выбор технологического оборудования .....	80
Выводы по главе 3 .....	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	87
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	88

## **ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность работы.** В настоящее время, в связи с развитием промышленности и соответственно увеличением вредных отходов качество воды ухудшается. Вследствие данного факта все острее встает проблема получения чистой, умягченной воды для промышленных предприятий. Существующие фильтры грубой механической очистки не обеспечивают требуемого результата.

Жесткая вода не отвечает требованиям для систем оборотного водоснабжения, питания паровых и водогрейных котлов. Не мало предприятий нуждаются в умягченной воде. ОАО «Тольяттинский кирпичный завод» - одно из крупнейших предприятий строительной отрасли Самарской области – не является исключением. Источником водоснабжения завода является ООО «Автоград Водоканал», осуществляющий забор воды из Куйбышевского водохранилища, для водоснабжения Автозаводского района.

Данная работа посвящена исследованию и анализу схем очистки и умягчения природных вод.

**Цель работы:** Совершенствование схем и разработка рекомендаций по модернизации технологических схем водоподготовки для целей промышленного назначения.

Для реализации поставленной цели требуется решение следующих **задач:**

1. Изучение методов умягчения воды с помощью Na, H и NH<sub>4</sub> - катионирования, а также мембранных технологий.
2. Анализ технологической схемы очистки на ОАО «ТКЗ».
3. Разработка комбинированной схемы умягчения воды.

**Объект исследования:** система водоподготовки на ОАО «ТКЗ».

**Предмет исследования:** система водоподготовки промышленного предприятия, технологическая схема умягчения воды.

**Научная новизна.** Теоретически разработана и экспериментально обоснованная комбинированная 2-х ступенчатая схема умягчения воды, позволяющая достичь требуемой степени очистки исходной воды.

**Практическая значимость.** По результатам изученных материалов, проведения эксперимента и анализа отобранных проб на ОАО «ТКЗ» для более качественной очистки докотловой воды и надежной работы парового и водяных котлов наиболее приемлемой является комбинированная схема умягчения, где в качестве первой ступени будет применяться Na-катионирование, а на второй ступени очистки – установка обратного осмоса. Это позволит продлить срок службы данных установок и понизить эксплуатационные и капитальные затраты.

**Личный вклад автора** состоит в анализе литературных источников, формировании темы, целей и задач; написании первой и второй глав; проведении эксперимента в лаборатории Института экологии волжского бассейна и составлении рекомендаций по совершенствованию схем умягчения докотловой воды.

**На защиту выносятся:**

1. Результаты сравнительного анализа методов умягчения воды с помощью Na, H и NH<sub>4</sub> - катионирования, а также мембранных технологий.
2. Определение работоспособности существующей технологической схемы очистки предприятия.
3. Рекомендации по разработке комбинированной схемы умягчения воды.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 2 статьи.

**Апробация работы.**

1. Студенческие Дни науки в ТГУ: научно-практическая конференция (Тольятти, 1-25 апреля 2016 года) : электронный сборник студенческих работ / отв. за вып. С.Х.Петерайтис. – Тольятти : Изд-во ТГУ 2016. – 1 оптический диск.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, основных выводов, библиографии из 50 источников. Общий объем работы 93 страницы машинописного текста, включая 34 иллюстрации, 1 график, 9 таблиц и 1 приложение.

# 1 МЕТОДЫ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

## 1.1 Процесс умягчения воды

Вода является хорошим растворителем. В водных растворах проходит и вся жизнь на земле.[25].

В настоящее время, в связи с развитием промышленности и соответственно увеличением вредных отходов качество воды из года в год ухудшается. Вследствие данного факта все острее встает проблема получения чистой, умягченной воды для промышленных предприятий. Существующие фильтры грубой механической очистки не обеспечивают требуемого результата.

Жесткая вода не отвечает требованиям для систем оборотного водоснабжения, питания паровых и водогрейных котлов. Также сильно варьируется в зависимости от источника водоснабжения и времени года. Показатель жесткости у подземных источников водоснабжения наиболее высокий, нежели у поверхностных.

Рассмотрим методы обработки воды с помощью ионного обмена, катионирования и мембранных технологий.

Катионирование – процесс умягчения воды путем обмена катионов воды на катионы в катионите.

Способ умягчения воды методом катионного обмена осуществляется за счет способности некоторых нерастворимых в воде катионитов вступать в реакцию ионного обмена, заменяя свои катионы на катионы солей жесткости, которые могут растворяться в воде. Существует несколько методов катионирования, отличающихся тем, какой обменный катион содержится в поверхностном слое взаимодействующего материала: Na-катионирование, H-катионирование, NH<sub>4</sub>-катионирование.

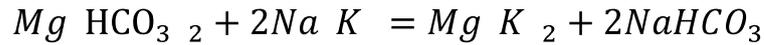
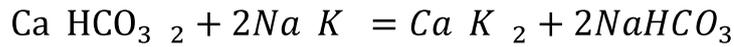
Умягчение воды методом катионного обмена происходит при фильтрации его через слой взаимодействующего материала. Этот метод позволяет получить остаточную жесткость умягченной воды до 0,005 мг-экв/дм<sup>3</sup> и в зависимости от

принятой схемы желаемую щелочность воды. В качестве катионита до 1945 года применялся природный глауконит. За последние годы наша промышленность освоила и выпускает марки катионита с повышенной обменной способностью (сульфированный уголь, искусственные смолы КУ-1: КУ-2 и другие). Основной характеристикой катионита служит: величина его обменной способности, механическая и химическая стойкость, минимальный износ и отсутствие распада под влиянием высокой температуры. Величина ионной способности катионита выражается по весу в % или по объему. Обменная способность катионита характеризуется – количество гр-экв. накипи образователей (Ca, Mg), которые могут поглотить при умягчении воды один м<sup>3</sup> катионита при полном его истощении. Измеряется в гр-экв/ м<sup>3</sup>.

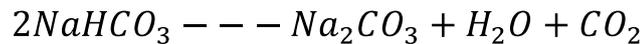
### **1.1.1 Na-катионирование**

Искусственные смолы обладают более высокой обменной способностью, чем сульфуголь. При Na-катионировании ионы Ca и Mg взаимозаменяются ионами Na. При этом Na из катионита поступает в воду, а Ca и Mg, придающие жесткость воде, поступают в катионит или поглощаются катионитом. В результате этого в умягченной воде образуются только натриевые соли, обладающие большой растворимостью и в силу этого не способные к образованию накипи в паровых котлах низкого и высокого давления. При этом остаточная жесткость 0,16 мг/-экв/дм<sup>3</sup> (получено по результатам анализа в ИЭВБ РАН). Количество анионов, содержащихся в исходной воде практически остается неизменным, щелочность воды соответствует карбонатной жесткости. При 2-х ступенчатом катионировании остаточная жесткость умягченной воды не должна превышать 0,005 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

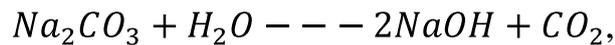
Если сложный комплекс катионита условно обозначать (К), то изменение солевого состава воды в процессе его умягчения по Na-катионитовому методу можно выразить уравнениями:



Из приведенных уравнений видно, что при умягчении воды Na-катионитовым методом, вместо солей некарбонатной жесткости образуются соответствующие натриевые соли, а вместо солей карбонатной жесткости образуются бикарбонаты Na, которые в котле переходят в карбонаты.

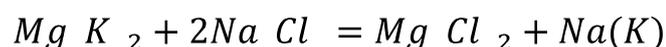
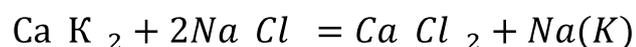


Карбонат Na ( $Na_2CO_3$ ) под влиянием давления и температуры воды в котле подвергается гидролизу с образованием едкого Na и  $CO_2$



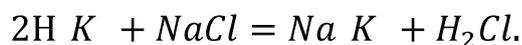
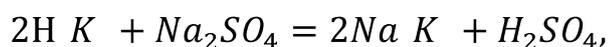
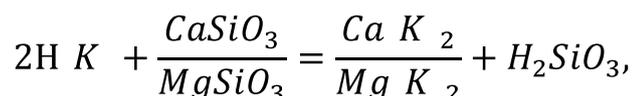
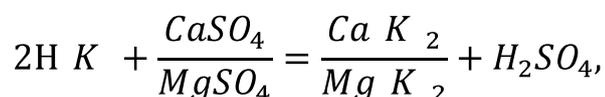
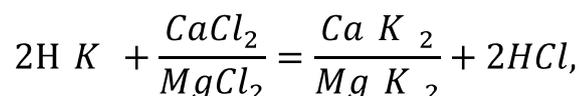
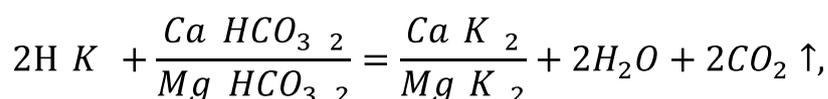
Что обуславливает щелочность котловой воды. В зависимости от качества исходной воды количество возвращаемого конденсата при Na-катионировании может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от рабочих параметров котла.

В процессе умягчения воды Na-катионитовым методом, катионит постепенно насыщается солями Ca и Mg и теряет свою обменную способность. Истощение катионита происходит послойно: вначале теряет свою обменную способность верхний слой, затем последующие и наконец процесс умягчения переходит в нижние слои катионита, при этом заметно начинает повышаться остаточная жесткость воды. Фильтр останавливают для восстановления обменной способности, катионит подвергают регенерации 8-10% раствором поваренной соли. Реакция, проходящая в процессе регенерации истощенного катионита идет по следующей схеме:



### 1.1.2 Н-катионирование

Умягчение воды водород-катионированием (Н-катионированием) –это фильтрация через слой катионита, содержащего катионы водорода в качестве обменных ионов. Данный процесс наглядно описывается ниже приведенными реакциями:



В процессе Н-катионирования (таблица1), образовавшиеся в фильтрате кислоты значительно понижают рН воды. Оксид углерода (IV), который выделяется при Н-катионировании возможно удалить с помощью дегазации, после этого в растворе останутся только минеральные кислоты, содержание которых будет эквивалентно содержанию сульфатов и хлоридов в исходной воде [7].

Таблица 1 - Применение Н-катионирования в технологических схемах.

Технология обработки воды	Причина установ ки Н-катионитного фильтра на регенерацию	Результат	Рекомендации
<p>1. Н-катионирование с «голодной» регенерацией фильтров.</p> <p>2. Фильтрация через буферные саморегенерирующиеся фильтры</p>	Щелочность фильтрата повышается	$Щ_0 < 0,7$ -мг-экв/дм <sup>3</sup> ; $Ж_0 = Ж_{нмг}$ -экв/дм <sup>3</sup> ; понижается солесодержание	
Последовательное Н-На- катионирование с «голодной» регенерацией Н-катионитных фильтров	То же	$Щ_0 < 0,7$ мг-экв/ дм <sup>3</sup> ; $Ж_0 = 0 > 1$ мг-экв/ дм <sup>3</sup> ; понижается солесодержание	Данная схема может использоваться при подготовке добавки к питательной воде паровых котлов.
Параллельное Н- На-катионирование	Повышается общая жесткость фильтрата	$Ж_0 = 0 > 1$ мг-экв/ дм <sup>3</sup> ; $Щ_0 = 0,4$ мг-экв/ дм <sup>3</sup> ; понижается солесодержание. При наличии На-катионитного фильтра второй ступени $Ж_0 = 0,01$ мг-экв/ дм <sup>3</sup>	Применяется, в случае, если по составу исходной воды невозможно применить схему с «голодной» регенерацией.
Частичное химическое обессоливание	«Проскок» жесткости	$0,1$ мг-экв/ дм <sup>3</sup> ; понижается щелочность, а также солесодержание	Схема используется в случаях, когда нет

Технология обработки воды	Причина установ ки Н- катионитного фильтра на регенерацию	Результат	Рекомендац ии
			необходимос ти удалять из воды ионы Na.
Частичное химическое обессоливание	Понижается кислотность фильтрата	Понижается сод ер- жание, происходит удаление углекислоты; при необходимом снижении соле- содержания удаляются части Na <sup>+</sup>	
Полное химическое обессоливание	«Проскок» ионов Na	Происходит полное удаление катионов, анионов и кремниевой кислоты	Не применяется в котельных как низкого, так и среднего давления.

Регенерация при стандартном Н-катионировании проводится с удельным расходом кислоты, превышающим теоретически необходимый примерно в 2,5—2 раза, который в свою очередь отвечает процессу эквивалентного обмена катионов между раствором и катионитом. Не участвующий в реакциях обмена ионов избыток кислоты способен сбрасываться из фильтра вместе с продуктами регенерации. При Н-катионировании с «голодной» регенерацией фильтра удельный расход кислоты равен его теоретическому, т. е. 1 г-экв/г-экв (или если пересчитать для H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на граммы — 49 г/г-экв). Из-за того, что все ионы водорода регенерационного раствора в этом процессе полностью

задерживаются катионитом, сбрасываемый регенерационный раствор и отмывочные воды не содержат кислоты. В обычных Н-катионитных фильтрах весь слой катионита переводится в Н-форму при регенерации, в отличие от «голодного» режима, в котором они регенерируются, т. е. только верхние слои переводятся в Н-форму, а нижние слои остаются в солевых формах и содержат катионы Ca(II), Mg(II) и Na(I).

Технологическая схема Н-катионирования с «голодной» регенерацией гарантирует получение фильтрата с минимальной щелочностью (а значит при регенерации не происходит сброс кислых стоков, а также кислого фильтрата в рабочем цикле). Такая схема рекомендуется для обработки природных вод определенного состава и если используется катионит средне- или слабокислотного типа (требуется правильное осуществление режима регенерации).

Применяются случаи, когда в схеме ВПУ после Н-катионитных фильтров с «голодной» регенерацией устанавливаются буферные нерегенерирующиеся фильтры с высотой слоя катионита 2 м и скоростью фильтрования до 40 м/ч. Они применяются во избежание колебаний щелочности и проскоков кислого фильтрата, а также при переменном качестве исходной воды, не правильном соблюдении рекомендаций по применению технологии Н-катионирования. Не допускается подвод регенерационного раствора кислоты к буферным фильтрам, а осветленной исходной водой осуществляется взрыхляющая промывка.

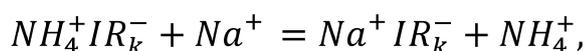
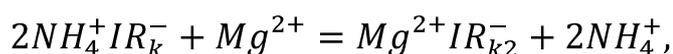
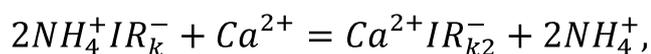
В процессе Н-катионирования с «голодной» регенерацией происходит частичное умягчение воды и существенно понижается ее щелочность; уменьшается общее солесодержание воды при удалении карбонатной жесткости; пропорционально снижению щелочности увеличивается концентрация углекислоты. При наличии ионов натрия в исходной воде заметен эффект очистки воды. При небольшой концентрации натрия, содержащегося в исходной воде общая жесткость фильтрата по значению

близка к некарбонатной, и следовательно не значительно изменяется во время рабочего цикла фильтра, также как и общая щелочность фильтрата в составе 0,3—0,5 мг- экв/дм<sup>3</sup>. При большом количестве натрия в исходной воде в начале рабочего цикла щелочность фильтрата снижается, потом возрастает (в среднем щелочность за цикл будет составлять 0,7—0,8 мг-экв/дм<sup>3</sup>); в начале и конце рабочего цикла получается глубокоумягченный фильтрат, а в середине фильтроцикла можно наблюдать появление некарбонатной жесткости.

При использовании Н-катионирования с «голодной» регенерацией весь поток исходной воды последовательно проходит сначала через Н-катионитовые фильтры, которые регенерируются стехиометрическим количеством кислоты, затем через дегазатор - удаляется оксид углерод (1У) и далее через 1-у или 2-е ступени фильтров. Но, к сожалению, данный процесс Н-катионирования позволяет устранить из воды лишь карбонатную жесткость, в то время как некарбонатная жесткость удаляется при фильтрации через Na-катионирование. По этой схеме могут отсутствовать кислые стоки, а также можно получить глубоко умягченную воду. Эту схему используют для умягчения вод с содержанием солей до 3 г/дм<sup>3</sup> при различной концентрации натрия, но карбонатная жесткость должна быть не менее 1 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

### 1.1.3 NH<sub>4</sub>-катионирование (аммоний)

Фильтрование воды через слой катионита, обменные ионы -NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. При этом ионы накипеобразователей, также Na<sup>+</sup> обмениваются на NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:



Следовательно, профильтрованная вода содержит в себе ли NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, соответствующие содержащемуся количеству анионов в умягчаемой

воде. Такие соли под воздействием высокой температуры подвержены гидролитическому разложению в паровом котле, при этом происходит унос аммиака и углекислоты паром, а остаются  $H_2SO_4$  и  $HCl$ :



Итак, аммоний-катионированная вода - это умягченная вода, остаточная жесткость которой так же как и у натрий-катионированной воды снижается до  $10 \text{ мкг-экв/дм}^3$ , а щелочность остается равной щелочности, содержащейся в исходной воде. Разрушение щелочности и появление кислой реакции может произойти только в паровом котле, тогда как разница  $NH_4$ -катионирования от  $H$ -катионирования заключается в том, что при аммоний-катионировании щелочность разрушается и появляется кислая реакция непосредственно только в паровом котле, а при водород-катионировании фильтрат имеет кислую реакцию после катионитного слоя.

Для того, чтобы избежать лишнего понижения щелочности и появления кислой реакции необходимо совместное использование  $Na$ -катионирования и  $NH_4$ -катионирования. Тогда в умягченной воде содержание  $HCO_3^{2-}$  не будет превышать значение допустимых значений. Следовательно, процессы будут ограничиваться разложением бикарбоната аммония и уноса паром образовавшихся  $NH_3$  и  $CO_2$ , а также в котловой воде не будет образовываться кислая среда.

Снижение сухого остатка происходит в таком же количестве как и при катионировании за счет разрушения бикарбонатной щелочности воды в котле. Поведение  $NH_4^+$  аналогично поведению при  $H$ -катионировании. Первоначально  $NH_4^+$ -катионитом происходит поглощение ионов кальция и магния вместе с ионами натрия, после этого проскок натрия и проскок жесткости.

Так как раствор сульфата натрия дешевле хлорида аммония, первый используют чаще для регенерации. Концентрация  $NH_4_2SO_4$  не более 3 %, скорость пропускания через слой выше 10 м/ч.

Из-за присутствия в фильтрованной воде  $NH_4OH$ , в паре и конденсате увеличивается содержание  $NH_4$  – это является отличием аммоний-катионирования от других методов. Также опасно протекание аммиачной коррозии латуни и других сплавов при содержании в паре и конденсате растворенного кислорода  $O_2$ [40].

Следовательно, аммоний-катионированная вода является потенциально кислой и непригодной для питания ею паровых котлов. Поэтому аммоний-катионирование применяется при умягчении воды в сочетании с натрий-катионированием.

Основным недостатком рассматриваемого процесса является значительное обогащение пара аммиаком, больше концентрации которого в конденсате при одновременном присутствии растворенного кислорода вызывают коррозию медных сплавов[43].

#### **1.1.4 Ионный обмен**

Ионный обмен - это процесс, в результате которого ионы, находящиеся в твердой фазе, обмениваются с ионами, находящимися в растворе. Ионный обмен является одним из основных методов очистки воды от ионных загрязнений, глубокого его обессоливания. Наличие разнообразных ионнообменных материалов позволяет решать задачи очистки вод различного химического состава с высокой эффективностью. Это единственный метод, позволяющий выборочно, извлекать из раствора некоторые компоненты, такие как соли жесткости и тяжелые металлы. Иониты – твердые нерастворимые вещества, имеющие в своем составе функциональные (ионогенные) группы, способные к ионизации в растворах и обмену ионами с электролитами. При ионизации функциональных групп возникают 2 разновидности ионов: одни жестко закреплены на каркасе (в

матрице) R ионита, другие – противоположного им знака (противоионы), способные переходить в раствор в обмен на эквивалентное количество других ионов того же знака из раствора. [28]. Нерастворимое твердое вещество может представлять собой какой-либо природный материал либо синтетическую смолу. Природные материалы, используемые для ионного обмена, включают цеолиты (комплексные алюмосиликаты натрия) и глауконитовый песок. Синтетические смолы представляют собой сложные полимерные вещества. Обычно они изготавливаются в виде маленьких нерастворимых шариков.

## **1.2 Баромембранные методы**

В последнее время часто стали применяться фильтры на основе баромембранных процессов.

Такие процессы заключаются в обработке воды, за счет прохождения, при разном давлении, исходной воды через полимерные мембраны, (от 0,01 до 10 МПа) при температуре 5-30°C. Данные процессы используются для разделения растворов исходной воды и коллоидных систем на пермеат и концентрат [16].

В связи с широким использованием мембранных технологий и удешевлением мембран чаще стали применять их для подготовки питьевой и технической воды, а также в других технологических процессах [22].

Существует группа баромембранных методов включающих в себя: микро-, ультра-, нанофильтрацию и обратный осмос (рисунок 1) [39].

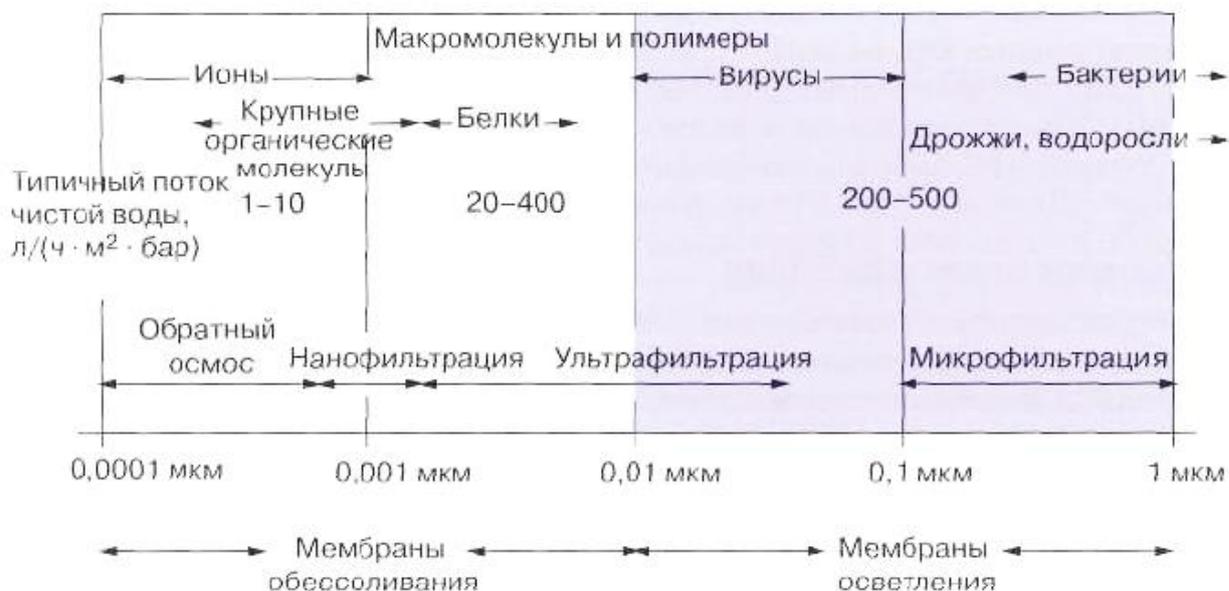


Рисунок 1– Типы фильтрации на мембране

Сравнение мембранных методов по степени удаления из воды ионов и биологических загрязнений показано в Таблице 2 [28].

Таблица 2 - Сравнительные характеристики мембранных методов.

Вещество	Степень удаления, %				
	МФ	УФ	НФ	Низконапорный ОО	ОО
<i>NaCl</i>	0	0	0-50	70-95	99
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0	0	99	80-95	99
<i>CaCl<sub>2</sub></i>	0	0	0-60	80-95	99
<i>MgSO<sub>4</sub></i>	0	0	> 99	95-98	> 99
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0	0	0	80-90	99
<i>HCl</i>	0	0	0	70-85	99
Вирусы	0	99	99,99	99,99	99,99
Бактерии	> 50	99	99,99	99,99	99,99

## 1.2.1 Микро- и Ультрафильтрация

**Микрофильтрация** (рабочее давление от 0,01 до 0,1 МПа) применяется для отделения некоторых вирусов и бактерий, тонкодисперсных пигментов, пыли активных углей, асбеста, красителей, разделения водомасляных эмульсий и т.п.

- мембраны **микрофильтрации** — пористые мембраны, чаще всего однородного или слабоасимметричного типа. Размер пор изменяется от 100нм (0,1 мкм) до 10 мкм. Они пропускают практически все растворенные формы и задерживают только твердые частицы [37;32].

Метод микрофильтрации предложил Зигмонди 1922 г. В зависимости от применяемых мембран, он служит для отделения от жидкости частиц с размером 0,1-1 мкм [15].

Если требуется задержать (отделить) частицы диаметром более 20 нм (более 0,02 мкм): устойчивые золи, эмульсии, микробные суспензии, используют мембраны с большими по размерупорами. Задерживаемые мембраной субстанции находятся относительно растворителя в гетерогенном состоянии. Такие мембраны имеют низкое гидродинамическое сопротивление и для достижения больших потоков достаточно малой движущей силы(низкого гидростатического давления). Такой мембранный процесс называется *микрофильтрацией*.

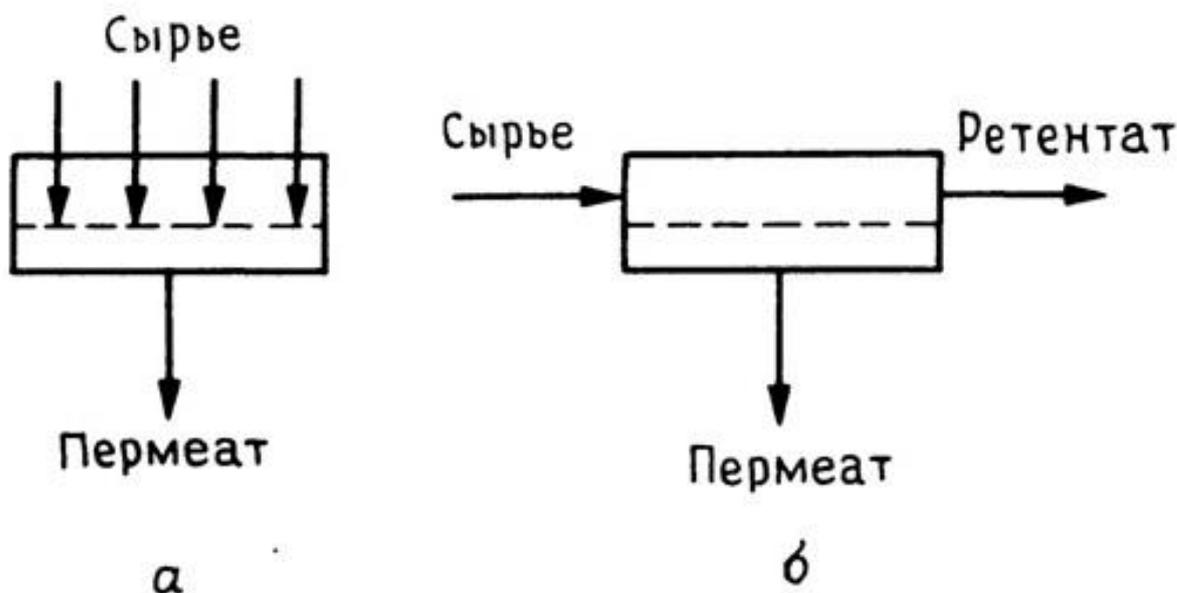
Указанные характеристики микрофильтрации определяют области ее применения для целей промышленной водоподготовки, среди которых необходимо выделить осветление природных вод удалением взвешенных частиц перед дальнейшей обработкой, предварительную обработку воды перед обратным осмосом для продления срока службы мембран, финишную стерилизацию вод и растворов в пищевой, медицинской и электронной промышленности.



Рисунок 2 - Микрофльтрационная установка

МФ мембраны могут использоваться как в тупиковом режиме, так и в тупиковом с регенерацией обратным током, а также в режиме с тангенциальной фильтрацией.

Простейшая конструкция – тупиковая, или конструкция фильтр-пресса (рисунок 3). В этом случае вода направляется через мембрану, поэтому концентрация отделяемого компонента непрерывно увеличивается, а качество пермеата непрерывно ухудшается со временем. Такая конструкция довольно часто используется в микрофльтрации[19].



а-режим тпиковой фильтрации; б-режим фильтрации из потока,перпендикулярного направлению воды

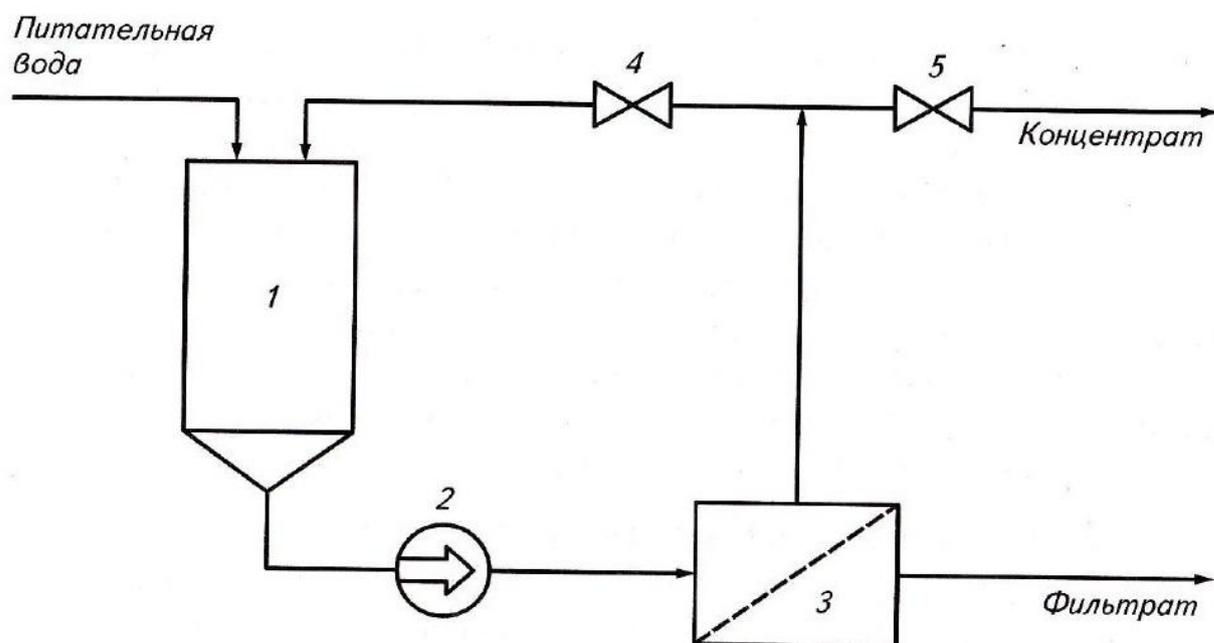
Рисунок 3 - Два основных типа конструкции работы модулей

**Ультрафильтрация** (рабочее давление 0,1–0,5 МПа) применяется для отделения некоторых коллоидов (кремния, например), вирусов (в том числе полиомиелита), угольной сажи, разделения на фракции молока и др.

- мембраны **ультрафильтрации (УФ)** — асимметричные или композитные мембраны, имеющие поры размерами от 0,01-0,1 мкм: они пропускают минеральные соли и органические молекулы и задерживают только макромолекулы.

Метод ультрафильтрации был предложен Бехгольдом в 1907 г. и он предусматривает использование мембран с характерным размером пор-0,01-0,1 мкм.

Для удаления из водных растворов макромолекул (с молекулярной массой от 10<sup>4</sup> и выше) структура мембраны должна быть более плотной (меньший размер пор). Такая мембрана имеет более высокое гидродинамическое сопротивление и для достижения больших потоков через мембрану требуется более высокое давление, чем при микрофильтрации. Эти процессы разделения называются *ультрафильтрацией*.



1-приемная емкость; 2-насос; 3-модуль ультрафильтрации; 4,5-регулирующие вентили.

Рисунок 4 - Схема установки ультрафильтрации, работающей в режиме тангенциальной фильтрации

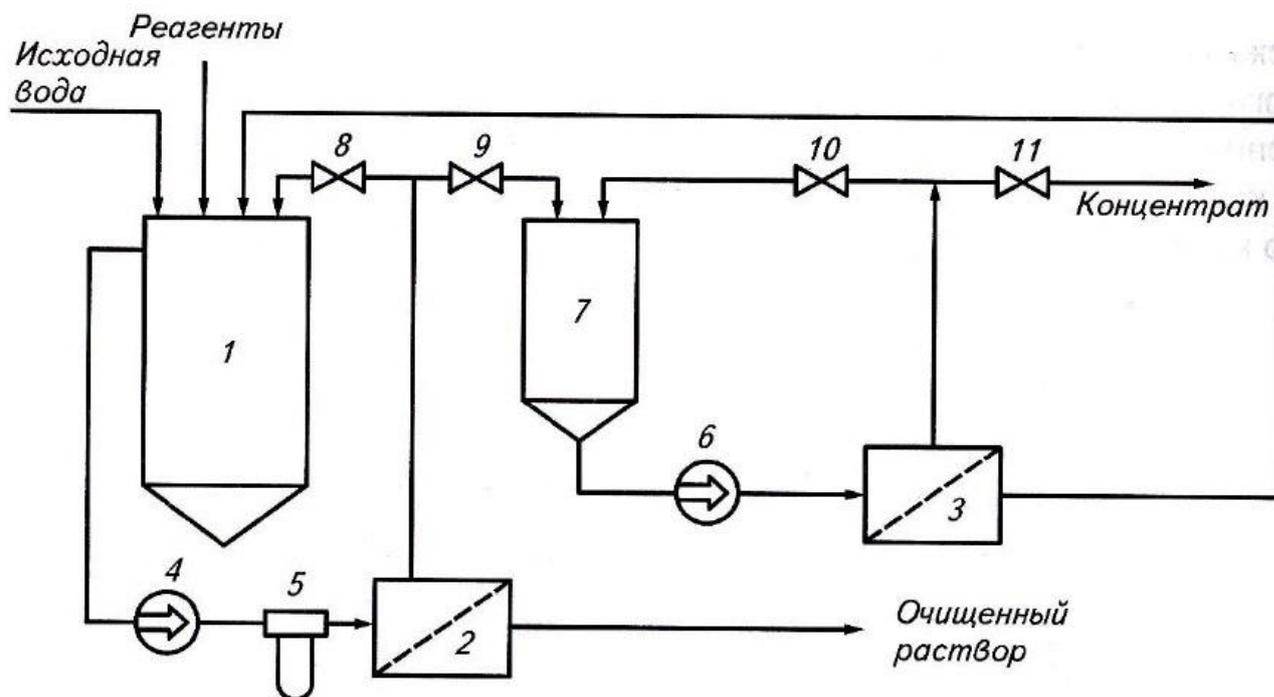
Ультрафильтрационные установки для работы в режиме тангенциальной фильтрации используются при небольших производительностях и высоком содержании загрязнений. Для организации высокой скорости движения в межмембранном пространстве, необходимого для снижения концентрационной поляризации и интенсивного засорения мембран, требуется значительный расход энергии. Этот параметр очень важен для крупных установок. Схема установки ультрафильтрации, работающей в режиме тангенциальной фильтрации, включает в себя (рисунок 4) приемную емкость 1, насос 2, собственно модуль ультрафильтрации 3, емкости и насосы-дозаторы для введения дополнительных реагентов.

Как правило, такая установка работает в режиме концентрирования, когда из залитой в емкость 1 порции раствора на модуле ультрафильтрации 3 выделяется чистая вода, а концентрат циркулирует в контуре образованном емкостью 1, насосом 2, модулем ультрафильтрации 3 и вентилем 4, регулирующим давление и расход раствора в модуле 3. в некоторых случаях производят постоянную

подпитку емкости 1 свежим раствором. При достижении заданной концентрации загрязнений или целевого продукта в емкости 1 работа установки прекращается и концентрат выводится из емкости 1.

Наличие приемной емкости 1 позволяет легко вводить дополнительные реагенты, необходимые для извлечения низкомолекулярных веществ путем образования достаточно крупных мицелл скоагулировавшихся загрязнений.

Более эффективным вариантом работы в режиме тангенциальной фильтрации является схема установки непрерывного концентрирования, представленная на рисунке 5. Идея, на которой основана такая технология, заключается в разделении процессов очистки и концентрирования и осуществления их в модулях, оптимизированных по конструкции, пористости мембран и режимам работы.



- 1-емкость исходного раствора; 2-модуль ультрафильтрации исходного раствора;  
3-модуль ультрафильтрации концентрирования; 4,6-насосы;  
5-фильтр; 7-буферная емкость; 8-11 – вентили

Рисунок 5 - Схема установки для непрерывной очистки и концентрирования загрязнений ультрафильтрацией

Установка включает емкость 1, насосы, модуль ультрафильтрации исходного раствора 2, буферную емкость 7, модуль ультрафильтрации концентрирования 3 с интенсивным перемешиванием.

Очищаемая вода вводится в емкость 1, куда при необходимости дозируют реагенты, и затем насосом 4 подается в модуль ультрафильтрации исходного раствора 2. Концентрат содержит извлеченные взвеси образовавшиеся мицеллы скоагулировавшихся загрязнений. Модуль работает в режиме непрерывной фильтрации с постоянным отводом фильтрата. Интенсивность циркуляции между модулем 2 и приемной емкостью 1 определяется производительностью насоса 4 и регулируется вентилем 8. Концентрация загрязнений в контуре циркуляции относительно мала (рисунок б). Конструкция и пористость мембран этого модуля выбирается из соображений обеспечения заданной производительности и эффективности очистки.

Для концентрирования загрязнений служит специальный узел с модулем концентрирования 3, буферной емкостью 7 и насосом 6, в который через вентиль 9 подается концентрат первого модуля. Конструкция и пористость мембран этого модуля выбирается из соображений обеспечения максимального концентрирования загрязнений. В нем организуется значительно большая интенсивность циркуляции, обеспечивающая минимальное загрязнение мембран при высокой концентрации извлекаемых веществ. Интенсивность циркуляции определяется производительностью насоса 6 и регулируется вентилем 10. Часть полученного окончательного концентрата выводится из системы через трубопровод с вентилем 11 [21].

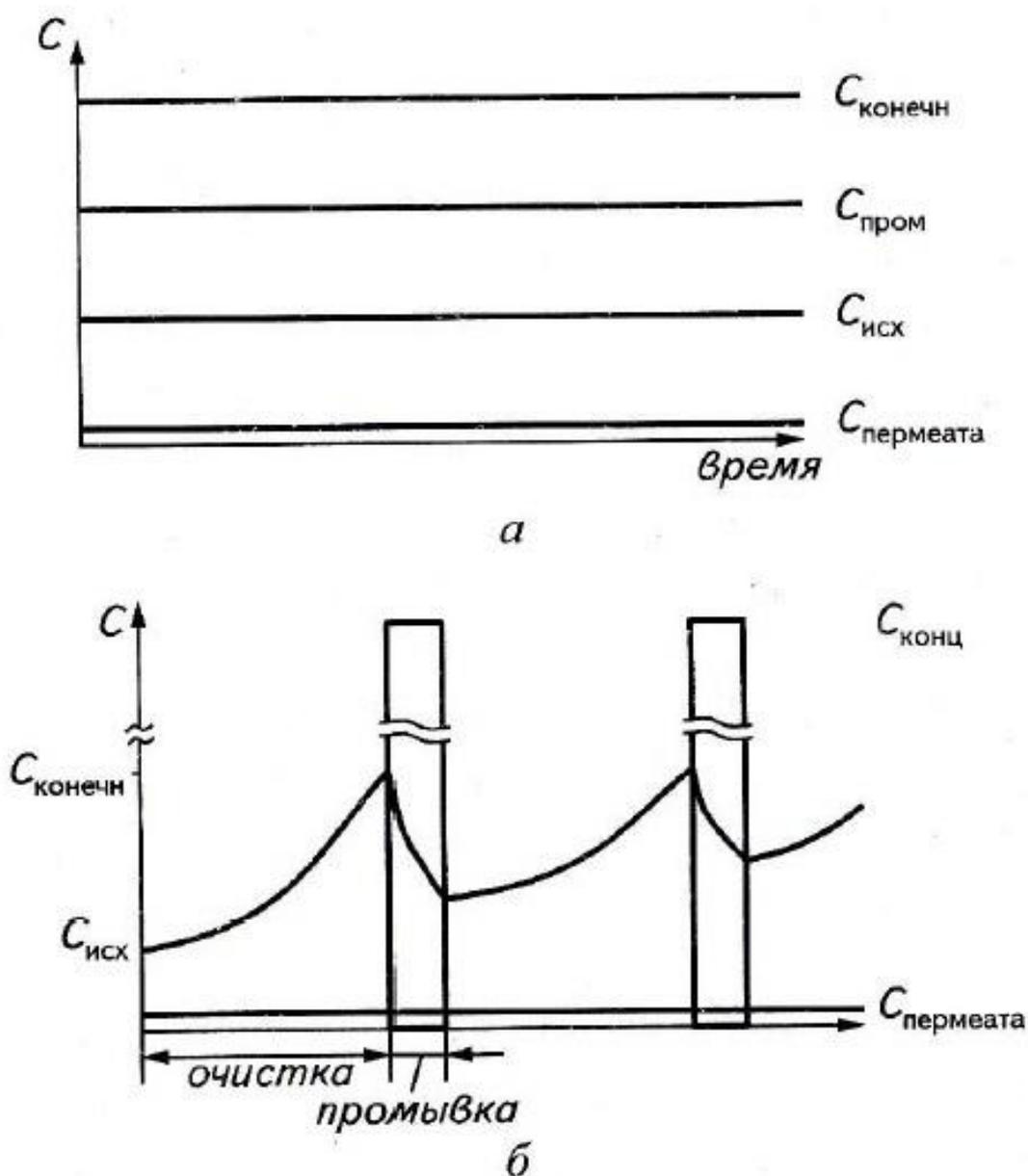


Рисунок 6 - Зависимость концентрации загрязнений в циркуляционных контурах очистки и концентрирования от времени работы аппарата в рециркуляционном режиме (а) и в тупиковом (б)

Области применения ультрафильтрации для целей промышленной водоподготовки значительно шире, чем у микрофильтрации, и предусматривают как предварительную очистку воды перед установками обратного осмоса, так и самостоятельное использование в муниципальных системах водоподготовки для обеспечения стерильности очищенной воды.

УФ мембраны в большинстве случаев могут работать как в тангенциальном режиме, так и в тупиковом с регенерацией обратным током.



Рисунок 7 - Установка ультрафильтрации

### 1.2.2 Обратный осмос и Наночелчтрация

**Обратный осмос** (рабочее давление 1–10 МПа) применяется для деминерализации воды, задерживает практически все ионы на 92–99%, а при двухступенчатой системе и до 99,9%.

- мембраны **обратного осмоса** — (0,0001-0,001 мкм)асимметричные или композитные мембраны с плотной пленкой, пропускающие воду и идеально задерживающие все соли;

**Наночильтрация**(рабочее давление 0,5–1 МПа) используется для отделения красителей, пестицидов, гербицидов, сахарозы, некоторых растворенных солей, органических веществ, вирусов и др.

- мембраны **нанофильтрации** — (0,001-0,01 мкм) мембраны, задерживающие лишь поливалентные ионы и растворенные органические формы размером свыше нанометра (т. е. с молекулярной массой примерно 300 г/моль), откуда и идет название процесса.

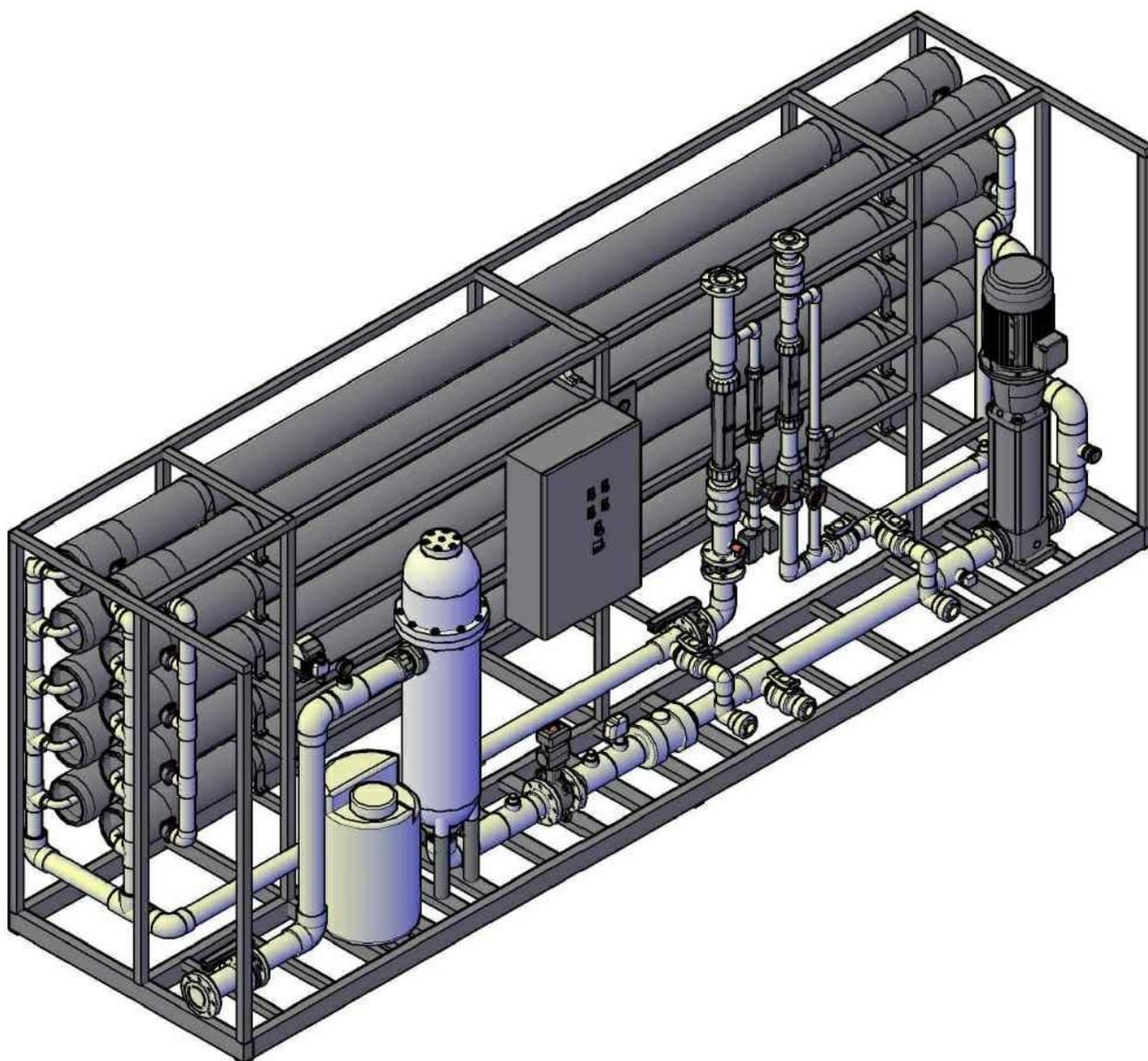


Рисунок 8 - Установка обратного осмоса и нанофильтрации

В настоящее время не существует единой научной теории, которая адекватно описывает процессы разделения в обратном осмосе и нанофильтрации. Основное разночтение подходов касалось вопроса о наличии или отсутствии пор в мембране. Если в последнем случае (для непористой среды) механизм переноса основывается только на диффузии, то в первом — на сочетании диффузии с конвективным переносом в поровом пространстве[23].

Рассмотрим более подробно данные способы фильтрации.

Принцип обратного осмоса используется для тонкой очистки воды от неорганических и органических веществ, а также для умягчения и опреснения морской воды, поскольку обратный осмос обеспечивает гораздо более высокую степень очистки, чем большинство традиционных методов фильтрации, основанных на адсорбции активированным углем и другими сорбентами[36]. Предполагается использование мембран ОО с высокой селективностью и, соответственно, низкой проницаемостью.

Это требовало работы при высоких входных давлениях, необходимых для преодоления осмотического давления раствора и создания требуемой производительности установки. С расширением областей приложения обратного осмоса расширялись и условия его реализации, В частности, в отдельную отрасль выделилось направление, использующее мембраны типа обратноосмотических, но с относительно низкой селективностью и высокой проницаемостью, позволяющее реализовывать низконапорные энергосберегающие режимы работы. Оно получило название нанофильтрации. Нанофильтрационные установки решают проблему удаления органических загрязнений из водопроводной воды без применения сорбционных фильтров и при минимальных эксплуатационных затратах.

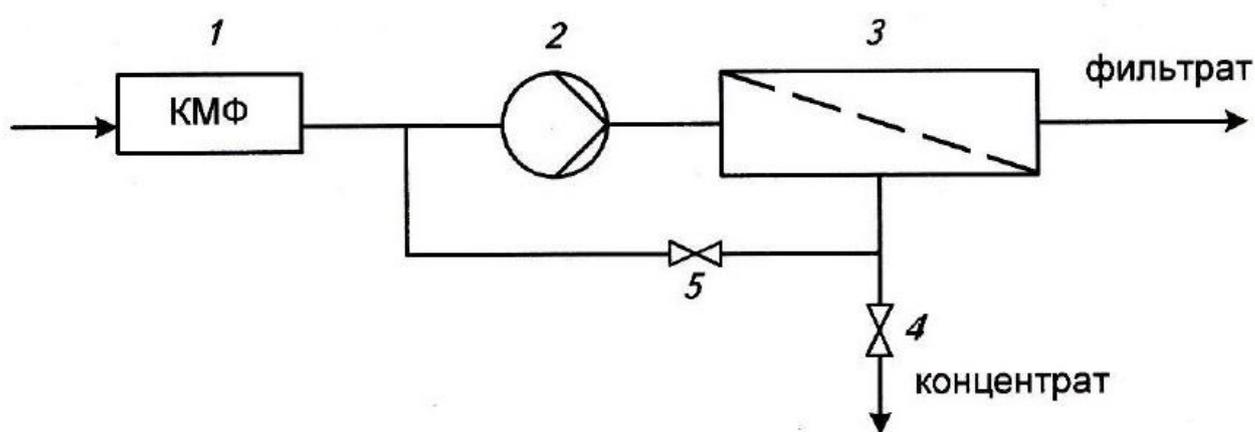
Расчеты и исследования показывают, что удаление методом нанофильтрации большинства (свыше 90%) органических загрязнений позволяет продлить ресурс сорбционных фильтров в 10–20 раз или уменьшить их объем, ограни-

чившись применением картриджных фильтров только на случай присутствия в воде запахов в период паводков или аварийных ситуаций на водосточнике[11].

Обратный осмос (ОО) и нанофильтрация (НФ) – баромембранные процессы очень близкие по механизму разделения, схеме организации, типам мембран и применяемому оборудованию [21].

Обратноосмотические мембраны обеспечивают высокую эффективность снижения концентрации фторид-ионов, ионов аммония и железа (на 90% и выше). При этом из-за интенсивного образования осадка карбоната кальция на мембранах селективность по этим ионам может быстро падать. Нанофильтрационные мембраны имеют низкую селективность по одновалентным ионам, но менее подвержены влиянию осадкообразования, обеспечивая более продолжительный период работы при более стабильных показателях качества очищенной воды[34].

Конструкции установок для реализации процессов обратного осмоса и нанофильтрации отличаются лишь типом используемых мембран и рабочим давлением исходного раствора, в остальном они аналогичны и ниже будут рассмотрены на примере обратноосмотических установок, как наиболее распространенных.



1-картриджный микрофильтр; 2-насос высокого давления; 3-мембранный модуль; 4,5-регулирующие вентили.

Рисунок 9 - Схема установки с одним мембранным модулем

Схема установки с одним мембранным модулем показана на рисунке 9. Она содержит картриджный микрофильтр 1 с рейтингом 5 мкм, насос высокого давления 2, мембранный модуль 3, вентили 4 и 5. Мембранный модуль может содержать от 1 до 8 элементов, через которые последовательно проходит очищаемая вода. Поскольку рекомендуемый съём с каждого элемента не должен превышать 15 % от значения расхода питающей воды, то последовательное размещение нескольких элементов позволяет существенно увеличить гидравлический КПД установки в целом.

Возможность повышения гидравлического КПД ограничивается требованиями к допустимым значениям скорости потока вдоль мембран. При предельном значении КПД - т.е. при сверхнормативном отборе пермеата - в хвостовых элементах скорость потока вдоль мембран будет меньше необходимой для преодоления концентрационной поляризации, что приведет к формированию отложений на мембранах, а стремление обеспечить минимально необходимый расход воды через хвостовые элементы может спровоцировать превышение допустимого расхода питающей воды для головных элементов модуля, что может привести к их механическому разрушению.

Поэтому для увеличения гидравлического КПД модуля или установки применяют рециркуляцию концентрата при относительно небольшом съеме с каждого элемента. Но следует иметь в виду, что это техническое решение приводит к ухудшению качества пермеата, поскольку увеличивается солесодержание обрабатываемой воды по сравнению с исходной. При рециркуляции концентрата вентилем 4 регулируется давление концентрата и его расход через установку, а вентилем 5 - рециркуляция, т.е. количество концентрата, возвращаемого на вход установки[21].

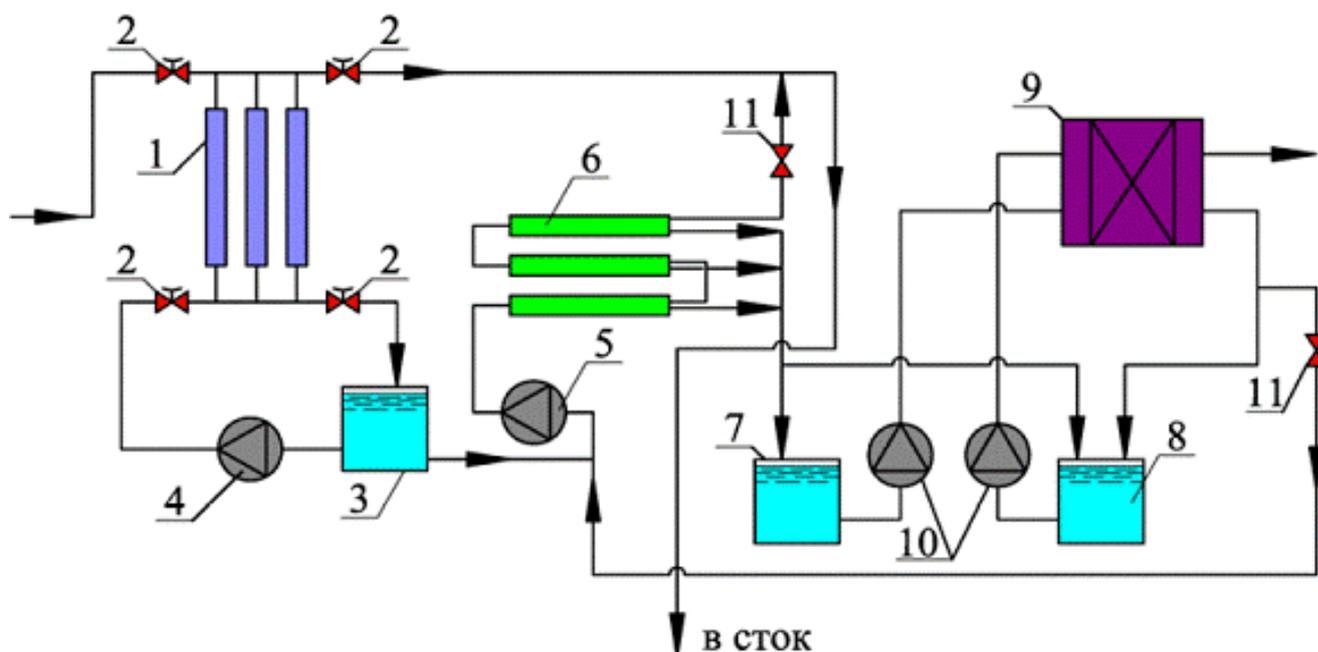
Как и любая технология, метод обратного осмоса имеет ряд хорошо известных недостатков, которые часто «перевешивают» преимущества мембранных установок [13; 20]. В первую очередь, это наличие концентрата – постоянного сбросного потока в количестве около 25– 35 % от расхода исходной воды.

Столь высокий расход воды на собственные нужды, поступающей затем в канализацию, никак не позволяет рассматривать данную технологию как ресурсосберегающую. Во-вторых, это чувствительность обратноосмотических установок к различным загрязнениям в исходной воде – взвешенные и коллоидные вещества, железо, соли жесткости и другие малорастворимые соли, органические соединения и микроорганизмы могут вызывать отложения на поверхности мембран, и для их удаления из воды требуется создание дорогостоящих систем предочистки.

Обе проблемы связаны с концентрированием примесей воды в мембранных аппаратах, что способствует выпадению осадков малорастворимых в воде солей, органических отложений и осадков взвешенных веществ [26].

Известно применение систем ультра- и микрофльтрации в качестве предочистки перед обратным осмосом.

Использование ультрафльтрации в качестве предочистки улучшает качество воды, подаваемой на установку обратного осмоса, и продлевает срок службы мембран, однако не ведет к снижению затрат. Экономический эффект от применения предочистки на основе ультрафльтрации повышается, если учитывать затраты на частые замены фильтров тонкой очистки, снижение производительности обратноосмотических мембран вследствие загрязнения. Вместе с тем, ультрафльтрационные мембраны также подвержены загрязнению. Снижение их производительности в процессе работы, как и рост расхода воды на обратные промывки, уменьшают экономический эффект [45].



- 1 – ультрафильтрационная установка; 2 – магнитные клапаны промывки; 3 – бак осветленной воды; 4 – насос обратной промывки; 5 – насос высочайшего давления;
- 6 – мембранная установка обратного осмоса; 7 – бак сбора фильтрата; 8 – бак рециркуляции концентрата; 9 – аппарат электродеионизации; 10 – циркуляционные насосы;
- 11 – регулирующие вентили

Рисунок 10 - Технологическая схема подготовки обессоленной воды с применением мембранных технологий: ультрафильтрации для предочистки, обратного осмоса для обессоливания, электродеионизации для глубочайшего обессоливания [46]

Область применения Обратного осмоса:

Спектр применения технологии обратного осмоса очень широк. Условно его можно классифицировать на две основные группы:

1. Очистка растворителя. В этом случае продуктом является пермеат.
2. Концентрирование растворенного вещества. В этом случае продукт — концентрат.

Основное направление, в котором применяется обратный осмос, — очистка воды, главным образом обессоливание (в т.ч. морской) для получения воды, пригодной к употреблению в пищу.

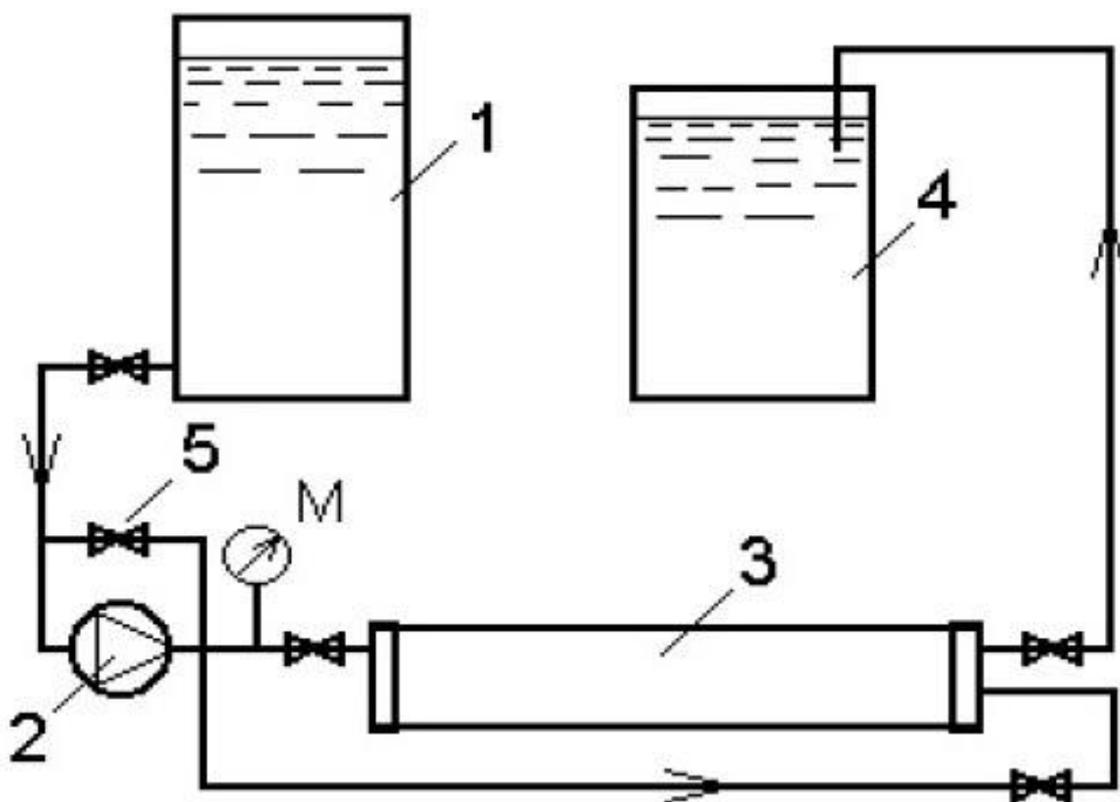
Другая важная область — использование обратноосмотических установок на стадии предварительного обессоливания воды при производстве ультрачистой воды для полупроводниковой, медицинской и теплоэнергетической отраслей промышленности.

На стадии концентрирования обратный осмос широко используется в пищевой промышленности (концентрирование фруктовых соков, сахара, кофе) и в молочной промышленности (для концентрирования молока на начальной стадии сыроделия), а также при очистке сточных вод (в гальванике для концентрирования гальваносточков) [50].

В частности установка обратного осмоса применяется на Новочеркасской ГРЭС для частичного обессоливания воды на производительностью до 150 м<sup>3</sup>/час и была введена в эксплуатацию в конце 2004 года.

В последнее время много внимания уделяется изучению нанофильтрационных мембран. Рассмотрим один из примеров по изучению селективных свойств нанофильтрационных мембран, который проводился на лабораторной установке, показанной на рисунке 11.

Исходная вода помещается в бак 1, откуда насосом 2 подается в мембранный нанофильтрационный аппарат 3. Фильтрат направляется в бак 4, а концентрат возвращается в бак 1. Рабочее давление устанавливается краном 5.



1-бак исходной воды; 2-насос; 3-наночисточный аппарат; 4-бак сбора фильтрата; 5-вентиль регулировки давления

Рисунок 11 - Схема лабораторной мембранной установки

В зависимости от количества воды в баке 4 устанавливается величина выхода фильтрата (соотношение между расходом фильтрата и концентрата), или кратность объемного концентрирования. Чем больше величина выхода фильтрата, тем больше значение концентрации солей в фильтрате. Данная методика моделирует работу наночисточной установки и позволяет определить параметры очищенной воды в зависимости от заданной величины выхода фильтрата [24].

Кроме «местного» применения наночисточных установок, известны случаи применения их в больших промышленных масштабах – в системах централизованного водоснабжения, поскольку существующие очистные сооружения, основанные на традиционных технологиях коагуляции и сорбции, не могут обеспечить требуемого качества воды.

Исходя из этого, складывается область применения таких установок. В первую очередь:

1) доочистка водопроводной воды в городах. Эта проблема делится на несколько аспектов:

а) создание мини-установок для улучшения качества воды в квартирах, офисах, ресторанах, пищеблоках и т.д.;

б) создание крупных систем для централизованного водоснабжения объектов: дома, офисные и общественные здания, микрорайоны;

в) создание крупных очистных сооружений;

2) обработка подземных вод для получения питьевой воды:

а) коттеджи, сауны, дома отдыха, сельскохозяйственные объекты;

б) крупные станции умягчения и обезжелезивания воды.

Внутри каждой группы имеются свои различия и особенности в применении мембранной технологии из-за состава исходной воды. Составы исходной воды и, соответственно, проблемы подразделяются на:

1) вода поверхностного происхождения, обработанная на муниципальных сооружениях водоочистки (с применением коагуляционных методов), которая может содержать: хлорорганические вещества, избыток окисляемости;

2) вода подземных водоисточников, содержащая жесткость, железо, и в ряде случаев стронций, фториды, мышьяк;

3) вода северных районов, имеющая повышенное значение цветности при низких значениях жесткости и общего содержания, содержащая также железо, сероводород и метан.

Главными проблемами современной нанофильтрационной технологии можно считать:

1) оценку селективных свойств и подбор мембран, так как чем ниже селективность мембран, тем хуже качество очищенной воды по заданному типу загрязнений[48];

2) изучение осадкообразования и выбор методов борьбы с ними, так как происходит ухудшение показателей работы мембран вследствие образования на их поверхности биологических осадков, что является одной из наиболее важных и наименее исследованных проблем [29;31].

## Выводы по главе 1

### 1. Преимущества Na-катионирования:

- Данная технология достаточно простая в использовании;
- Дешевые реагенты хлорида натрия для регенерации фильтров (поваренная соль 8-10%);
- Минимальные капиталовложение и энергетические затраты;
- Высокие шансы получения хорошо очищенной воды;
- Проверенная работоспособность и надежность;
- При внезапном изменении параметров исходной воды не ухудшается работоспособность установок.

### Недостатки Na-катионирования:

- Обратная сторона дешевых реагентов – это использование их в больших количествах;
- При увеличении солесодержания увеличиваются эксплуатационные расходы;
- Периодически требуется регенерация;
- Довольно объемные установки;
- Обработка реагентов и их сброс является также не маловажным фактором.

### 2. Преимущества Баромембранных методов:

- На выходе из обратноосмотических установок получаемая вода (пермеат) имеет очень высокое качество;
- Практически неисчерпаемая производительность и сравнительно небольшие объемы установок (соотношение «производительность/габариты» – лучшее в сравнении с другими методами, такими как дистилляция, ионный обмен, электродиализ);

- Эксплуатационные расходы достаточно не высокие, а также не большой расход ингибиторов отложившихся загрязнений и реагентов для их отмывки с мембран;

- Минимальные энергетические затраты;
- Реальность осуществления сброса концентрата без его очистки.

Недостатки:

- Для исправной работы, высокой производительности мембран и продолжительного срока службы необходима тщательная подготовка воды;

- Из-за увеличенных объемов выделяемого концентрата увеличивается расход исходной воды;

- При монтаже оборудования большие капиталовложения;
- Необходимо обеспечить непрерывность работы установок для более качественного функционирования.

3. Достоинства метода ионного обмена:

- Максимальное качество умягчения и очистки воды: ионообменные фильтры могут эффективно обрабатывать воду от обычной питьевой до сильно загрязненных сточных вод промышленных предприятий. Ни один другой метод не гарантирует сопоставимый уровень очистки.

- Ионные умягчители воды способны снижать не только уровень концентрации солей жесткости, но и других, способных к ионному обмену, снижающих качество воды веществ.

- Простота эксплуатации: очистная установка проста в использовании, она не имеет сложных узлов, которыми оборудованы аэрационные устройства. Единственное что придется выполнять – это регулярная замена картриджей с ионообменной смолой.

Недостатки:

- Затраты на регулярное восстановление химических реагентов – при средних показателях жесткости это следует делать каждые 3 месяца, и их периодическую замену после выработки.

- Необходимость утилизации использованных реагентов.

- Если в качестве основного функционального вещества выступает ионообменная смола, то дополнительно стоит учесть недостатки этого материала, т.к. он обладает низким показателем гидрофобности (смола медленно отдает ионы воде), вследствие чего замедляется процесс умягчения воды.

4. При водород-катионировании карбонатная жесткость удаляется полностью. Следовательно, остаточная жесткость снижается, а соли Ca, Mg, Na и др катионов переходят в свободные кислоты. Кислотность воды повысится, таким образом обработанная вода будет кислой и непригодной для питания паровых котлов и другого оборудования. Данный метод водоподготовки в основном применяется в сочетании с Na-катионированием или другими процессами. Единственным преимуществом H-катионирования является то, что оно предоставляет возможность снижать щелочность воды до заданных параметров.

5. Используя аммоний-катионированную воду будет происходить значительное обогащение пара аммиаком, больше концентрации которого в конденсате при одновременном присутствии растворенного кислорода вызывают коррозию медных сплавов. Следовательно, такая вода является потенциально кислой и непригодной для питания ею паровых котлов. Поэтому аммоний-катионирование также как и H-катионирование применяется при умягчении воды в сочетании с натрий-катионированием.

## 2 ОПИСАНИЕ ПРЕДПРИЯТИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ВОДОПОДГОТОВКИ НАОАО «ТКЗ»

### 2.1 Общая характеристика предприятия

Открытое акционерное общество «Тольяттинский кирпичный завод» - одно из крупнейших предприятий строительной отрасли Самарской области. Основной деятельностью является производство керамического кирпича и камня. Положительная репутация ОАО «ТКЗ» является результатом многолетнего труда, основанного на богатом опыте высококвалифицированного персонала, работающего над расширением ассортимента и повышением качества выпускаемой продукции.

Тольяттинский кирпичный завод начал выпуск рядового керамического кирпича в 1963г. На сегодняшний день завод имеет 2 производственных цеха (№1 – действует с самого начала ввода завода в эксплуатацию, №2 – с 1989г.).



Рисунок 12 – ОАО «Тольяттинский  
Кирпичный завод»

Производственная мощность предприятия на сегодняшний день составляет 40млн. шт. условного кирпича в год. По прежнему предполагалось, что завод будет выпускать 28 млн.шт. кирпича. Однако за историю завода единственный цех давал не более 18млн.шт. До 1988 года Тольяттинский кирпичный завод производил кирпич за счет рабочей силы заключенных исправительной колонии и пациентов лечебно-трудового профилактория.

Производство кирпича в то время считалось в России малопrestижным делом и требовало большого ручного человеческого труда, поэтому на кирпичные заводы отправляли на исправительные работы контингент данных учреждений.

Завод работал с плановой убыточностью 1,5млн.рублей/год. При таких условиях качество кирпича не было доведено до нужного качества. В 1988г. Завод выпустил 5,7млн.шт.кирпича.

С 1988 года начался новый этап в истории Тольяттинского кирпичного завода, когда он был передан производственному кооперативу. Новая команда специалистов, с помощью передовых методов управления, избежала банкротства. Был создан механический цех с конструкторским бюро и современными станками по производству технологического оборудования для собственных нужд. Отказались от принудительного труда заключенных, не заинтересованных в нормальном функционировании предприятия. Был оптимизирован технологический процесс производства кирпича, что позволило снизить трудоемкость продукции и увеличить рентабельность производства.



Рисунок 13 –Готовая к реализации продукция керамического кирпича и камня

Завод полностью выкупили у государства со всеми коммуникациями, подстанцией и котельной. В 1991г завод выпустил 50млн.шт. кирпича.

В 1998 году специалисты завода под руководством директора В.В.Шевандо совместно с Казахской архитектурно-строительной академией разработали и внедрили новую технологию производства кирпича с применением различных добавок. Применение данной технологии позволило намного улучшить прочностные показатели – важнейшие потребительские качества стеновых материалов. Работа ОАО «ТКЗ» по внедрению отощающих добавок включена в программу социально-экологической реабилитации Самарской области.

Кирпич на заводе изготавливается методом пластичного формирования и обжигается в туннельных печах при температуре около 1000°С. Выпускается рядовой керамический кирпич: пустотелый (одинарный, утолщенный) и плотнотелый. В 2009г завод освоил выпуск камня КР 2,1 НФ/100-200/1,2/25 (ТУ5741-002-21134437-2008). Ассортимент предлагаемой продукции представлен различными марками – от 705 до 300 согласно ГОСТ 530-2007 и ТУ 5741-002-21134437-2008. Каждый вид продукции имеет свою технологию производства. Вес кирпича от 2,5кг до 3,5кг, камня – 4,5кг.

Продукция завода заслужила высокое доверие покупателей. Кирпич, который производится ОАО «ТКЗ», пользуется спросом не только у строителей г.Тольятти и Самарской области, но и близлежащих регионов. Среди покупателей а сегодняшний день имеются строительные организации Ульяновска, Уфы, Казани, Саратова, Оренбурга, Москвы и др. [42]

Источником водоснабжения завода является ООО «Автоград Водоканал», осуществляющий забор воды из Куйбышевского водохранилища, для водоснабжения Автозаводского района.

В котельной, предназначенной для отопления завода, установлены: паровой котел ДКВР-6,5-13 и два водяных котла КСВа-2,0 Гн(Гс) «ЭКО», работающие на газообразном топливе.

Таблица 3 – Нормы качества питательной воды для паровых газотурбин-  
НЫХ КОТЛОВ

Показатель	Для котлов, работающих	
	На жидком и газооб- разном топливе	На других видах топлива
Общая жесткость, мг-экв/дм <sup>3</sup>	0,03	0,10

Таблица 4 – Качество воды, требуемой для водяных котлов

Показатель	Норма
Общая жесткость, мг-экв/дм <sup>3</sup>	0,05

Система теплоснабжения на предприятии ОАО «ТКЗ» - закрытая. Подогретая в паровом и двух водяных котлах вода используется для нужд отопления завода и для небольшого водоразбора технических целей обслуживающего персонала. Изменение расходов используемой воды носит сезонных характер. В период максимального водопотребления зафиксирован расход 100 м<sup>3</sup>/мес, минимального - 5м<sup>3</sup>/мес.

На графике 1 наглядно представлена производительность завода по предыдущим годам, на сегодняшний день и планируемая.

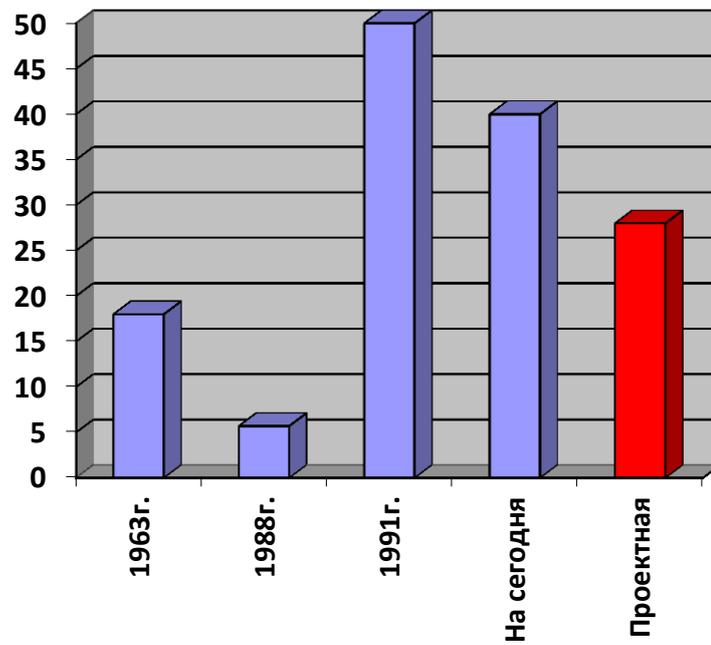


График 1 – Производственная мощность завода ОАО «ТКЗ»



Рисунок 16–Аппараты для вывода информации о работе котлов на ОАО «ТКЗ»

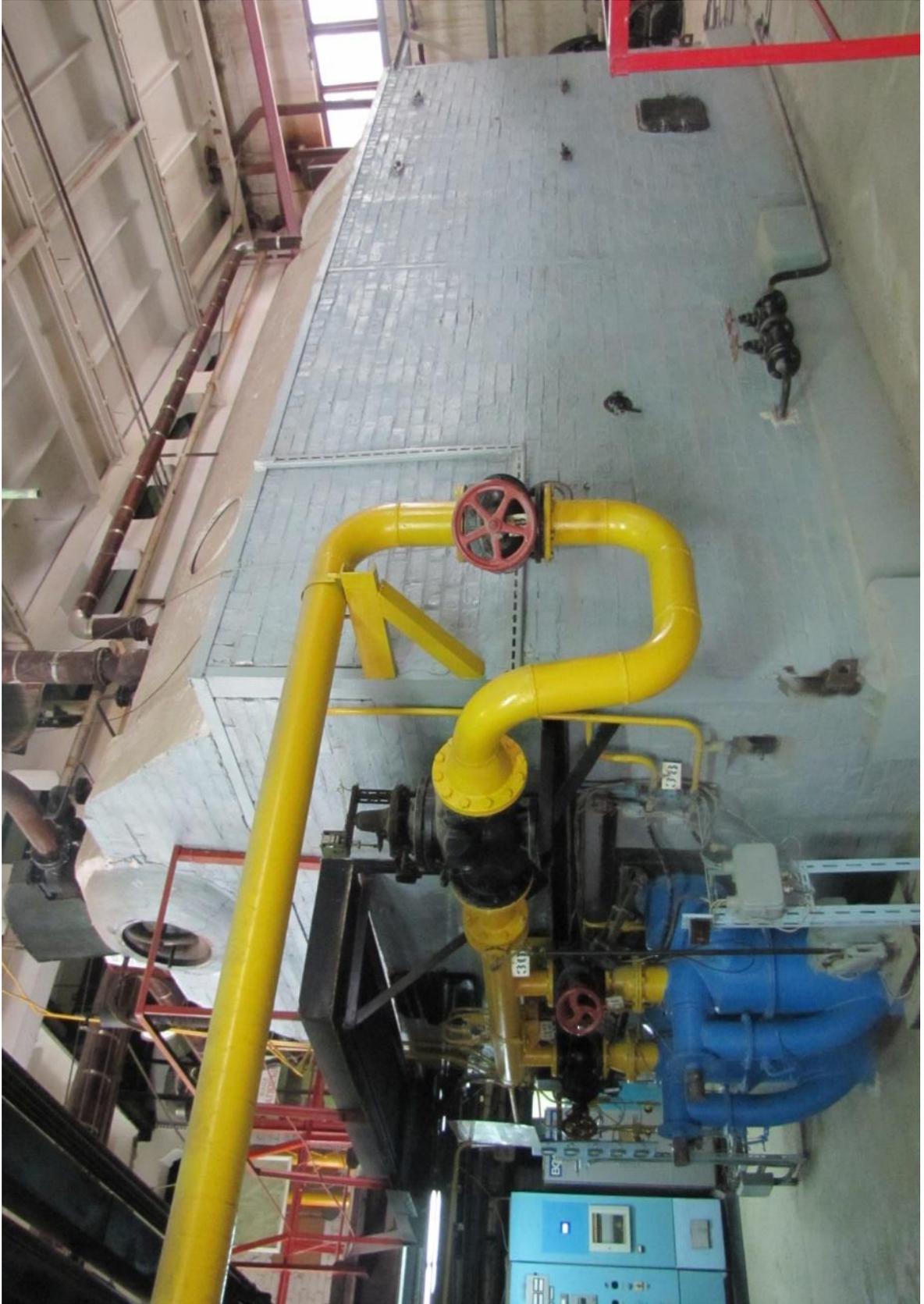


Рисунок 14– Паровой котел ДКВР-6,5-13



Рисунок 15–Водяные котлы КСВа-2,0

Гн(Гс) «ЭКО»

## 2.2 Существующая технологическая схема обработки докотловой воды

Умягчение воды – это процесс удаления солей жесткости (кальция и магния).

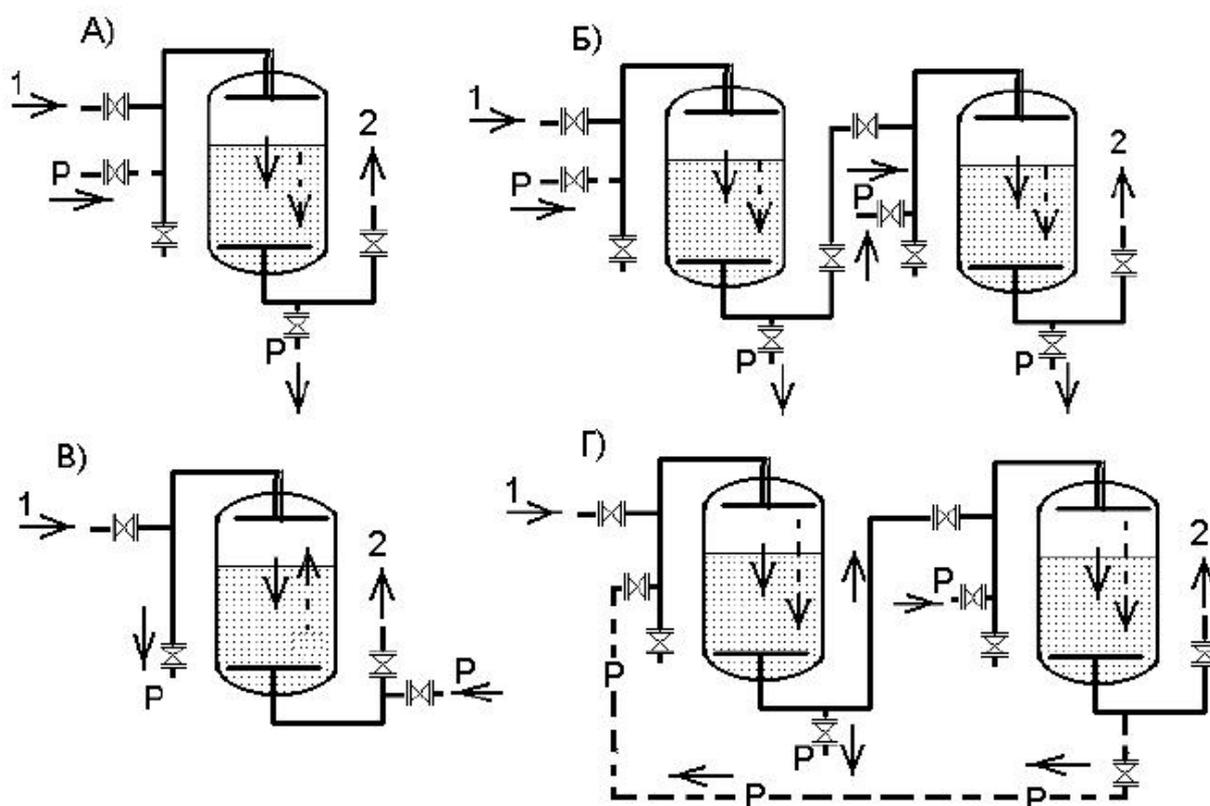
Жесткость воды сильно варьируется в зависимости от источника водоснабжения и времени года. Показатель жесткости у подземных источников водоснабжения наиболее высокий, нежели у поверхностных.

Виды жесткости:

- Общая жесткость – сумма карбонатной (переменной) и некарбонатной (постоянной) жесткости.
- Карбонатная – наличие в воде гидрокарбонатов кальция и магния ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ). Она почти полностью удаляется при кипячении воды.
- Некарбонатная – наличие в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ). При кипячении не удаляется.

При питании котлов водой умягченной по методу Na-катионирования в котловой воде происходит быстрое нарастание  $\text{NaHCO}_3$  (карбонат натрия) и NaOH (едкий натрий), что обуславливает повышенную абсолютную и относительную щелочность котловой воды.

Принципиальные схемы Na-катионирования приведены на рисунке 17.



А) – одноступенчатая на параллельно-точном фильтре; Б) - двухступенчатая на параллельно-точных фильтрах; В) – противоточное одноступенчатое катионирование;

Г) – ступенчато-противоточное катионирование; 1 – исходная вода;

2 - умягченная вода; P – движение регенерационного раствора

Рисунок 17 - Схемы Na-катионирования воды

Наиболее применяемой является параллельно-точное катионирование. Эта схема проста в эксплуатации и надежна. Одна степень катионирования позволяет получить воду с остаточной жесткостью до  $0,1 \text{ мг-экв/дм}^3$ .

Фильтры ионитные параллельно-точные с одной степенью Na-катионирования используются на водоподготовительных установках промышленных и отопительных котельных для обработки воды с относительно малой карбонатной жесткостью. Образование бикарбоната натрия в этом случае не требует чрезмерного увеличения продувки котлов.

При необходимости более глубокого умягчения воды применяют двух-ступенчатые схемы, позволяющие снизить общую жесткость воды до мг-экв/дм<sup>3</sup>.

В связи с жесткими требованиями исходной воды перед паровым котлом существующее предприятие нуждается в ее умягчении. Требуемая общая жесткость воды – 0,03мг-экв/дм<sup>3</sup>.

### **Обслуживание катионитовых установок.**



Рисунок 18 - Na-катионитовые фильтры завода ОАО «ТКЗ»

Фильтры – основной узел установок умягчения воды. Катионитные фильтры выполняются напорными. Корпус его изготавливается сварным из листовой стали, с эллиптическими штампованными верхним и нижним днищами.

Фильтр катионитный представляет собой вертикальный однокамерный цилиндрический аппарат, состоящий из корпуса, нижнего и верхнего распределителя.

тельных устройств, трубопроводов, запорной арматуры, пробоотборников и фильтрующей загрузки. Фронтom наружных трубопроводов, запорно-регулирующей арматуры, контрольно-измерительными приборами фильтры комплектуются на заводах.

Нижнее распределительное устройство (дренаж) фильтра представляет собой трубчатую систему с дренажными колпачками из сополимера или нержавеющей стали. Штуцера на отводах направлены к днищу и за счет разной длины «копируют» форму днища.

Верхнее распределительное устройство, выполненное в виде перфорированного стакана, предназначено для подвода исходной воды, регенерационного раствора и отвода взрыхляющей воды. На рисунке 19 показан эскизный разрез такого фильтра.

В корпусе фильтра имеются люки для загрузки и выгрузки ионообменного материала, для осмотра и ремонта дренажа.

Чертеж натрий-катионитного фильтра приведен на рисунке 20. Фильтры всех типов аналогичны, отличаются высотой корпуса и высотой слоя загрузки, а так же конструкцией дренажа. Фильтры второй ступени рассчитаны на большую скорость фильтрования и, следовательно, на большую производительность.

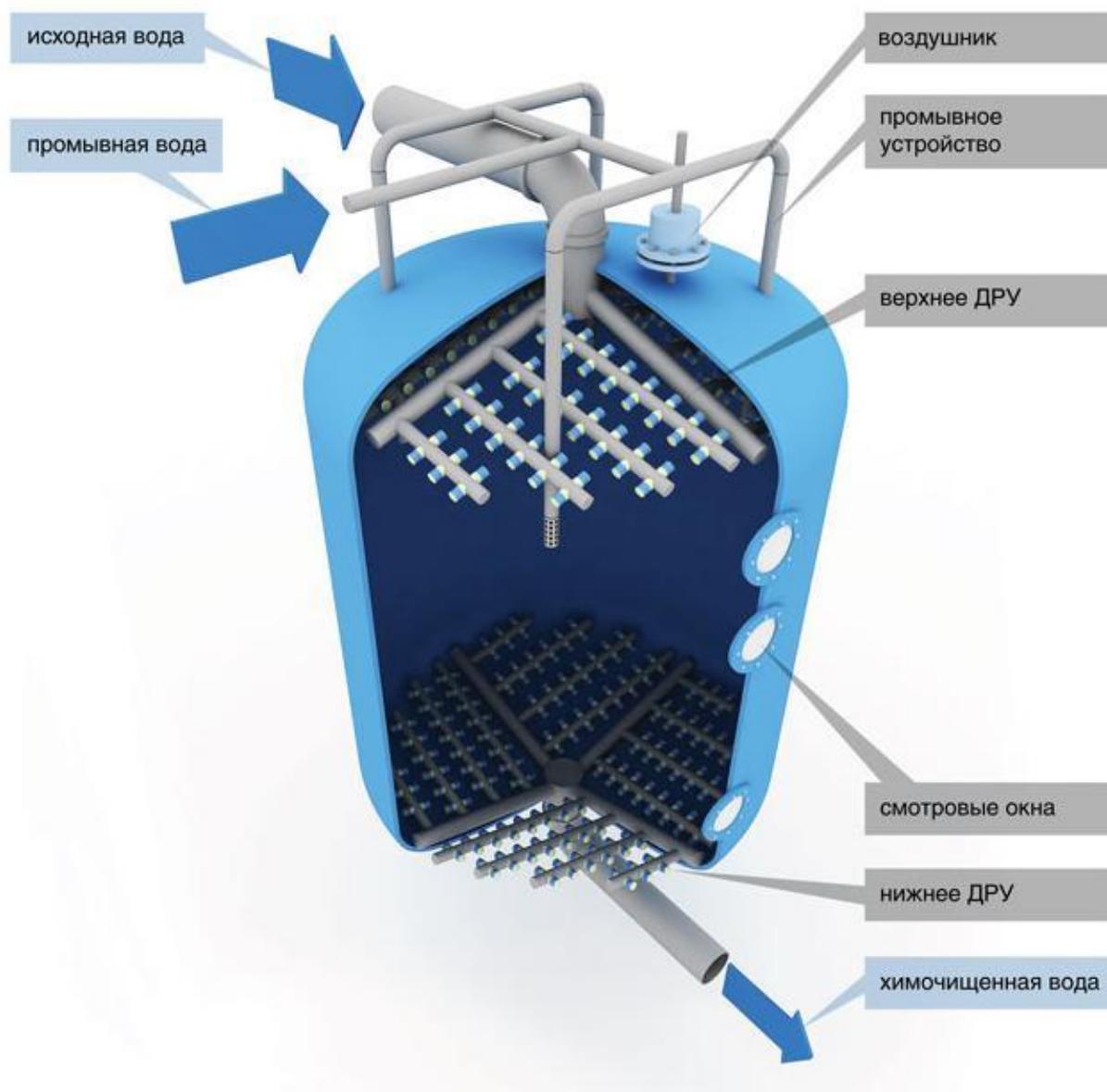


Рисунок 19 – Эскизный разрез Na-катионитового фильтра

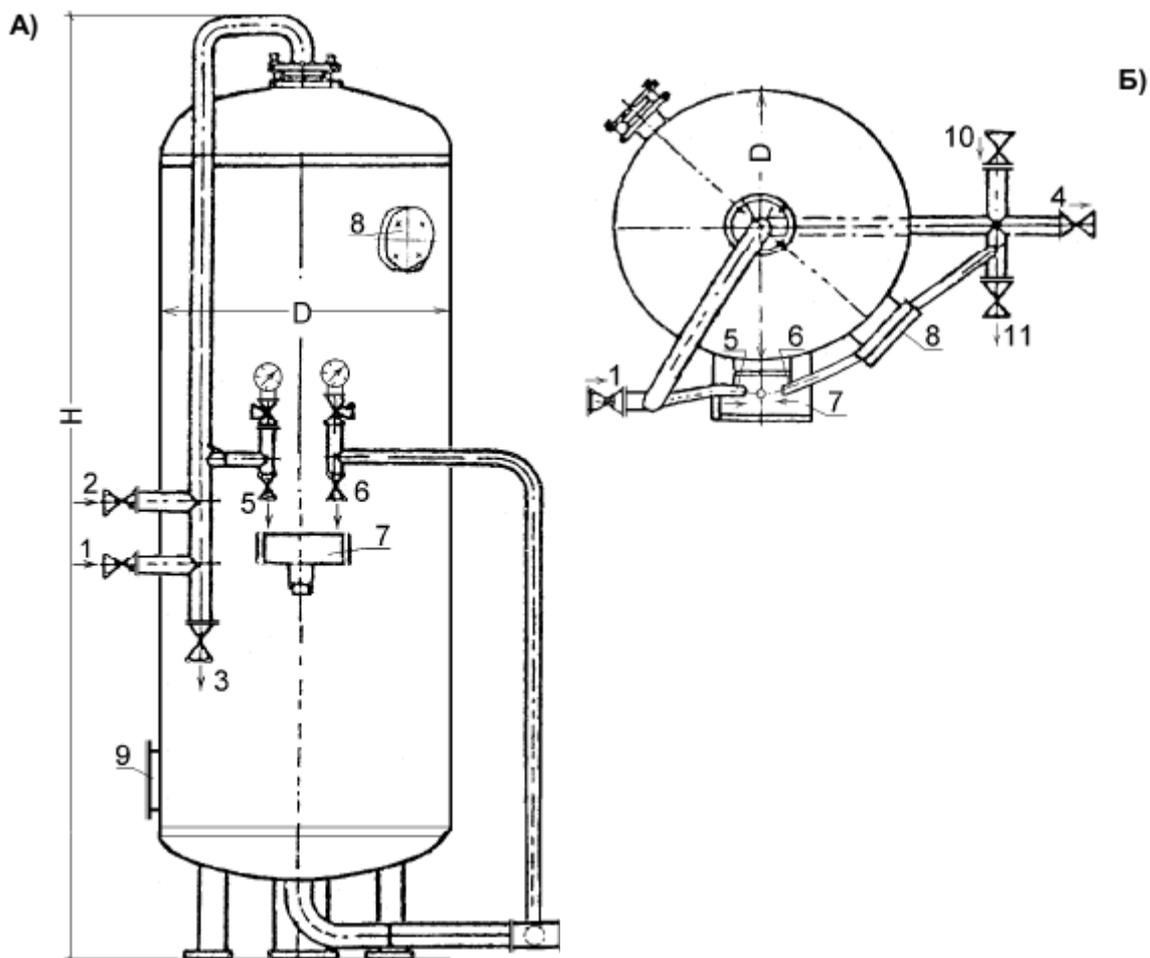
Зная емкость поглощения катионитовых фильтров, производительность установки, жесткость воды, поступающей на фильтр – межрегенерационный период определяют по формуле:

$$T = \frac{E_{\phi}}{O \cdot Ж_0} \text{ (час)},$$

Где  $E_{\phi}$  - емкость поглощения, г-экв/м<sup>3</sup>

$O$  – производительность установки, т/час

$Ж_0$  – жесткость воды, г-экв/дм<sup>3</sup>



А) вид сбоку; Б – план; 1 – подача воды на фильтр; 2 – подача соли на регенерацию; 3 – сброс взрыхляющей воды; 4 – отвод умягченной воды в бак или на следующую ступень фильтра; 5, 6 – пробоотборники исходной и умягченной воды; 7 – сборник сбросов от пробоотборников; 8, 9 – люки; 10 – подача воды на взрыхление; 11 – сброс отработанного регенерирующего раствора, отмывочной воды и первого фильтрата

Рисунок 20 - Натрий-катионитный фильтр



Рисунок 21– Дренажный щелевой колпачок

При разгрузке фильтров вновь произведенный катионитом перед пуском в работу фильтра: необходимо сухой сульфуголь залить водой, подача воды должна осуществляться сверху-вниз, дренаж при этом должен быть закрытым, выход химочищенной воды – тоже, воздушник на фильтре должен быть открытым. Вновь заряженный сульфуголь должен находиться в фильтре с водой не менее 12-24 часов для набухания. После этого происходит отмывка сульфуголя от мелочи и подачей воды снизу-вверх, при этом задвижка подачи воды должна быть открыта полностью. Давление на манометре не должно превышать 2 атм. Скорость взрыхления должна регулироваться задвижкой на дренажной линии. При этом аппаратчик должен производить отбор проб на вынос сульфуголя.

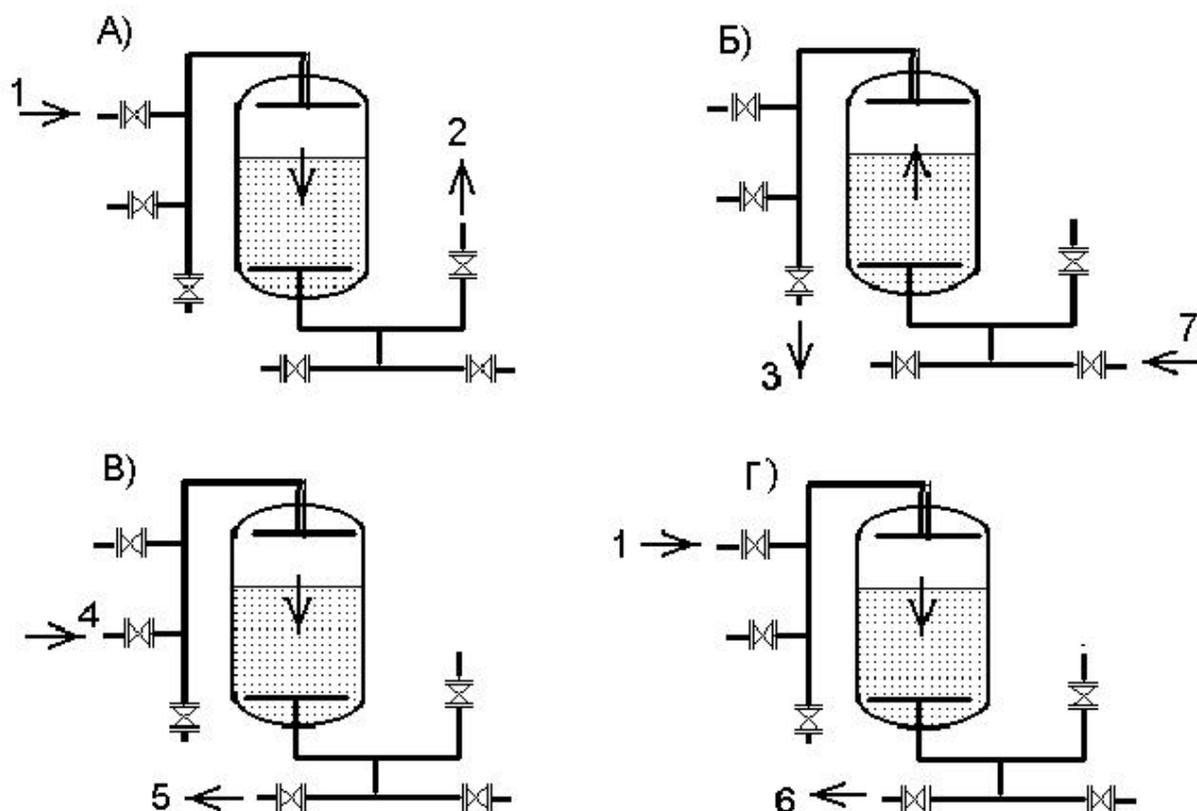
Вынос сульфуголя из фильтра категорически запрещен. Проба отбирается через 15-20 мин. Конец отмывки определяется по цвету (осветленности) отмывочной воды и должен соответствовать цвету воды до поступления на фильтр.

После отмывки необходимо сделать двойную регенерацию катиониту. В фильтр закачивается порция поваренной соли и остается на выдержку на 60 мин. После выдержки закачивается 2-я порция раствора поваренной соли и вновь фильтр ставят на выдержку. По окончании выдержки производится отмывка, вода подается сверху-вниз. Конец отмывки определяется путем химического анализа. Отбор пробы производится из дренажа и определяется в пробе жесткость и хлориды. Величина жесткости и хлоридов должна соответствовать режимной карте. Режимная карта составляется пусконаладочными организациями, путем испытания водоподготовительной установки (ВПУ). После регенерации фильтр или подключают в работу или ставят в резерв.

После того, как фильтра подготовили к работе, его подключают в систему ВПУ. Вода для умягчения подается на фильтра сверху-вниз через верхнее распределительное устройство. Через слой катионита вода должна проходить равномерно по всему объему. Проходя через, слой сульфогля или другого катионита, исходная вода умягчается, отдавая катиона  $\text{Ca}^+$  и  $\text{Mg}^+$  в сульфогле - насыщаются  $\text{Na}^+$ . Вода обогащается Na солями, которые обладают большой растворимостью и в силу этого не способны к образованию накипи. Из фильтра вода через коллектор попадает в трубопровод химочищенной воды, остаточная жесткость химочищенной воды не должна превышать заданных норм. Во время работы фильтра производится отбор проб на жесткость.

Периодичность отбора регламентируется режимной картой или химслужбой. Давление в фильтре не должно превышать рабочее. В процессе фильтрации воды катионит насыщается катионами жесткости ( $\text{Ca}^+$  и  $\text{Mg}^+$ ) постепенно теряя способность умягчать воду. Истощение происходит послойно сверху-вниз и когда остаточная жесткость достигает допустимого значения или несколько больше его – фильтр отключают на регенерацию.

Работа катионитных фильтров циклична, в них происходит чередование рабочих режимов и регенерации (режим работы фильтров показан на рисунке 22).



А) – рабочий режим; Б) – взрыхление; В) – пропуск регенерационного раствора;  
 Г) – отмывка; 1 – исходная вода; 2 – умягченная вода; 3 – сброс в канализацию;  
 4 – раствор хлорида натрия; 5 –отработанный регенерационный раствор;  
 6 – отвод отмывочной воды; 7 – вода на взрыхление

Рисунок 22 - Режимы работы катионитного фильтра

Регенерация фильтра состоит из нескольких операций:

1. Взрыхление
2. Закачка раствора поваренной соли.
3. Отмывка в дренаж.

*Взрыхление* в катионитовом фильтре осуществляется перед каждой регенерацией. При взрыхлении вода подается снизу-вверх. Производится отбор проб на вынос сульфогля через 15-20 мин. Конец взрыхления определяется по осветленности воды путем отбора проб. При взрыхлении достигается:

- Удаление загрязнений, занесенных водой во время работы фильтра.
- Удаление мелких частиц разрушенного сульфогля.

- Взрыхление зерен катионита, слежавшихся в процессе фильтрации.

Задвижка подачи воды на взрыхление открывается полностью при открытом воздушнике. Дренажная задвижка плавно открывается, и скорость взрыхления регулируется этой задвижкой. Вынос сульфогля при взрыхлении категорически запрещается! Если контрольная проба окажется сильно мутной с наличием быстро оседающих на дне склянки зерен сульфогля – взрыхление немедленно прекратить! По истечении некоторого времени взрыхление повторяют. Взрыхление можно считать хорошо проведенным, если пробы воды в конце взрыхления будут показывать заметное осветление. По окончании взрыхления закрывают дренажную задвижку, отключают насос, закрывают подачу воды на взрыхление.

Регенерация натрий-катионитных фильтров производится раствором поваренной соли. Для хранения и приготовления раствора применяются различные технологии.

Мокрое хранение соли применяется обычно для крупных водоподготовительных установок. Принципиальная схема установки с применением этой технологии солевого хозяйства приведена на рисунке 26. Соль здесь хранится и растворяется в специальных баках.



Рисунок 23– Бак хранения мокрой соли на ОАО «ТКЗ»

Для ускорения ее растворения в нижнюю часть бака через дырчатые трубопроводы подается пар, воздух, или вода. Емкость солерастворителя через верхний люк загружается солью. В солерастворитель под давлением подается вода, которая при движении через него насыщается солью[38].



Рисунок 24– Насосы перекачки раствора соли на ОАО «ТКЗ»

В бак-мерник от фильтра-солерастворителя подается раствор соли 15 - 20 % концентрации, в баке он разбавляется до 5 - 8% концентрации при регенерации фильтров первой ступени или 8 - 12 % концентрации для фильтров второй ступени. В солерастворителе соль очищается от примесей, а оставшиеся крупинки соли растворяются.

При необходимости, раствор соли в баке-мернике разбавляется водой до концентрации требуемой для регенерации катионитных фильтров. Из бака-мерника расчетный объем раствора соли подается на регенерацию фильтров.



Рисунок 25– Солерастворитель и бак-мерник на ОАО «ТКЗ»

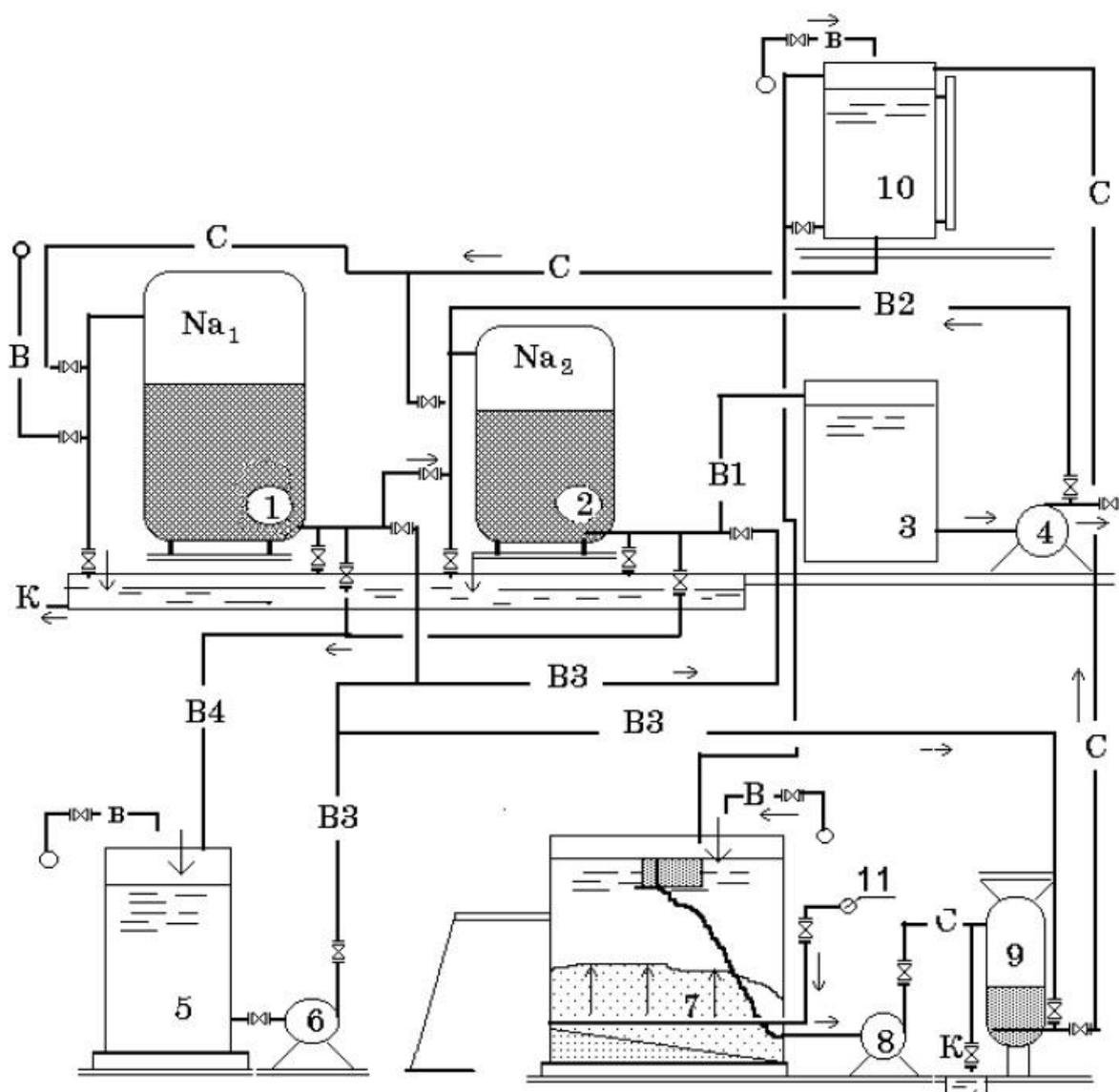
Раствор соли в фильтр закачивают определенной концентрации (6-8%). Потребное количество раствора соли для *регенерации* рассчитывают. Раствор подается сверху-вниз. При подаче раствора соли в фильтр периодически проверяют вытекание воды из воздушника. В фильтре должен быть постоянно подпор жидкости. После закачки солевого раствора закрывают вначале дренажную задвижку, отключают насос и закрывают все остальные задвижки. После этого фильтр ставится на выдержку с солевым раствором на 40-60 мин.

После выдержки фильтр ставят на отмывку.

*Отмывка* производится подачей воды сверху-вниз. Давление рабочее. Конец отмывки определяется химическим анализом.

Взрыхление и отмывка фильтров 1 степени производится исходной водой. Взрыхление и отмывка фильтров 2 степени производится химочищенной водой после первой степени. По окончании отмывки фильтра, или подключают в ра-

боту, или ставят в резерв. Если фильтр стоял в резерве, то перед подключением необходимо взять анализ воды на жесткость и если она превышает заданные норма, то фильтр необходимо отмыть. Наиболее полно обмен катионов в фильтрах происходит при температуре воды не ниже 20°C, поэтому исходную воду необходимо предварительно подогреть. Запрещается подача воды на фильтра при температуре 40°C и более.



1,2 – фильтры первой и второй ступени; 3 – бак умягченной воды; 4 – насос подачи очищенной воды потребителю; 5 – бак сбора отмывочной воды и хранения воды на взрыхление; 6 – насос для взрыхления фильтров; 7 – бак хранения и растворения соли; 8 – насос перекачки раствора соли; 9 – солерастворитель; 10 – бак-мерник раствора соли; трубопроводы: 11 – подача пара или воздуха для перемешивания раствора соли; В – исходной воды; В1 – умягченной воды; В2 – отмывки фильтра второй ступени;

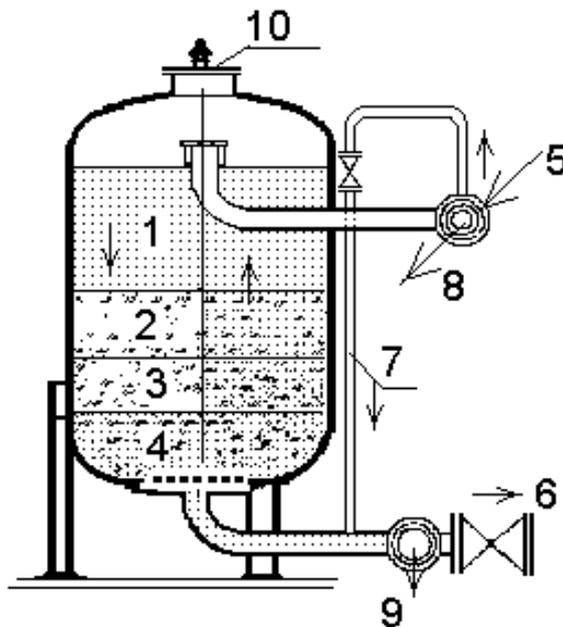
В3 – взрыхляющей воды; В4 – сбора отмывочной воды; С – раствора соли; К – сточный вод

Рисунок 26 – Схема установки умягчения воды с двухступенчатым

Na-катионированием и мокрым хранением соли

*Солерастворитель* служит для приготовления и очистки от механических примесей регенерационного раствора технической соли. Он представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, установленный на 3 опоры. Схема аппарата приведена на рисунке 27. Для очистки соли в нижней части солерастворителя загружается фильтрующим материалом с поддерживающими слоями. В качестве фильтрующего материала используется антрацит или кварцевый песок с диаметром зерен  $d=0,5 - 1$  мм. Ниже укладываются два поддерживающих слоя из тех же материалов диаметром зерен 1 – 5 и 5 - 10 мм.

При загрязнении фильтра, производительность солерастворителя падает и его выключают для взрыхления, которое производится потоком воды снизу-верх [38].



1 – соль поваренная; 2 – фильтрующая загрузка; 3, 4 – поддерживающие слои; 5 – подача воды на растворение соли; 6 – отвод раствора соли; 7 – подача воды на взрыхление; 8 – сброс взрыхляющей воды; 9 – отвод воды при опорожнении солерастворителя; 10 – люк для загрузки соли

Рисунок 27 - Схема солерастворителя

Таблица 5 -РегенерацияNa-катионитовых фильтров на ОАО «ТКЗ».

Содержание в-ва в % массы г/100г раствора	Плотность водного р- ра г/см <sup>3</sup>	Кол-во солевого рас- твора на регенера- цию		Примечание
		Фильтр I ступени, м <sup>3</sup>	Фильтр II ступени, м <sup>3</sup>	
1	1,005			<p>Расход соли на 1 регенера- цию:</p> $G_c^{Na} = \frac{E_p^{Na} \cdot f^{Na} \cdot H_{сл} \cdot q_c}{1000}$ <p><math>G_c^{Na}</math> -расчетное количество соли в кг. <math>E_p^{Na}</math> -рабочая обменная спо- собность катионита, г- экв/м<sup>3</sup>. <math>q_c</math> - удельный расход соли на регенерацию, г/г-экв. <math>H_{сл}</math> -высота слоя катионита в фильтре, м. <math>f^{Na}</math> -площадь фильтрования м<sup>2</sup>, принимается по сечению фильтра. Расход соли фильтров I ст. – 90кг. II ст. – 140кг.</p>
2	1,013			
3	1,020			
4	1,027			
6	1,041			
8	1,056			
10	1,071			
12	1,086			
14	1,101			
16	1,116	0,5	0,8	
18	1,132	0,45	0,7	
20	1,148	0,4	0,65	
22	1,164	0,36	0,56	
24	1,180	0,32	0,5	
26	1,197	0,3	0,45	

Таблица 6 - Временная режимная карта химводоочистительной установки

Наименование параметров	Размерность	Величина
1. Заданные величины		
Исходная вода	мг-экв/дм <sup>3</sup>	3,94
Щелочность		1,9
Хлориды	мг/ дм <sup>3</sup>	39
2. Регулируемые величины		
Расход NaCl на регенерацию в фильтре Iст	кг	90
Расход NaCl на регенерацию в фильтре IIст	кг	140
3. Контролируемые параметры		
Давление исходной воды на входе в фильтр	кгс/см <sup>2</sup>	3,4
Давление умягченной воды на выходе из фильтра	кгс/см <sup>2</sup>	3,2
Температура исходной воды	°С	18
Производительность фильтра Iст	т/час	4-19
Производительность фильтра IIст	т/час	4-30
Жесткость х.о. воды после Iст	мг-экв/ дм <sup>3</sup>	0,005-0,1
Жесткость х.о. воды после IIст		0,005-0,015
4. Условия работы		
Производительность за фильтро-цикл Iст	м <sup>3</sup>	150

Наименование параметров	Размерность	Величина
Регенерация фильтра		
а) взрыхление катионита	м <sup>3</sup> /час	10-12
б) длительность взрыхления	мин	15-20
в) крепость р-раNaCl для обеих ступеней	%	5-8
г) пропуск р-раNaCl со скоростью	м <sup>3</sup> /час	3-5
д) отмывка катионита от солей жесткости	мин	30-40
Содержание хлоридов в отмывочной воде	мг/ дм <sup>3</sup>	75-80

Табличные данные содержатся в инструкции №66 для аппаратчиков химвоочистки котельной ОАО «ТКЗ»

Периодичность химконтроля:

1. Исходная вода – анализ на жесткость, щелочность должен осуществляться 1 раз в сутки.

2. Хим. очищенная вода после фильтров – анализ на жесткость фильтра Iст через час, IIст – через 2 часа, к концу фильроцикла – через 10-15 мин.

Контроль качества воды.

Химический контроль ВПУ регламентируется инструкцией. В ней устанавливается количество проб отбираемых в смену. Периодичность отбора и определяемые параметры качества воды, пара и конденсата.

Для осуществления контроля в соответствующих местах устанавливаются пробоотборные устройства. Методы анализов должны быть высокочувстви-

тельными, достаточно простыми и требовать минимума времени для их выполнения.

Для отбора проб горячей воды, пара, конденсата необходимы проотборники с холодильниками. Пробы охлаждаются при этом до 40°C и меньше, анализируются при температуре 18-20°C.

Для определения жесткости конденсата, умягченной воды в мерную колбу помещают 100 мл анализируемой воды, добавляют 5 мл аммиачно-буферной смеси и 4 капли индикатора кислотного хром-темно-синего. Если при этом анализируемая вода имеет синюю окраску, то жесткость от 0,5-20 мкг-экв/л. Красно-сиреневый цвет воды указывает на присутствие в воде солей жесткости (Са, Mg). Титрование ведут раствором Трилона Б до изменения окраски. Расчет ведут по формуле:

$$Ж = 0,1 \cdot a \cdot K \cdot 1000 \text{ мкг-экв/л,}$$

Где K – поправочный коэффициент 0,01н раствора Трилона Б

a – число мл. 0,01н Трилона Б, израсходованное на титрование 100мл пробы

1000 – приведение к микрограммам.

#### Контроль щелочности

Различают щелочность по фенолфталеину (гидратная) и метилоранжу (общая). Для титрования отбирают в коническую колбу 100 мл пробы, добавляют 2 капли фенолфталеина и при окрашивании раствора в розовый цвет титруют его до обесцвечивания 0,1 или 0,01н раствором соляной кислоты. Смотрят по бюретке количество кислоты, пошедшей на титрование и рассчитывают по формуле:

$$Щ_{г} = \frac{a \cdot K \cdot N \cdot 1000}{V}$$

где a – расход соляной кислоты,

N – нормальность соляной кислоты 0,1 или 0,01

K – поправочный коэффициент

$v$  – количество пробы, взятой на анализ

Для определения общей щелочности к обесцвеченной пробе добавляют водянй раствор метилоранжа и титруют раствором соляной кислоты из той же бюретки до оранжевого цвета. Общий расход кислоты сначала титрования дает общую щелочность и рассчитывается по формуле:

$$\text{Щ}_o + \text{Щ}_{\text{м.о.}} = \frac{a \cdot K \cdot N \cdot 1000}{v}$$

#### Химические реактивы для определения жесткости

Для определения наличия солей  $\text{Ca}^2$  и  $\text{Mg}^2$  в питательной воде необходимы следующие реактивы.

Состав набора:

1. Трилон Б – титрование
2. Хром темно-синий – индикатор
3. Буферная смесь – аммиачно-буферный раствор

#### Принцип метода[5]

Трилон Б (натриевая соль сложных органических кислот) образует растворимые в воде внутрикомплексные соединения с катионами различных двух или трехвалентных металлов[16]. К числу катионов, с которыми Трилон Б образует комплексы, относятся катионы кальция, магния и т.д. Если в раствор, содержащий ионы кальция и магния ввести индикатор хром темно-синий, который дает непрочное цветное соединение с ионами кальция и магния, то при добавлении Трилона Б к такому окрашенному раствору в эквивалентной точке произойдет изменение окраски. В качестве индикатора для определения в воде солей кальция и магния применяется хром темно-синий.

#### Необходимые реактивы на их приготовление

Дистиллированная вода и проверка ее качества.

Для приготовления реактивов и разбавления исследуемых проб необходим высококачественный дистиллят, не содержащий следов меди. Рекомендуется

пользоваться водой, перегнанной в аппарате стеклянном или Н-катионированном.

Качество дистиллята определяют: 100 мл дистиллята прибавляют 1 мл аммиачно-буферной смеси и 5-7 капель индикатора хром темно-синего. Голубая окраска указывает на чистоту воды.



Рисунок28– Анализ общей жесткости воды взятой на ОАО «ТКЗ» проводимый в Лаборатории Института экологии Волжского бассейна РАН

## **Раствор Трилона Б**

Для приготовления раствора Трилона Б берут следующие навески. Отвешивают количество 1,863 гр Трилон Б (двузамещенная натриевая соль этилдиаминитрауксусной кислоты) растворяют в дистилляте и фильтруют. Если раствор получился мутным, то объем раствора доводят до литра. Для установки титров растворов Трилона Б разной нормальности (рН) берут различные объемы.

## **Буферный раствор-смесь**

20 гр хлористого аммония растворяют в дистиллированной воде и добавляют 100 мл 25%-го раствора аммиака и доводят до одного литра дистиллята.

## Растворы индикаторов

Кислотный хром темно-синий 0,5 гр растворяют в 20 мл аммиачно-буферного раствора и доводят до 100 мл этиловым спиртом. Раствор хрома темно-синего следует готовить на срок не более 10 суток. Кислотный хром темно-синий ТУМ МХП 587-51.

## Необходимые реактивы для определения щелочности

1. Раствор соляной кислоты (HCl)
2. Метилоранж – индикатор
3. Фенолфталеин – индикатор

## Раствор соляной кислоты

Для приготовления раствора соляной кислоты берут одну ампулу соляной кислоты и разводят до 1 л дистиллированной водой. Получен 0,1н раствор соляной кислоты.

## Растворы индикаторов

Фенолфталеин. Берут 1 гр фенолфталеина, растворяют в 30 мл дистиллированной воды и доводят до 100 мл 95%-ым этиловым спиртом. Индикатор пригоден в течении 10 суток.

Метилоранж. Берут 0,1 гр метилового оранжевого и растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

### **2.3 Проведение натуральных экспериментов по оценке эффективности умягчения воды на ОАО «ТКЗ»**

При работе существующей 2-х ступенчатой схемы Na-катионирования часто происходили сбои работы котлов, из-за загрязнения системы подогрева воды. В связи с этим потребовалось проведение экспериментов и выяснение на каком из этапов происходила недоэффективность системы водоподготовки.

1 апреля 2016г. в 10:15 был произведен отбор проб воды в пластиковые бутылки объемом 1л. Пробы были отобраны на ОАО «ТКЗ» в помещении котельной до системы обработки докотловой воды, после первой ступени и после второй ступени Na-катионирования. Перед взятием пробы примерно 1мин сливали застоявшуюся воду в трубопроводе, промывали внутреннюю полость трех бутылок, для более качественного анализа и набирали воду доверху в каждой точке сбора. Исследуемая вода была доставлена в «Институт экологии Волжского бассейна РАН».

Предварительно вода с каждой точки сбора была разлита по колбам. При этом наблюдалась цветовая особенность исходной воды от очищенной на двух других точках. В первой колбе (вода собранная в начальной точке сбора перед первой ступенью очистки Na-катионирования) вода визуально была чистая, прозрачная. В следующей (после первой ступени Na-катионирования), цветность воды изменилась в желтоватую сторону. И в последней (после второй ступени Na-катионирования), цвет воды приближался к светло-коричневому (рисунок 26).



Рисунок 29 – Крайняя левая колба-после второй ступени Na-катионирования; Крайняя правая-после первой ступени Na-катионирования); Средняя-исходная вода-до первой ступени Na-катионирования)

При соблюдений всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 7.

Таблица 7 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95).

Диапазон значений измеряемой жесткости, X, мг-экв/ дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) ±Δ, мг-экв/ дм <sup>3</sup>
От 0,06 до 2,00 включ.	0,037+0,040·X
Св. 2,00 до 13,00 включ.	-0,05+0,073·X

По данным Протокола №1 результаты исследования проб воды показали содержание общей жесткости и произведен расчет показателя точности в соответствии с таблицей 7:

- исходная вода- 3,94мг-экв/дм<sup>3</sup>,  
при  $\pm\Delta = -0,05 + 0,073 \cdot 3,94 = \pm 0,24$  мг-экв/дм<sup>3</sup>;
- после первой ступени – 0,16мг-экв/дм<sup>3</sup>,  
при  $\pm\Delta = 0,037 + 0,040 \cdot 0,16 = \pm 0,04$  мг-экв/дм<sup>3</sup>;
- после второй ступени – 0,1мг-экв/дм<sup>3</sup>,  
при  $\pm\Delta = 0,037 + 0,040 \cdot 0,16 = \pm 0,04$  мг-экв/дм<sup>3</sup>.

Эксперименты показали, что установка 2-х ступенчатого Натрионирования на ОАО «ТКЗ» не доводит воду до требуемой жесткости.

## Выводы по главе 2

1. Отбор проб воды производился 1 апреля 2016г. Пробы были отобраны на ОАО «ТКЗ» в помещении котельной до системы обработки докотловой воды, после первой ступени и после второй ступени Накационирования. Исследуемая вода была доставлена в «Институт экологии Волжского бассейна РАН». Проведен анализ с использованием методики описанной в РД 52.24.395-2007 «Жесткость воды. Методика выполнения измерений титриметрическим методом стрилоном Б». Результаты эксперимента показали, что содержание общей жесткости в исходной воде составило  $3,94 \text{ мг-экв/дм}^3$  (показатель точности, рассчитанный по диапазону значений измеряемой жесткости –  $\pm 0,24 \text{ мг-экв/дм}^3$ ), после первой ступени содержание общей жесткости понизилось до  $0,16 \text{ мг-экв/дм}^3$  (точность измерения  $\pm 0,04 \text{ мг-экв/дм}^3$ ), а после второй ступени - до  $0,1 \text{ мг-экв/дм}^3$  (точность измерения  $\pm 0,04 \text{ мг-экв/дм}^3$ ).

2. Существующая на предприятии система водоподготовки по умягчению воды не доводит до требуемого содержания общей жесткости в паровых котлах работающих на газообразном топливе, соответствующей значению  $0,03 \text{ мг-экв/дм}^3$  (у водяных котлов это значение выше ( $0,05 \text{ мг-экв/дм}^3$ ), поэтому для рассмотрения принимаются наиболее неблагоприятные значения качества воды у паровых котлов). Для качественной работы и продлению службы оборудования необходима более тщательная очистка докотловой воды.

3. Предлагаемые методы катионового умягчения воды имеют ряд достоинств и недостатков. Положительные моменты в том, что они просты в использовании, применяются дешевые реагенты, небольшие капитальные и энергозатраты, надежные, а также способны работать при резко меняющихся параметрах исходной воды. Но также имеются и недостатки: габаритность установок; высокий расход агрессивных реагентов; эксплуатационные расходы, растущие

пропорционально солесодержанию; большое количество циклов регенерации; необходимость обработки реагентов и сложности с их сбором.

4. Предлагаемые методы умягчения с помощью баромембранных установок также имеют свои положительные и отрицательные стороны.

Достоинства: очень высокое качество получаемой воды, неограниченная производительность и небольшие габариты, малый расход реагентов для отмывки отложений на мембранах, возможность сброса концентрата в канализацию без обработки.

Недостатками являются: необходимость тщательной предподготовки исходной воды, большой объем сбрасываемого концентрата (около 25-30% от количества обессоленной воды), большие капитальные затраты и желателен непрерывный режим работы установок в сравнении с методом ионного обмена.

5. Анализ показал, что для рассматриваемого предприятия ООО «ТКЗ» следует разработать комбинированную 2-х ступенчатую схему, где На-катионирование будет служить в качестве 1-ой ступени фильтрации, а на 2-ой ступени целесообразнее применить ионный обмен, либо один из методов баромембранных установок, в частности обратный осмос. Таким образом, будет достигнута требуемая степень очистки исходной воды.

### **3 ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ВОДОПОДГОТОВКИ НА ОАО «ТКЗ»**

#### **3.1 Выбор технологических решений водоподготовки**

Долгое время самой популярной технологией водоподготовки технологической воды для питания паровых котлов было двухступенчатое Na-катионирование, в том числе используемое в данное время и на ОАО «Тольяттинский кирпичный завод».

Изученные методы умягчения из литературных источников (ионный обмен, Na-катионирование, H-катионирование, NH<sub>4</sub>-катионирование, микро-, ультра-, нанофильтрация и обратный осмос), проведение эксперимента и анализа отобранных проб воды на ОАО «ТКЗ» приводит к необходимости использования комбинированного метода очистки докотловой воды, сочетающего в себе 2 ступени: I ст. - Na-катионирование, на II ст. – либо ионный обмен, либо установка обратного осмоса.

Из различных методов умягчения воды был выбран метод Na-катионирования, имеющего массу достоинств, таких как:

- Данная технология достаточно простая в использовании;
- Дешевые реагенты хлорида натрия для регенерации фильтров (поваренная соль 8-10%);
- Минимальные капиталовложение и энергетические затраты;
- Высокие шансы получения хорошо очищенной воды;
- Проверенная работоспособность и надежность;
- При внезапном изменении параметров исходной воды не ухудшается работоспособность установок.

Но также имеются и недостатки:

- Обратная сторона дешевых реагентов – это использование их в больших количествах;

- При увеличении солесодержания увеличиваются эксплуатационные расходы;
- Периодически требуется регенерация;
- Довольно объемные установки;
- Обработка реагентов и их сброс является также не маловажным фактором.

Для улучшения качества воды требуется подбор более выгодной установки второй ступени.

### **3.2 Сравнение вариантов водоподготовки второй ступени**

Рассмотрим 2 метода и подберем более целесообразный для установки на II ст. очистки докотловой воды.

Ионный обмен - это процесс, в результате которого ионы, находящиеся в твердой фазе, обмениваются с ионами, находящимися в растворе. Ионный обмен является одним из основных методов очистки воды от ионных загрязнений, глубокого его обессоливания. Наличие разнообразных ионнообменных материалов позволяет решать задачи очистки вод различного химического состава с высокой эффективностью. Это единственный метод, дающий возможность выборочно, селективно извлекать из раствора некоторые компоненты, например, соли жесткости, тяжелые металлы.

При обессоливании воды методом ионного обмена пропорционально солесодержанию питающей воды растут объемы ионитов и оборудования, а также расход реагентов, т.е. капитальные и эксплуатационные затраты. Даже при оптимально организованной регенерации с минимальным избытком реагентов в сточные воды поступают извлеченные соли плюс использованные реагенты в количестве 1,1-2,0% от количества солей. Суммарное количество солей составляет 2,1-3,0% от их извлекаемого количества. Следует учитывать, что эти соли находятся в небольшом объеме реагентов, соответственно, в высокой концентрации. Реагенты обычно имеют кислую реакцию и требуют дополнительной

нейтрализации. Прямой сброс таких отходов запрещен. Обычно используют метод разбавления другими стоками. Эксплуатационные расходы практически прямо пропорциональны солесодержанию исходной воды (рисунок 26). Количество отходов составляет 5-15% от количества обессоленной воды, а водопотребление – 105-115% от него.

Достоинства:

1. Максимальное качество умягчения и очистки воды: ионообменные фильтры могут эффективно обрабатывать воду от обычной питьевой до сильно загрязненных сточных вод промышленных предприятий. Ни один другой метод не гарантирует сопоставимый уровень очистки.

2. Ионные умягчители воды способны снижать не только уровень концентрации солей жесткости, но и других, способных к ионному обмену, снижающих качество воды веществ.

3. Простота эксплуатации: очистная установка проста в использовании, она не имеет сложных узлов, которыми оборудованы аэрационные устройства. Единственное что придется выполнять – это регулярная замена картриджей с ионообменной смолой.

Недостатки:

1. Затраты на регулярное восстановление химических реагентов – при средних показателях жесткости это следует делать каждые 3 месяца, и их периодическую замену после выработки.

2. Необходимость утилизации использованных реагентов.

3. Если в качестве основного функционального вещества выступает ионообменная смола, то дополнительно стоит учесть недостатки этого материала, т.к. он обладает низким показателем гидрофобности (смола медленно отдает ионы воде), вследствие чего замедляется процесс умягчения воды.

Обратный осмос(рабочее давление 1–10 МПа) применяется для деминерализации воды, задерживает практически все ионы на 92–99%, а при двухступенчатой системе и до 99,9%. Мембраны обратного осмоса — (0,0001-

0,001 мкм) асимметричные или композитные мембраны с плотной пленкой, пропускающие воду и идеально задерживающие все соли.

Обратный осмос относительно новый метод подготовки воды, позволяющий снизить ее жесткость, составил серьезную конкуренцию ионному обмену. Все большее число котельных переходит на обратноосмотические установки.

При определении экономической эффективности замены Na-катионирования обратным осмосом очень важно помимо учета затрат на эксплуатацию установок различных типов оценить эффективность работы котлов на воде, прошедшей различные системы фильтрации.

Для полного удаления солей из воды обратный осмос целесообразно сочетать с дополнительными процессами очистки. Следовательно, предположим, что установка включается в схему двумя способами – в качестве замены первой или второй ступени Na-катионирования:

- В первом случае обратный осмос отсекает основную часть примесей воды. Ввиду этого большая часть эксплуатационных затрат ложится на установку обратного осмоса.
- Во втором случае установка обратного осмоса заменяет вторую ступень Na-катионирования. Учитывая, что в установку обратного осмоса будет поступать умягченная вода после первой ступени, будет увеличиваться срок эксплуатации сменных элементов системы обратного осмоса.

Разработка и совершенствование методов обессоливания, особенно стремительное усовершенствование мембранных процессов, постоянно меняет соотношение стоимостей установок и очищенной воды. Кроме того, в настоящее время все большую роль играет экологичность процессов (количество сбрасываемых в окружающую среду солей), а также стоимость питающей воды и приема стоков на очистные сооружения.

В обратном осмосе производительность мембранных элементов, расход энергии и капитальные и эксплуатационные затраты незначительно зависят от

солесодержания. Количество солей в стоках близко к их количеству в питающей воде. Дополнительным источником солей являются составы для промывки мембран. Суммарное количество сбрасываемых солей пропорционально их количеству в исходной воде и, при правильном расчете и эксплуатации установки, превышает на 5-15%. Сбросная вода – концентрат обратного осмоса – имеет солесодержание в 2,5-4,0 раза больше, чем у исходной воды, и состав, соответствующий ей. Например при обессоливании поверхностных вод солесодержание концентрата не превышает 1-2 г/дм<sup>3</sup>, что дает возможность сброса стоков непосредственно в канализацию.

Количество отходов при обратном осмосе составляет 25-30% от количества обессоленной воды, а водопотребление – соответственно, 125-130% от него.

Достоинства:

- На выходе из обратноосмотических установок получаемая вода (пермеат) имеет очень высокое качество;
- Практически неисчерпаемая производительность и сравнительно небольшие объемы установок (соотношение «производительность/габариты» – лучшее в сравнении с другими методами, такими как дистилляция, ионный обмен, электродиализ);
- Эксплуатационные расходы достаточно не высокие, а также не большой расход ингибиторов отложившихся загрязнений и реагентов для их отмывки мембран;
- Минимальные энергетические затраты;
- Реальность осуществления сброса концентрата без его очистки.

Недостатки:

6. Для исправной работы, высокой производительности мембран и продолжительного срока службы необходима тщательная подготовка воды;

7. Из-за увеличенных объемов выделяемого концентрата увеличивается расход исходной воды;
8. При монтаже оборудования большие капиталовложения;
9. Необходимо обеспечить непрерывность работы установок для более качественного функционирования.

Если сравнивать зависимость исходного солесодержания и стоимости очистки воды методами обратного осмоса и ионного обмена, то будет четко просматриваться точка их пересечения. Для более корректного сравнения эта точка может быть определена только при наличии заданного состава воды и реальных установок с учетом всех необходимых расходов.

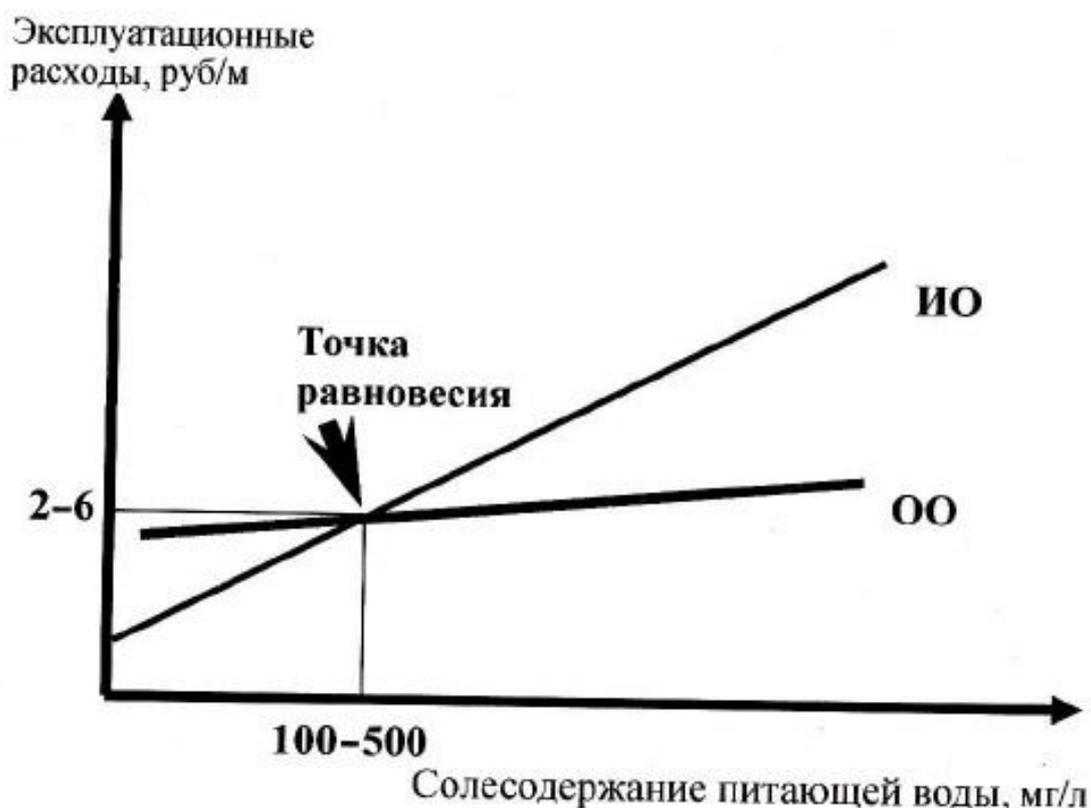


Рисунок 30– Сравнение зависимости стоимости очистки воды методами ионного обмена (ИО), обратного осмоса (ОО) от ее солесодержания при одинаковой производительности.

Эксплуатационные затраты при обратном осмосе существенно зависят от способа предотвращения выпадения осадков. При применении ингибиторов их количество растет пропорционально содержанию солей жесткости. При умягчении с помощью ионного обмена необходимо учитывать расходы на эту операцию, которые также растут пропорционально содержанию солей жесткости. Кроме того, необходимо учитывать стоимость исходной воды, расход которой при обратном осмосе примерно в 1,5 раза выше, чем при ионном обмене, а также стоимость сброса отходов.

В таблице 8 приведено оценочное сравнение методов обессоливания по различным параметрам с использованием трехуровневой шкалы: минимальный, максимальный и средний.

Таблица 8 – Оценочное сравнение методов обессоливания.

Параметр	Ионный обмен	Обратный осмос
Надежность	макс	ср
Степень обессоливания	макс	ср
Удаление органики	мин	макс
Удаление микрофлоры	мин	макс
Удаление взвесей	мин	макс
Удаление растворенных газов	мин	мин
Требования к подготовке	мин	макс
Энергозатраты	мин	макс
Расход реагентов	макс	мин
Расход питающей воды	мин	макс
Объем отходов	мин	макс
Возможность переработки от-	макс	мин

ходов		
Возможность сброса отходов	мин	макс

В некоторых изученных источниках прописывается такая комбинированная схема, когда на первой ступени обессоливания рекомендуется установка безреагентного метода – обратный осмос, а глубокую доочистку осуществлять ионным обменом, что имеет высокие показатели качества очищенной воды. Но используя таблицу 8 оценочного сравнения двух методов обессоливания, экономическую и эксплуатационную целесообразность можно изменить данную рекомендованную схему, тем, что на первую ступень, как уже было сказано выше, установить метод очистки Na-катионированием, а в качестве второй ступени применить установку обратного осмоса. При прохождении исходной водой первой ступени будет отсеиваться максимальное количество солей жесткости, используя дешевые реагенты, простые и надежные в эксплуатации установки.

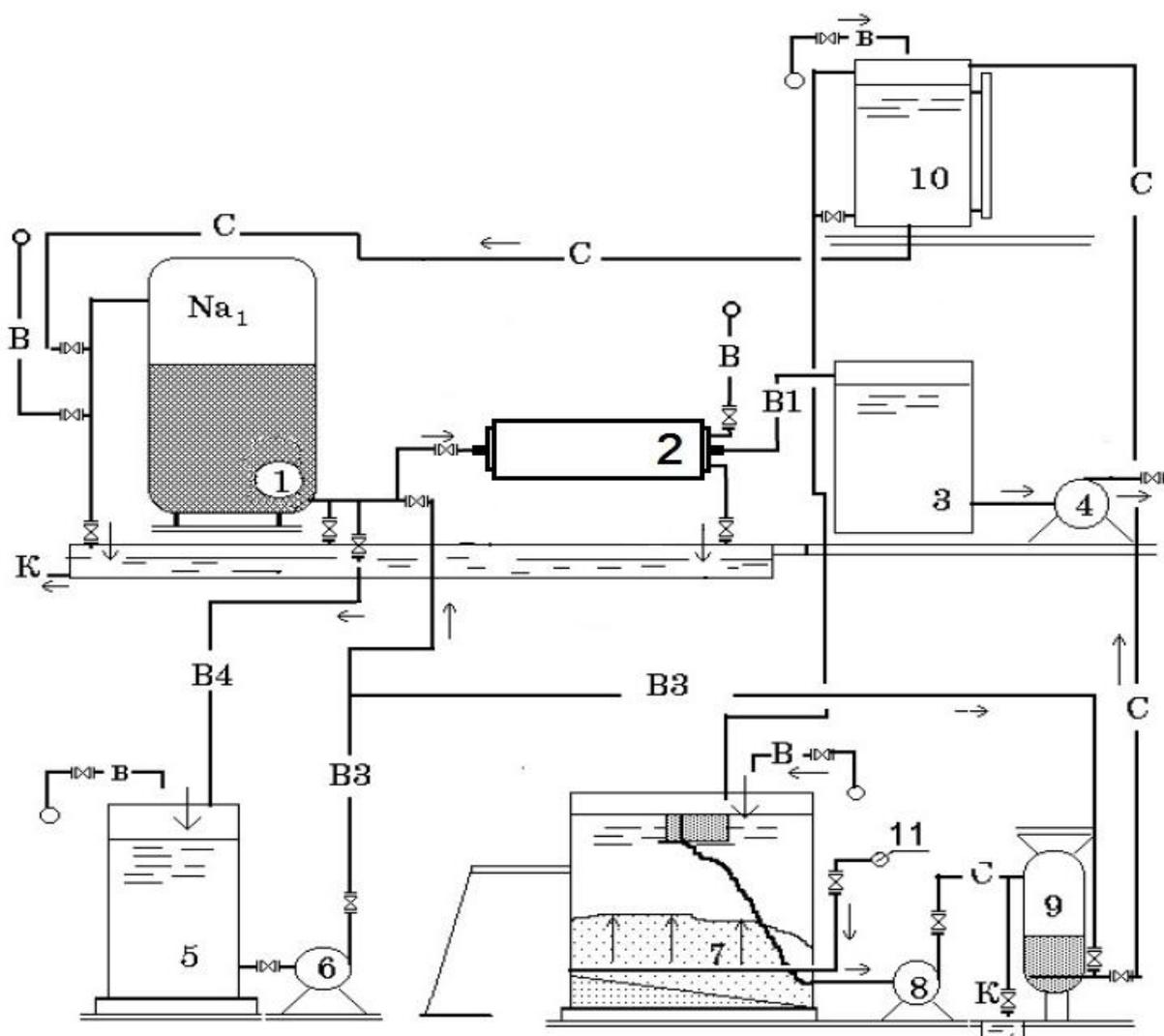
Переходя на вторую ступень более тщательной обработки воды, в данном случае обратного осмоса, будет увеличиваться срок службы установки и ее сменных элементов. Такая схема позволит сократить, в сравнении с 2-х ступенчатых Na-катионированием, расход реагентов и объем солевых стоков примерно в 10 раз при максимальном качестве очистки и высокой надежности оборудования.

Ниже (на рисунке 31) представлена усовершенствованная технологическая комбинированная схема, где на первой ступени очистки утверджен существующий метод Na-катионирования, так как снижает остаточную жесткость исходной воды до допустимых и экономически целесообразных параметров докотловой воды перед второй ступенью.

В качестве второй ступени, из подведенных итогов, принят баромембранный метод очистки воды в виде установки обратного осмоса.

### 3.3 Выбор технологического оборудования

По каталогу фирмы ООО «Samitech», специализирующейся на технологии водоочистки и водоподготовки, подобрана установка обратного осмоса по периоду максимального водопотребления на ОАО «ТКЗ» ( $100\text{м}^3/\text{мес} - 0,14\text{м}^3/\text{час}$ ). Данная фирма рекомендует модель серии «ЭКО-5-С» (рисунок 32), представляющей более экономичный вариант установок малой производительности. Она фактически бесспорна при очистке высокоминерализованной и жесткой воды. Устоялась в качестве оборудования подготовки воды для подпитки водогрейных котлов, а также совместно с Na-катионированием применяется для подготовки воды для подпитки паровых котлов.



1 – фильтр Na-катионирования первой ступени; 2 – установка обратного осмоса;  
3 – бак умягченной воды; 4 – насос подачи очищенной воды потребителю; 5 – бак сбора от-  
мывочной воды и хранения воды на взрыхление; 6 – насос для взрыхления фильтров; 7 – бак  
хранения и растворения соли; 8 – насос перекачки раствора соли; 9 – солерастворитель;  
10 – бак-мерник раствора соли; трубопроводы: 11 – подача пара или воздуха для перемешива-  
ния раствора соли; В – исходной воды; В1 – умягченной воды; В3 – взрыхляющей воды; В4  
– сбора отмывочной воды; С – раствора соли; К – сточный вод.

Рисунок 31 – Схема установки комбинированного двухступенчатого умягчения воды (мокрое хранение соли, Na-катионирование и обратный осмос)

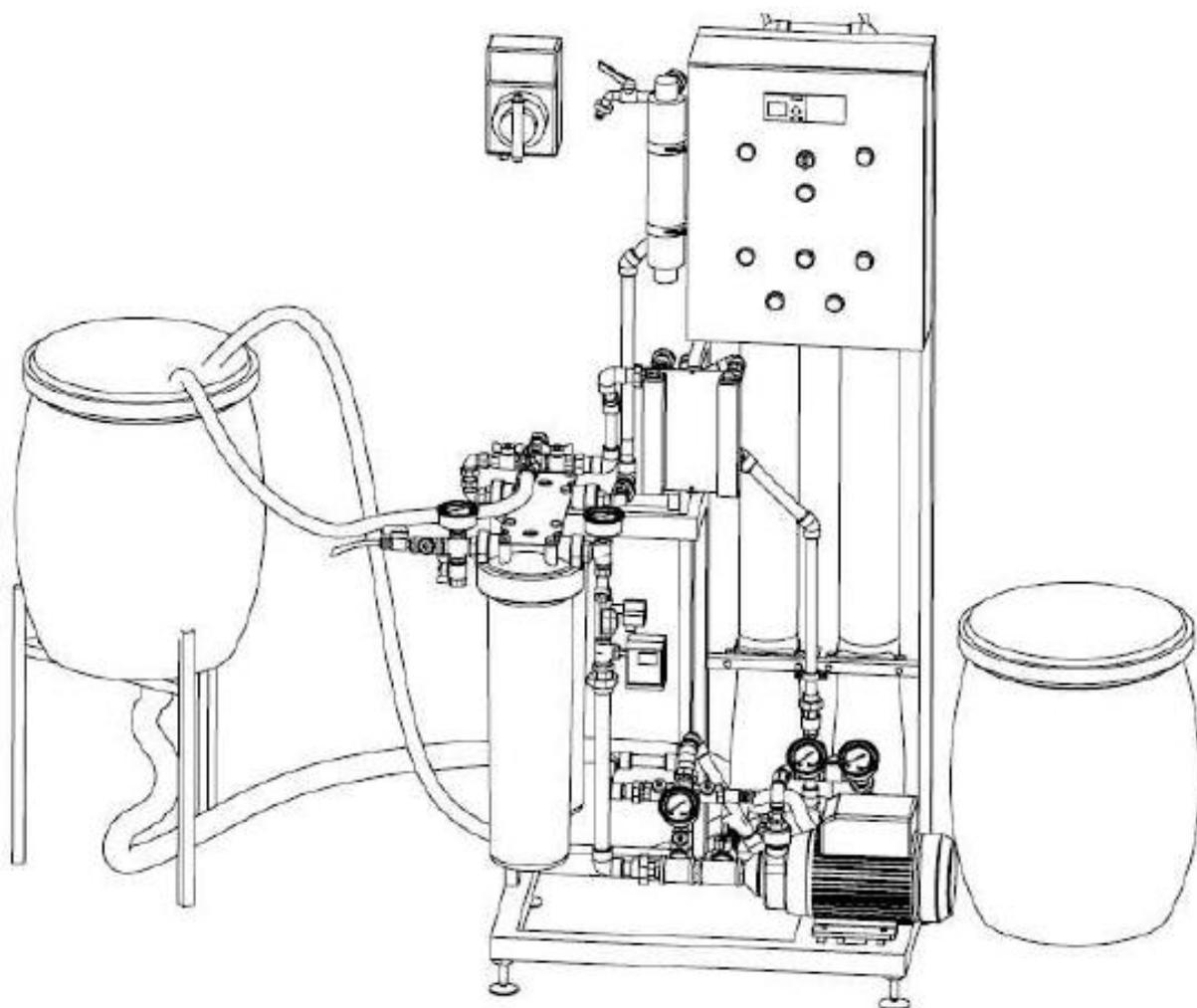


Рисунок 32 – Установка обратного осмоса «ЭКО-5-С»

Основные технические характеристики:

- энергозатраты – 2,2кВт(380В) или 1кВт (220В);
- габаритные размеры: длина 1060, ширина 580, высота 1610мм;
- масса оборудования 70кг;
- режим работы: автоматический;
- количество рулонных мембранных элементов 4040 – 1шт.

Большинство мембран на российском рынке импортного производства и их выбор обычно основан на личных предпочтениях завода-изготовителя установок. Не маловажно то, что мембранные элементы различных изготовителей взаимозаменяемы, поэтому не всегда нужно придерживаться одной фирмы, где была первоначальная закупка оборудования. Для замены элементов достаточно знать задачи, решаемые данной установкой и состав исходной воды. Также необходимо иметь представление о присоединительных размерах мембран конкретной установки, так как, не смотря на одинаковый размер, в зависимости от фирмы-производителя, возможны незначительные различия по длине фильтрующего элемента, диаметру фильтроотводящей трубки и т.д.

Обратноосмотические рулонные фильтрующие элементы (рисунок 33) представляют собой цилиндры, полученные путем спиральной навивки на перфорированную трубку мембранных пакетов с сеткой-турбулизатором внутри и заключенным между мини дренажным материалом, который служит для отвода пермеата. Мембранный пакет герметизирован путем склейки клеевой композицией, с одной стороны дренажный канал открыт к фильтроотводящей трубке.

Фильтрация воды осуществляется проточным путем. Движение исходного раствора над мембраной осуществляется параллельно оси фильтроотводящей трубки, концентрат отводится с противоположной стороны рулонного элемента. Пермеат же отводится по фильтроотводящей трубке.

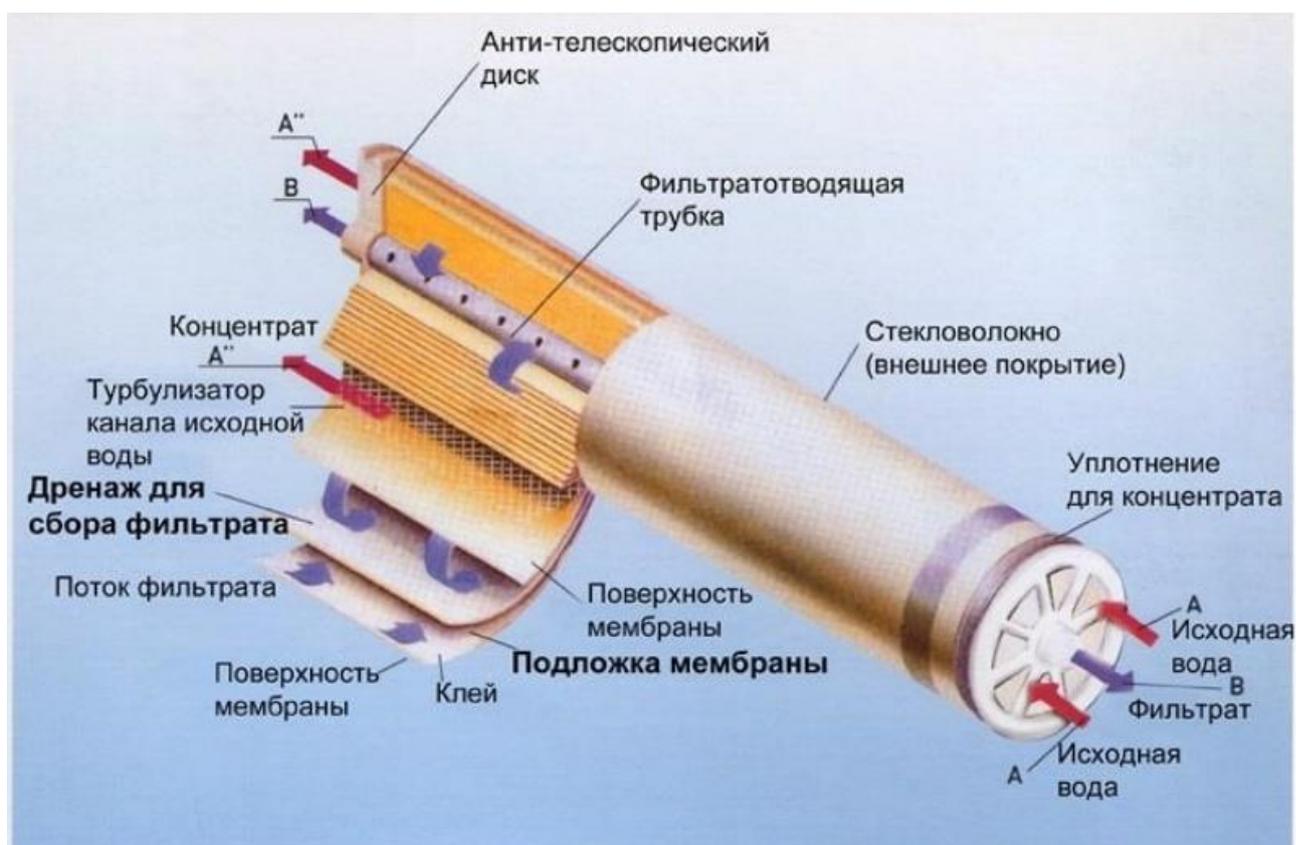


Рисунок 33 – Мембранный рулонный элемент

Характеристики мембран (селективность, производительность), указанные в паспортах, получены при испытании элементов в конкретных условиях, которые не всегда встречаются в жизни. Важно знать, то что заявленная производительность мембран соответствует температуре исходной воды 25°C, что редко выполнимо на практике. Производительность мембраны снижается примерно на 3% при падении температуры исходной воды на каждый градус Цельсия.

Установке обратного осмоса, также как и Na-катионированию, требуется систематическая регенерационная промывка из-за забивания мембран солями жесткости, органическими отложениями и коллоидами. Обычно промывка назначается при снижении производительности установки на 10-15%, либо через интервал, определенный в процессе эксплуатации установки.

Промежутки между регенерациями могут составлять от 1 месяца до 1 года. Увеличению промежутков может поспособствовать установка предварительной системы очистки (умягчения) воды, в данной работе таковой является существующая установка Na-катионирования в качестве первой ступени.

В настоящее время большинство фирм-производителей перешли к единому стандарту – рулонным мембранным элементам, имеющих большую площадь разделения при небольших размерах.

Наибольшую популярность получили 2 типа мембран:

- первая маркировки 4040, где первая цифра означает диаметр мембраны (4 дюйма, т.е. 99мм), а вторая цифра – длина элемента (40 дюймов, т.е. 1016мм);
- вторая маркировки 8040, с диаметром мембраны 8 дюймов – 201мм и длиной элемента также 40 дюймов – 1016мм.

Для данной диссертационной работы к установке обратного осмоса «ЭКО-5-С» была подобрана мембрана компании АО «RMnanotech» марки:

nanoROKC 4040-С,

где nanoRO – обозначение серии обратноосмотических мембранных элементов,

КС – тип мембраны, композитная высокоселективная на основе полиамида,

4040 – размеры элемента в дюймах,

С – обмотка элемента стекловолокном.



Рисунок 34 – Мембраны nanoROKC 4040-С

Таблица 9 - Условия работы и технические характеристики

Рекомендуемое рабочее давление, МПа	1,2-2,0
Максимальное рабочее давление, Мпа (обмотка стекловолокном)	4,1
Максимальный перепад давления, МПа	0,1
Рабочая температура, °С	4-45
Производительность, м <sup>3</sup> /ч	0,4
Максимальный входной поток, м <sup>3</sup> /ч	3,6
Соотношение концентрат/фильтрат на каждом элементе, не менее	5:1

### **Выводы по главе 3**

По результатам изученных материалов, проведения эксперимента и анализа отобранных проб на ОАО «ТКЗ» для более качественной очистки докотловой воды и надежной работы парового и водяных котлов наиболее приемлемой является комбинированная схема умягчения, где в качестве первой ступени будет применяться Na-катионирование, а на второй ступени очистки – установка обратного осмоса. Это позволит продлить срок службы данных установок и понизить эксплуатационные и капитальные затраты.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. В диссертационной работе рассмотрены возможные методы умягчения докотловой воды. Выявлены положительные и отрицательные качества каждого метода.

2. Проведен анализ на жесткость докотловой воды, взятой в трех точках существующей на предприятии установки. По результатам анализа проб были установлены недостатки действующей схемы очистки.

3. На основе теоретического анализа, а также проведенного эксперимента предложена комбинированная схема очистки докотловой воды. Так же подобрана вторая ступень очистки: обратноосмотическая установка «ЭКО-5-С» (фирма-изготовитель фирмы ООО «Samitech») с мембраной рулонного типа nanoROKС 4040-С (компания АО «RMnanotech»).

### **Основные положения диссертации опубликованы в работах автора:**

1. Студенческие Дни науки в ТГУ: научно-практическая конференция (Тольятти, 1-25 апреля 2016 года) : электронный сборник студенческих работ / отв. за вып. С.Х.Петерайтис. – Тольятти : Изд-во ТГУ 2016. – 1 оптический диск.

2. Природноресурсный потенциал, экология и устойчивое развитие регионов России: XV Международная научно-практическая конференция / МНИЦ Пензенский ГАУ. – Пенза: РИО ПГАУ, 2017. – 116с.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ГОСТ 10652-73 «Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б). Технические условия.»
2. [ГОСТ Р 51592-2000](#) «Вода. Общие требования к отбору проб».
3. [ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002](#) «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».
4. ПБ 10-574-03 «Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов». – М., ПИО ОБТ, 2003г.
5. РД 52.24.395-2007 «Жесткость воды. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б».
6. РТМ 24.030.24-72 Котлы паровые низкого и среднего давления. Организация и методы химического контроля за водно-химическим режимом. – М.: Министерство тяжелого, энергетического и транспортного машиностроения, 1973. – 43 с.
7. Алексеев Л.С. Улучшение качества мягких вод. / Л.С. Алексеев, В.А. Гладков. - М., Стройиздат, 1994 г.
8. Амосова Э.Г. Н-катионирование в режиме «голодной» регенерации на катионите КУ-2-8. / Э.Г.Амосова [и др.] // Теплоэнергетика. – 1999. - №7. – С. 7-16.
9. Амосова Э.Г. Опыт применения противоточного натрий-катионирования в промышленной котельной. / Э.Г.Амосова, П.И.Долгополов, Р.И.Гутникова.// Энергосбережение и водоподготовка. – 2003. – № 2. – С. 48–50.
10. Брык М.Т. Наночистка и наночисточные мембраны. / М.Т.Брык, Р.Р.Нигматулин.//Химия и технология воды. – 1995. – Т.17. - №4. – С.375-396.

11. Волков, В. Н. Современные технологии обратного осмоса и ионного обмена в системах водоподготовки теплоснабжения: эффективность и экологичность / В. Н. Волков, С. А. Горбунов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2010. – № 4. – С. 13–15.

12. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена / Р.Гриссбах; пер. с нем. Г.М.Колосовой, М.М.Сенявина; под ред. К.В.Чмутова. – Москва: Издательство иностранного литературы, 1963. – 499с.: ил. – Б.ц.

13. Громов, С. Л. Современные технологии водоподготовки как средство снижения эксплуатационных расходов/ С. Л. Громов, А. А. Пантелеев // Энергетик. – 2012. – № 10. – С. 15–18.

14. Громогласов А.А. Водоподготовка. Процессы и аппараты. / А.А. Громогласов А.А. [и др.] – М.: Атомиздат, 1977. – 325с.

15. Дзюбенко, В.Г. Мембранные технологии сегодня. Перспективы проекта «Русские мембраны», Тезисы Всероссийской НТ конференции «Мембраны 2010»/ В.Г. Дзюбенко [и др.] - Москва, 4-8.10.10, т.2, М.: ИФС РАН им. А.В.Топчиева, 2010. – С. 20-23.

16. Дытнерский, Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей., М., 1975.

17. Каталог установок обратного осмоса «Samitech-Eco». – Ростов-на-Дону: ООО «Самитек», 2014г.

18. Лившиц О.В. Справочник по водоподготовке котельный установок. – М.: Энергия, 1976. – 288с.

19. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию.: Пер. с англ. – М.: Мир, 1999. – 513с., ил.

20. Научный потенциал регионов на службу модернизации [Текст] : межвузовский сборник научных статей / Астраханский инженерно-строительный институт. – Астрахань : ГАОУ АО ВПО «АИСИ», 2013. – № 3 (6). – Т. 1. – 152 с.

21. Пантелеев, А.А. Технология мембранного разделения в промышленной водоподготовке/ А.А. Пантелеев [и др.] - М.: DeLiplus, 2012.
22. Первов, А. Г. Новые технологии и аппараты на основе методов ультра- и нанофильтрации для систем водоснабжения и теплоснабжения. / А.Г. Первов [и др.]. Водоснабжение и сан.техника. 2009. № 7.
23. Первов, А. Г. История и перспективы применения мембранных технологий в области водоснабжения. // Водоснабжение и сан.техника. 2009. № 7.
24. Первов, А.Г. Новые тенденции в разработке современных нанофильтрационных систем для подготовки питьевой воды высокого качества: обзор. / А.Г. Первов. [и др.]. Критические технологии. Мембраны 2005, 1(25), 18-34.
25. Первов, А.Г. Влияние биологического загрязнения на работу обратно-осмотических и ультрафильтрационных мембранных элементов / А.Г. Первов, А.П. Андрианов, Э.А. Телитченко. Серия. Критические технологии. Мембраны, 2004, № 1 (21).
26. Первов, А.Г. Применение нанофильтрационных мембран ОПМН-К для получения питьевой воды и расчет эксплуатационных показателей установок. / А. Г. Первов , Р. В. Ефремов. Водоснабжение и санитарная техника. 2010. № 7.
27. Руководство по эксплуатации СК 1155.00.00 РЭ (Э) «Котел стальной водогрейный автоматизированный КСВа – 2,0 Гс(Гн) «ЭКО». – Монастырище: ООО МПВФ «Энергетик».
28. Рябчиков, Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования – М.: ДеЛипринт, 2004. – 328 с.
29. Свитцов, А.А. Введение в мембранные технологии, Издательство: М.: ДеЛипринт, 208с.
30. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. – М.: Химия, 1980. – 272с.

31. Спицов, Д.В. Использование мембранных установок для улучшения качества водопроводной воды в городских зданиях // Интернет-вестник ВолгГАСУ. Сер.: Политематическая. 2011. Вып. 4(19).
32. Технический справочник по обработке воды: в 2т. Т.1: пер. с фр. – СПб.: Новый журнал, 2007.
33. Техническое описание и инструкция по эксплуатации «Элементы мембранные обратноосмотические серии nanoRO». – г.Владимир: ОА «РМ Нанотех», 2016г.
34. Фрог, Б.Н. Водоподготовка. Уч. пособие для ВУЗов / Б.Н. Фрог, А.П. Левченко. М.: Изд-во МГУ, 1996.
35. Хараев Г.И. Баромембранные процессы. Учебное пособие/Под. Редакцией Г.И. Харева. – Улан-Уде: Изд-во ВСГТУ, 2005. – 126с.
36. Хванг, С.Т. Мембранные процессы разделения. Пер. с англ./ С.Т. Хванг, К.Каммермейер. — М.: Мир, 1981.
37. Хохрякова, Е.А. Водоподготовка / Под ред. д.т.н. С.Е. Беликова. /Е.А.Хохрякова, Я.Е.Резник. — Москва: Издательский Дом «Аква-Терм», 2007. — С. 100-112. 240 с. — 3000 экз.
38. Чайковский Г.П. Умягчение воды на промышленных предприятиях. Учебное пособие., Х.: Изд-во ДВГУПС, 2005.
39. Panteleev, A.A. Membrane technologies in the industrial water treatment/ A.A.Panteleev [идр.] - М.: DeLi plus, 2012.
40. StudFiles.ru. [Электронный ресурс], - <http://www.studfiles.ru/preview/1757841/> - статья в интернете.
41. Котельные установки и парогенераторы. [Электронный ресурс], - <http://www.studfiles.ru/preview/1799929/> - учебное пособие.
42. ОАО «Тольяттинский Кирпичный завод». [Электронный ресурс], - <http://tkz-tlt.narod.ru/ObZav.html> - статья в интернете.
43. Обработка воды методом ионного обмена. [Электронный ресурс], - <http://berg.k66.ru/noname20.html> - статья в интернете.

44. «Первая мембранная компания» [Электронный ресурс], - <http://osmos-membrana.ru/index.php?productID=1180> – интернет-магазин.

45. Первов, А.Г. Совершенствование систем очистки поверхностной воды/ А.Г.Первов, А.П.Андрианов, Е.Б. Юрчевский [Электронный ресурс], - [http://aqua-therm.ru/articles/articles\\_82.html](http://aqua-therm.ru/articles/articles_82.html) - статья в интернете.

46. Первов, А.Г. Улучшение мембранных систем водоподготовки — исключение реагентов и стоков/ А.Г.Первов, А.П.Андрианов, Е.Б. Юрчевский [Электронный ресурс], - <http://recuperatio.ru/?p=1776> – статья в интернете.

47. Почему полезно умягчить воду методом ионного обмена? [Электронный ресурс], - [http://byreniepro.ru/filtry-dlya-ochistky/metodom-ionnogo-obmena.html#h3\\_2](http://byreniepro.ru/filtry-dlya-ochistky/metodom-ionnogo-obmena.html#h3_2) – статья в интернете.

48. Рябчиков, Б.Е. Разделение моно и поливалентных ионов методов нанофильтрации в водных растворах и высоких концентраций. / Б.Е. Рябчиков [и др.] [Электронный ресурс], - [http://www.mediana-filter.ru/ion\\_nanofiltration.html](http://www.mediana-filter.ru/ion_nanofiltration.html) – статья в интернете.

49. Химия в действии. [Электронный ресурс], - [http://edu.sernam.ru/book\\_act\\_chem1.php?id=179](http://edu.sernam.ru/book_act_chem1.php?id=179) – учебник по химии.

50. Черкасов, С.В. Обратный осмос. Теория, практика, рекомендации. Сок, 2005, №11. [Электронный ресурс], - <http://www.c-o-k.ru/articles/obratnyy-osmos-teoriya-praktika-rekomendacii> – статья в интернете.