

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»

(наименование профиля магистерской программы)

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

на тему: «Совершенствование системы водоподготовки промышленных предприятий (на примере ОАО «ТЮАЗ»)»

Студент	И.А. Никонова _____ <small>(И.О. Фамилия)</small>	_____ <small>(личная подпись)</small>
Научный руководитель	В.А. Селезнев _____ <small>(И.О. Фамилия)</small>	_____ <small>(личная подпись)</small>
Консультанты	_____ <small>(И.О. Фамилия)</small>	_____ <small>(личная подпись)</small>
	_____ <small>(И.О. Фамилия)</small>	_____ <small>(личная подпись)</small>

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.....	4
1 ОРГАНИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ОБЗОР МЕТОДОВ БОРЬБЫ С НИМИ .....	7
1.1 Состояние поверхностных источников водоснабжения по органическому загрязнению .....	7
1.2 Влияние органических соединений на технологическое оборудование.	12
1.3 Методы удаления органических загрязнений.....	16
1.3.1 Удаление органических загрязнений окислением (разрушением).	17
1.3.2 Удаление органических загрязнений извлечением .....	24
Выводы по главе 1.....	33
2 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ВОДОПОДГОТОВКИ ОАО «ТОАЗ» .....	34
2.1 Общая характеристика предприятия.....	34
2.1.1 О заводе: история, место расположения.....	34
2.1.2 Источник водоснабжения.....	36
2.2 Анализ существующей схемы водоподготовки.....	46
2.2.1 Общая характеристика системы водоподготовки речной воды ОАО «ТОАЗ».....	46
2.2.2 Проблемные места системы водоподготовки ОАО «ТОАЗ» с точки зрения очистки от органических загрязнений .....	56
Выводы по главе 2.....	58
3 РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ СХЕМЫ ВОДОПОДГОТОВКИ ОАО «ТОАЗ» .....	59
3.1 Совершенствование существующей схемы водоподготовки путем установки блока озонирования.....	59

3.2 Совершенствование существующей схемы водоподготовки путем	
углевания воды.....	76
Выводы по главе 3.....	82
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	83
РЕКОМЕНДАЦИИ .....	84
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	85

## **ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность темы:** Вопрос о возможности использования методов дополнительной подготовки воды для технологических нужд, в период сезонного повышения концентрации органических загрязнений в водоисточнике, является актуальным для промышленных предприятий и предприятий энергетической отрасли, так как избыток органических примесей в технологической воде приводит к возникновению биообрастания, коррозии и, как следствие, снижению надежности и эффективности работы основного оборудования.

**Цель работы:** Разработка возможных мероприятий, направленных на модернизацию существующей технологической схемы водоподготовки промышленного предприятия (ОАО «Тольяттиазот») и позволяющих достичь соблюдения требуемых показателей качества воды по содержанию органических веществ.

**Объект исследования:** Система водоподготовки промышленного предприятия (ОАО «Тольяттиазот»).

**Предмет исследования:** Технологическая схема водоподготовки промышленного предприятия (ОАО «Тольяттиазот»).

Для реализации цели поставлены **следующие научно-технические задачи:**

1. Изучение состояния технического водоснабжения и анализ особенностей существующей технологической схемы водоподготовки (на примере ОАО «Тольяттиазот»);

2. Исследование изменения показателей качества речной воды в зависимости от времени года;

3. Разработка мероприятий и технологических решений по модернизации и повышению эффективности технологической схемы водоподготовки промышленного предприятия (ОАО «Тольяттиазот»).

**Научная новизна** заключается в разработке вариантов совершенствования существующей схемы водоподготовки ОАО «Тольяттиазот» для доочистки воды в период сезонного повышения органических загрязнений в источнике водоснабжения.

**Методы исследований.** Для решения поставленных задач использовался теоретический метод.

**Практическая значимость работы.** Разработаны теоретические варианты схем водоподготовки, решающие проблему избыточного содержания органических примесей в воде, используемой для технологических нужд на ОАО «Тольяттиазот» в период сезонного повышения органических веществ в источнике водоснабжения.

**Достоверность научных положений и основных выводов** состоит в положительном результате внедрения установок сезонной доочистки воды на нескольких объектах [9, 14, 23].

**На защиту выносятся:**

- анализ применимости существующих методов очистки воды в качестве сезонной доочистки от органических загрязнений для нужд промышленных предприятий;
- изменение показателя перманганатной окисляемости Куйбышевского водохранилища в течение года;
- принципиальные схемы дооборудования существующей системы водоподготовки ОАО «Тольяттиазот» установками для сезонной доочистки от органических загрязнений.

**Апробация работы.** Основные положения опубликованы в двух работах автора:

1. И.А. Никонова, В.А. Селезнев. Органическое загрязнение источников водоснабжения и обзор методов борьбы с ними // Градостроительство, реконструкция и инженерное обеспечение устойчивого

развития городов Поволжья: сборник трудов IV Всероссийской научно-практической конференции (заочной) (Тольятти, 16 – 18 сентября 2015 года) / Тольятти: Изд-во ТГУ, 2015. – С. 149-154.

2. Никонова И.А. Совершенствование схемы водоподготовки промышленного предприятия для сезонной доочистки от органических загрязнений // Сборник статей XIX Международной научно-практической конференции «Города России: проблемы строительства, инженерного обеспечения, благоустройства и экологии»: /МНИЦ ПГАУ. – Пенза: РИО ПГАУ, 2017 г. – С. 16-20.

**Личный вклад автора** состоит в обобщении исходных данных, обосновании темы, цели, задач, разработке рекомендаций по повышению эффективности работы схемы водоподготовки промышленного предприятия (ОАО «Тольяттиазот») в период сезонного повышения концентрации органических загрязнений

#### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, рекомендаций и библиографии из 56 наименований. Общий объем работы 90 стр., включая 20 иллюстраций и 15 таблиц.

# 1 ОРГАНИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ОБЗОР МЕТОДОВ БОРЬБЫ С НИМИ

## 1.1 Состояние поверхностных источников водоснабжения по органическому загрязнению

В настоящее время основным методом определения содержания органических соединений в природных водах является метод перманганатной окисляемости.

**Перманганатная окисляемость** «измеряется в мгО/л, если учитывается масса иона кислорода в составе перманганата калия, пошедшего на окисление «органики», или мг  $\text{KMnO}_4$ /л, если оценивается количество перманганата калия, пошедшего на окисление органики» [1] Классификация вод по перманганатной окисляемости представлена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Классификация вод по перманганатной окисляемости

Степень загрязнения	Значение, мгО/дм <sup>3</sup>
Очень малая	До 4
Малая	Более 4 до 8
Средняя	Более 8 до 12
Высокая	Более 12 до 20
Очень высокая	Более 20

При использовании метода перманганатной окисляемости окисляется порядка 30-50% органических соединений, что не позволяет выявить в воде трудноокисляемые и растворенные органические вещества. Данный метод используется для анализа качества природных вод, так как считается, что содержание трудноокисляющихся органических загрязнений в них незначительно.

**Химическая потребность в кислороде (бихроматная окисляемость),** мгО/л – более достоверный метод определения содержания органических веществ в воде. При этом методе окисление происходит с 90% органических веществ. [1] Данный метод используется, как правило, для оценки качества сточных вод. Классификация вод по бихроматной окисляемости представлена в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Классификация вод по бихроматной окисляемости

<b>Значение</b>	<b>Степень загрязнения (класс чистоты)</b>
1 мгО/ дм <sup>3</sup>	Очень чистая
2 мгО/ дм <sup>3</sup>	Чистая
3 мгО/ дм <sup>3</sup>	Умеренно загрязненная
4 мгО/ дм <sup>3</sup>	Загрязненная
5-15 мгО/ дм <sup>3</sup>	Грязная
Более 15 мгО/ дм <sup>3</sup>	Очень грязная

Считается, что результаты, получаемые при анализе природных вод бихроматным и перманганатным методами должны быть практически достаточно близки.

**Биохимическая потребность в кислороде, мгО<sup>2</sup>/л.**

Биохимическая потребность в кислороде (БПК) – количество потребленного растворенного в воде кислорода на окисление органических веществ без доступа воздуха. Различают БПК<sub>5</sub> – показатель окисления за 5 суток (употребляется наиболее часто) и БПК<sub>полн</sub> – показатель за период полного окисления. Значение БПК<sub>5</sub> в поверхностных водах как правило составляет 0,5–4,0 мгО<sub>2</sub>/л. Характеристика вод по показателю БПК приведена в таблице 1.3.



Таблица 1.3 - Классификация вод по БПК<sub>5</sub>

<b>Значение</b>	<b>Степень загрязнения (класс чистоты)</b>
0,5 – 1 мгО <sub>2</sub> / дм <sup>3</sup>	Очень чистая
1,1 – 1,9 мгО <sub>2</sub> / дм <sup>3</sup>	Чистая
2,0 – 2,9 мгО <sub>2</sub> / дм <sup>3</sup>	Умеренно загрязненная
3,0 – 3,9 мгО <sub>2</sub> / дм <sup>3</sup>	Загрязненная
4,0 – 10,0 мгО <sub>2</sub> / дм <sup>3</sup>	Грязная
Более 10,0 мгО <sub>2</sub> / дм <sup>3</sup>	Очень грязная

В настоящее время официально используется оценка качества вод поверхностных источников водоснабжения только по ГОСТ 2761-84 «Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения». Оценка по органическому загрязнению представлена показателем «Окисляемость перманганатная, мгО/дм<sup>3</sup>» и делит поверхностные источники на 3 класса, в соответствии с которыми выбирается типовая схема водоподготовки, представленные в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Типовые схемы водоподготовки

<b>Класс</b>	<b>Типовая схема водоподготовки</b>
1	Фильтрация с реагентной обработкой или без нее, обеззараживание.
2	Коагулирование, отстаивание, фильтрация, обеззараживание; при наличии фитопланктона - микрофильтрация

Продолжение табл. 1.4

Класс	Типовая схема водоподготовки
3	Основные методы – те же, что и для второго класса, а также дополнительно: вторая ступень осветления, окислительные и сорбционные методы, а также более эффективные методы обеззараживания.

Показатели качества воды источников водоснабжения по данным ГОСТ 2761-84 представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Показатели качества воды поверхностных источников водоснабжения

Показатель	Класс		
	1	2	3
Поверхностные источники			
Окисляемость перманганатная, не более	7 мгО/л	15 мгО/л	20 мгО/л

Качество поверхностных природных вод по показателю органики неоднородно в течение года и зависит от многих факторов, главными из которых являются температура воздуха, годовой сток (маловодный или многоводный год).

Поскольку сезонное повышение концентрации органики может быть значительно, то типовые схемы очистки воды, принятые на существующих промышленных предприятиях с учетом классификации ГОСТ 2874, могут не обеспечить требуемое качество воды для технологических процессов.

Также следует отметить, что проблема повышенного содержания органики в поверхностных водах тесно связано с проблемой эвтрофикации, и, как следствие, проблемой биообрастания в оборотных системах промышленных предприятий.

Процесс «цветения воды» обуславливает ухудшение качества воды: уменьшается концентрация растворенного кислорода и увеличивается органическое загрязнение. [8]

Наряду с увеличением концентрации органических веществ и ухудшением кислородного режима, возникает угроза токсического загрязнения водохранилищ, так как отдельные виды сине-зелёных водорослей способны продуцировать сильно действующие токсины. [8]

Применяемые в целях водоподготовки технологические схемы разделяют по следующему принципу: «реагентные и безреагентные; по эффекту осветления; по числу технологических процессов и числу ступеней каждого из них; напорные и безнапорные» [3]

«Реагентные и безреагентные схемы существенно различаются по размерам водоочистных сооружений и условиям их эксплуатации. Процессы обработки воды с применением реагентов протекают интенсивнее и значительно эффективнее. Также водоочистные сооружения для обработки воды с применением реагентов значительно меньше по объему, компактнее и дешевле, но сложнее в эксплуатации, чем сооружения безреагентной схемы. Поэтому безреагентные технологические схемы, как правило, применяют в небольших системах водоснабжения при цветности исходной воды до 50 град, безреагентные схемы применяют при неглубоком осветлении воды в системах водоснабжения промышленных объектов» [3]

«По эффекту осветления различают технологические схемы для полного (глубокого) осветления воды и для неполного (грубого) осветления. После глубокого осветления очищенная вода отвечает требованиям питьевой воды.

Для подготовки технической воды некоторых промышленных предприятий применяют неполное осветление воды» [3]

«По числу технологических процессов и числу ступеней каждого из них различают одно-, двух- и многопроцессные технологические схемы» [3]

## **1.2 Влияние органических соединений на технологическое оборудование**

Состав вод поверхностных источников разнообразен и содержит множество примесей, растворенных соединений и взвешенных веществ. В данной работе рассматривается влияние органических веществ на оборудование промышленных предприятий – крупнейших потребителей воды из природных поверхностных источников, методы определения содержания органики в воде, а также основные методы удаления органических загрязнений из воды.

Метод перманганатной окисляемости – общепринятый на настоящий момент способ определения содержания органических соединений в природных водах. Этот метод дает неполную картину содержания в воде органических веществ, его эффективность составляет порядка 30-50%, так как с его помощью можно определить лишь наличие легкоокисляемых органических соединений. Это является существенным недостатком, так как не дает возможности оценить наличие в воде органических загрязнений техногенного происхождения, попадающих в водоисточник со сточными водами промышленных предприятий, и трудноокисляемых органических соединений.

Оценивать качество воды для промышленных предприятий только по показателям, указанным в общих нормативных документах, недостаточно, так как часть ненормируемых в этих документах примесей воды может значительно влиять на надежность и качество работы технологических

систем и оборудования. Оценка содержания этих примесей в воде важна для обеспечения безаварийности оборудования.

Требования к питательной и подпиточной воде паровых котлов, используемых в промышленности, прямо не нормируют содержание органических примесей. Часть органических загрязнений нормируется в виде нефтепродуктов, масел, веществ, экстрагируемых эфиром. Требования к производственному конденсату по содержанию органических веществ – менее 5 мгО/л перманганатной окисляемости.

Для избежания железонакипных отложений в технологическом оборудовании и котлах необходима информация о количестве органических веществ в технологической и питательной воде.

Повышение показателей перманганатной и бихроматной окисляемости в технологической и питательной воде говорит о содержании в ней органических загрязнений (масла, мазут и др.). Содержание в технологической воде значительного количества органических загрязнений ведет к ухудшению качества пара, коксоподобным отложениям на теплопередающих поверхностях технологического оборудования и бурному вспениванию воды.

Некоторое количество органических загрязнений может задерживаться на анионитах, что может значительно снизить их обменную емкость. Результатом этого может стать недостаточное обессоливание воды. Распад органических веществ при нагревании воды вызывает образование диоксида углерода  $\text{CO}_2$ , и часть его, растворенная в воде, образует угольную кислоту, понижая водородный показатель, тем самым увеличивая скорость углекислотной коррозии металла не только в воде, но во влажном паре и в конденсате. [1]

Содержание «органики» в технологической и питательной воде и паре котлов снижает эффективность работы основного технологического

оборудования. Результаты множества исследований говорят о частых фактах коррозии основного технологического оборудования под воздействием продуктов разложения органических соединений под действием температуры.

Помимо опасности накипеобразования и коррозии, при наличии органических веществ в технологической воде более 4-6 мгО/л, появляются условия для развития в воде биологического обрастания (бактериальная масса, водоросли, грибы). Биообрастание появляется при выпадении в осадок взвешенных веществ, возникновении продуктов коррозии и росте микробиологической массы.

На рисунках 1.1, 1.2 и 1.3 представлены результаты биообрастания технологического оборудования.

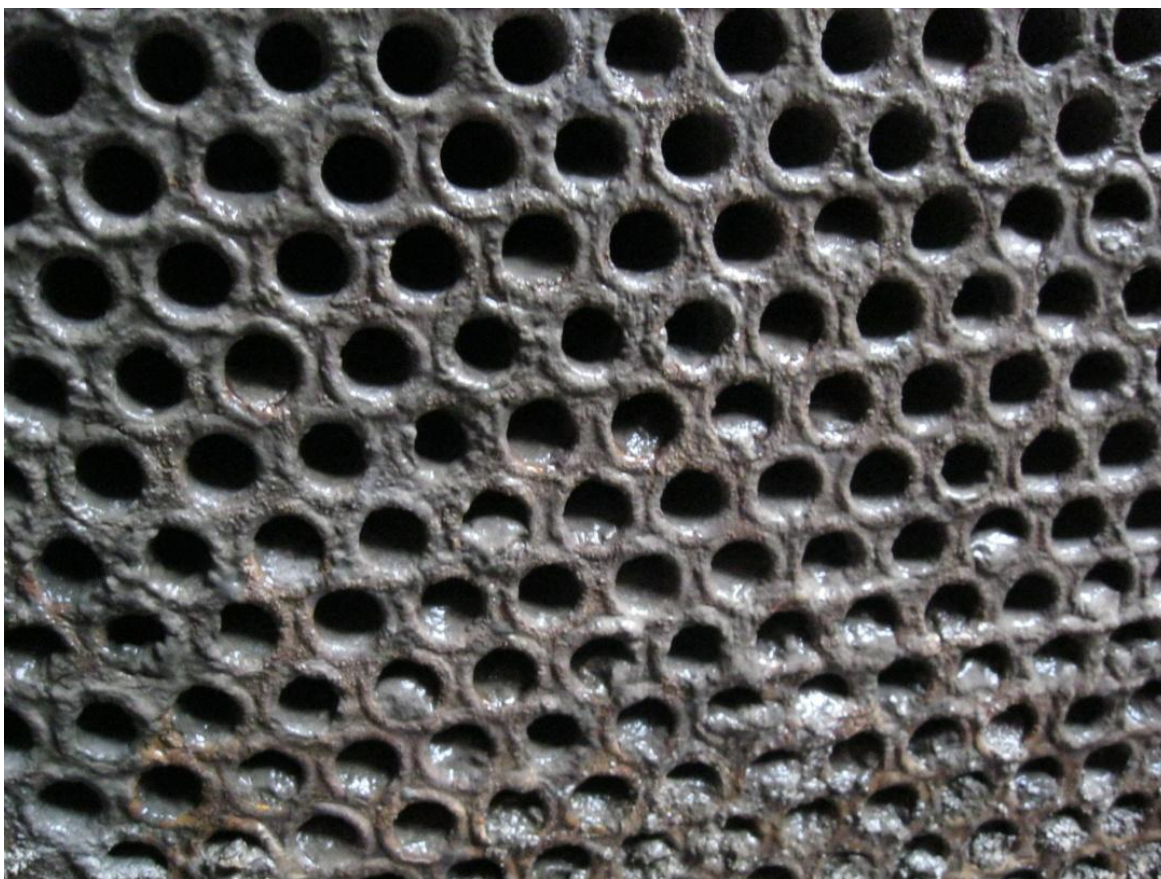


Рисунок 1.1 – Секция теплообменника, забитого биологическими отложениями.



Рисунок 1.2 – Водоросли на стенке технологического оборудования



Рисунок 1.3 – Слизеобразующие бактерии в теплообменнике

### 1.3 Методы удаления органических загрязнений

Процесс очистки воды направлен в первую очередь на удаление веществ, придающих воде цветность (оттенки жетого, бурого цветов) – гумусовых веществ. Эти вещества в свою очередь делятся на фульвокислоты, гуминовые, ульминовые, креновые кислоты и растворимые в воде соли. В свою очередь, гуминовые и фульвокислоты находятся в почве в свободном состоянии, в виде солей металлов или комплексных соединений с металлами, в виде органо-минеральных соединений.

Особенно опасны для источников водоснабжения органические загрязнения техногенного характера, поскольку они являются трудноокисляемыми соединениями. Состав таких загрязнений разнообразен и включает белки, жиры, углеводы, органические кислоты, эфиры, спирты, фенолы, нефть и др. [3]

На рисунке 1.4 представлены виды растворенных органических оставляющих воды.



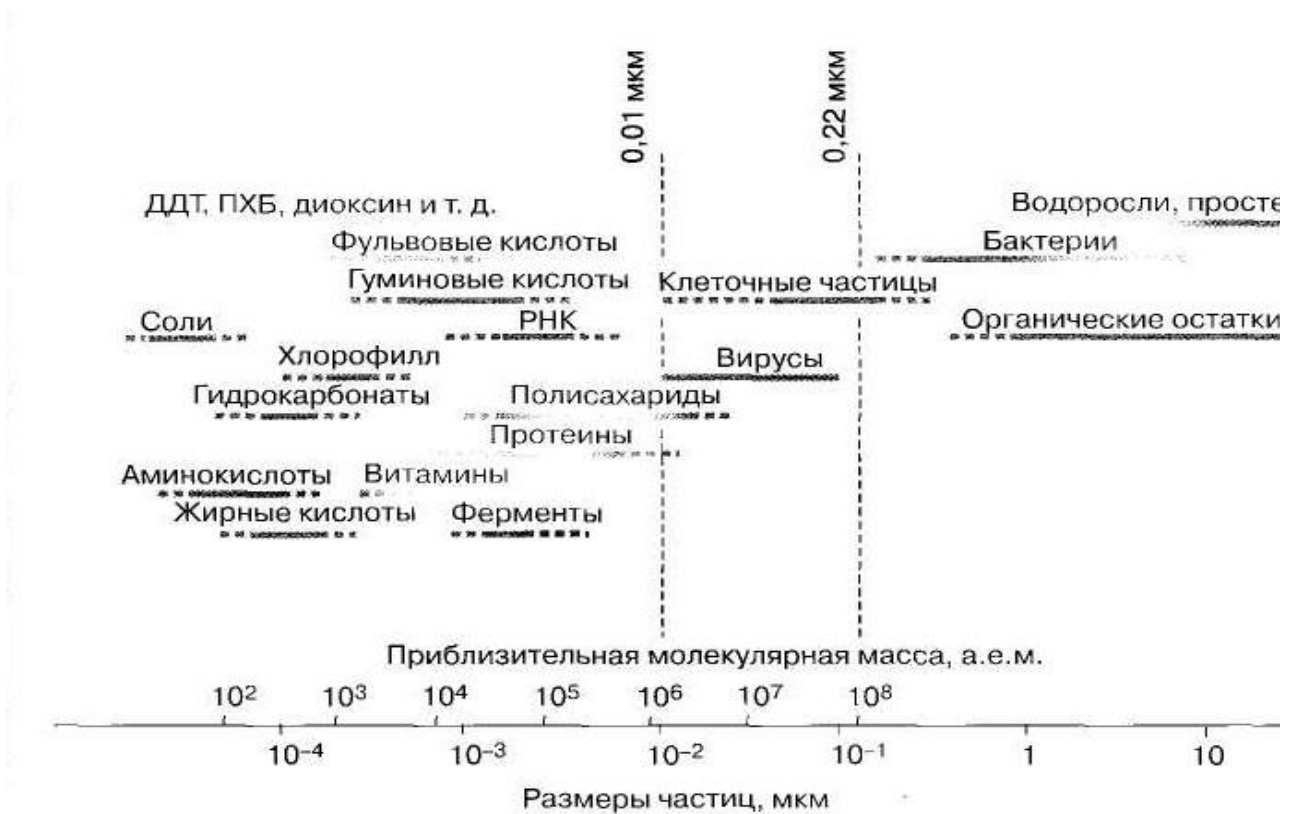


Рисунок 1.4 – Пример органических составляющих воды

Существует два способа удаления органических загрязнений из воды:

- окисление (разрушение);
- извлечение.

### 1.3.1 Удаление органических загрязнений окислением (разрушением)

Разрушение производится сильными окислителями – перманганат, кислород, озон, хлор, ультрафиолет, перекись водорода.

**Хлор**, имеющий химическую формулу Cl<sub>2</sub>, при нормальных температуре и давлении находится в газообразном состоянии.

Хлор можно вводить в воду как в газообразно виде, так и в форме гипохлорита (раствор натриевой соли (жавелевая кислота) или порошок кальциевой соли). При этом величина рН среды определяет характер образующихся форм.

Действие хлора на органические соединения носит избирательный характер. Его действие направлено на изменение структуры некоторых органических веществ с образованием хлорорганических соединений. В результате этого хлорирование воды питьевого назначения может приводить к образованию соединений, придающих воде запах и вкус (альдегиды, хлорфенолы), а также токсичных и канцерогенных соединений. Присутствие в обработанной хлором воде этих загрязнений определяется дозой внесенного хлора, значением рН среды и временем реакции. Нежелательные побочные продукты образуются главным образом в присутствии свободного хлора, т.е. при дозе хлора свыше критической точки.[5]

*Диоксид хлора* является соединением, в котором хлор имеет число окисления +IV.

Диоксид хлора чрезвычайно растворим в воде. Его растворимость зависит от температуры и давления.

В сравнении с хлором, эффективность диоксида хлора против органических веществ ниже и имеет более узкую область применения:

- удаление из воды серосодержащих органических соединений, фенола, вторичных и третичных аминов;
- вместе с тем он практически инертен в отношении ненасыщенных соединений, отличных от фенолов; кислородосодержащих соединений и первичных аминов (аминокислот).

К органическим продуктам, образующимся при обработке воды диоксидом хлора, в основном относятся карбоновые кислоты, глиоксаль, альдегиды, кетоны и в некоторых случаях – полимеры.

Основное преимущество по сравнению с хлором при применении диоксида хлора является то, что при обработке воды не образуется токсичных соединений, что особенно важно при получении воды питьевого назначения и применения в пищевой промышленности. Следует признать,

что на практике избыток хлора, используемого при получении диоксида хлора, все же приводит к образованию небольших количеств галогенорганических соединений. Диоксид хлора является наилучшим продуктом для удаления фенолов, сообщающих воде запах и привкус; однако при использовании недостаточной дозы реагента могут образовываться побочные хлорорганические продукты, обладающие лекарственным привкусом.

Диоксид хлора – более эффективный биоцид, чем хлор. Он разрушает вирусы, бактерии и спирты, а также биопленки, образующиеся в трубопроводах.[5]

«Окисление хлором может быть совершенно недопустимо для многих технологических процессов, а также вызывает неприятные ощущения у многих людей. Так, в пищевой промышленности возможно изменение цвета и резкое ухудшение вкуса продуктов, в производстве электронных компонентов возможно полное нарушение технологического процесса. В процессах водоподготовки там, где применяются установки обратного осмоса с современными обратноосмотическими мембранами, содержание активного хлора ограничено 0,1 мг/л.

Однако во многих таких производствах для дезинфекции воды ее обрабатывают большими дозами хлора, который затем необходимо извлечь. Процесс удаления избыточного активного хлора называется дехлорированием и обязателен во всех рассмотренных выше случаях.

Дехлорирование воды обычно осуществляется при пропускании воды через активированный уголь» [1]

**Озонирование воды** широко применяется при подготовке воды питьевого качества, в пищевой промышленности, сельском хозяйстве (например, рыбозаводческие фермы), при обработке воды плавательных бассейнов, сточных вод, воды в оборотных системах, позволяя одновременно

устранить привкус и запах воды, «достигнуть обесцвечивания, окисления железа, марганца и обеззараживания за счет весьма высокой окисляющей способности озона» [1]

Озон ( $O_3$ ) – простое вещество (аллотропная форма кислорода) с характерным запахом, обладающее высокой окисляющей способностью, дезинфицирующими и дезодорирующими свойствами. Вследствие особенностей молекулярного строения, озон нестабилен: под действием тепла или при соприкосновении с органическими веществами он разлагается с образованием обычного кислорода, уничтожая в результате окисления различные микроорганизмы. [16]

Основным достоинством озонирования воды является его экологичность, так как в воду не поступают реагенты, а продуктом восстановления озона является кислород.

«Озонирование широко применяется за рубежом. В США в 1990 г. Было 40 озонаторных установок то к концу 2000 года озон применялся на 300 водоочистных станциях. В Германии с 1990 г. По 1997 г. Количество действующих озонаторных установок увеличилось с 2000 до 6200. В настоящее время в Германии озон используют приблизительно 3000 предприятий. Распределение озонаторных установок по отраслям отражено в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Области применения озонаторных установок

Область применения	Количество предприятий	
	шт.	%
В подготовке питьевой воды	388	12,6
В оборотном водоснабжении	239	7,8
На очистке стоков	134	4,4

Продолжение табл. 1.6

Область применения	Количество предприятий	
	шт.	%
В плавательных бассейнах	1908	62,1
В производстве прохладительных напитков и пива	404	13,1

Основные параметры, описывающие озонаторное оборудование:

- производительность (кг/ч озона) при концентрации озона  $C_{O_3}$ ;
- энергопотребление (кВт·ч/кг) при концентрации озона  $C_{O_3}$ ;
- удельная производительность (кг/ч·дм<sup>2</sup>) при концентрации озона  $C_{O_3}$ ;
- плотность мощности (кВт/м<sup>2</sup>) при концентрации озона  $C_{O_3}$ .

Все данные отнесены к нормальным условиям (P, V, T).

Необходимо подчеркнуть, что далеко не все параметры, перечисленные выше, возможно найти в литературе. Особенно это касается импортных озонаторов» [52]

**Перманганат** является кислородосодержащим соединением марганца с числом окисления +VII, имеет анионную природу и находит практическое применение в форме перманганата калия  $KMnO_4$ .

Растворимость перманганата калия возрастает с температурой. В результате реакции с природной водой образуется диоксид марганца, нерастворимый в воде при величине рН выше 3,5. Вследствие этого обработка воды с использованием перманганата калия требует последующего отделения выпавшего в осадок диоксида марганца на этапе коагуляции с последующим отстаиванием или фильтрованием.

Механизмы окисления перманганатом калия в отношении органических веществ различаются. Для таких веществ, как первичные амины и альдегиды и серосодержащие соединения реакция окисления (разрушения) происходит быстро. Для таких соединений как кетоны и ароматические соединения реакция окисления перманганатом калия будет происходить медленно.

Образования токсичных веществ (тригалогенметаны) при использовании перманганата калия не происходит.

Наконец, общепризнанно, что для полного обеззараживания воды питьевого назначения при использовании перманганата калия также потребуется дополнительное завершающее обеззараживание. [5]

*Перекись водорода* довольно редко используется в обработке вод. Ее применение ограничивается некоторыми специфическими назначениями – в первую очередь это удаление сульфидов и цианидов.

Точно так же бактерицидные и противоводорослевые свойства перекиси водорода находят применение лишь при обработке воды плавательных бассейнов или промышленных систем водораспределения.[5]

Для окисления органических веществ *кислородом* в настоящее время на практике используются лишь два метода.

1. Образование комплексов кислорода с переходными металлами (таков, например, механизм действия ферментов на оксигеназу);
2. Восстановление кислорода до анионного радикала пероксида, находящегося в кислотно-щелочном равновесии с радикалом гидропероксида. Обе эти формы кислорода способны инициировать механизм окисления свободными радикалами.

Основанные на них производные процессы носят название жидкофазного окисления; они осуществляются при повышенных температуре и давлении, при которых увеличивается скорость химических

реакций. В результате кислород приобретает способность к окислению многих органических соединений в соответствии с условиями его применения и природой используемого катализатора. Процессы этого типа применяются в обработке концентрированных жидких промышленных отходов и в обработке осадков. [5]

*Метод ультрафиолетовой обработки* основан на воздействии на обрабатываемую воду ультрафиолетовыми лучами, имеющими бактерицидное свойство. Метод эффективен и используется с начала XX века. Принцип действия заключается в омывании водой кварцевой трубки, в которой размещается бактерицидная лампа. В процессе омывания вода обрабатывается ультрафиолетовым излучением и за счет этого обеззараживается.

Для обеспечения стойкого бактерицидного эффекта дозировка ультрафиолетового облучения должна составлять в пределах от 16 до 40 мДж/см<sup>2</sup>. [1]

Известно, что такие методы обработки, как предварительное хлорирование и в особенности предварительное озонирование, позволяют значительно облегчить процесс коагуляции-флокуляции. Это происходит в результате разрушения или по меньшей мере десорбции органической пленки, окружающей некоторые коллоидные частицы и препятствующей фиксации дестабилизирующих катионов. Кроме того, озон в небольших дозах (менее 1 г/м<sup>3</sup>) позволяет снижать число коллоидных частиц и повышать молярную массу некоторых органических соединений (структурирование за счет образования поперечных связей), что также способствует коагуляции. Типичным случаем положительного действия озона является обработка воды с высоким содержанием ОВ (органических веществ) и водорослей или же органических соединений, образующих

комплексы с железом или марганцем; в последнем случае озон разрушает органические комплексы и окисляет высвободившиеся ионы металлов. [5]

### 1.3.2 Удаление органических загрязнений извлечением

Удаление органических веществ из воды извлечением может быть осуществлено путем сорбции, коагуляции и с использованием группы мембранных методов.

Сорбционное извлечение органических веществ происходит на поверхности (либо в объеме) особым образом подготовленного углеродосодержащего материала.

Наиболее распространенные сорбенты:

- активированные угли;
- аниониты гелевого типа либо с пористой структурой.

Качество воды напрямую влияет на выбор марки угля и ресурс его работы, поэтому важно чтобы окончательный выбор типа угля производился после практических испытаний.

Марки угля, используемые в качестве засыпки для фильтров большой производительности представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Активные угли для фильтров большой производительности

<b>Сырье (основа)</b>	<b>Марка активных углей</b>
Каменный уголь	АГ-2
	АГ-3
	АГ-ОВ
	СКД-515
	АГ-3МВК
	АГ-3КП



Продолжение табл. 1.7

Сырье (основа)	Марка активных углей
Каменный уголь	АГН
	АГС-4
	СКД
	СОРБЕР
Кокос	КАУСОРБ-221
	КАУСОРБ-212

Еще одним видом сорбента, часто используемым в водоподготовке, являются не содержащие углерод сорбенты на минеральной основе – диатомит, трепел, опока, керамзит и др.

Регенерация таких материалов не производится из-за экономической нецелесообразности, так как ионообменный эффект этих материалов незначителен.[1]

Традиционным материалом для избавления от мутности и взвесей являются антрациты. Свойства антрацитов различных марок отличаются незначительно. Антрациты изготавливаются с разными гранулометрическими размерами (от 0,6 до 6,0 мм). [1]

«В тех случаях, когда вода имеет только сезонную, периодическую, повышенную концентрацию органики, обычно применяют «углевание», т. е. обработку пылевидным углем, вводимым при коагуляции или фильтрации»[1]

Поскольку повышение концентрации органики в воде, используемой на ОАО «ТООЗ» имеет сезонный характер данный вариант очистки поверхностных вод видится наиболее подходящим. Остановимся на данном методе более подробно. Следует отметить, что в последнее время модернизация систем водоподготовки высокой производительности включает

в себя именно дооборудование системы установкой углевания. По данным [9, 14, 39] такая система доочистки показывает себя с положительной стороны и оптимальна для уже существующих цехов водоподготовки.

Углевание производят пульпой активированного угля (ПАУ). Доза активированного угля зависит от интенсивности загрязнения.

Активированные угли выпускаются в виде цилиндрических и сферических гранул, зерен неправильной формы (дробленые угли) и мелкодисперсного порошка (угли с размерами частиц менее 0,1 мм). Технология получения активированного угля заключается термической обработке углеродосодержащего сырья в определенных условиях, в результате чего значительно увеличивается площадь поверхности пор, появляются щели и трещины. После такой обработки уголь приобретает способность очищать жидкие среды от множества различных примесей, в том числе растворенных органических соединений, нефтепродуктов, хлорорганических соединений.

Согласно [26] для нужд углевания подходит уголь активный древесный и каменноугольный. Марки активированного угля, применяемого для углевания представлены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Активные угли для углевания

<b>Сырье (основа)</b>	<b>Марка активных углей</b>
Древесина	ОУ-А
	ОУ-Б
	ОУ-В
	ОУ-Г
	АДУ-В
	СПДК-27Д
	ЭКСТРАСОРЬ-102

Продолжение табл. 1.8

<b>Сырье (основа)</b>	<b>Марка активных углей</b>
Каменный уголь	УАФ
	ФЛОТОСОРБ

В практике [9, 14, 23, 39] наиболее часто используются угли марок ОУ-А и СПДК-27Д. Для изучения технических характеристик углей этих марок использованы материалы завода-производителя [26].

Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный ОУ-А по ГОСТ 4453-74 имеет сильно развитую общую пористость, широкий диапазон пор и большую величину удельной поглощающей поверхности (более 1200 м<sup>2</sup> в 1 г угля).

Активный уголь ОУ-А идеально подходит для очистки и осветления различных жидкостей и растворов (особенно от примесей органического характера со средним и высоким молекулярным весом). Технические характеристики угля марки ОУ-А представлены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Технические характеристики порошкообразного угля (ОУ-А)

<b>Показатель</b>	<b>Норма</b>
Внешний вид	Тонкодисперсный порошок черного цвета
Адсорбционная активность по метиленовому голубому	не менее 225 мг/г
Адсорбционная активность по мелассе	не менее 100%
Массовая доля золы	не более 10%
Массовая доля влаги	не более 10%

Продолжение табл. 1.9

<b>Показатель</b>	<b>Норма</b>
Массовая доля водорастворимой золы	не более 2%
Степень измельчения, остаток на сетке с размером ячейки 100 мкм	не более 5%
Массовая доля соединений железа в пересчете на Fe	не более 0,2%
Водорастворимые соединения железа	не содержатся

Уголь активный древесный порошкообразный СПДК по ТУ 2162-534-05795731-2012 изготавливается измельчением древесного угля с предварительной обработкой перегретым водяным паром и окислением газом.

В зависимости от качественных характеристик и назначения изготавливают три марки активного угля:

СПДК-1 - уголь предназначен для очистки питьевой воды в период аварийных и залповых выбросов загрязняющих веществ в водоемы.

СПДК-2 - уголь предназначен для очистки питьевой воды в период весенних паводков.

СПДК-3 - уголь предназначен для очистки питьевой воды в период эвтрофикации (цветение воды в летний период).

Активный уголь СПДК также рекомендован для углевания и очистки растворов в производствах органических кислот, масел, жиров.

Технические характеристики угля марки СПДК [26] представлены в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Технические характеристики угля марки СПДК

Наименование показателя	Норма		
	СПДК-1	СПДК-2	СПДК-3
Внешний вид	Тонкодисперсный порошок черного цвета, не содержащий посторонних включений		
Адсорбционная активность по метиленовому голубому	не менее 241 мг/г	220-240 мг/г	-
Фенольное число	не более 15 мг	не более 15-25 мг	не более 30 мг
Массовая доля влаги	не более 8%	не более 8%	не более 8%
Массовая доля общей золы	не более 5%	не более 5%	не более 5%
Водорастворимые соединения железа	не содержатся		
Фракционный состав:			
0-100 мкм	не менее 9,5%	не менее 9,5%	не менее 9,5%
в т.ч. 0-60 мкм	не менее 75%	не менее 75%	не менее 75%

Продолжение табл. 1.10

Наименование показателя	Норма		
	СПДК-1	СПДК-2	СПДК-3
Адсорбционная активность по йоду голубому	не менее 1100 мг/г	не менее 1000 мг/г	не менее 900 мг/г

Процесс коагуляции облегчает удаление взвешенных веществ и коллоидов путем их концентрирования в форме хлопьев с последующим отделением в системах отстаивания или фильтрования.

Процесс коагуляции является базовым для полной или частичной корректировки характеристик воды. Позволяет удалять макромолекулы, в частности большинство гуминовых кислот, придающих воде цветность и некоторые тяжелые металлы, связанные со взвешенными веществами и коллоидными макромолекулами» [5]

Основными факторами, влияющими на процесс коагуляции примесей воды в объеме являются: температура и щелочность воды; концентрация водородных ионов и анионный состав воды; правильный выбор дозы коагулянта и быстрота его смешения и равномерность распределения в воде; содержание в воде естественных взвесей; условия протекания процесса хлопьеобразования. [3]

При выборе сооружений для осветления и обесцвечивания воды с помощью коагулянтов рекомендуется руководствоваться СП 31.13330.2012.

**Баромембранные методы** представлены в таблице 1.11.

Таблица 1.11 – Баромембранные методы очистки

Метод	$P_{\text{раб.}}$ , МПа	Размер пор, Å	Область применения
Микрофльтрация	0,01 – 0,2	500–20000	Отделение некоторых вирусов и бактерий, тонкодисперсных пигментов, пыли активных углей, асбеста, красителей, разделения водо-масляных эмульсий и т.п
Ультрафльтрация	0,2–1,0	30–1000	Отделение некоторых коллоидов, вирусов, угольной сажи, разделения на фракции молока и др.
Нанофльтрация	0,5–8,0	10–70	Отделение красителей, пестицидов, гербицидов, сахарозы, некоторых растворенных солей, органических веществ, вирусов и др.
Обратный осмос	0,5–8,0	1–15	Деминерализация воды; задерживает 92–99% ионов (при двухступенчатой системе – до 99,9%)

Эти методы весьма эффективны для глубокой доочистки воды в том числе и от органических примесей. [19]

Однако следует отметить, что использование мембран требует тщательной предочистки с определенными показателями качества воды. В частности, по данным [1], показатель перманганатной окисляемости должен быть не более 3 мгО/л.



## **Выводы по главе 1**

1. Для периодического действия в качестве сезонной доочистки наиболее удобными в применении видятся два метода очистки воды – озонирование и углевание.
2. Метод перманганатной окисляемости, принятый для оценки качества воды, дает неполную картину содержания органических веществ – не учитывает содержание растворенной органики.

## **2 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ВОДОПОДГОТОВКИ ОАО «ТОАЗ»**

### **2.1 Общая характеристика предприятия**

#### **2.1.1 О заводе: история, место расположения**

ОАО «Тольяттиазот» (ТОАЗ) – одно из крупнейших предприятий химической промышленности России, входящее в тройку основных производителей аммиака в стране и в десятку мировых лидеров.

Штаб-квартира и производство расположены в городе Тольятти. Производственная площадка «Тольяттиазот» располагается за чертой города и находится на расстоянии 12 км от ближайших жилых массивов.

Основной деятельностью ТОАЗа является выпуск минеральных удобрений и химической продукции. На сегодняшний день завод включает в себя 7 агрегатов по производству аммиака и 2 агрегата карбамида, расположенных на более чем 200 Га производственной площадки.

Помимо Российской Федерации, заказчики расположены в десятках стран на 5 континентах. Мощности ТОАЗ позволяют обеспечить около 20% спроса на российском рынке и 11% объема мирового экспорта аммиака. Бесперебойность поставок гарантирует развитая инфраструктура: помимо собственного железнодорожного парка из более 1400 вагонов, ТоАЗ имеет доступ к уникальному аммиакопроводу «Тольятти-Одесса» протяженностью более 2000 км.

«Строительство завода по выпуску минеральных удобрений (аммиака и карбамида) возле Тольятти началось в 1974 году по договору с американской фирмой «Оксидентал Петролеум». Первая продукция предприятия «Тольяттиазот» была выпущена в 1979 году. В декабре 1992 года предприятие было преобразовано в акционерное общество. С начала

1990-х «Тольяттиазот» активно диверсифицируется: помимо сохранения профильной деятельности создаются линии по производству кирпича, керамической плитки, черепицы, фритты, запущено мебельное производство, производство полиэтиленовой плёнки и линия сборки видеоаппаратуры» [54] Весной 2012 года «Тольяттиазот» начал масштабную реконструкцию и модернизацию производства, рассчитанную до 2020 года. В настоящее время ТОАЗ обеспечивает работой более 5000 человек.



Рисунок 2.1 – ОАО «Тольяттиазот»

Источником водоснабжения завода является Куйбышевское водохранилище. Производственная деятельность ТОАЗ имеет непрерывный характер, поэтому в течение года расход воды меняется незначительно и составляет 20 млн. 324 тыс. м<sup>3</sup> воды на технологические нужды по данным 2013 года.

«Предприятие имеет собственные биологические очистные сооружения (БОС), на которых проходят очистку не только сточные воды предприятия, но и сточные воды Комсомольского района города и стоки пос. Поволжский. Сточные воды после биологической очистки на очистных сооружениях «Тольяттиазот» относятся к категории «нормативно очищенные».

В настоящее время «Тольяттиазот» реализует проект по модернизации очистных сооружений, чтобы возвращать до трети стоков в производство, сократив тем самым потребление речной воды»[54]

### **2.1.2 Источник водоснабжения**

«Куйбышевское водохранилище – самое крупное на реке Волге водохранилище. Возникло в 1955—1957 гг. после завершения строительства плотины Жигулёвской ГЭС, перегородившей долину Волги в Жигулях у города Ставрополя (ныне Тольятти). Является третьим в мире по площади водохранилищем» [55]

«Длина водохранилища более 500 км, наибольшая ширина в устье Камы — 40-44 км, площадь водного зеркала — 6,45 тыс. км<sup>2</sup> (среди речных — второе место в мире), полный объём воды — 58 км<sup>3</sup>, из них 34 км<sup>3</sup> — полезный. Подпор уровня воды у плотины 29 м, он распространяется по Волге до города Новочебоксарска, по реке Каме — до города Набережные Челны. Крупные заливы водохранилища образует по долинам Камы, Свияги, Казанки и другим рекам» [55]

«Основное назначение водохранилища — выработка электроэнергии, улучшение судоходства, водоснабжение, ирригация. Кроме того, используется для рыболовства» [55]

На рис. 2.2 представлена схема Куйбышевского водохранилища.

«Экологическое состояние водоёма на современном этапе оценивается как относительно удовлетворительное с умеренно-загрязнёнными водными

массами за исключением локальных участков, расположенных ниже точечных источников сброса сточных вод крупными промышленными предприятиями и испытывающих повышенный антропогенный пресс» [56] Наибольший сброс сточных вод и соответственно поступление химических соединений даёт Республика Татарстан. Среднегодовое значение индекса качества воды (индекс загрязнения воды, ИЗВ) изменяется от 1 (чистая вода) до 7,7 в камском плёсе, где это значение за последние 15 лет не опускалось ниже 3 (загрязнённая вода). Волжская вода в основном соответствует умеренно-загрязнённой, к плотине Жигулёвской ГЭС показатели качества воды водохранилища приходят в норму.

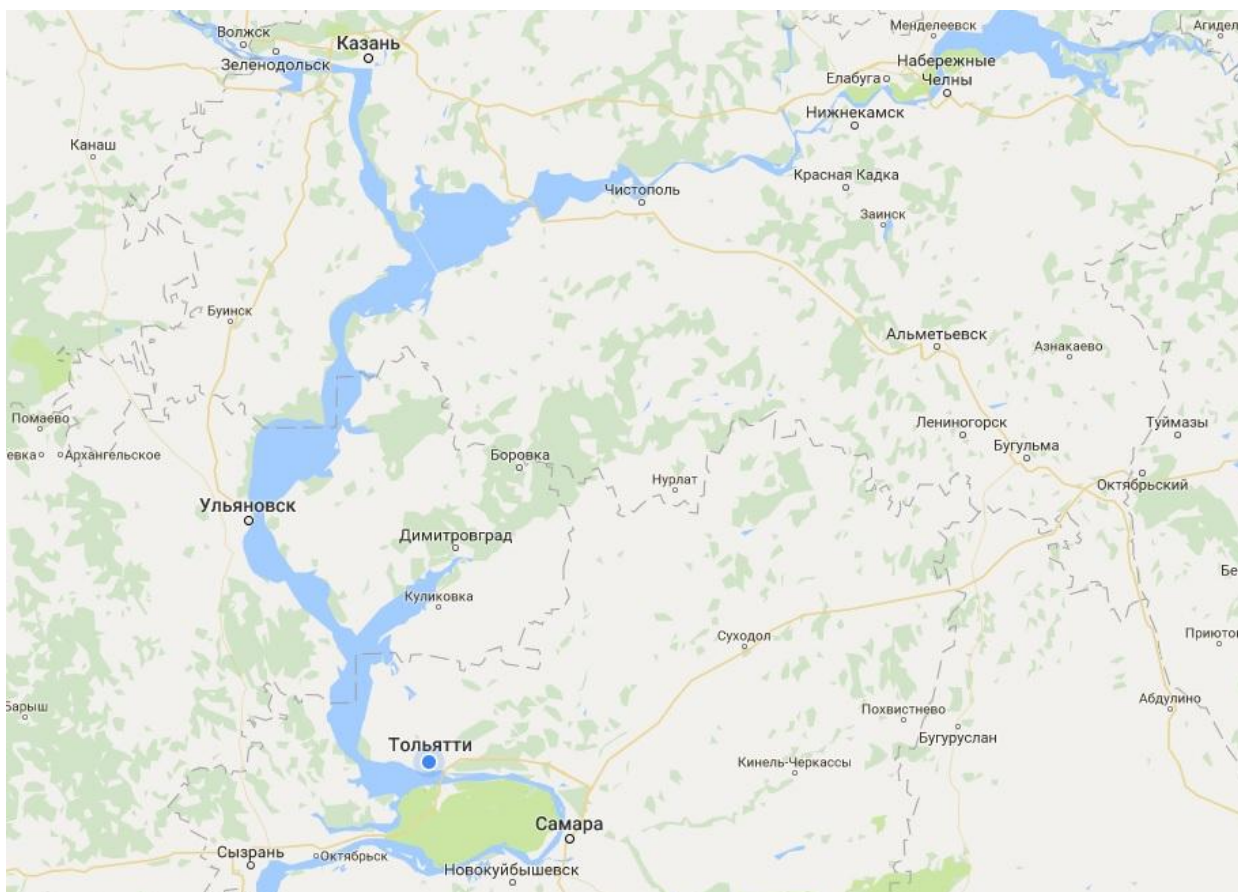


Рисунок 2.2 – Схема Куйбышевского водохранилища

Категория воды по степени жёсткости – мягкая и умеренно-жёсткая. Неагрессивная по ионному составу и минерализации вода пригодна для питья и орошения.

Содержание взвешенных веществ изменяется как с течением времени (уменьшилось приблизительно в три раза в 2001–2005 гг. по сравнению с 1981–1985 гг.), так и в зависимости от сезона (в октябре в 2–4 раза меньше, чем в мае, когда оно максимально на мелководье – до 10,7 г/м<sup>3</sup>). Мутность воды выше в районах впадения рек.

В течение многолетнего периода в Куйбышевском и Саратовском водохранилищах преобладают «загрязненные» воды. Более высокий уровень загрязненности воды («грязный») чаще всего отмечается на участке Куйбышевского водохранилища в районе г. Казани.

Вода водохранилищ характеризуется максимально высокой периодичностью загрязненности по акватории органическими веществами (по ХПК), среднегодовые и максимальные концентрации которых составляли 2 ПДК и 3-4 ПДК. [40]

Показатели качества воды Куйбышевского водохранилища за период 2012 и 2013 год представлены в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Показатели качества воды Куйбышевского водохранилища в течение 2012 г.

Показатель	Размер- ность	Величина											
		Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
Период отбора	месяц												
Водородный показатель, рН	Ед. рН	7,82	7,75	7,5	7,43	7,74	8,13	7,93	7,9	8,05	7,95	8,2	8,3
Окислительно- восстановительный потенциал Eh		366	340	290	174	289	293	206	340	236	175	161	316
Удельная электропроводность		466	484	520	496	325	295	306	383	393	396	397	404
Общая жесткость	мг/л	4,22	4,12	4,28	4,11	3,87	2,31	2,34	2,63	3,88	2,84	2,93	2,98
Кальций (Ca)	мг/л	58,3	61,3/3,6	64,1/3,2	60,7	57,9/2,89	39,3/1,96	36,3/1,81	39,8/1,99	42,08	41,9	43,5	43,9/2,19
<b>Биохим. потр. в кислороде (5 сут.)</b>	<b>мг/л</b>	<b>0,92</b>	<b>0,67</b>	<b>0,73</b>	<b>0,83</b>	<b>0,72</b>	<b>1,81</b>	<b>0,89</b>	<b>1,12</b>	<b>0,81</b>	<b>1,81</b>	<b>1,77</b>	<b>1,33</b>
Синт. пов. актив. в-ва	мг/л	не обн.	0,011	0,0074	0,011	не обн.	не обн.	0,004	не обн.	0,011	0,005	0,0074	не обн.
<b>Окисляемость перманганат</b>	<b>мгО<sub>2</sub>/л</b>	<b>5,53</b>	<b>5,77</b>	<b>7,13</b>	<b>6,7</b>	<b>9,35</b>	<b>8,55</b>	<b>9,38</b>	<b>9,36</b>	<b>7,56</b>	<b>7,75</b>	<b>7,13</b>	<b>7,67</b>
<b>Бихроматная окисляемость</b>	<b>мгО<sub>2</sub>/л</b>	<b>25,3</b>	<b>23,3</b>	<b>24,8</b>	<b>25,4</b>	<b>30,3</b>	<b>34,5</b>	<b>32,5</b>	<b>34,5</b>	<b>26,6</b>	<b>29,5</b>	<b>23,5</b>	<b>27,5</b>

Продолжение табл. 2.1

Показатель	Размер- ность	Величина											
Калий		18,5	21,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Натрий	мг/л	36,9	32,9	37,1	-	-	-	-	-	-	-	-	17,2
Т-ра	град. С	0,2	0,2	0,2	2,1	13,3	20,1	22,1	23,1	17,5	13,1	5,6	0,7



Таблица 2.2- Показатели качества воды Куйбышевского водохранилища в течение 2013 г.

Показатель	Размерность	Величина											
		январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	Август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь
Период отбора	месяц												
Водородный показатель, рН	Ед. рН	7,78	7,46	7,71	7,52	8,01	7,96	8,71	8,81	8,41	8,82	8,76	7,98
Окислительно-восстановительный потенциал Eh	Ед. Eh	341	467	391	253	276	313	449	358		316	375	282
Удельная электропроводность	мкСм	374	439	490	453	456	312	340	360	360	372	409	417
Общая жесткость	ммоль/л	3,04	3,34	3,91	3,72	2,62	2,30	2,48	2,62	2,77	2,88	3,34	3,37
Кальций (Ca)	мг/л	45,8	46,4	59,2	55,4	41,1	36,8	38,8	40,8	40,8	42,6	48,4	50,8
<b>Биохим. потр. кислорода (5 сут.)</b>	<b>мг/л</b>	<b>2,08</b>	<b>2,31</b>	<b>2,51</b>	<b>0,86</b>	<b>0,52</b>	<b>1,62</b>	<b>2,41</b>	<b>1,32</b>	<b>0,47</b>	<b>0,57</b>	<b>1,08</b>	<b>0,62</b>
Взвешенные вещества	мг/л	0,6	0,45	0,9	2,9	2,65	1,7	1,8	3,1	2,45	0,45	2,6	1,9
Сухой остаток	мг/л	242,5	297,5	326	318,5	200	206	217,5	233,5	226,5	228,0	256,5	268,7
Синт. пов. акт. в-ва	мг/л	не обн.	не обн.	0,011	0,011	0,011	не обн.	не обн.	0,011	0,011	не обн.	не обн.	не обн.

Продолжение табл. 2.2

Показатель	Размерность	Величина											
Окисляемость перманганат.	МгО <sub>2</sub> /л	9,79	13,8	10,7	10,5	9,36	9,87	9,52	8,36	8,00	7,3	7,5	7,9
Окисляемость бихроматная	МгО <sub>2</sub> /л	30,6	36,1	34,7	32,7	30,4	31,4	29,7	27,8	29,4	28,3	25,7	25,8
Хром (Cr <sup>3+</sup> )	Мг/л	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Хром общий (Cr)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Т-ра	град. С	0,3	0,2	0,2	0,3	9,3	19,9	22,5	22,1	18,1	12,6	7,1	2,1

Характеристика воды по органическому загрязнению приведена в виде диаграмм на рисунках 2.3, 2.4 и 2.5.

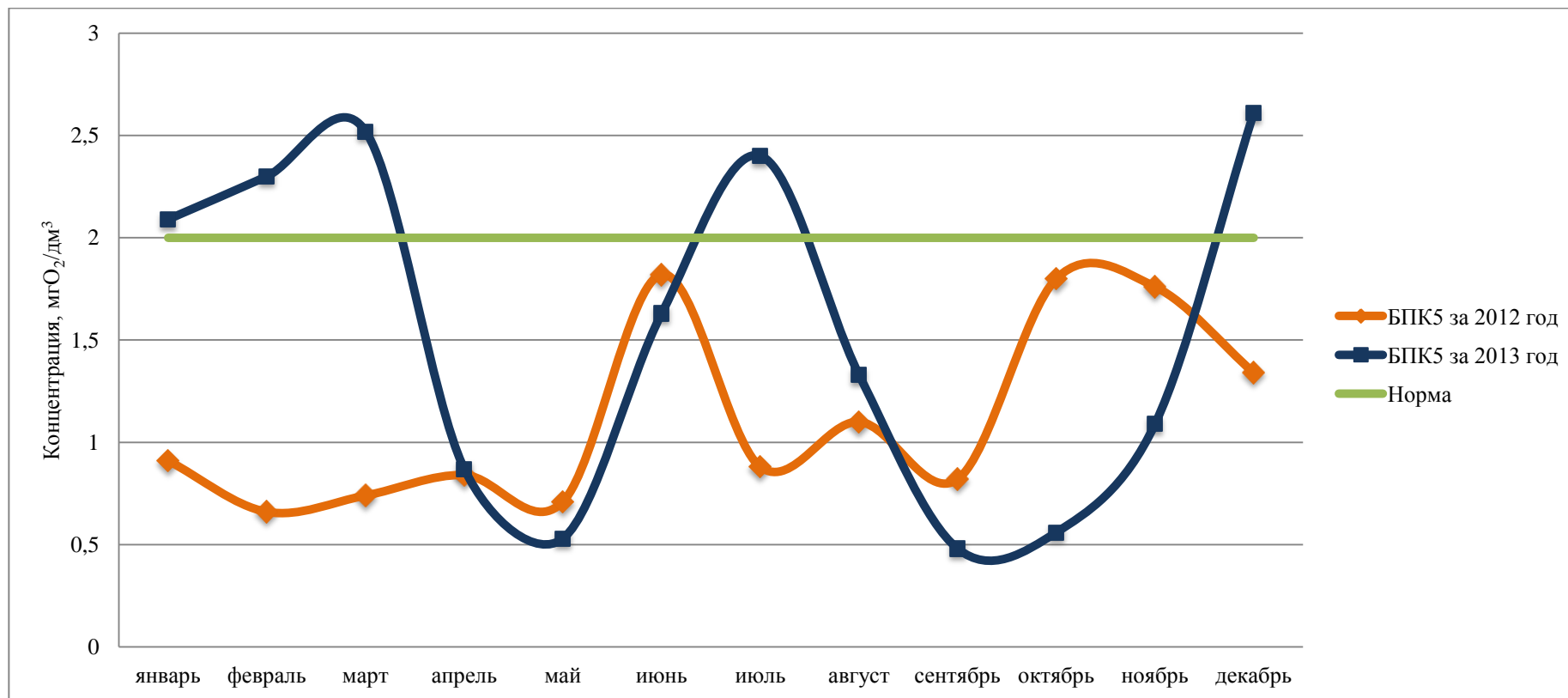


Рисунок 2.3 – Изменение БПК<sub>5</sub> за 2012 и 2013 годы

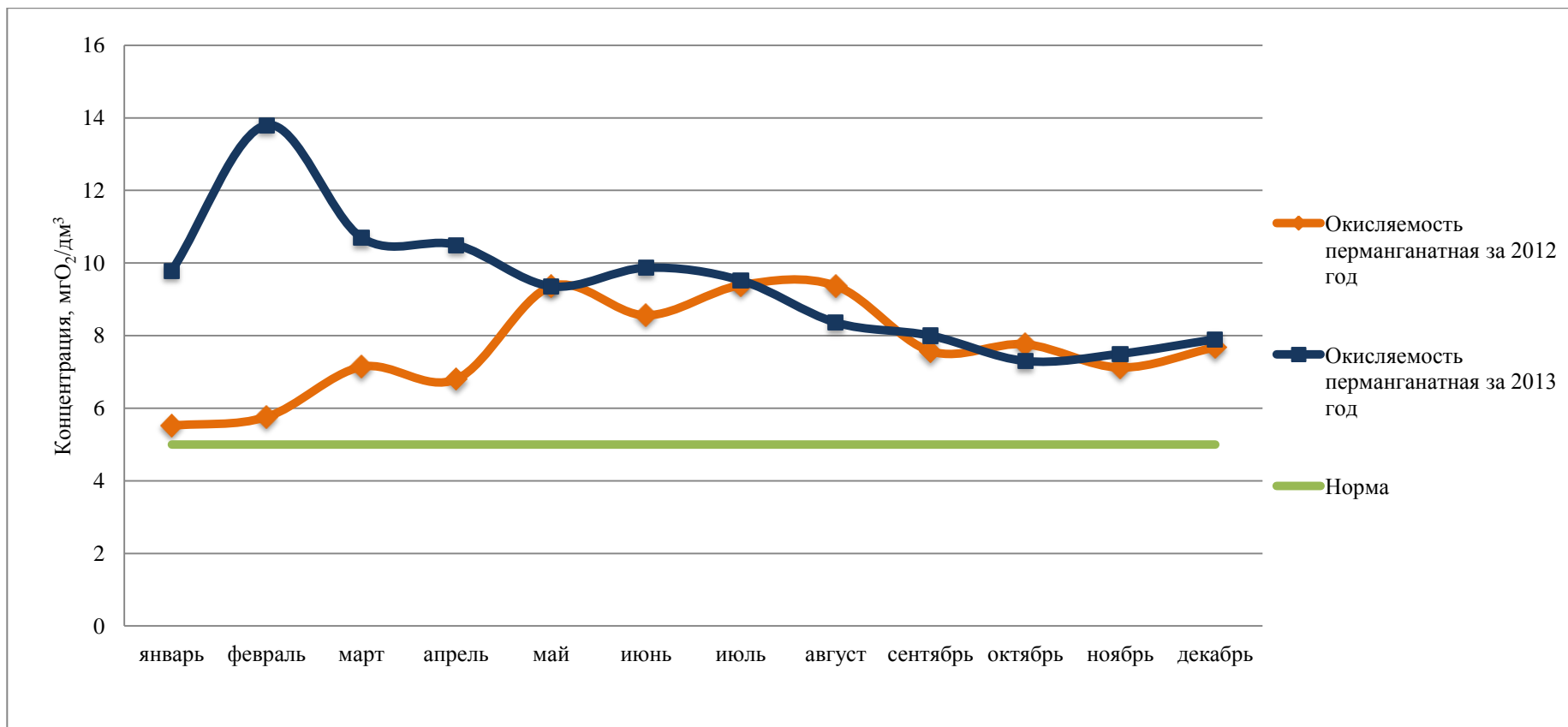


Рисунок 2.4 – Изменение перманганатной окисляемости за 2012 и 2013 годы

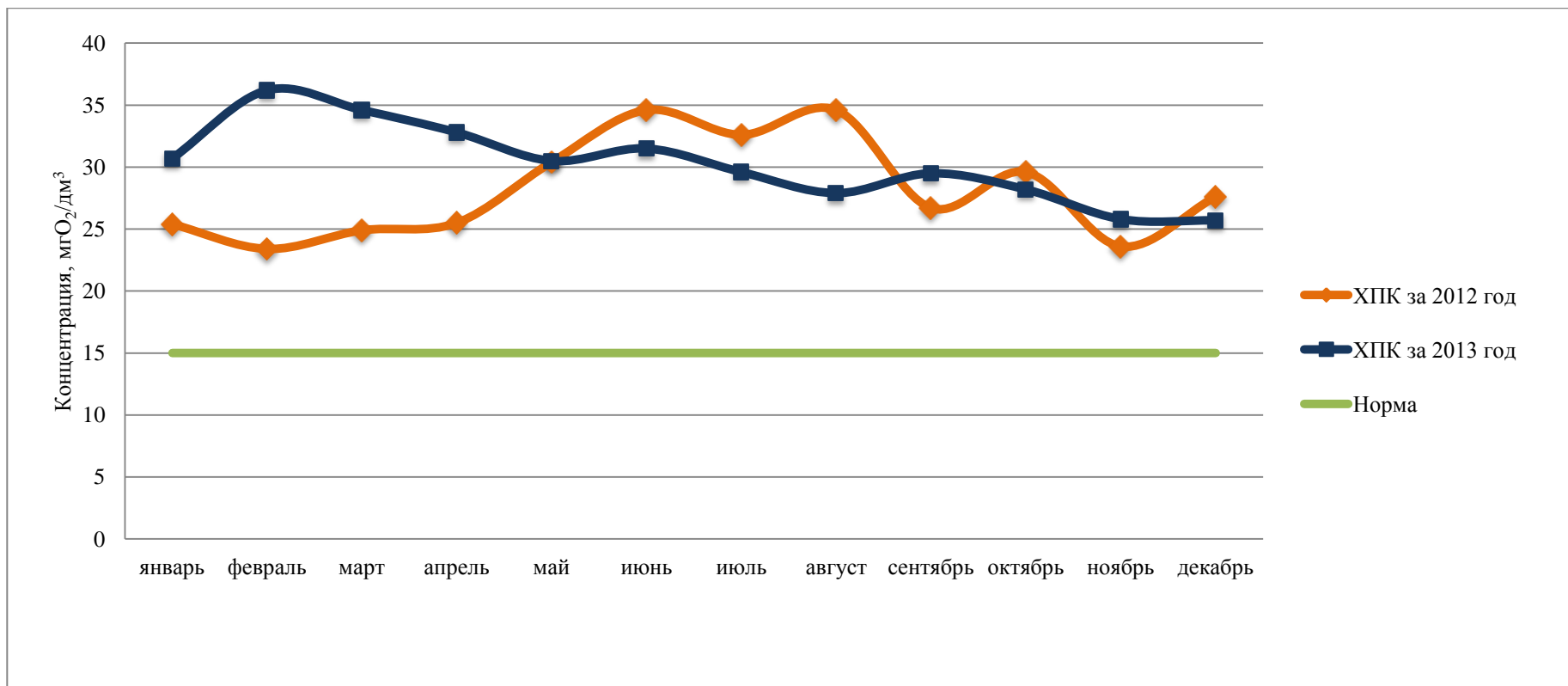


Рисунок 2.5 – Изменение бихроматной окисляемости за 2012 и 2013 годы

По перманганатной окисляемости вода Куйбышевского водохранилища относится к малой и средней загрязненности. По бихроматной окисляемости вода относится к очень грязным водам поскольку показатель воды по ХПК более 15 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. По БПК<sub>5</sub> вода преимущественно чистая или умеренно загрязненная по данным справочника[30].

## 2.2 Анализ существующей схемы водоподготовки

### 2.2.1 Общая характеристика системы водоподготовки речной воды ОАО «ТОАЗ»

Корпус предочистки, где происходит процесс получения осветленной воды, был введен в эксплуатацию в 1981 году. Проектная мощность по осветленной воде составляет 2800 м<sup>3</sup>/час, мощность производства на момент составления регламента – 1820 м<sup>3</sup>/час.

Данные регламента предприятия о качестве исходной и осветленной воды [53] представлены в таблице 2.3:

Таблица 2.3 – Данные регламента предприятия о качестве воды

<b>Параметр</b>	<b>Исходная вода (речная)</b>	<b>Вода известково- коагулированная (доза коагулянта 0,25-0,75 мг- экв/л)</b>	<b>Осветленная вода</b>
Щелочность общая	не более 2,5 мг- экв/л	0,7-1,0мг-экв/л	0,7-1,0 мг-экв/л

Продолжение таблицы 2.3

<b>Параметр</b>	<b>Исходная вода (речная)</b>	<b>Вода известково- коагулированная (доза коагулянта 0,25-0,75 мг- экв/л)</b>	<b>Осветленная вода</b>
Жесткость общая	не более 4,5 мг- экв/л	не более 3,5 мг-экв/л	не более 3,5 мг- экв/л
Массовая концентрация кремниевой кислоты	не более 10,0 мг/л	-	не более 7,0 мг/л
Массовая концентрация железа	не более 1,0 мг/л	не более 0,3 мг/л	не более 0,3 мг/л
Прозрачность	-	-	не менее 25 см
рН	не более 7,6	10,0-10,4	10,2-10,4
Массовая концентрация бикарбонатов	не более 165,0 мг/л	-	не более 42,7 мг/л

Продолжение табл. 2.3

<b>Параметр</b>	<b>Исходная вода (речная)</b>	<b>Вода известково- коагулированная (доза коагулянта 0,25-0,75 мг- экв/л)</b>	<b>Осветленная вода</b>
Окисляемость	не более 20 мгО/л	30-50% от исходной речной воды, но не более 4,5 мгО/л	30-50% от исходной речной воды, но не более 4,5 мгО/л
Температура	-	-	29-36 гр. С
Взвешенные вещества	не более 20,0 мг/л	не более 15 мг/л	не более 2,0 мг/л
Гидратная щелочность		0,1-0,2мг-экв/л	

Рассмотрим процесс получения осветленной воды, принятый на ОАО «ТОАЗ».

Получение осветленной воды осуществляется в осветлителях реагентной обработкой после ее предварительного нагрева. Полученная известково-коагулированная вода фильтруется на механических фильтрах.

Подогрев речной воды до температуры 29-36 °С может осуществляться двумя способами:



- на теплообменниках;
- при конденсации пара в воздухоотделителе осветлителей.

Речная вода поступает в цех водоподготовки на насосы поз.1 и далее для подогрева на теплообменники поз. 5. Давление речной воды составляет не менее 0,4 МПа (4,0 кг/см<sup>3</sup>).

После подогрева речная вода с остаточным давлением подается на общий коллектор и поступает на распределение в осветлители поз. 6. Контроль за температурой холодной и нагретой речной воды ведется автоматически по приборам.

При низкой температуре речной воды, этот параметр повышают до необходимого в воздухоотделителях осветлителей поз.6. путем подачи через барботажное устройство острого пара из заводской сети с давлением более 0,5 МПа (5,0 кг/см<sup>2</sup>) и температурой более 150 С. При превышении температуры речной воды этот параметр снижают до необходимого, смешивая через переключку с холодной речной водой. Контроль за температурой речной воды в каждом осветлителе осуществляется по приборам КИП.

«Процесс коагуляции совместно с известкованием используется для уменьшения содержания взвешенных, коллоидных, органических и минеральных примесей, для укрупнения выпадающей взвеси, полного удаления свободной угольной кислоты, частичного умягчения, снижения щелочности, содержания магния и окислов железа, для снижения на 30-40% содержания кремнекислоты. Процесс коагуляции основан на кристаллизации и осаждении в осадок примесей из обрабатываемой воды с последующим его удалением. Коагуляция является физико-химическим процессом слипания коллоидных частиц и образования грубодисперсных хлопьев»[53]

Все эти процессы протекают в осветлителях поз.6, которые представляют собой стальной сосуд, установленный вертикально на

кольцевой опоре. Верхняя цилиндрическая часть диаметром 18000 мм соединена при помощи конического перехода с нижней цилиндрической частью диаметром 6000 мм, называемой смесителем. К смесителю приварено коническое днище, нижняя часть которого служит для вывода шлама из осветлителя, т.е. является грязевиком. Внутри корпуса осветлителя установлен стальной цилиндр диаметром 7500 мм с коническим днищем и конической перегородкой в средней части цилиндра. Верхняя часть цилиндра является воздухоотделителем, а нижняя шламоуплотнителем. В воздухоотделителе имеется распределительная система труб, заканчивающихся обращенными вверх воронками и служащая для равномерного распределения воды. Шлам в шламоуплотнитель поступает по восьми шламоприемным трубам с окнами для приема шлама. Шлам из шламоуплотнителя (непрерывная продувка) непрерывно сбрасывается по трубе в лоток. Внутри шламоуплотнителя под коническим днищем воздухоотделителя расположен коллектор трапециевидального сечения с отверстиями служащими для равномерного сбора осветленной воды (после отделения от шлама) в шламоуплотнителе. Эта вода из коллектора по специальной трубе поступает в приемный короб известково-коагулированной воды в верхней части осветлителя. После смешения реагентов с водой необходимо прекратить вращательное движение воды, придав восходящему потоку равномерную по всему сечению скорость. Для этого между шламоуплотнителем и корпусом осветлителя в нижней части установлены 8 штук вертикальных перегородок и одна горизонтальная (по всему сечению прохода воды) с отверстиями диаметром 100-150 мм. В верхней части осветлителя (на 400-450 мм ниже уровня воды) расположена распределительная решетка с отверстиями диаметром 12-14 мм. Над решеткой установлен кольцевой желоб прямоугольного сечения с приемным коробом. В днище короба врезана труба для вывода известково-

коагулированной воды. В осветлителе, шламоуплотнителе и в горизонтальных решетках имеются люки для доступа внутрь.

«Подогретая до требуемой температуры 29-36 °С речная вода поступает в воздухоотделитель осветлителя поз.6, где освобождается от пузырьков воздуха. После воздухоотделителя речная вода поступает в нижнюю конусообразную часть осветлителя по трубе, врезанной тангенциально, для создания вращательного движения. Вращение воды помогает более равномерному перемешиванию воды с известковым молоком и коагулянтом» [53]

«Известковое молоко поступает в баки поз.7, сюда же подается речная вода для разбавления раствора до концентрации 5,0-6,0%, а снизу через барботажное устройство подается технологический воздух для перемешивания во избежание расслоения и оседания твердой фракции. Из баков поз.7 центробежными насосами поз.3 известковое молоко подается в дозатор типа "Димба" поз.9, где ножом-дозатором разделяется на два потока, один самотеком поступает в нижнюю коническую часть осветлителя - в зону реакции, другой (избыток известкового молока) возвращается в баки поз.7. Для промывки трубопроводов предусмотрен подвод речной воды на всас насосов поз.3 и в трубопровод известкового молока перед "Димба" поз.9. Количество подаваемого известкового молока в осветлитель можно регулировать автоматически контролером "Ремиконт-130" по заданному значению рН степенью открытия ножа-дозатора. Ручное регулирование предусматривает дистанционное управление ножом-дозатором. Подача известкового молока контролируется по рН-метру» [53]

«Железный купорос привозят на установки предочистки автотранспортом в мешках весом 500-700 кг каждый, которые загружают с помощью кран-балки в расходные емкости поз.8, предварительно заполнив их на 60-70% речной водой, при этом одна емкость находится в работе, а во

второй идет процесс приготовления 4,5-5,0% раствора сернокислого железа. Перемешивание и растворение гранул производится с помощью технологического воздуха, который подается снизу через барботажное устройство» [53]

«Из баков поз.8 через фильтр тонкой очистки поз.12 раствор сернокислого железа поступает на всас насосов-дозаторов поз.4, которые подают его в зону реакции осветлителей поз.6» [53]

«На формирование хлопьев и эффективность умягчения воды существенное влияние оказывают дозы реагентов, условия перемешивания их с водой, температура подогрева речной воды и ее стабильность, уровень шлама, скорость восходящего движения воды в осветлителе, количество взвесей в исходной воде» [53]

«Процесс, протекающий в осветлителе, носит название известкование с коагуляцией» [53] Процесс известкования основан на связывании в малорастворимые соединения подлежащих удалению ионов. Результатом этого является снижение концентрации растворенных в воде солей.

Образующиеся при известковании воды углекислый кальций и гидрат окиси магния выпадают в осадок, образуя шлам. Введение коагулянта производится для углубления очистки воды, так как одного известкования для удаления тонкодисперсных механических примесей и веществ, находящихся в коллоидном состоянии, недостаточно. Процесс сорбции без введения коагулянта не осуществляется. В этом случае тонкие взвеси осадков выносятся из осветлителей вместе с потоком воды и осаждаются в ионообменных фильтрах, снижая эффективность загруженных в них ионитов.

В ходе процесса коагуляции в воде образуется большое количество рыхлых хлопьев. Удерживаясь в объеме осветлителя эти хлопья образуют взвешенный шламный фильтр. «Проходя через этот фильтр, обработанная

реагентами речная вода освобождается от взвесей малорастворимых соединений. Кроме того на фильтре задерживается не только образовавшаяся малорастворимая соль  $\text{CaSiO}_3$ , там же сорбируется и часть молекулярно-дисперсной и коллоидной кремнекислоты. В результате прохождения процессов известкования и сорбции взвесей на шламовом фильтре, он уплотняется, образуются тяжелые плотные скопления, которые опускаются вниз и периодически удаляются из осветлителя через линию периодической продувки»[53] Объем шламового фильтра поддерживается путем ввода новых порций коагулянта.

«Известково-коагулированная вода из баков поз.10 насосами поз.2 подается на осветление в механические фильтры поз.11, загруженные антрацитовой крошкой с размером зерен 0,8-2,6 мм. Осветление происходит в результате прилипания грубодисперсных примесей, находящихся в воде, к зернам антрацитовой крошки и задержания их на поверхности и в порах. В каждую из трех камер вода поступает сверху вниз через верхнее распределительное устройство» [53], представляющее собой штампованную тарелку и «выходит из камеры через перфорированные лучи нижней дренажной системы. Забивка антрацитовой загрузки частичками шлама ведет к снижению прозрачности воды и повышению содержания взвешенных веществ в осветленной воде. При повышении содержания взвешенных веществ в фильтрате более  $2 \text{ мг/дм}^3$  или снижении прозрачности выше 25 см фильтрование прекращается и производится промывка антрацита обратным потоком воды. Перед промывкой антрацит в каждой камере взрыхляется в течение пяти минут технологическим воздухом для повышения интенсивности водной промывки и снижения расхода воды на нее. Вода на промывку в фильтры поз.11 подается снизу вверх. Сначала ведется промывка нижней, потом средней, а затем верхней камеры. Промывка заканчивается

при появлении светлой воды на сбросе с фильтра, затем производится отмывка антрацита по рабочей линии до регламентных показателей» [53]

Осветленная вода подается потребителям после завершающей очистки на механических фильтрах поз.11.:

- в бак или на Н-катионитовые фильтры фильтровального зала корпуса внутри цеха для дальнейшей очистки на ионообменных фильтрах;
- в бак фильтровального зала корпуса внутри цеха для дальнейшей очистки на ионообменных фильтрах;
- на ХВО агрегатов;
- в бак внутри цеха на собственные нужды.

На рисунке 2.6 представлена принципиальная схема водоподготовки речной воды, используемая на ОАО «ТОАЗ».

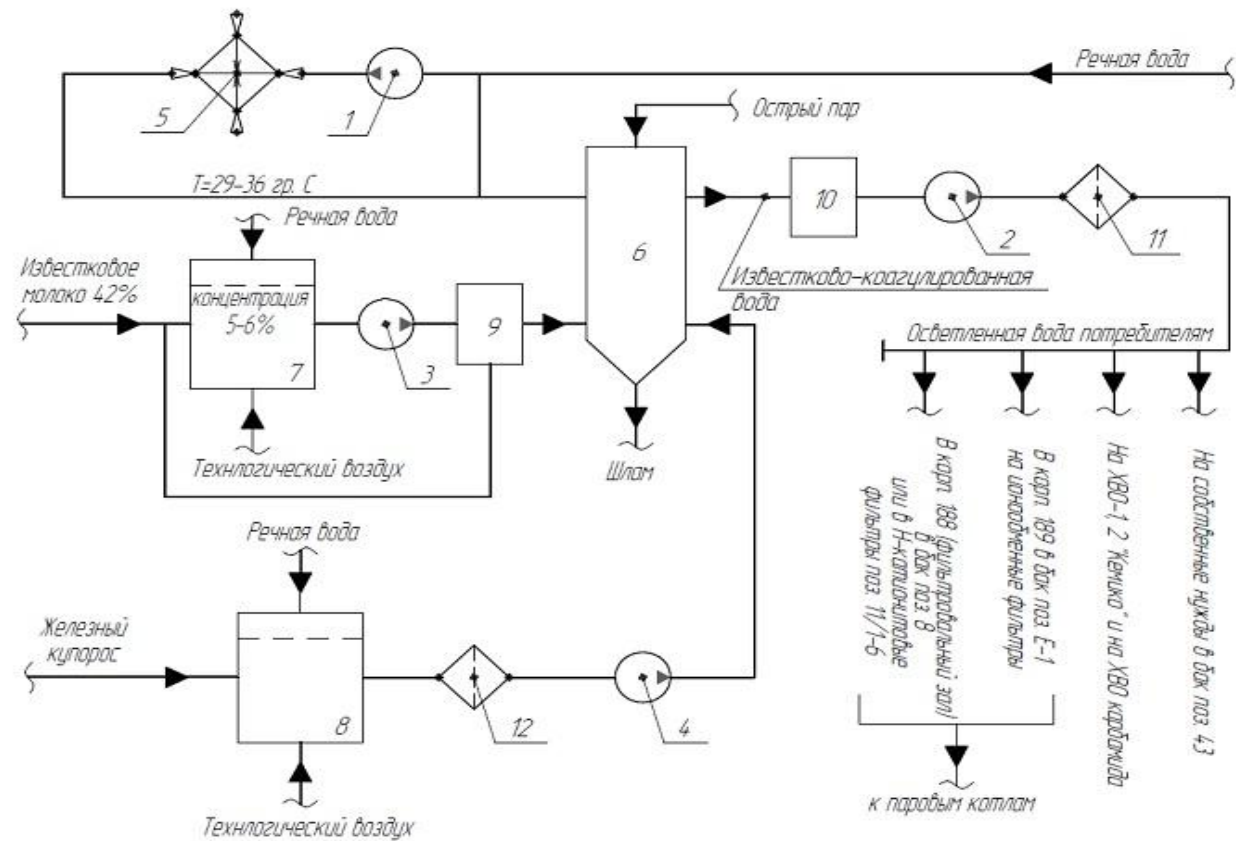


Рисунок 2.6 – Принципиальная схема водоподготовки речной воды, используемая на ОАО «ТОАЗ»

1, 2, 3, 4 – насос, 5 – теплообменник (нагрев воды до 29-36 °С), 6 - осветлитель, 7 – бак приготовления известкового молока, 8 – бак приготовления раствора железного купороса, 9 – дозатор, 10 – бак известково-коагулированной воды, 11 – механические фильтры (загрузка – антрацитовая крошка), 12 – фильтр тонкой очистки

## **2.2.2 Проблемные места системы водоподготовки ОАО «ТОАЗ» с точки зрения очистки от органических загрязнений**

Полученная осветленная вода после обработки на Н-катионитных фильтрах подается в сеть на технологические нужды всего завода (система охлаждения, обратное водоснабжение, подпитка, затворная жидкость и др.), за исключением цехов, предъявляющих дополнительные требования к качеству воды и имеющих собственные дополнительные станции водоподготовки.

Как видно из таблиц 2.1, 2.2 и 2.3 существующая водоподготовка с возможностью очистки от органических загрязнений 50-70% не может обеспечить нормируемое регламентом качество воды в течение всего года.

Несоблюдение требований по содержанию органических веществ в технологической воде также тесно связано с проблемой биологического обрастания. В системах обратного водоснабжения биологические обрастания появляются в тех случаях, когда создаются благоприятные условия для жизнедеятельности тех или иных организмов: наличие питательных веществ и подходящего температурного режима. Полагают, что появление обрастаний неизбежно, если перманганатная окисляемость воды превышает 4–6 мгО<sub>2</sub>/л. Также известно, что «большая часть коррозии стального оборудования и трубопроводов систем обратного водоснабжения - это результат деятельности микроорганизмов» [15]

«В целом, биообрастания ухудшают качество воды и, как следствие, снижают эффективность теплообменных аппаратов (резко ухудшая теплообмен), сокращают пропускную способность трубопроводов.

Органические вещества оказывают сильное негативное воздействие на работу системы охлаждения, осажаясь на горячих поверхностях, образуя изолирующую пленку, которая служит питательной основой для



биологических обрастаний. Биоотложения толщиной 0,5 мм на поверхности нагрева снижают коэффициент теплопередачи на 50%. Кроме того, коллоидные вещества способствуют образованию отложений на всех участках контура охлаждения, где скорость циркуляции воды невелика» [19, 36].

Вместе со снижением теплопередачи, биологические отложения вызывают коррозию трубопроводов и теплообменного оборудования. Различают биологическую коррозию двух видов: «активную (прямое химическое взаимодействие микроорганизмов с материалами, в результате которого образуются новые химические вещества, вызывающие коррозию); пассивную (коррозия является косвенным последствием действия биологической массы или побочных продуктов биологической активности)» [19].

## Выводы по главе 2

1. Данные двухлетних наблюдений показывают значительный диапазон изменения в течение года содержания органических загрязнений в источнике водоснабжения – Куйбышевском водохранилище.
2. Требования регламента предприятия к воде по показателю перманганатной окисляемости (4,5 мгО/л) выше чем требования СанПиН 2.1.4.1074-01 к качеству питьевой воды (5 мгО/л), что говорит о важности данного показателя для технологического процесса промышленного предприятия и необходимости соблюдения требуемого качества воды.
3. Существующая водоподготовка с возможностью очистки от органических загрязнений 50-70% не может обеспечить нормируемое регламентом предприятия качество воды в течение всего года.

### **3 РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ СХЕМЫ ВОДОПОДГОТОВКИ ОАО «ТОАЗ»**

По результатам проведенного литературного обзора наиболее подходящими являются следующие пути совершенствования существующей схемы водоподготовки:

#### **3.1 Совершенствование существующей схемы водоподготовки путем установки блока озонирования**

Сырьем для получения озона является технический кислород либо атмосферный воздух, что позволяет получать озон непосредственно на площадке очистки. Также преимуществом озонирования является высокая степень автоматизации процесса, а также то что, при озонировании отсутствуют продукты реакции.

Установку блока озонирования в существующую систему водоподготовки ОАО «ТОАЗ» можно осуществить двумя путями:

1. Предварительное озонирование – установка блока озонирования до коагуляции;
2. Установка блока озонирования после осветлителя.

Рассмотрим подробнее эти варианты.

1. Предварительное озонирование позволяет значительно облегчить процесс коагуляции. Это происходит в результате разрушения или по меньшей мере десорбции органической пленки, окружающей некоторые коллоидные частицы и препятствующие фиксации дестабилизирующих катионов. Кроме того, озон в небольших дозах (менее 1 г/м<sup>3</sup>) позволяет снижать число коллоидных частиц и повышать молярную массу некоторых

органических соединений, что также способствует коагуляции. Типичным случаем положительного действия озона является обработка воды с высоким содержанием органических веществ и водорослей или же органических соединений, образующих комплексы с железом или марганцем; в последнем случае озон разрушает органические комплексы и окисляет освободившиеся ионы металлов. [5]

При предварительном озонировании озон в первую очередь затрачивается на разрушение органических и неорганических веществ до того как он будет расходоваться на разрушение патогенных вирусов и бактерий.

Ориентировочная доза на преозонирование поверхностных вод (до процесса коагуляционной обработки) составляет  $0,5 - 5 \text{ гОз/м}^3$  в зависимости от степени загрязненности исходной воды. Продолжительность контакта озono-воздушной смеси с водой должна быть в пределах от 10 до 20 мин.

«Введение озона на начальной стадии обработки как правило позволяет уменьшить дозу коагулянта на 15-25% за счет обесцвечивания и флокулирующего эффекта» [20]

«Таким образом, применение первичного озонирования цветных маломутных вод, содержащих антропогенные примеси, является эффективным и экономически обоснованным. К тому же этот метод является и более экологичным по сравнению с хлорированием» [20]

«Особенностью применения предозонирования в данной технологии является его высокая маневренность и гибкость в эксплуатации. В периоды года, когда вода в водоисточниках относительно чистая ( $\text{Ц} < 25 \text{ град.}$ ,  $\text{М} < 10 \text{ мг/л}$ ), на станциях озон может не использоваться» [20]

Принципиальная схема водоподготовки с установкой блока озонирования до осветлителя представлена на рис.3.1.

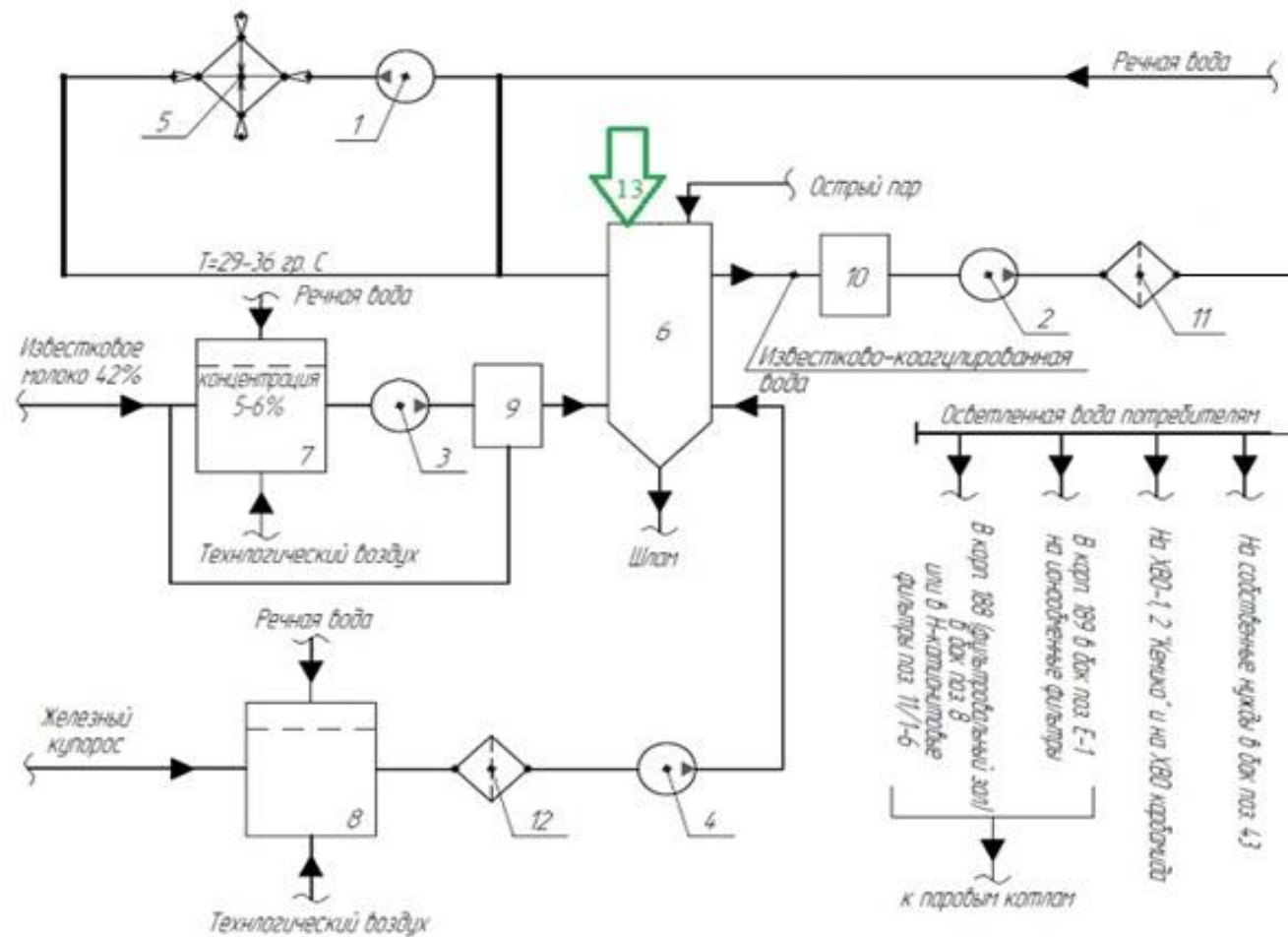


Рисунок 3.1 – Принципиальная схема водоподготовки речной воды, используемая на ОАО «ТОАЗ», дополненная установкой озонирования

1, 2, 3, 4 – насос, 5 – теплообменник (нагрев воды до 29-36 гр. С), 6 - осветлитель, 7 – бак приготовления известкового молока, 8 – бак приготовления раствора железного купороса, 9 – дозатор, 10 – бак известково-коагулированной воды, 11 – механические фильтры (загрузка – антрацитовая крошка), 12 – фильтр тонкой очистки, 13 – Вариант 1 расположения установки озонирования

2. По данным литературных источников при осуществлении озонирования после процесса коагуляции следует принимать следующие дозировки озона в зависимости от значения перманганатной окисляемости.

На мой взгляд, данный метод более подходящий для нужд доочистки, так как можно более точно определить концентрацию «нежелательной» органики в воде. К тому же в уже осветленной воде процесс озонирования проходит значительно эффективней, что позволяет применить установку меньшей производительности по озону.

Принципиальная схема водоподготовки с установкой блока озонирования после осветлителя представлена на рис.3.2.

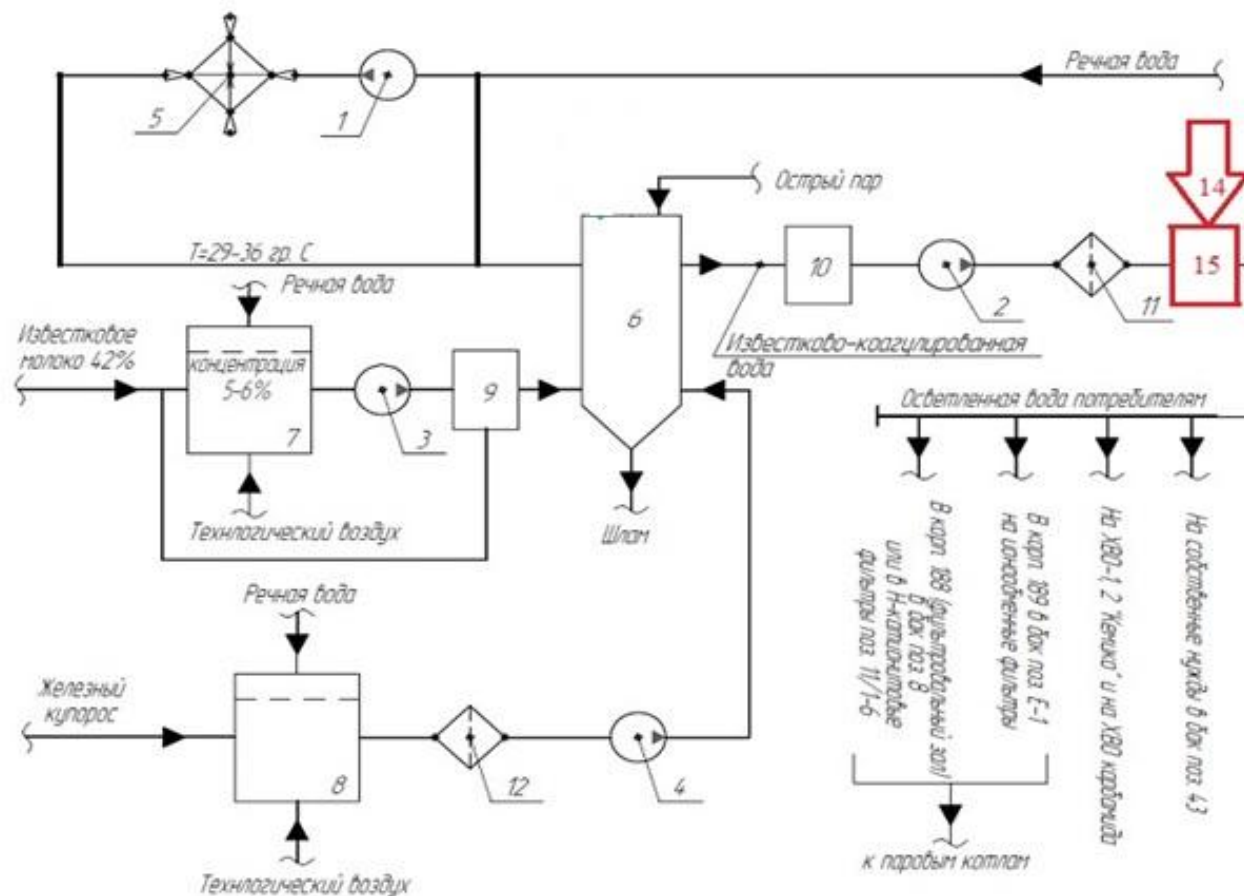


Рисунок 3.2 – Принципиальная схема водоподготовки речной воды, используемая на ОАО «ТОАЗ», дополненная установкой озонирования

1, 2, 3, 4 – насос, 5 – теплообменник (нагрев воды до 29-36 гр. С), 6 - осветлитель, 7 – бак приготовления известкового молока, 8 – бак приготовления раствора железного купороса, 9 – дозатор, 10 – бак известково-коагулированной воды, 11 – механические фильтры (загрузка – антрацитовая крошка), 12 – фильтр тонкой очистки, 14, 15 – Вариант 2 расположения установки озонирования

Точное определение точки подключения блока озонирования и производительности системы озонирования производится на основе экспериментальных данных в сотрудничестве с лабораторией производителя оборудования.

В рамках данной работы на основании данных, полученных в ходе литературного обзора, можно предположить необходимую производительность установки озонирования.

В различных источниках рекомендации по дозировке озона разнятся в диапазоне 0,5 – 5,0 гОз/м<sup>3</sup>. Из этого следует, что при фактической производительности системы водоподготовки, составляющей 1820 м<sup>3</sup>/час необходимая производительности установки озонирования должна составлять 0,910 - 9,1 кгОз/м<sup>3</sup>.

Технические характеристики озонаторного оборудования некоторых российских производителей приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Технические характеристики озонаторов, производительностью более 1 кг/ч (по озону)

<b>Изготовитель</b>	<b>Тип озонатора</b>	<b>Производительность (озон), кг/ч</b>	<b>Концентрация озона, г/м<sup>3</sup></b>	<b>P<sub>раб</sub>, атм</b>	<b>Потребляемая мощность (общая), кВт</b>	<b>Расход воздуха, м<sup>3</sup>/ч</b>
Завод им. М.В. Хруничева (г. Москва)	ОВМ-1	1	20	1	20	55
	ОВМ-3	3	20	1	65	160



Продолжение таблицы 3.1.

<b>Изготовитель</b>	<b>Тип озонатора</b>	<b>Производительность (озон), кг/ч</b>	<b>Концентрация озона, г/м<sup>3</sup></b>	<b>P<sub>раб</sub>, атм</b>	<b>Потребляемая мощность (общая), кВт</b>	<b>Расход воздуха, м<sup>3</sup>/ч</b>
ООО «Курган-химмаш» (г. Курган)	П-13	0,32	0...30	0,7	-	16
	П-31	0,76	0...30	0,7	-	38
	П-60	1,5	0...30	0,7	15	75
	П-90	2,6	0...30	0,7	35	130
	П-120	3,65	0...30	0,7	47	180
	П-160	4,8	0...30	0,7	64	240
	П-190	6,0	0...30	0,7	-	330
	П-270	8,1	0...30	0,7	-	405
НПП «Техозон» (г. Дзержинск Нижегородской обл.)	ТС-1200	1,2	25	1	25	80
	ТС-1700	1,7	25	1	34	100
	ТС-2500	2,5	25	1	50	150
	ТС-3500	3,5	25	1	70	190

Продолжение таблицы 3.1.

Изготовитель	Тип озонатора	Производительность (озон), кг/ч	Концентрация озона, г/м <sup>3</sup>	P <sub>раб</sub> , атм	Потребляемая мощность (общая), кВт	Расход воздуха, м <sup>3</sup> /ч
Предприятие «КБ Химавтоматика» (г. Воронеж)	ОУ-1,5	1,5	40	1,6	30	180
	ОУ-2	2	25	1,6	40	180
	ОУ-5	5	25	1,6	100	200

Рассмотрим подробнее оборудование, производимое ООО «Курганхиммаш». «Это предприятие является старейшим производителем отечественного озонаторного оборудования. Начиная с 1983 г. Здесь производятся озонаторы, осушители, димпергаторы и другое сопутствующее оборудование.

Основная и единственная конструкция озонаторов, выпускаемых данным предприятием, - это озонаторы Велсбаха, где центральный высоковольтный электрод представляет собой стеклянную трубу с металлизацией внутренней поверхности. Наружный электрод – металлическая труба, охлаждаемая водой. Все серийно выпускаемые озонаторы этого предприятия работают на воздухе, но под заказ возможно изготовление и аппарата, работающего на кислороде» [52]

Промышленные озонаторы типа «П» предназначены для получения озона в стационарных условиях из сжатого осушенного и очищенного

воздуха в высоковольтном газовом разряде и могут быть использованы в непрерывных технологических процессах в различных отраслях промышленности. В промышленных озонаторах серии «П» число 13, 31, 60 и т.д. означает число трубок

В состав озонаторов «Курганхиммаш» (Россия) включены: генератор озона, преобразователь частоты, высоковольтный трансформатор, компенсатор реактивной мощности (для озонаторов большой производительности) и средства КИП. Характеристики озонаторов в таком исполнении отличаются от указанных в таблице 3.1 (при синтезе озона из кислорода номинальная концентрация и производительность увеличивается ориентировочно в 2 раза).

Внешний вид озонатора серии «П» ООО «Курганхиммаш» представлен на рисунке 3.3.

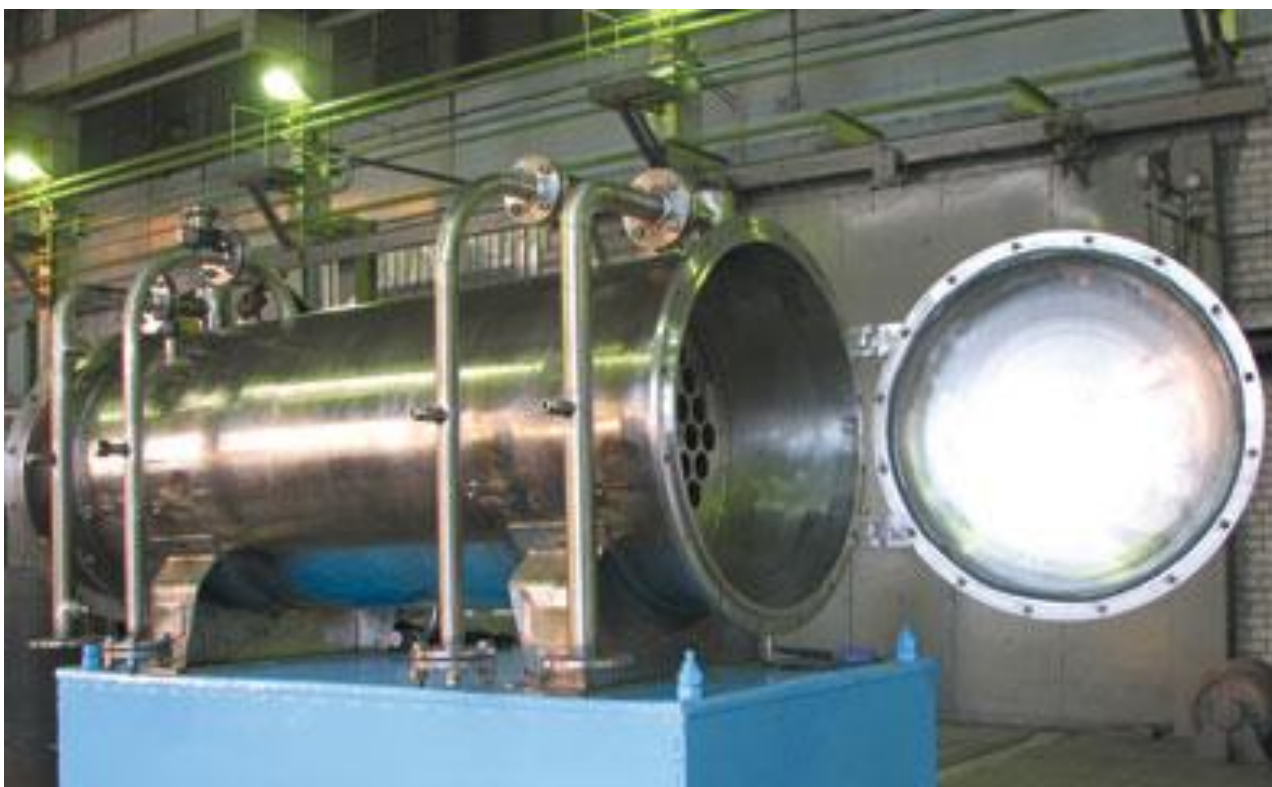


Рисунок 3.3 – Озонатор серии «П» ООО «Курганхиммаш»

Структурная схема установки озонирования воды, предлагаемая ООО «Курганхиммаш» представлена на рисунке 3.4.

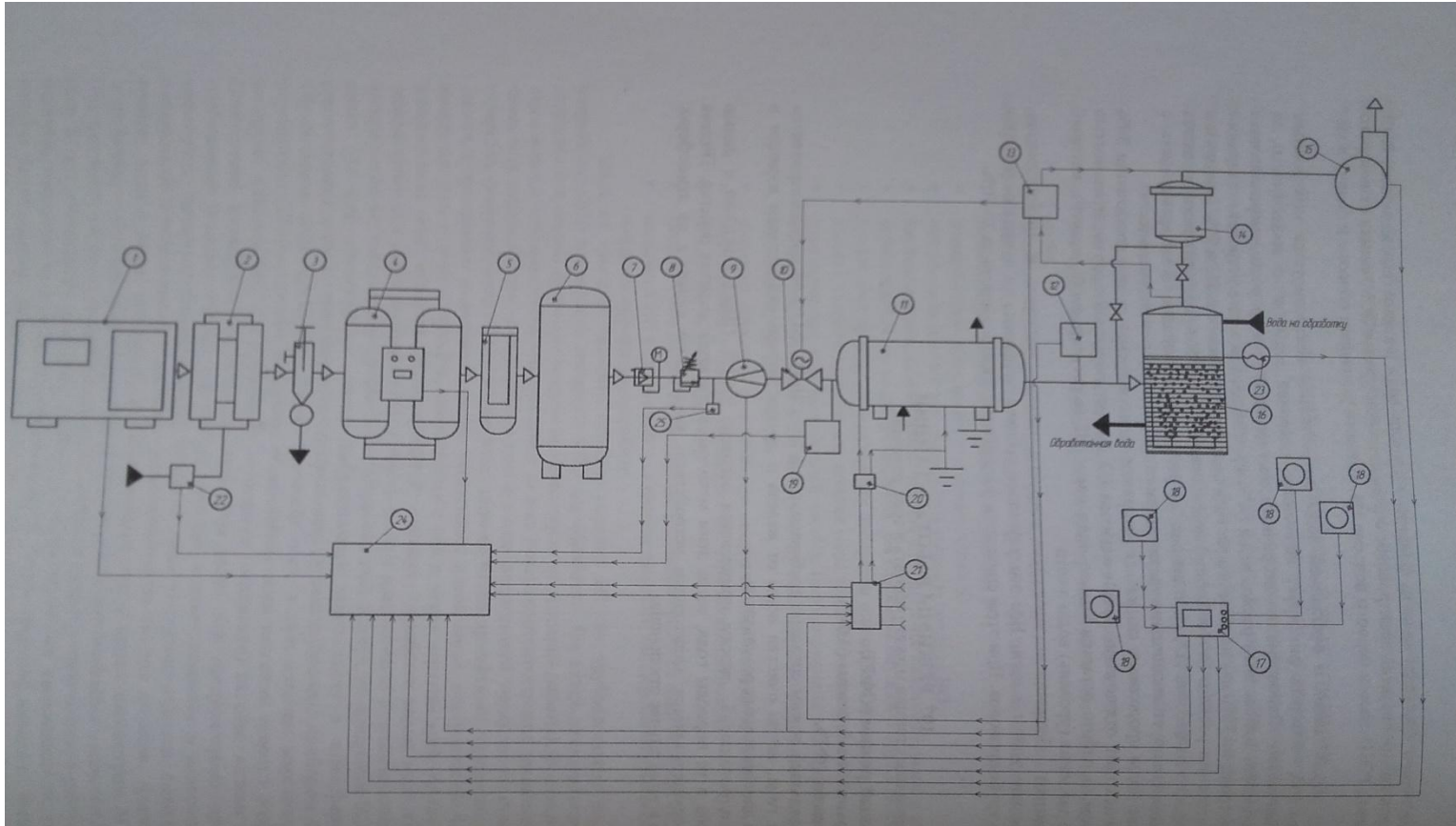


Рисунок 3.4 – Структурная схема установки озонирования воды

1 – сухой компрессор, 2 – воздухоохладитель, 3 – Влаго (капле) отделитель, 4 – адсорбционный короткоцикловый осушитель, 5 – фильтр воздушный, 6 – ресивер, 7 – регулятор давления (после себя), 8 – предохранительный клапан, 9 – расходомер, 10 – регулятор расхода, 11 – генератор озона, 12 – озономер технологического газа, 13 – озономер отходящего газа, 14 – деструктор озона, 15 – вытяжной вентилятор, 16 – контактный аппарат, 17 – многоканальный газоанализатор ПДК озона, 18 – датчики озона в атмосфере, 19 – датчики давления воздуха, 20 – высоковольтный трансформатор, 21 – преобразователь частоты, 22 – реле потока жидкости, 23 – указатель уровня, 24 – центральный диспетчерский пульт, 25 – гигрометр.

Принцип работы структурной схемы заключается в следующем. «Атмосферный воздух компрессором 1 сжимается до давления 0,6-1,0 МПа и подается в воздухоохладитель 2 для охлаждения и конденсации водяных паров, находящихся в сжатом воздухе. Из воздухоохладителя 2 воздух поступает в фильтр-влагоотделитель 3 для отделения (сепарации) капельной влаги и масла, а затем на глубокую осушку в адсорбционный осушитель 4, работающий на принципе короткоцикловой безнагревной адсорбции для осушки до температуры точки росы минус 40<sup>0</sup> С. Осушенный воздух из осушителя поступает в фильтры 5 для очистки от пыли адсорбента. Осушенный и очищенный воздух поступает в воздухохоборник 6 для выравнивания влажности осушенного воздуха и через регулятор давления 7, где его давление снижается до рабочего 0,01 – 0,08 МПа. При этом влажность воздуха за счет расширения понижается до точки росы минус 55 – минус 60<sup>0</sup>С. Рабочее давление устанавливается по манометру и поддерживается с определенной точностью на заданном уровне. Защита озонатора от повышенного давления осуществляется предохранительным клапаном 8. Сухой воздух через расходомер-счетчик воздуха 9 и регулятор расхода 10 поступает в генератор озона 11, проходя через зону разряда, озонируется (обогащается озоном). Газовый разряд в генераторе поддерживается с помощью высоковольтного трансформатора 20 и регулятора напряжения или преобразователя частоты 21. Озонированный воздух из генератора озона поступает в контактный аппарат 16 для обработки воды. Отработанный воздух, содержащий озон, подается в деструктор 14 для очистки его от озона и выбрасывается в атмосферу. Контроль за параметрами осуществляется с помощью приборов: гигрометра, озономеров, датчиков давления и уровня. Контроль воздушной среды рабочей зоны осуществляется многоканальным газоанализатором ПДК озона» [51]

Для нужд озонирования на ОАО «ТОАЗ» подходят промышленные озонаторы ООО «Курганхиммаш» малой и средней мощности.

К промышленным озонаторам «П» малой мощности относятся озонаторы П-13, П-31 и П-60, которые являются изделиями повышенной монтажной готовности. В состав озонаторов входят: генератор озона и источник питания. В состав генератора озона включены: специальные запорно-регулирующие клапаны (вход воздуха и выход ОВС), запорно-регулирующие клапаны вход и выход охлаждающей воды, дренажный (спускной) кран, манометр, 2 биметаллических термометра для контроля температуры ОВС и охлаждающей воды на выходе, что отвечает требованиям п.3.2 ГОСТ 31829-2012. Генератор озона озонатора П-60 помимо вышеперечисленных приборов оснащен реле протока охлаждающей воды, датчиком контроля протока воздуха, 2-мя биметаллическими термометрами для контроля температуры воздуха на входе и охлаждающей воды на входе, ротаметром для контроля расхода воздуха, проходящего через генератор озона.

Источник питания состоит из высоковольтного и измерительного трансформаторов, расположенных в каркасе под генератором озона и отдельно стоящего преобразователя частоты. Коммутация низкого и высокого напряжения выполнены внутри каркаса. Преобразователь частоты может устанавливаться на расстоянии в удобном для эксплуатации месте. Управление озонатором осуществляется с преобразователя частоты.

К промышленным озонаторам «П» средней мощности относятся озонаторы П-90, П-120, П-160, П-198, П-270. Эти озонаторы относятся к изделиям единичного и мелкосерийного производства, окончательная сборка (монтаж) возможна только на месте эксплуатации (ГОСТ 15.005-86). В состав озонатора включены: генератор озона, преобразователь частоты, высоковольтный и измерительный трансформаторы. В состав генератора

озона включены: специальные запорно-регулирующие клапаны (вход воздуха и выход ОВС), запорно-регулирующие клапаны вход и выход охлаждающей воды, дренажный (спускной) кран, манометр, реле протока охлаждающей воды, датчик контроля протока воздуха, 4 биметаллических термометра для местного контроля температур воздуха, ОВС и охлаждающей воды на входе и выходе, ротаметр для контроля расхода воздуха, проходящего через генератор озона, пробоотборное устройство для контроля содержания озона на выходе из генератора озона.

Управление озонатором осуществляется с преобразователя частоты.

Расположение промышленных озонаторов «П» должно удовлетворять следующим требованиям.

Электротехническое оборудование озонаторов: преобразователи частоты, высоковольтные и измерительные трансформаторы, компенсаторы реактивной мощности рекомендуется располагать на технологическом этаже (под генераторами озона) или в специальном помещении. Рабочая температура в помещении от +5 до +30 °С. Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной и аварийной вентиляцией для обеспечения температурного режима работы.

Генераторы озона промышленных озонаторов рекомендуется располагать в отдельном помещении на любых этажах. Рабочая температура в помещении от +5 до +30 °С. Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной и аварийной вентиляцией, обеспечивающей шестикратный обмен. [24]

По данным технического каталога ООО «Курганхиммаш», если озон применяется для первичной обработки, то его главное назначение – окисление примесей. В зимнее время, когда температура воды низкая, скорость окисления сильно замедляется и времени пребывания воды в контактной камере может не хватать, так как время реакции больше времени

пребывания, на которое рассчитаны контактные аппараты или камеры. В этом случае говорят о неэффективности озонирования, хотя в действительности не правильно выбран или рассчитан контактный аппарат или не достаточно высокая концентрация озона в технологическом газе на входе в контактный аппарат, т.е. не правильно выбран режим озонирования.

«Факторы, влияющие на эффективность очистки воды озоном:

- качество исходной воды;
- доза озона (воздуха);
- скорость фильтрации;
- вид (материал) загрузки фильтра;
- длительность цикла фильтрования.

Качество исходной воды является основным показателем в системах водоочистки и характеризуется наличием нежелательных в ней примесей, которые необходимо удалить и ее окисляемостью. Наличие в воде железа и марганца, которые действуют как восстановитель друг друга – требуют повышения дозы озона. Наличие сероводорода требует увеличение дозы озона. Сероводород, вступая в реакцию с озоном, образует серную кислоту, которая тут же вступает в реакцию с солями жесткости, что в свою очередь ведет к умягчению воды и изменению рН.

На рис. 3.5 представлен график зависимости дозы озона от окисляемости воды, предлагаемый ООО «Курганхиммаш». Рисунок 3.6 показывает изменение растворимости озона в воде в зависимости от температуры.

С изменением температуры воды меняются:

- растворимость озона в воде – уменьшается в 3 раза;
- коэффициент диффузии озона в воде – увеличивается в 1,9 раза;
- коэффициент массопередачи газ-вода – увеличивается в 2 раза;
- скорость реакций озона – увеличивается в 6...12 раз.



В существующей схеме водоподготовки ОАО «ТОАЗ» уже предусмотрен нагрев воды до 29-36 °С для интенсификации процесса коагуляции, что должно также обеспечить эффективность процесса озонирования.

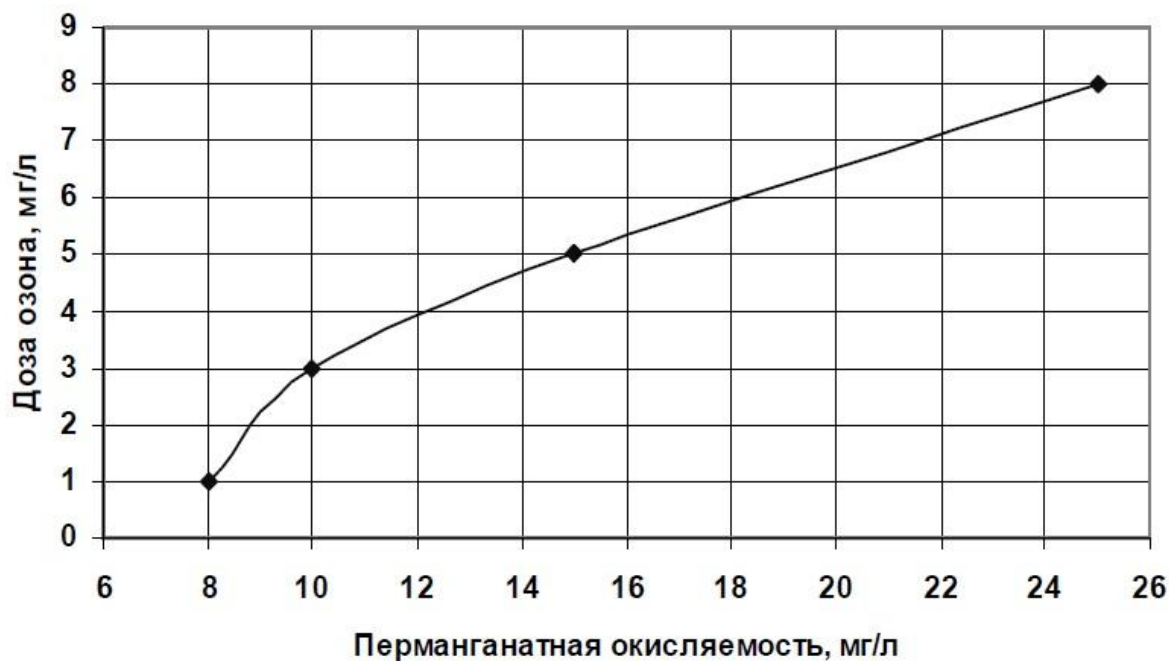


Рисунок 3.5 – Зависимость дозы озона от окисляемости воды

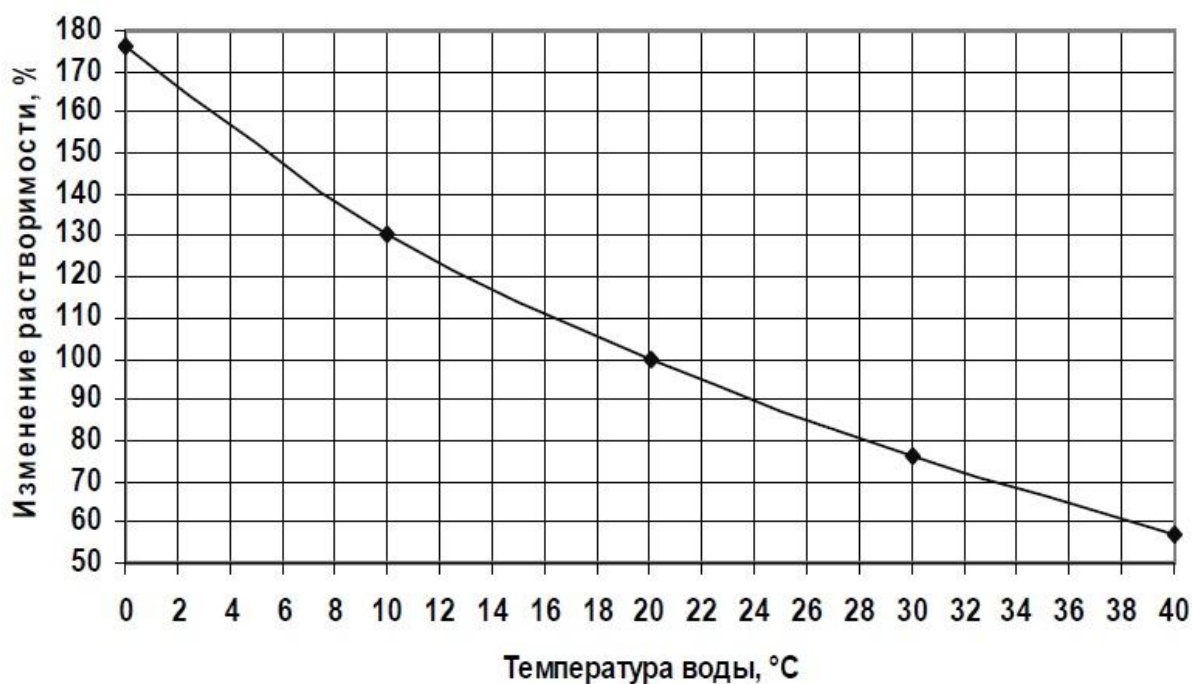


Рисунок 3.6 – Изменение растворимости озона в воде в зависимости от температуры

Помимо российских производителей озонаторного оборудования также есть установки озонирования импортного производства. Например, компания BWT - ведущая европейская компания в области технологий очистки воды – поставляет установки озонирования, производительностью до 700 гОз/час, располагаемые в типовых шкафах, включающих все необходимые блоки для осуществления процесса озонирования. Есть возможность исполнения таких установок для работы на техническом кислороде. Типовой шкаф установки озонирования компании BWT [25] представлен на рисунке 3.7.

Внедрение установки озонирования позволит решить проблему недостаточной эффективности существующей схемы водоподготовки в период сезонного повышения органических загрязнений в источнике водоснабжения. К недостаткам озонирования можно отнести то, что этот метод технически сложен и дорогостоящ, требует специалистов высокой квалификации в обслуживании. Однако высокая эффективность в борьбе с органическими загрязнениями, положительный опыт применения установок озонирования на многих промышленных предприятиях и водоканалах России, а также повышенная монтажная готовность узлов и автоматизация процесса озонирования делают этот метод основным в решении поставленной в данной работе проблемы.

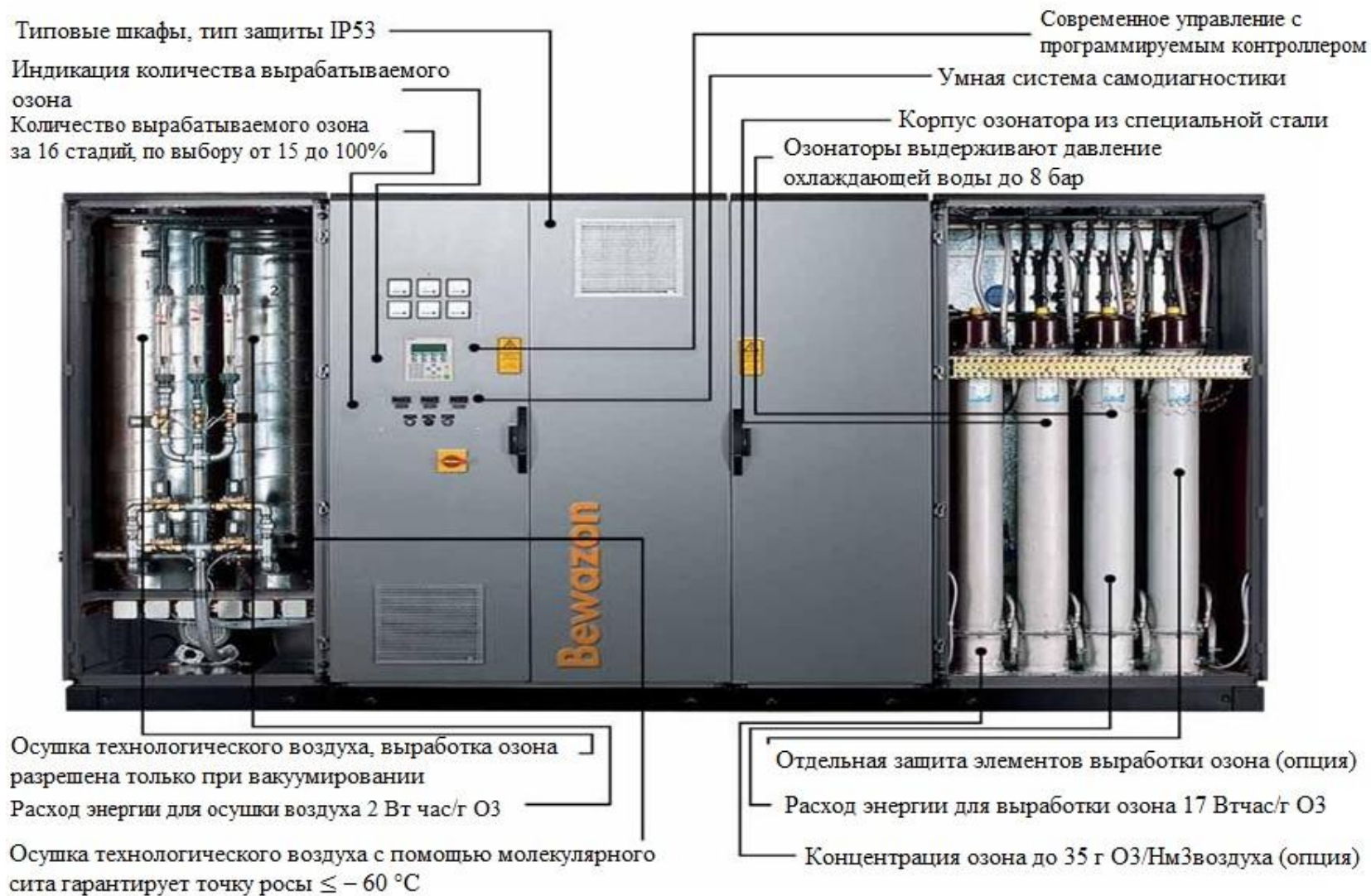


Рисунок 3.7 – Bewazon – установка озонирования BWT

### 3.2 Совершенствование существующей схемы водоподготовки путем углевания воды

Поскольку повышение показателя по органике имеет сезонный характер, то для периодической работы предлагается дополнить существующую схему водоподготовки установкой углевания воды [3, 9, 14, 17, 20, 23].

Существующий опыт использования порошковых активированных углей на водоканалах многих городов [9, 14, 23] предлагает проведение процесса углевания совместно с процессом коагуляции. Преимуществом такого ведения процесса является то, что частицы активированного угля являются дополнительными объектами коагуляции. Однако при совместном ведении процессов коагуляции и углевания появляется вероятность быстрой блокировки внешней поверхности активного угля частицами коагулянта, что ограничивает доступ молекул загрязняющих веществ к внутренней сорбирующей поверхности активированного угля. Для сравнения: площадь внешней поверхности активированного угля ничтожно мала (около  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ ) по сравнению с площадью внутренней поверхности, достигающей  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$  за счет широкой сети пор, соизмеримых с размерами сорбируемых молекул. Для предотвращения блокировки внешней поверхности активного угля коагулянт вводят не ранее чем через 10 минут после введения угольной суспензии. Предпочтительнее использовать активированный уголь на конечных стадиях очистки воды поскольку ресурс и эффективность его работы зависит от способов предварительных не сорбционных методов очистки воды. [26]

По мнению автора, данный вариант применения углевания будет неэффективен в нашем случае поскольку существующая схема водоподготовки большую часть года обеспечивает необходимую степень

очистки воды и сезонное углевание в осветлителе создаст сложности для автоматизации процесса известкования и коагуляции. К тому же, как отмечено выше, есть вероятность блокировки внешней поверхности активного угля, так как до осветлителя речная вода не подвергается предварительной очистке.

Для совершенствования схемы водоподготовки АО «ТОАЗ» предлагается интегрировать блок углевания после насосов известково-коагулированной воды и до механического фильтра.

Принципиальная схема водоподготовки речной воды, дополненная установкой углевания представлена на рис. 3.8. Схема установки для суспензирования порошкового угля представлена на рис. 3.9. Схема дозирующего и смесительного аппарата для углевания воды приведена на рис. 3.10.

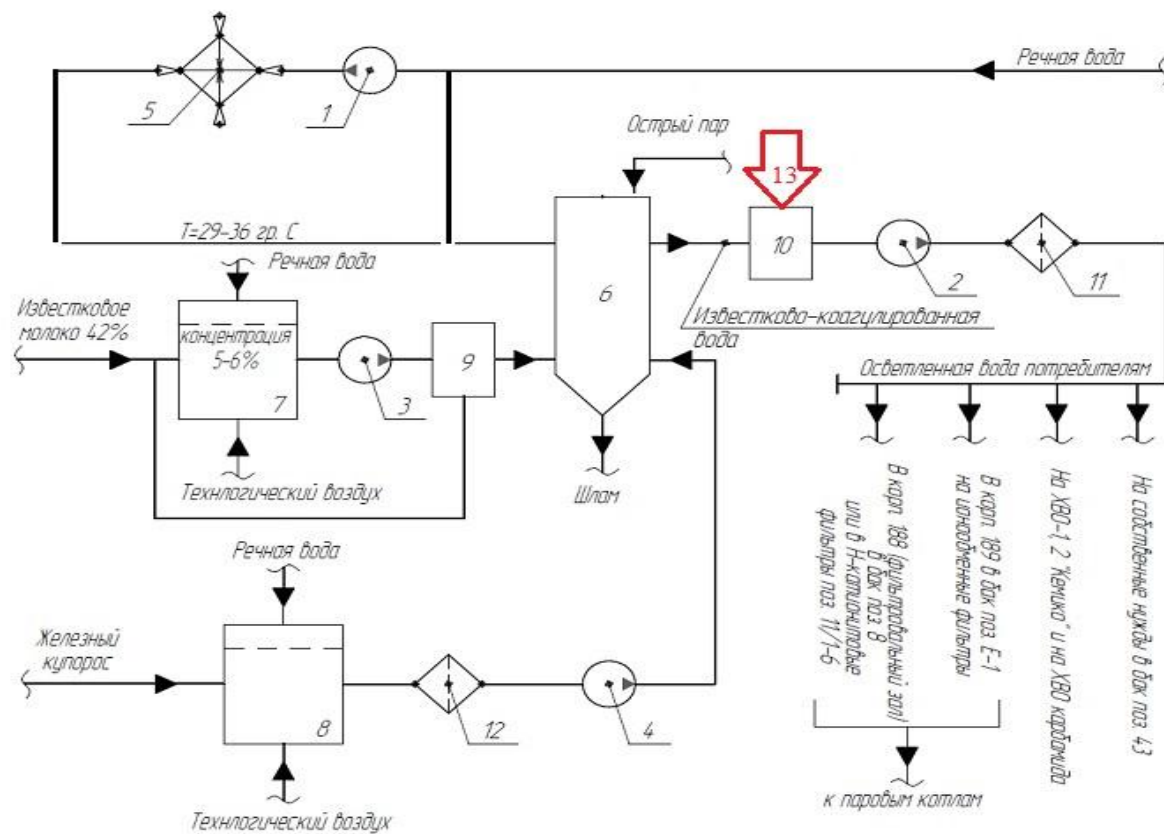


Рисунок 3.8 – Принципиальная схема водоподготовки речной воды, используемая на ОАО «ТОАЗ», дополненная установкой углевания

1, 2, 3, 4 – насос, 5 – теплообменник (нагрев воды до 29-36 гр. С), 6 - осветлитель, 7 – бак приготовления известкового молока, 8 – бак приготовления раствора железного купороса, 9 – дозатор, 10 – бак известково-коагулированной воды,

11 – механические фильтры (загрузка – антрацитовая крошка), 12 – фильтр тонкой очистки, 13 – установка дозирующего и смесительного аппарата углевания воды

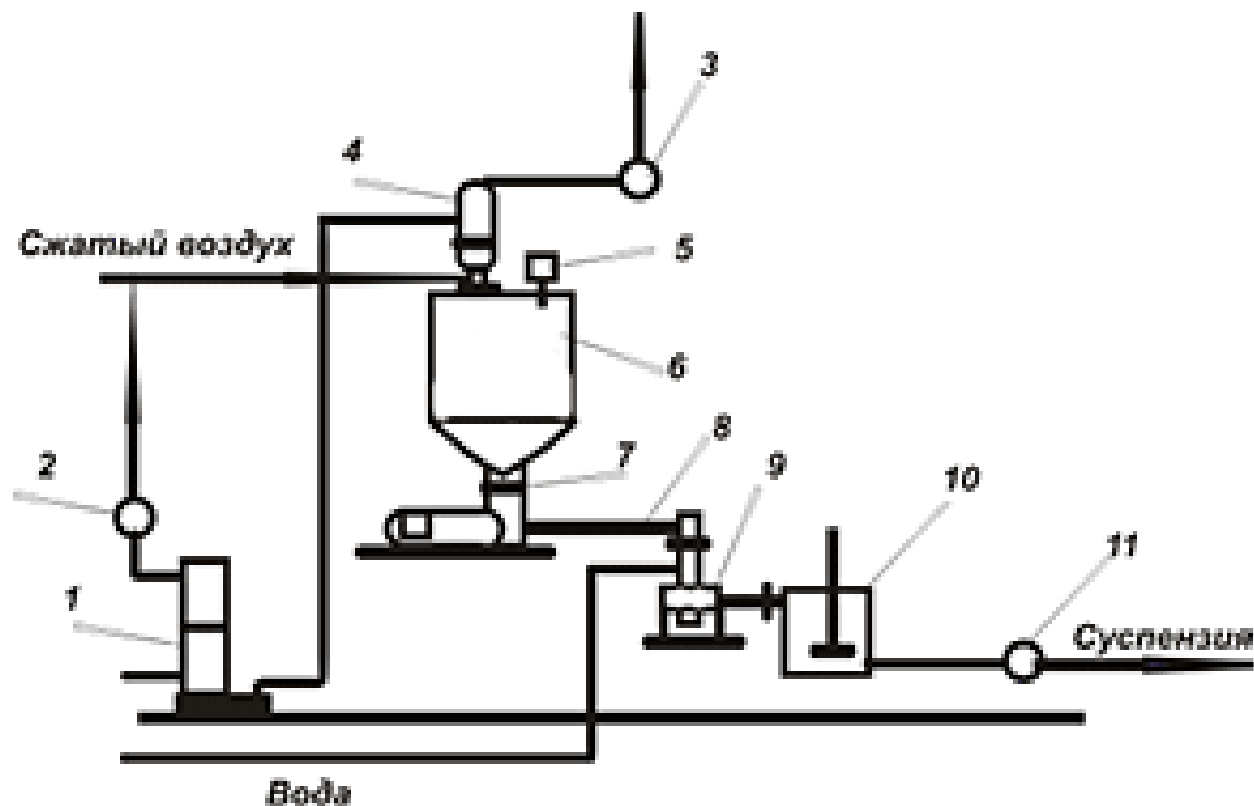


Рисунок 3.9 – Схема установки для суспензирования порошкового угля

1 – загрузочное устройство, 2 – вентилятор, 3 - воздуходувка, 4 – пылеуловитель, 5 – фильтр, 6 – бункер, 7 – заслонка, 8 – дозирующий шнек, 9 – смеситель, 10 – емкость для суспензии с мешалкой, 11 – дозирующий насос

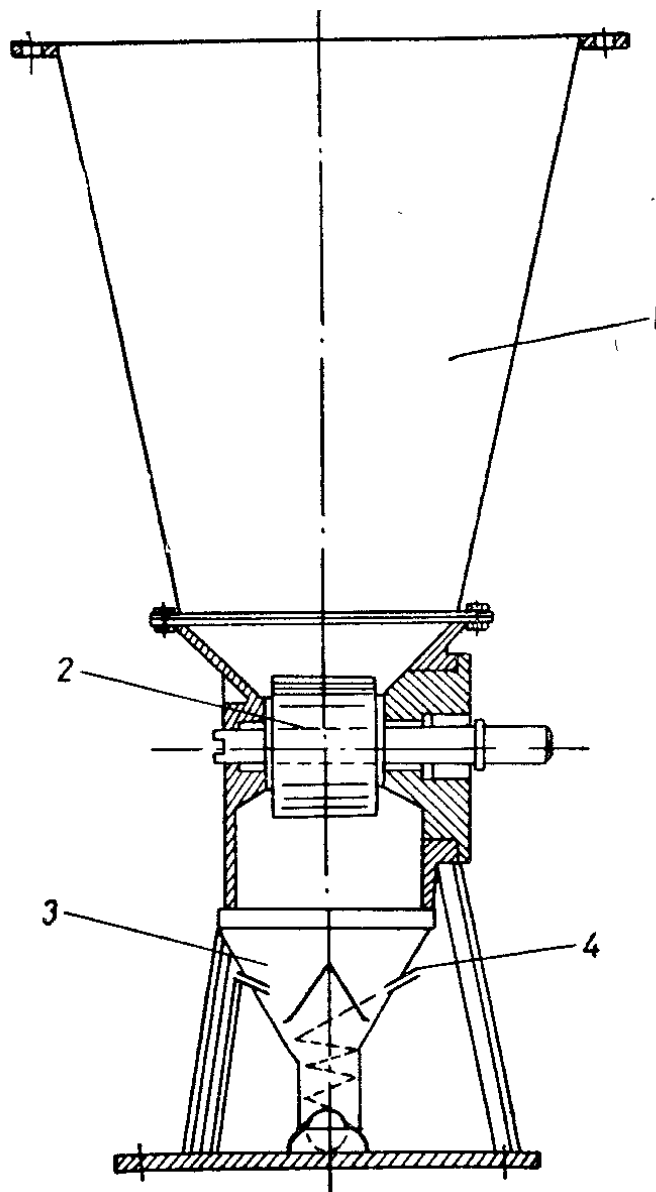


Рис. 3.10 – Схема дозирующего и смешительного аппарата для углевания воды.

1 – бункер аппарата, 2 – зубчатое колесо, 3 – смеситель, 4 – струенаправляющие сопла

Углевание производят пульпой активированного угля (ПАУ). Доза активированного угля зависит от интенсивности загрязнения и определяется для каждого конкретного случая в ходе предварительных испытаний. Исходя из литературного обзора по данным для данного предприятия она будет находиться в пределах 1-5 мг/л, так как пульпа вводится после осветлителя.



«Концентрация водно-угольной суспензии должна находиться в пределах 5–10%» [26]

Наиболее подходящим углем для проведения процесса «углевания» является уголь марки ОУ-А, который обеспечивает быстрое достижение адсорбционного равновесия и обладает относительно высокой адсорбционной емкостью по отношению к большинству органических веществ. Также для нужд углевания широко используется уголь марки СПДК-27Д. Технические характеристики углей этих марок рассмотрены в первой главе. Размер зерен пылевидных углей лежит в пределах 3-23 мк, что разрешает использовать его для углевания без предварительной подготовки.

Реализация процесса углевания не требует значительных капитальных затрат, необходимо лишь строительство блока приготовления и дозирования ПАУ и склада ПАУ. К недостаткам данного метода стоит отнести избыточный расход угля по сравнению с применением угольных фильтров.

### Выводы по главе 3

1. Наиболее подходящим вариантом сезонной доочистки от органических загрязнений на предприятии ОАО «ТОАЗ», по мнению автора, является вариант установки блока доочистки после осветлителя, так как в этом случае доочистка направлена на удаление растворенной органики.
2. Преимуществами установки озонирования являются высокая технологичность и автоматизация процесса, высокая монтажная готовность установки. К недостаткам можно отнести высокую стоимость, высокие требования к квалификации персонала.
3. Преимуществами установки углевания являются низкие капитальные затраты, простота установки, эффективность очистки. Недостатком является низкая степень автоматизации, необходимость сооружения склада угля.
4. Окончательный выбор варианта совершенствования схемы водоподготовки может быть принят после проведения технико-экономического обоснования, включающего помимо затрат на оборудование затраты на эксплуатацию, техническое обслуживание, персонал и дополнительные сооружения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Данные двухлетних наблюдений показателей качества воды Куйбышевского водохранилища показали значительный диапазон изменения в течение года содержания органических загрязнений. Также отмечено, что данные перманганатной и бихроматной окисляемости отличаются более чем в 2,5 раза. Это означает, что оценка качества воды Куйбышевского водохранилища только по показателю перманганатной окисляемости недостаточна и фактическое содержание органических загрязнений в воде больше, чем принято при разработке схемы водоподготовки предприятия.
2. Требование регламента предприятия к воде по показателю перманганатной окисляемости составляет 4,5 мгО<sup>2</sup>/л, однако при показателе уже более 4-6 мгО<sup>2</sup>/л высока вероятность появления биологических обрастаний. Существующая водоподготовка с возможностью очистки от органических загрязнений 50-70% не может обеспечить нормируемое регламентом предприятия качество воды в течение всего года.
3. Предложено два варианта совершенствования системы водоподготовки, которые позволят соблюдать требуемое регламентом предприятия качество воды в период сезонного повышения концентрации органических загрязнений в водоисточнике:
  - совершенствование схемы путем дополнения установкой озонирования;
  - совершенствование схемы путем дополнения установкой углевания.

## РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Использовать для более точного анализа содержания органических веществ в воде Куйбышевского водохранилища помимо метода перманганатной окисляемости также метод бихроматной окисляемости.
2. Составление многолетнего графика по показателям окисляемости вод Куйбышевского водохранилища для более точного прогнозирования сезонного роста органических загрязнений.
3. Проведение натуральных экспериментов совместно с лабораториями производителей активированных углей, оборудования углевания, оборудования озонирования для определения оптимальной точки подключения данного оборудования доочистки, а также для определения точных дозировок озона либо угля.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Хорякова Е.А., Резник Я.Е. Водоподготовка: Справочник / Под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
2. Стребкова Н.А. Изучение поведения органических соединений в процессах сорбции-десорбции на анионитах при водоподготовке: Дисс. канд. техн. наук. – М., 2009 – 162с.
3. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка: Учебное пособие для вузов. - М.: Издательство МГУ, 1996 г. - 680 с; 178 ил.
4. СП 31.13330.2012 - Водоснабжение. Наружные сети и сооружения
5. Технический справочник по обработке воды: в 2 т.: пер. с фр. – СПб.: Новый журнал, 2007.
6. Водная стратегия Российской Федерации на период до 2020 г.: распоряжение Правительства РФ от 27 августа 2009 г. N 1235-р в ред. от 28.12.2010 N 2452-р.
7. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – Информационно-издательский центр Минздрава России № 2002
8. А.В. Селезнева, В.А. Селезнев, К.В. Беспалова. Массовое развитие водорослей на водохранилищах р. Волги в условиях маловодья // Поволжский экологический журнал. – 2014. - № 1. – с. 88 – 96.
9. Модернизация реагентного хозяйства насосно-фильтровальной станции г. Самары с использованием порошкообразного угольного сорбента / Д.В. Астраханцев, А.А. Кирсанов, В.Н. Ерчев и др. // Водоснабжение и санитарная техника. – 2011. – № 9, ч.2 – с. 22 – 25

10. В.И. Ильин, С.О. Вараксин, В.А. Колесникова, Г.А. Кокарев. Электрохимическая подготовка природных вод // Сантехника – 2001. - № 5
11. Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2015 году». – М.: НИИ-Природа, 2016. – 270 с.
12. А.Г. Первов, А.П. Андрианов. Метод ультрафильтрации в современном водоснабжении проблемы и перспективы // Сантехника. – 2006. - № 5. – с. 88 – 96.
13. Б.М. Долгоносков. Предпосылки системной катастрофы в централизованном водоснабжении // Сантехника – 2002. - № 4
14. Кузнецкая ТЭЦ. Модернизация. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.rosteplo.ru/w/Кузнецкая\\_ТЭЦ](http://www.rosteplo.ru/w/Кузнецкая_ТЭЦ). Дата обращения: 02.04. 2017.
15. Озонирование в системах водоподготовки // Сантехника – 2001. - № 3.
16. Орлов В.А. Озонирование воды – М.: Стройиздат, 1984. – 88 с.
17. Справочник проектировщика. Водоснабжение населенных мест и промышленных предприятий / Под ред. И.А. Назарова. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1977 – 288с.
18. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др. – М.: Химия, 1983. – 288 с., ил.
19. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования – М.: ДеЛи принт, 2004. – 328 с.
20. Журба М.Г., Соколов Л.И., Говорова Ж.М. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений: в 3 томах: том 2: издание второе, переработанное и дополненное. Учебное пособие. – М.: Издательство АСВ, 2004. – 496 с.

21. Качество поверхностных вод Куйбышевского водохранилища в условиях различной водности / В.З. Латыпова, О.В. Никитин, Н.Ю. Степанова и др. // Российский журнал прикладной экологии. – 2015. – №4. – с. 25 – 32.
22. Изучение коагулирующей способности новых алюминийсодержащих коагулянтов для очистки природных вод / А.А. Беляк, В.И. Жаворонкова, А.Д. Смирнов и др. // Водоснабжение и санитарная техника. – 2013. – №5. – с. 32 – 36.
23. Кузнецов Л.К. Современный этап развития системы водоподготовки города Уфы, как крупного промышленного центра нефтехимического профиля // Нефтегазовое дело. – 2006. – №2
24. Технический каталог «Озонаторное оборудование» ООО «Курганхиммаш»
25. Каталог технических характеристик «Оборудование и технологии BWT. Bewazon – установка озонирования»
26. Сайт АО «Сорбент». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sorbent.su/>. Дата обращения: 02.04. 2017.
27. ГОСТ 4453-74 – Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия.
28. ТУ 2162-534-05795731-2012 – Уголь активный древесный порошкообразный СПДК.
29. Е.В. Власенко, И.А. Годунов, С.Н. Ланин и др. Сравнительный анализ структурных и сорбционных характеристик терморасширенных графитов и активных углей в очистке воды от органических веществ // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46 №4 – С. 231-235
30. ГОСТ 33614-2015 – Угли активированные. Номенклатура показателей качества.

31. ГОСТ 31829-2012 – Оборудование озонаторное. Требования безопасности.
32. Л.В. Можяев, И.М. Помозов, В.К. Романов. Озонирование в водоподготовке. История и практика применения // СОК – 2004. - № 12
33. О.В. Мосин. Использование озона в водоподготовке // СОК – 2011. - № 9
34. О.В. Мосин. Технологический расчет озонаторов барьерного типа // СОК – 2015. - №2.
35. О.В. Мосин. О процессе адсорбции на твердых адсорбентах // СОК – 2014. - №12.
36. Копылов А. С. Процессы и аппараты передовых технологий водоподготовки и их программированные расчеты: учеб. Пособие для вузов / А.С. Копылов, В.Ф. Очков, Ю.В. Чудова. – М.: Издательский дом МЭИ, 2009. – 222 с.: ил.
37. ГОСТ 2761-84 – Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения.
38. ГОСТ 2874 – Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством.
39. Технология водоподготовки прошла проверку чрезвычайной ситуацией // Журнал «Дальневосточный энергопотребитель» №4 2007. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dalenergy.ru/2007/04/4694/>. Дата обращения: 02.04.2017.
40. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году»
41. Федеральная целевая программа "Чистая вода" на 2011 - 2017 годы (в ред. Постановления Правительства РФ от 26.06.2012 N 640)
42. Жуков А. И., Монгайт И. Л., Родзиллер И. Д. Методы очистки производственных сточных вод. — М.: Стройиздат, 1977. — 208 с.,



43. Куйбышевское водохранилище (научно-информационный справочник) / Отв. Ред. Г.С. Розенберг, Л.А. Выхристюк. – Тольятти: ИЭВБ РАН, 2008. – 123 с.
44. Иванов В.Г. Водоснабжение промышленных предприятий. – Санкт-Петербург, 2003. – 537 с.
45. Алексеев Л.С. Контроль качества воды: Учебник. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ИНФРА-М, 2004. – 154 с. – (Среднее профессиональное образование).
46. Е.Д. Бабенков. Очистка воды коагулянтами – М., «Наука», 1977, стр. 356
47. Копылов А. С. Процессы и аппараты передовых технологий водоподготовки и их программированные расчеты: учеб. Пособие для вузов / А.С. Копылов, В.Ф. Очков, Ю.В. Чудова. – М.: Издательский дом МЭИ, 2009. – 222 с.: ил.
48. Руководство по анализу причин коррозионного отказа систем водяного охлаждения / Nalco Chemical Company; авторы Харвей М. Хироу, Роберт Д. Порт.
49. Эксплуатация систем водоснабжения, канализации и газоснабжения: Справочник / Под ред. В.Д. Дмитриева, Б.Г. Мишукова . – 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1988. 383 с., ил.
50. Иванов В.Г. Водоснабжение промышленных предприятий. – Санкт-Петербург, 2003. – 537 с
51. Хмара В.Ф. Техника озонирования воды Технические записки «Курганхиммаш». – Курган.: ОМР «Курганхиммаш», 2007. – 172 с.
52. Теория и практика получения и применения озона / В.В. Лунин, В.Г. Самойлович, С.Н. Ткаченко, И.С. Ткаченко – М.: Издательство Московского университета, 2016. – 416 с.
53. Регламент ОАО «ТольяттиАзот» цеха №12 ХВО

54. Тольяттиазот [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Тольяттиазот>. Дата обращения: 20.09. 2015.

55. Куйбышевское водохранилище [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://ru.wikipedia.org/wiki/Куйбышевское\\_водохранилище](http://ru.wikipedia.org/wiki/Куйбышевское_водохранилище). Дата обращения: 20.09. 2015.

56. Куйбышевское (Самарское) водохранилище [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http:// water-f.ru/Водные\\_объекты/129/Куйбышевское\\_\(Самарское\)\\_водохранилище](http://water-f.ru/Водные_объекты/129/Куйбышевское_(Самарское)_водохранилище). Дата обращения: 20.09. 2015.