

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

Институт химии и инженерной экологии  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

## **БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему «Разработка мероприятий по улучшению качества промышленных  
вод на ПАО «Тольяттиазот»  
по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология»  
профиль «Химическая технология органических веществ»

Студентка группы ХТбз1231 М.Н. Пискова

Руководитель: к.х.н., доцент В.С. Писарева

Консультант: технолог ц. №12 ПАО «Тольяттиазот» Л.В. Бородова

**Допустить к защите:**

Заведующий кафедрой: д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Тольятти 2017 г.

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

Институт химии и инженерной экологии  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой  
\_\_\_\_\_ Г.И. Остапенко  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

**ЗАДАНИЕ**  
на выполнение Бакалаврской работы

Студенту Писковой Марии Николаевне

**1. Тема:** Разработка мероприятий по улучшению качества промышленных вод на ПАО «Тольяттиазот»

**2. Срок сдачи студентом готовой работы** 16 июня 2017 г.

**3. Исходные данные к работе:** технологическая схема, показатели качества осветленной воды, показатели качества частично-обессоленной воды, производительность установки – 600 м<sup>3</sup>/ч

**4. Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов)** Теоретическая часть – анализ технической и научной информации по ионному обмену, изучение характеристик ионообменных смол и технологии обессоливания с помощью ионитов. Технологическая часть – выбор технологической схемы обессоливания, расчет материального и теплового балансов, подбор и расчет технологического оборудования

**5. Перечень графического материала и иллюстрационного материала (ориентировочный)**

Общие сведения, схема получения ионообменных смол для водоочистки, технологическая схема водоподготовки, схема фильтра смешанного действия, таблицы материального и теплового балансов, расчеты и эффективности внедрения фильтра смешанного действия

**6. Консультант** технолог цехе №12 ПАО «Тольяттиазот» Бородова Л.В.

**7. Дата выдачи задания на выполнение Бакалаврской работы** 6 марта 2017 г.

Руководитель \_\_\_\_\_ к.х.н., доцент Писарева В.С.

Задание принял к исполнению \_\_\_\_\_ Пискова М.Н.

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

Институт химии и инженерной экологии  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой  
\_\_\_\_\_ Г.И. Остапенко  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН  
бакалаврской работы**

Студента: Писковой Марии Николаевны  
по теме: Разработка мероприятий по улучшению качества промышленных  
вод на ПАО «Тольяттиазот»

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	7.03-10.04.2017	10.04.2017	выполнен	
Теоретическая часть	11.04-25.04.2017	22.04.2017	выполнен	
Технологическая часть	25.04-8.05.2017	5.05.2017	выполнен	
Расчетная часть	9.05-23.05.2017	22.05.2017	выполнен	
Выполнение чертежей	24.05-30.05.2017	28.05.2017	выполнен	
Выполнение плакатов	31.05-5.06.2017	4.05.2017	выполнен	
Заключение	6.06-8.06.2017	7.06.2017	выполнен	
Предварительная защита	9.06.2017	9.06.2017		
Оформление работы	10.06-14.06.2017			

Руководитель выпускной  
квалификационной работы

\_\_\_\_\_  
(подпись)

к.х.н., доцент В.С.  
Писарева

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

\_\_\_\_\_  
(подпись)

М.Н. Пискова

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

## АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 63 с., 10 рисунков, 5 схем, 8 таблиц, использовано 23 источника, 6 л. графического материала.

ВОДОПОДГОТОВКА, ОБЕССОЛИВАНИЕ ВОДЫ, ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ВОДЫ, Н-КАТИОНИРОВАНИЕ, ОН-АНИОНИРОВАНИЕ, ФИЛЬТРЫ ИОННОГО ОБМЕНА, ФИЛЬТР СМЕШАННОГО ДЕЙСТВИЯ, ФСД, ИОННООБМЕННЫЕ СМОЛЫ, КУ-2-8, АВ-2-17, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА

Цель работы – разработка мероприятий по улучшению качества промышленных вод методом ионного обмена на предприятии ПАО «Тольяттиазот».

Графическая часть выполнена на 6 листах и включает: общие сведения, схему получения ионообменных смол для водоочистки, технологическую схему водоподготовки до модернизации и после, схема фильтра смешанного действия, таблицы материального и теплового балансов, расчеты и эффективность внедрения фильтра смешанного действия

В теоретической части описываются: ионообменные смолы, их виды и характеристики, применение их в процессах фильтрации; химизм и механизмы Н-катионирования и ОН-анионирования; технологический процесс получения обессоленной воды в цехе №12 предприятия ПАО «Тольяттиазот».

В технологической части работы предложено использование фильтра смешанного действия для получения глубоко-обессоленной воды. Произведены расчеты материального и теплового балансов. Рассчитаны основные размеры аппарата, время регенерации фильтра, количество ионообменных смол, необходимое для стабильной работы фильтра.

## РЕФЕРАТ

Проанализированы литературные данные, в том числе выполнен патентный поиск, по существующим технологиям получения ионообменных смол, применению Н-катионирования и ОН-анионирования в фильтрах ионного обмена для подготовки обессоленной воды, механизму и кинетике процесса ионного обмена.

Подвергнуты более детальному анализу технология получения обессоленной воды в цехе №12 предприятия ПАО «Тольяттиазот» и ионообменные смолы, используемые в водоподготовке данного цеха.

Отмечена возможность углубления степени обессоливания воды, поступающей на очистку. Для этого в данной работе предложена установка фильтра смешанного действия после отдельных фильтров Н-катионирования и ОН-анионирования.

Осуществление такой последовательности позволит получить на выходе с установки глубоко-обессоленную воду с содержанием кремния менее 20 мкг/дм<sup>3</sup>.

Произведены расчеты материальных балансов фильтров Н-катионирования и ОН-анионирования, фильтра смешанного действия. Рассчитан тепловой баланс процесса водоподготовки. Определены размеры фильтра смешанного действия, время регенерации фильтра, количество ионообменных смол, необходимое для стабильной работы фильтра.

Эффективность проекта основывается на возможности углубления степени обессоливания воды, применяемой в дальнейшем в качестве питательной воды агрегатов аммиака.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	7
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	10
1.1 Характеристика процесса ионного обмена .....	10
1.1.1 Фильтрация воды методом ионного обмена .....	13
1.1.2 Кинетика процесса катионного обмена на катионитовом фильтре .	13
1.1.3 Методы подготовки анионитов .....	15
1.2 Получение ионообменных смол.....	17
1.2.1 Получение ионообменных смол сульфированием полистирола.....	18
1.2.2 Хлорметилирование ароматических полимеров.....	19
1.3 Технология ионного обмена .....	20
1.3.1 Принцип Na-катионирования.....	21
1.3.2 Принцип H-катионирования .....	23
1.3.3 Принцип OH-анионирования .....	25
1.3.4 Технологический процесс получения обессоленной воды в цехе №12 предприятия ПАО «Тольяттиазот».....	28
1.4 Ионообменные смолы, используемые в водоподготовке цеха №12 на ПАО "Тольяттиазот" .....	33
1.4.1 Характеристика смолы Пьюролайт С100 .....	35
1.4.2 Характеристика смолы Пьюролайт А100 .....	36
1.4.3 Характеристика смолы Пьюролайт А600 .....	38
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	39
2.1 Оптимизация технологии водоподготовки для получения глубоко- обессоленной воды .....	39
2.2 Материальный баланс процесса водоочистки .....	45
2.2.1 Материальный баланс н-катионитного фильтра I ступени очистки	45
2.2.2 Материальный баланс анионитного фильтра I ступени очистки.....	49
2.2.3 Материальный баланс фильтра смешанного действия .....	50
2.3 Тепловой баланс процесса водоочистки .....	51
2.4 Расчет фильтра смешанного действия с внутренней регенерацией.....	54
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	60
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	61

## ВВЕДЕНИЕ

Вода используется практически в каждом промышленном процессе, ее чистота и качество играет важную роль в производстве, поэтому к качеству воды предъявляются высокие требования.

Вода уникальна по составу в зависимости от источника и практически всегда требует обработки. Чтобы было возможно использовать воду в производственном процессе ее нужно подготовить, а именно убрать вредные примеси. Это может быть либо декарбонизация, либо деминерализация.

Экологическая обстановка ухудшается с каждым годом, а требования к качеству воды ужесточаются. Это касается не только воды используемой в бытовых целях, но и воды используемой на нужды производства. Подготовка промышленной воды осуществляется по определенной технологической схеме в зависимости от норм качества. Особое место в этой схеме отводится фильтрации.

Методы очистки могут отличаться, это зависит от характера производства. Точный метод подготовки можно узнать только после полного сбора информации, как о производстве, так и о используемой воде. Схемы, используемые на производстве, зависят от сферы деятельности компании, они должны быть оптимальны и удовлетворять потребности в фильтрации перед использованием воды. При выборе методов водоподготовки учитываются не только способы очистки, но и площадь занимаемой техники и необходимость в многоступенчатой фильтрации, то есть несколько ступеней очистки [2].

Состав исходной воды и требования, предъявляемые к очищенной воде, являются основополагающими для создания аппаратурно-технологической схемы водоподготовки. Для химических производств водоподготовка включает, как правило, две основные стадии:

- 1) Осветление и умягчение воды;
- 2) Обессоливание воды.

Осветление представляет собой удаление из воды коагуляцией, отстаиванием и фильтрованием коллоидальных и суспензированных загрязнений. Умягчение – устранение жёсткости воды осаждением солей кальция и магния известью. В основе метода лежит отстаивание и изветкование с коагуляцией. Эта стадия основана на переводе растворенных в воде веществ в нерастворимые соединения, которые выпадают в осадок и удаляются. При коагуляции в раствор вводятся специальные реагенты, при взаимодействии которых с водой образуется новая малорастворимая высокопористая фаза. Происходит также соосаждение тяжелых металлов, по свойствам близких к вводимому в раствор коагулянту.

Обессоливание воды означает уменьшение содержания в ней растворенных солей.

Промышленная вода, используемая на предприятиях, подразделяется на слабообессоленную и глубокообессоленную.

Обессоливание проводится следующими способами:

- Термический метод обработки воды;
- Метод ионного обмена;
- Метод обратного осмоса и нанофильтрация.

С 60-х годов 20 века в водоочистке стали применять ионообменные смолы, но особенное распространение получили в конце 80-х - в 90-х годах.

Они представляют собой скопление мелких шариков, их изготавливают из полимерных материалов. Смолы обладают способностью впитывать в себя ионы различных веществ, в замен отдавая запасенные

раннее ионы. Этот процесс называется ионным обменом. Отсюда и название применяемых смол – ионитов.

Следует отметить, что во многих случаях метод ионного обмена экономичнее обратного осмоса. Для глубокого обессоливания эффективнее использовать ионный обмен.

Целью данной работы является разработка мероприятий по улучшению качества промышленных вод методом ионного обмена на предприятии ОАО «Тольяттиазот».

Задачи:

1. Анализ технической и научной информации по ионному обмену;
2. Изучение технологических характеристики ионообменных смол;
3. Изучение технологии обессоливания с помощью ионитов;
4. Выбор технологической схемы обессоливания;
5. Подбор и расчет технологического оборудования;
6. Оценка эффективности работы.

## 1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1.1 Характеристика процесса ионного обмена

Обессоливание воды – это снижение концентрации растворенных в ней солей. Процедура может носить тотальный характер, когда жидкость лишается любого соляного содержания или частичный, когда в ней остается заданное количество минеральных солей.

Обессоливание промышленной воды может быть достигнуто разными методами. Наиболее распространенные схемы глубокой очистки включают ионный обмен, осуществляющийся на ионитовых фильтрах. Ионитами называются вещества, которые способны проводить сорбционный обмен ионов с раствором электролитов.

Иониты представляют собой твердый зернистый материал, который набухает в воде, но не растворяется. Иониты, используемые для очистки воды подразделяются на естественные и искусственные. К первой группе относятся гумусовые угли, глаукониты, а ко второй – синтетические ионообменные смолы, сульфированные угли. Наиболее широко в химической технологии применяется именно вторая группа – ионообменные смолы (иониты).

Иониты – сетчатые полимеры, трехмерного строения, которые не растворяются в воде, но которые ограниченно набухают в ней, содержат группы, способные к обмену ионов. Значительно сильное влияние на свойства ионитов оказывает число и длина мостиков, которые соединяют линейные цепи полимеров.

Иониты делятся на катиониты и аниониты.

Катионит состоит из матрицы – нерастворимая твердая основа. Это небольшая гранула размерами примерно 1мм в диаметре (рисунок 1.1).

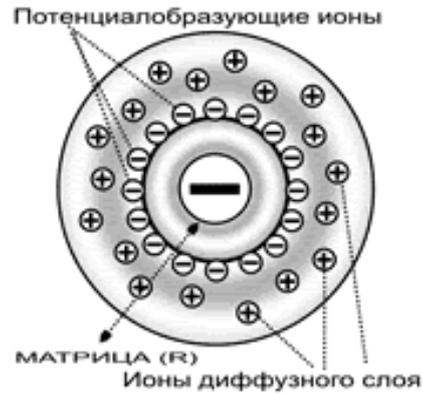
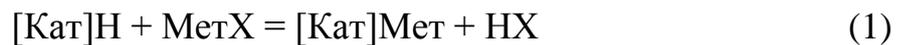


Рисунок 1.1 – Катионит в реакции катионного обмена.

Потенциалобразующие ионы определяют возникновение отрицательного заряда, а ионы диффузного слоя (положительный заряд) компенсируют заряды потенциалобразующих ионов. В отличие от отрицательных ионов, которые фиксированы на матрице, ионы в диффузном слое могут легко быть замененными на другие ионы в эквивалентных количествах.

Вода является Н-катионированной, если она прошла через катионит в Н-форме (реакция 1):



где  $[\text{Кат}]Н$  - катионит в Н-форме;

$\text{Мет}$  –  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  - катионы металлов;

$Х$  -  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  - кислотные остатки.

Анионит состоит из матрицы – нерастворимая твердая основа. Это небольшая гранула размерами примерно 1мм в диаметре (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Анионит в реакции анионного обмена.

Потенциалобразующие ионы закреплены на матрице.

При прохождении Н-катионированной воды через анионит в ОН-форме (реакция 2):



где  $[\text{An}]\text{OH}$  - анионит в ОН-форме;

$\text{X}$  -  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  - кислотные остатки.

Катионообменные смолы подразделяются на сильнокислотные и слабокислотные. Сильнокислотные обменивают катионы в растворах при любом рН, а слабокислотные только в щелочных средах при рН меньше 7. Анионообменные смолы, бывают сильноосновные, слабоосновные, а также промежуточной и смешанной основности. Сильноосновные способны к обмену анионов в растворах с любым рН и степенью диссоциации, а слабоосновные в средах с рН меньше 7.

Природная вода – многокомпонентная система и, в зависимости от её назначения, важно правильно выбрать наиболее оптимальный способ подготовки воды к применению. В этой связи ионообменной смолы обладают способностью извлекать ионы из окружающего раствора в результате равноценного обмена [5].

### 1.1.1 Фильтрация воды методом ионного обмена

Ионообменная фильтрация основана на способности ионов изменять ионный состав воды. Метод ионного обмена применяется для получения полного обессоливания воды или для получения минимальной концентрации загрязняющих веществ [6].

Ионообменный метод распространен из-за ряда преимуществ:

- Примеси, удаляемые из воды, не образуют осадка;
- Простота обслуживания;
- Конструкции фильтров однотипные;
- Автоматизированность процесса;
- Теплоноситель не меняет свойств, при изменении температуры;
- Работа фильтра в технологической схеме идет по двум режимам: ионный обмен и регенерация.

### 1.1.2 Кинетика процесса катионного обмена на катионитовом фильтре

Главный фактор процесса – это скорость ионообмена между ионами воды и катионами. На поверхности омываемой частицы имеется водная пленка, через которую нужно пройти ионам  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , чтобы попасть внутрь частицы смолы и устремиться к центрам ассоциации с функциональной группой.

Этого не наблюдается у чистых смол, так как их диффузионные пути не загрязнены и не заблокированы. Если увеличить скорость потока, то толщина водной пленки уменьшится, что облегчит прохождение через нее ионов. При увеличении температуры снижается вязкость умягченной воды, тем самым улучшая кинетику ионообмена.

Еще одним важным моментом считается взаимоотношения обмена частицы к е поверхности. Чем меньше диаметр, тем больше на каждую функциональную группу приходится поверхность обмена.

Обменная скорость катионов зависит от взаимодействия на поверхности раздела катионит-вода и определяется стремлением катионита.

При необходимом размере катионита происходит экстрамицелярный обмен на наружной поверхности. Когда же размеры капиллярных каналов больше диаметра гидратированных ионов, происходит энтрамицелярный обмен. Скорость такого обмена меньше, но обменная способность выше.

Каждый катионит характеризуется обменной емкостью, которая определяется количеством катионов в г-экв/дм<sup>3</sup>, обменивающихся во время фильтроцикла.

Во время работы в слое катионита наблюдаются три зоны: истощенного, работающего и свежего катионита. Это объясняется тем, что вода пропускается сверху вниз через слой катионита, в результате происходит изменение ионного состава (умягчение). Верхний слой, умягчающий воду, носит название работающего катионита или слой умягчения. При фильтровании наблюдается истощение верхнего слоя катионита. Тем самым зона умягчения постепенно опускается в нижележащие слои, то есть в процесс обмена включается последовательно слой за слоем [7].

Ионообменная способность сорбентов характеризуется их обменной емкостью, зависящей от числа функциональных ионогенных групп в единице массы или объема ионита.

Различают полную и рабочую обменную емкость катионитов.

Полная обменная емкость – это все то возможное количество грамм-эквивалентов катионов, которое может быть уловлено 1 м<sup>3</sup> катионита до окончательного исчерпания своего ресурса, то есть до того момента, пока жесткость воды на выходе не будет равна жесткости воды на входе.

Рабочая обменная емкость катионного фильтра выражает то количество грамм-эквивалентов катионов, которое может задержать 1 м<sup>3</sup> катионита до момента их проскока, то есть до того момента, когда жесткость воды на выходе начнет расти.

### 1.1.3 Методы подготовки анионитов

Чистота продукта – требования предъявляемые к анионитам, которые используются в изготовлении анионообменных мембран. А также нахождение анионита в солевой форме для достижения нужных электропроводных свойств анионообменных мембран.

Низко- и высокоосновные аниониты подготавливают методом обработки их водным раствором соли и щелочи, в котором дополнительно находится очищающий агент концентрацией 0,1-50%. Этот процесс проводят для очищения анионитов от гуминовых кислот, танина, лигнина и так далее. В роли очищающего агента выступают диэтиленгликоль и его производные.

Недостатки этого метода в применении в составе промывочного раствора дефицитных органических добавок делают процесс невыгодным, также усложняется процесс с целью выделения из промывочного раствора добавочных компонентов, для повторного применения. Но самый главный недостаток – это действие высококонцентрированного промывочного раствора на окружающую среду [8].

Используется метод в котором анионит подвергают обработке 4% едким натром, затем последовательно промывают от избытка водой и 5% раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для получения солевого раствора [9].

Недостатками этого метода являются следующие факторы: процесс многостадийный; расход большого количества воды; расход большого количества едкого натра для перевода анионита в гидроксильную форму. Образовавшийся в процессе NaCl попадает в сточные воды, и оказывает существенное влияние на окружающую среду. Кроме того, дополнительно получается натриевая соль (сульфат натрия) при нейтрализации щелочи в процессе перехода анионита в солевую форму из гидроксильной.

Применяется метод очистки примесей из высокоосновных анионитов и сильнокислотных катионитов, выдерживанием их в течение 2-12 часов в 10% растворе NaCl с добавлением 1% каустической соды. Количество соли и щелочного агента составляет 2-4 и 0,3-0,5 экв на 1 экв ионообменной емкости, обрабатываемой смолы [10].

Недостатки: большой расход реагентов; анионит характеризуется низкой электропроводностью, что затрудняет его применение в качестве анионного обмена.

Известен способ очистки, где анионит подвергают обработке острым паром с содержанием 1-1,5% раствора хлористого натрия.

Недостатки: применение дорогого и дефицитного теплоносителя пара в количестве 27,1 кг/кг анионита; чистота анионита не достигает норм, для получения ионообменных мембран; большой расход NaCl.

Метод очистки анионитов для получения анионообменных мембран имеет следующую технологию: анионит обрабатывают раствором электролитов (раствором щелочи с концентрацией больше 0,3 массовых) или воду – в количестве 1,3-1,15:1).

В этом случае упрощается технология получения высоко- и среднеосновных анионитов, уменьшается расход реагентов и, следовательно, уменьшается количество реагентов в сточных водах. В итоге получаем

очищенный анионит в более термостойкой смешанной гидроксильно-солевой форме [11].

## 1. 2 Получение ионообменных смол

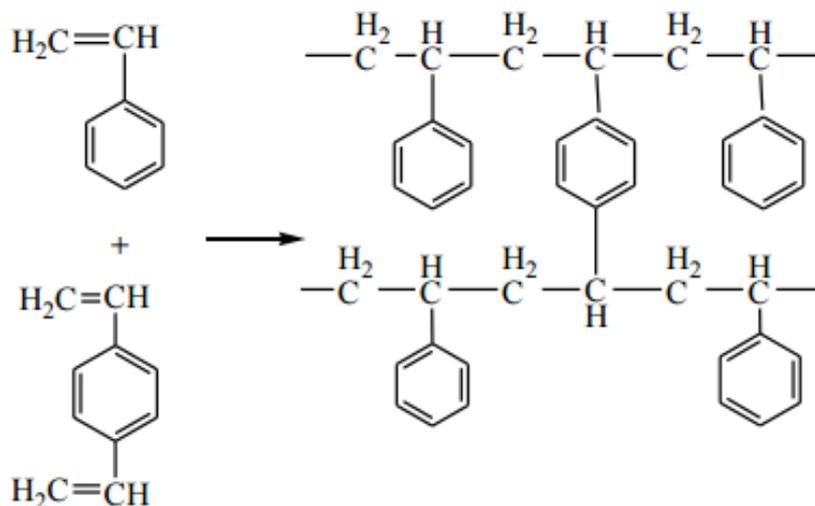
Ионообменные смолы получают полимеризацией или поликонденсацией мономеров, содержащих ионогенные группы. Обычно ионы, производятся в солевых (натриевых) или смешано-солянных формах (натрий-водородная), производят иониты переведенные в рабочую форму (водородную).

Для технологических нужд получают ионообменные смолы с одинаковым гранулометрическим составом зерен. К преимуществам такой технологии можно отнести: получение зерен с любым средним размером в диапазоне 300-1000 мкм; ограничить наибольшее отклонение от среднего размера для 95% общего количества зерен; привести к минимуму количество треснувших и поврежденных зерен; повысить механическую прочность; повысить осмотическую, химическую стойкость; стойкость к отравлению органикой и другими веществами.

Применяют ионообменные смолы в обессоливании и смягчении воды для котельных, теплоэлектростанций, атомных станций, в теплоэнергетике, в гидрометаллургии.

Широкое применение в промышленности получили смолы на основе сополимеризации дивинилбензола и стирола, продукт которой является матрицей ионитов [12]. Схема 1.1 демонстрирует процесс получения такой смолы.

Схема 1.1 – Сополимеризация дивинилбензола и стирола

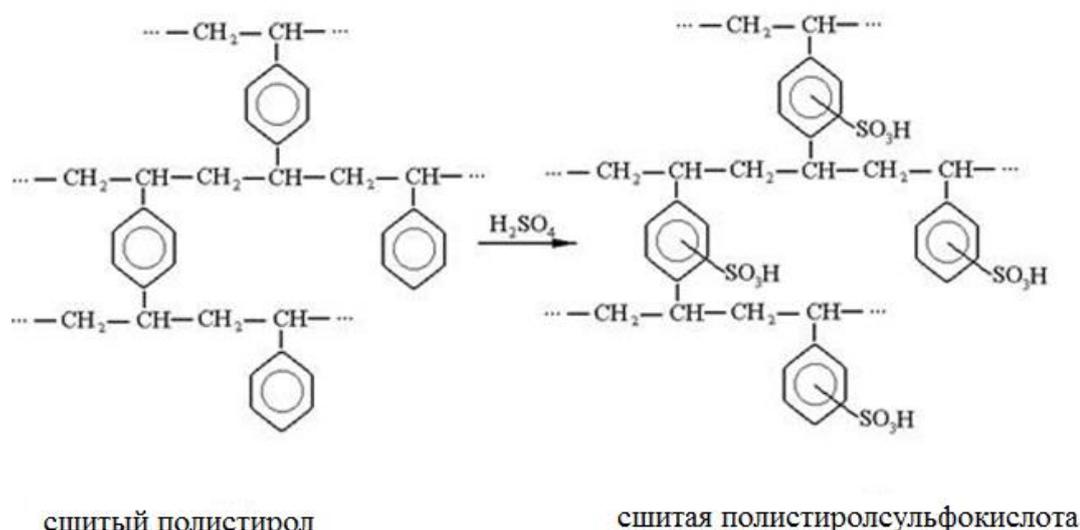


Ионообменные смолы получают с помощью сульфирования или хлорметилирования матрицы.

### 1.2.1 Получение ионообменных смол сульфированием полистирола

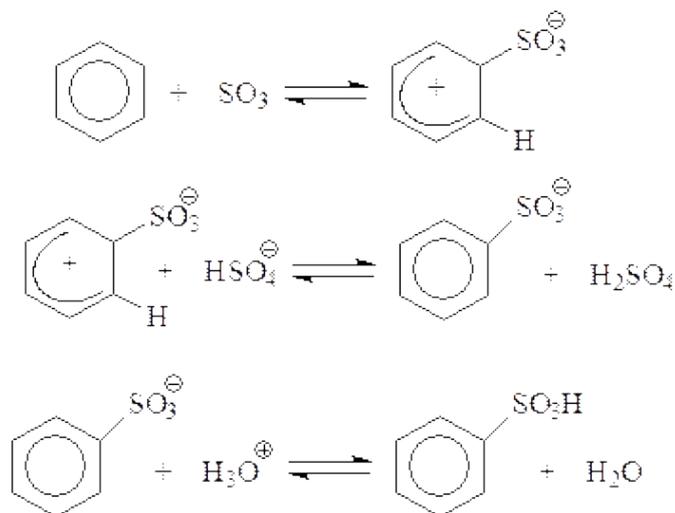
На растворенный полистирол воздействуют серной кислотой, олеумом или хлорсульфоновой кислотой, в результате получают *p*-сульфокислоту полистирола. В процессе реакции образуются сульфоновые мостики между макромолекулами полимера (схема 1.2).

Схема 1.2 – Сульфирование полистирола



Механизм процесса сульфирования полистирола состоит из следующих элементарных стадий (схема 1.3):

Схема 1.3 – Стадии сульфирования полистирола

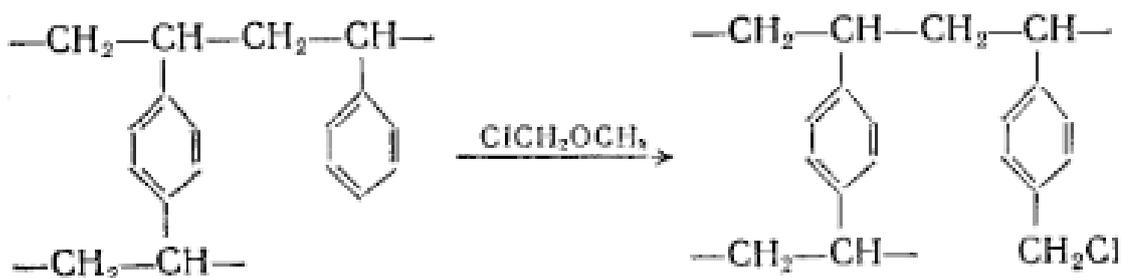


Реакции сульфирования отличаются от реакций электрофильного замещения тем, что они являются обратимыми, и этот процесс проходит с заметным кинетическим изотопным эффектом.

### 1.2.2 Хлорметилирование ароматических полимеров

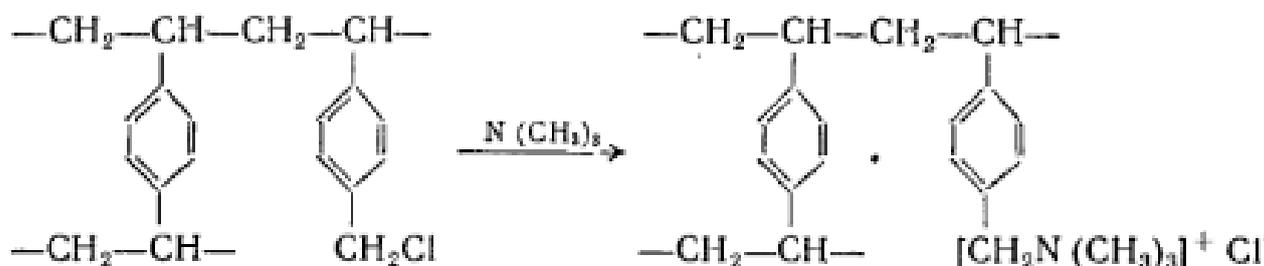
Обычно процесс хлорметилирования осуществляют в растворителе, таком как дихлорэтан, четыреххлористый углерод или нейтральный эфир. При этом происходит замена атомов хлора на другие в зависимости от получаемых смол кислотного или основного характера, что отражено на схеме 1.4.

Схема 1.4 – Хлорметилирование ароматических полимеров



Далее замещение атомов хлора различными третичными аминами приводят к получению анионообменных смол (схема 1.5).

Схема 1.5 – Получение анионообменных смол



В зависимости от природы аминогрупп возможно получить аниониты различной степени основности, [13].

Ионообменная фильтрация позволяет очистить воду от солей, которые образуют накипь [14].

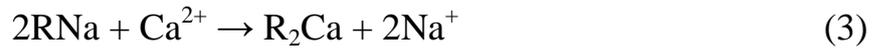
Для того чтобы понимать, насколько важна водоочистка можно сказать, что один миллиметр накипи на поверхности теплообмена приводит к 10% перерасходу топлива. Правильная организация водоочистки помогает продлить срок службы оборудования и сэкономить.

### 1.3 Технология ионного обмена

Процессы и аппараты, в зависимости от иона который обменивают, называют: Na-катионирование, Na-катионитный фильтр; H-катионирование, H-катионитный фильтр; OH-анионирование, OH-анионитный фильтр. Стоит заметить, что Na-катионирование, как процесс, можно использовать самостоятельно для умягчения воды, а процесс H- и OH-ионирование только совместно в схемах обессоливания воды.

### 1.3.1 Принцип Na-катионирования

Используют для умягчения воды методом фильтрования ее в натриевой форме через слой катионита. При этом происходит обмен ионов, обуславливающих жесткость воды  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на ионы  $\text{Na}^{2+}$  (реакции 3,4):



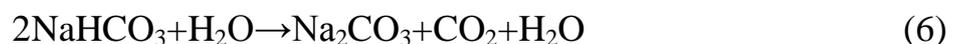
где R-матрица с неизменными зарядами не имеющая обменного иона, являющаяся одновалентной.

Определяющим показателем при проведение процесса, является то что остаточная жесткость фильтра при Na-катионировании при правильных условиях регенерации фильтра может быть получена в размере 5-10мкг-экв/дм<sup>3</sup>.

При Na-катионировании анионный состав воды остается постоянным, жесткость исходной воды преобразуется в гидрокарбонат натрия (реакция 5):



Далее в котле оно превращается в гидроксид натрия, который может дать начало щелочной коррозии (реакции 6,7):



Главный недостаток процесса Na-катионирования является постоянство величины щелочности, поэтому такой процесс может применяться самостоятельно только при подготовке воды для теплосети и в качестве добавочной воды для котлов низкого и среднего давления при небольшой щелочности исходной воды. Другой недостаток в увеличении соли в фильтрате при переведении его в массовые единицы  $\text{Na}^+$  (23

единицы),  $\text{Ca}^{2+}$  (20 единиц) и  $\text{Mg}^{2+}$  (12 единиц). Механизм ионного обмена эквивалентен, ионы с меньшей эквивалентной массой ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) заменяются ионом натрия, у которого большая эквивалентная масса (реакции 8,9).

Как только наступает прорыв жесткости (рисунок 1.3), способность катионита в фильтре к ионному обмену надо восстанавливать, путем пропускания через него 6-10% раствора хлорида натрия.

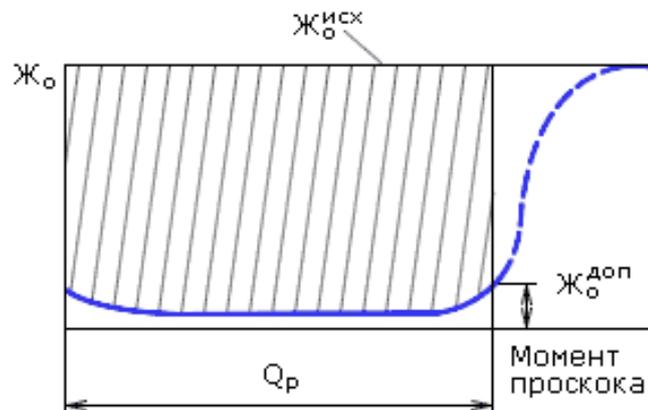
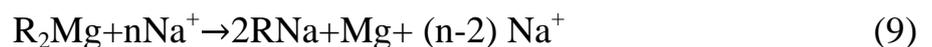
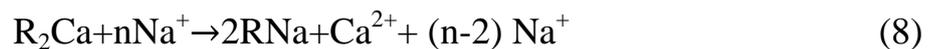


Рисунок 1.3 – Выходная кривая Na-катионитного фильтра



где  $n$  – избыток  $\text{NaCl}$  относительного стехиометрического расхода.

Регенерацию ионита проводят несколькими методами, отличающимися направлениями потоков воды, которую обрабатывают и регенерационного раствора.

При одинаковом направлении, обычно сверху-вниз, регенерация носит название параллельно-точная, она является затратной для умягчения воды из-за расположения ионов  $\text{Na}^+$  и жесткости в слое отработанного материала (рисунок 1.4а). Умягченная вода с резко сниженной жесткостью на выходе проходит через слой не достаточно хорошо восстановленного

катионита и поэтому не в состоянии хорошо умягчиться. Это также может привести к тому, что некоторая часть ионов жесткости переходит в воду.

При несовпадении направлений наилучше регенерируют выходные (по воде) слои катионита (рисунок 1.4б). Так получают одинаковое значение остаточной концентрации ионов в фильтре и фильтрат хорошего качества при уменьшении избытка реагента. Плюсом этого процесса является сокращение количества ступеней очистки за счет улучшения качества фильтрата. К минусам можно отнести сложность оборудования, которое необходимо для того, чтобы слои ионита не перемешивались, при подаче раствора в нижнюю часть фильтра [15].

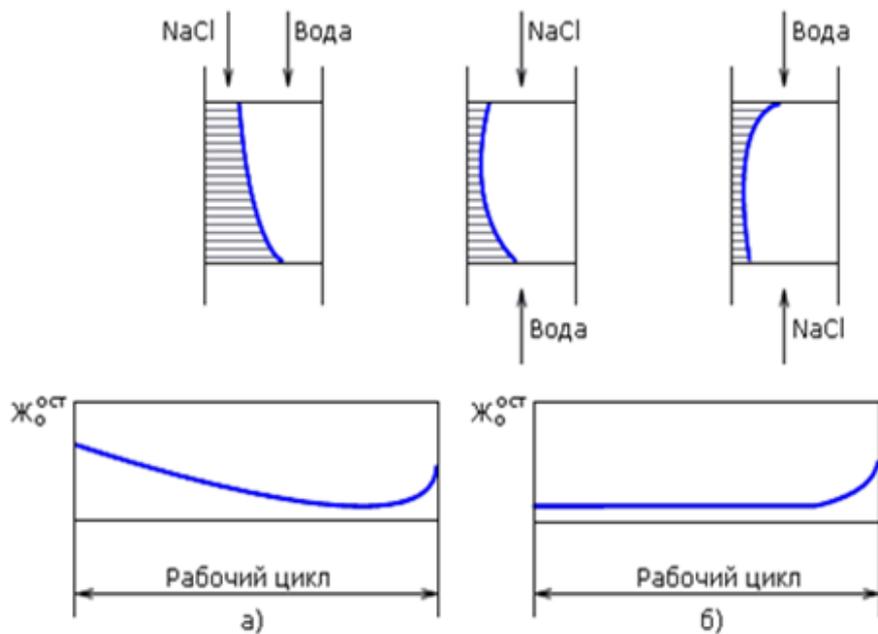
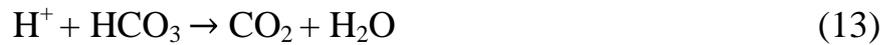


Рисунок 1.4 – Характер изменения остаточных концентраций ионов кальция и магния в слое катионита и остаточная жесткость фильтрата при прямоточной (а) и противоточной (б) регенерациях

### 1.3.2 Принцип Н-катионирования

Используется для замены всех катионов воды на ионы водорода. Н-катионирование применяют только совместно с Na-катионированием или анионированием (реакции 10-13).



При равенстве эквивалентных концентрации катионов и анионов остаточная кислотность может быть рассчитана по формуле 1.1:

$$C_{H^+} = (SA_H - C_{HCO_3^-})_{исх} = (C_{SO_4^{2-}} + C_{Cl^-})_{исх} \quad (1.1)$$

Н-катионитный фильтр работает двумя периодами, которые показаны на рисунке 1.5

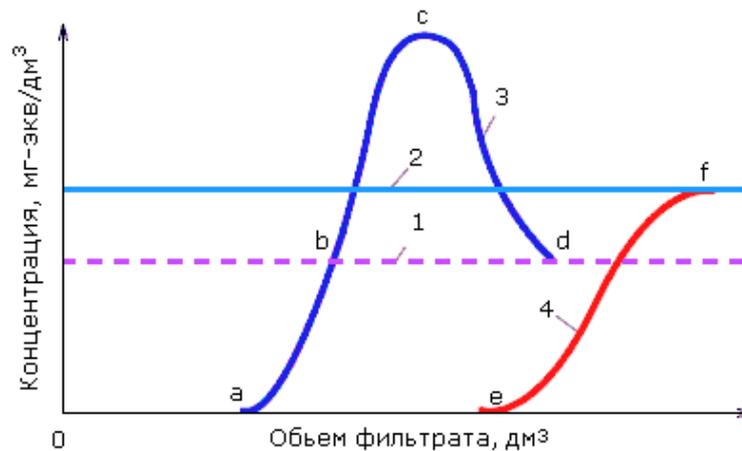


Рисунок 1.5 – Изменение качества Н-катионированной воды

На рисунке 1.5 линия 1 – характеризует количество ионов натрия в исходном растворе, а линия 2 – жесткость исходного раствора. 3 – количество ионов натрия в фильтрате и 4 – жесткость фильтра.

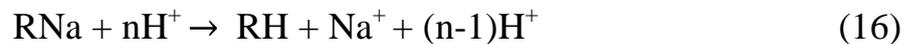
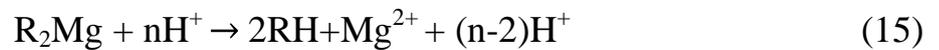
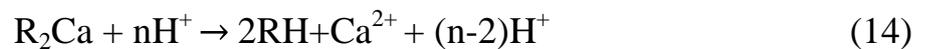
Первый период характеризуется поглощением всех катионов. Точка *a* – проскок  $Na^+$ .

Второй период концентрация иона  $Na^+$  увеличивается, что снижает кислотность, так как снижается количество вытесненных ионов  $H^+$ . В точке *b* прекращается поглощение  $Na^+$ , далее наблюдается обмен  $Ca^+$  и  $Mg^+$

исходного раствора на ион  $\text{Na}^+$ , точка  $c$ , характеризует максимальное вытеснение  $\text{Na}^+$  из катионита,  $d$ -окончание вытеснения. В это время наблюдается в точке  $e$  - начало проскока жесткости до выравнивания жесткости в фильтрате и в исходном растворе точка  $f$ .

Для восстановления Н-катионита используют серную кислоту с концентрацией 1,0-1,5%. Возможно применение соляной и азотной кислоты.

Восстановление Н-катионита характеризуется реакциями 14-16:



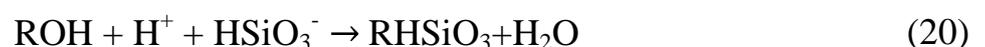
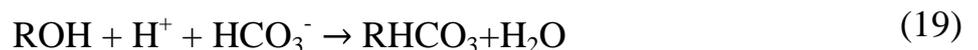
Концентрацию серной кислоты ограничивают из-за загипсовывания слоя катионита [16].

### 1.3.3 Принцип ОН-анионирования

В процессе ОН-анионирования происходит обмен анионов, содержащихся в воде, на ион гидроксила. При фильтровании через анионитный фильтр происходят реакции 17,18:



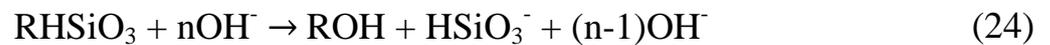
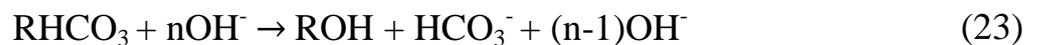
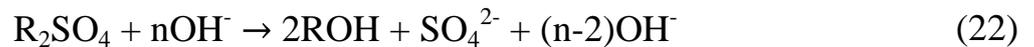
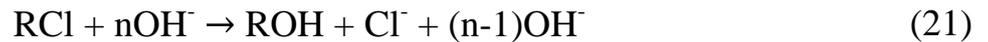
Слабые кислоты также могут участвовать в реакциях обмена, при условии использования сильноосновных анионитов (реакции 19,20):



Удаление анионной составляющей воды проходит двумя ступенями: на первой слабоосновным анионитам удаляют ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ ; на второй сильноосновным анионитом обескремнивают воду.

Соединения кремния – самые трудноудаляемые компоненты, постоянно присутствующие в составе природных вод. Анионитовый метод обескремнивания воды позволяет уменьшить содержание кремнекислых соединений до 0,03 – 0,05 мг/дм<sup>3</sup>.

Восстановление анионитных фильтров происходит 4%-ым раствором гидроксида натрия согласно реакциям 21-24:



Восстановление анионитных фильтров 2 и 1 для снижения расхода NaOH, проводят последовательно, либо пользуются противоточной или ступенчатопротивоточной технологией.

Расход гидроксида натрия на восстановление анионита представлен на рисунке 1.6.

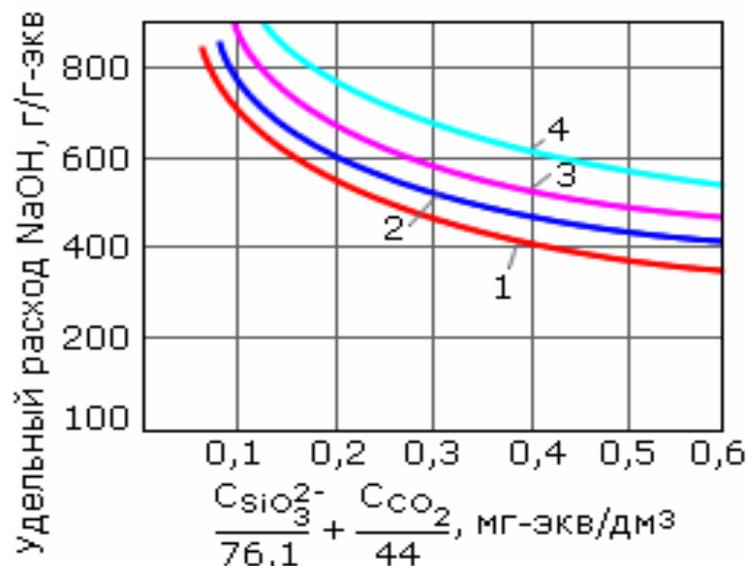


Рисунок 1.6 – Удельный расход гидроксида натрия при обескремнивании воды на восстановление анионита

График на рисунке 1.6 показывает остаточное кремнесодержание фильтра (1,2,3,4) соответственно 0,16;0,12;0,10;0,08 мг/дм<sup>3</sup> при расходе гидроксида натрия 100, 120, 150, 200 кг/м<sup>3</sup>.

Двухступенчатое химическое обессоливание помогает получить высокое качество обработанной воды, которое отвечает нормам питательной воды для барабанных котлов высокого давления. Химическое обессоливание заключается в совокупности ОН-анионирования и Н-катионирования, при этом происходит обмен катионов и анионов на  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ . Такая установка представлена на рис. 1.7. В схеме присутствует декарбонизатор (Д) для удаления  $\text{CO}_2$  из Н-катионированной воды.  $\text{H}_1$  и  $\text{H}_2$  представляют собой катионные фильтры первой и второй ступени, а  $\text{A}_1$  и  $\text{A}_2$  анионные фильтры с загрузкой низкоосновными и высокоосновными анионитами соответственно. Для регенерации Н-катионных фильтров используется серная кислота, а для ОН-анионитных фильтров используется едконатриевая щелочь. БДВ-бак декарбонизованной воды [17].

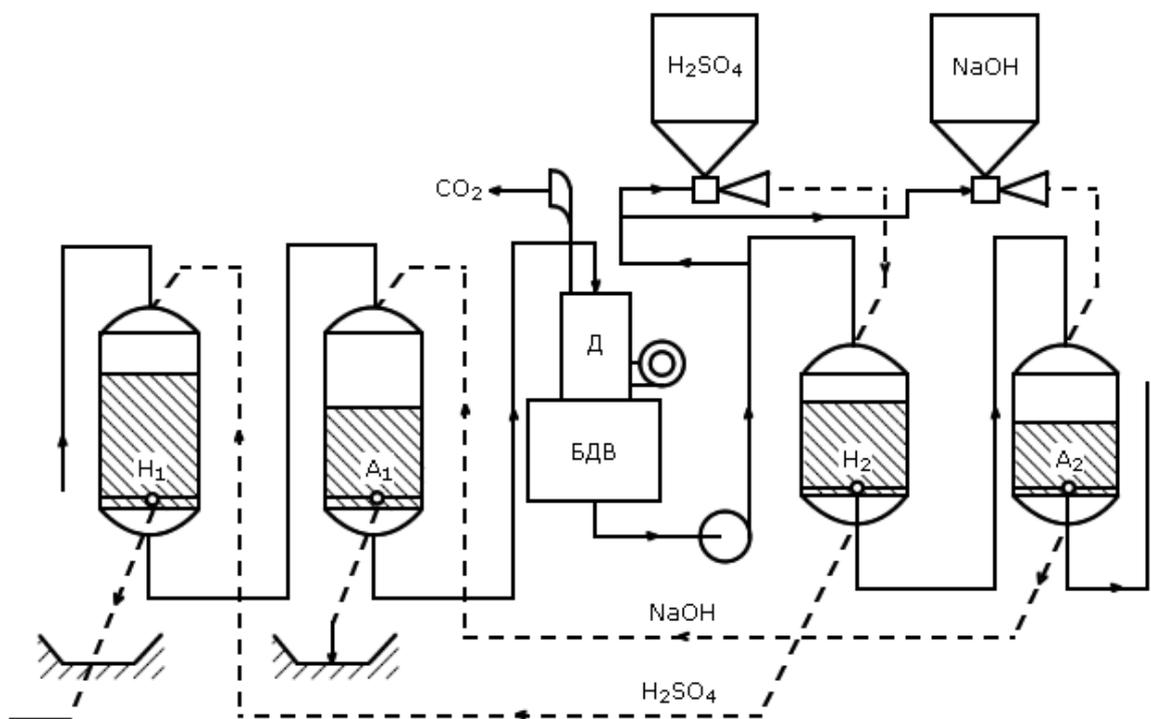


Рисунок 1.7 – Принципиальная схема двухступенчатого химического обессоливания.

### 1.3.4 Технологический процесс получения обессоленной воды в цехе №12 предприятия ПАО «Тольяттиазот»

Технологическая схема процесса представлена на рис. 1.8

Сырьем процесса является: осветленная вода, прошедшая механические фильтры предварительной очистки; серная кислота техническая (марка Б); технический едкий натр (марка Б).

Полупродукты процесса: катионит КУ-2-8, С-600, предназначенные для Н-катионитовых фильтров; анионит А-100 DL, анионит А-600 DL предназначенные для анионитовых фильтров; инерт IF-62.

Целевым продуктом процесса является частично-обессоленная вода, содержание солей в которой менее 3мг/дм<sup>3</sup>.

Принцип действия ионитов в данном процессе заключается в том, что обрабатываемая вода проходя между зерен ионита обменивает часть ионов растворенных в ней на эквивалентное количество ионов, находящихся в диффузионном слое ионита.

Вода из бака 8 насосами 10/1-2 направляется на Н-катионитовые фильтры 11/1-6, состоящие из двух частей. В них происходит обмен катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$  на катионы  $\text{H}^{+}$ , которые содержатся в катионите. В фильтрах 11/2,4,5,6, состоящих из двух корпусов первый наполнен сильнокислотным катионитом КУ-2-8 высота загрузки 1,7 м, а второй-С-600 объемом 29,5 м<sup>3</sup> и инерт объемом 6,5 м<sup>3</sup>. А в фильтрах 11/1,3 оба корпуса заполнены катионитом КУ-2-8.

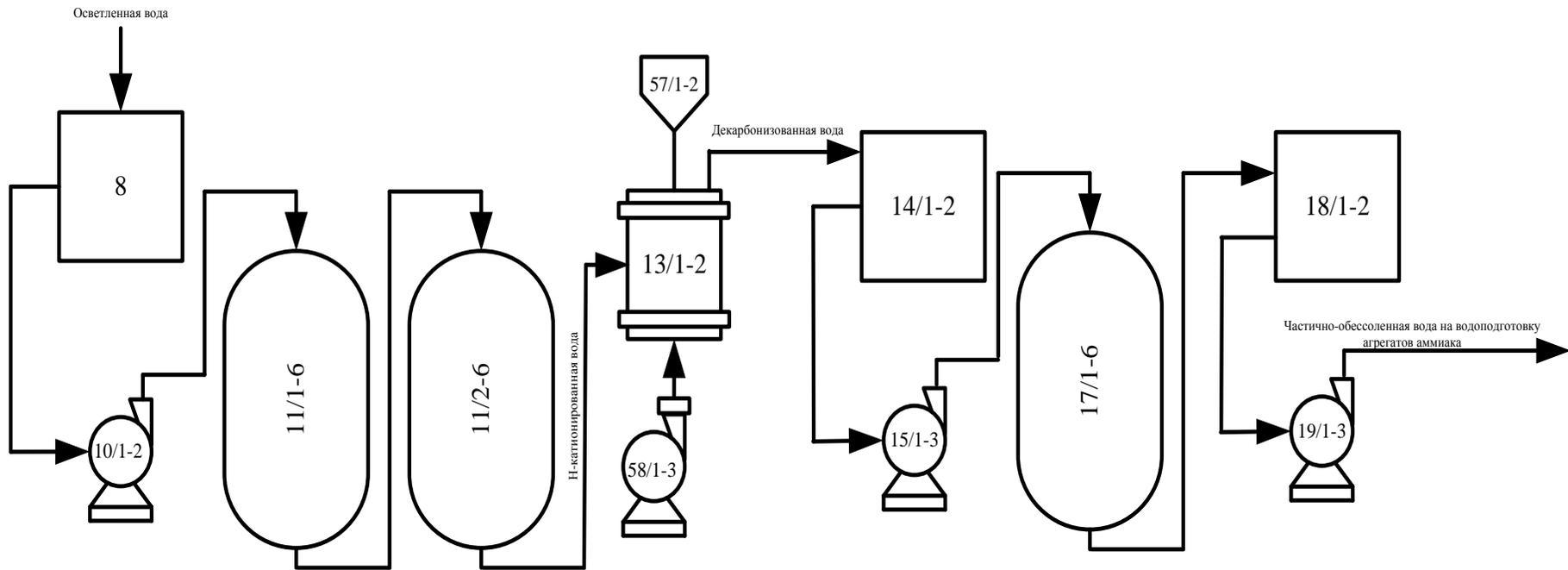
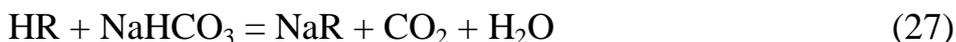


Рисунок 1.8 – Принципиальная технологическая схема процесса водоподготовки в цехе №12 предприятия ПАО «Тольяттиазот»

8 – бак с осветленной водой; 10/1-2, 15/1-3, 19/1-3 – насосы; 11/1-6, 2-6 - Н-катионитовые фильтры; 13/1-2 – декарбонизаторы; 57/1-2 – брызгоотделители; 58/1-3 – вентиляторы; 14/1-2 – баки с декарбонизованной водой; 17/1-6 – анионитовые фильтры; 18/1-2 – баки с частично-обессоленной водой.

Процессы, проходящие на фильтрах можно описать реакциями 25-36:



где HR – работоспособный катионит и R-нерастворимая часть катионита, CaR<sub>2</sub>, MgR<sub>2</sub>, NaR – отработанный катионит.

Фильтры подвергают постоянному контролю, чтобы кислотность была менее 5,0 мг-экв/дм<sup>3</sup>, а количество натрия менее 1,0 мг/дм<sup>3</sup>. Так как активность катионитов различна, то и поглощение проходит избирательно. Ряд селективности извлечения катионов выглядит следующим образом: Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>>NH<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>H<sup>+</sup>, где каждый предыдущий ион вытесняет последующий.

Далее вода поступает в декарбонизаторы 13/1-2, в которых загружены кольца «Паля» с их помощью удаляют свободную угольную кислоту, выделившуюся в процессе распада бикарбонатов. Углекислота в воде приводит к образованию коррозии на оборудовании и увеличивает нагрузку

по анионитам. Свести к минимуму содержание углекислоты в воде можно с помощью создания более низкого давления над поверхностью воды и увеличению температуры. Вентиляторами 58/1-3 продувают воду, встречным потоком воздуха, при соприкосновении углекислота переходит из воды в воздух и с через брызгоотделитель 57/1-2 уходит в атмосферу.

Насосами 15/1-3 из баков 14/1-2 вода направляется на анионитовые фильтры 17/1-6, представляющие собой: низкоосновный анионит А100 DL загрузкой 17 м<sup>3</sup>; высокоосновный анионит А600 DL загрузкой 11 м<sup>3</sup>; инерт IF-62 загрузкой 6,5 м<sup>3</sup>.

Низкоосновный анионит обменивает ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , только в кислой среде (реакции 37-40):



где ROH – работоспособный анионит, RCl, R<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, RNO<sub>3</sub>, RNO<sub>2</sub> – отработанный анионит.

Ряд селективности низкоосновных анионитов:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{J}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$

Каждый предыдущий анион вытесняет последующий и по мере истощения анионита анион  $\text{SO}_4^{2-}$ , вытесняет анион  $\text{Cl}^-$ , поглощенный ранее анионитом.

Высокоосновный анионит обменивает ионы в любой среде (реакции 41-43).





где  $\text{RHCO}_3$ ,  $\text{RHSiO}_3$  – отработанный анионит.

Ряд селективности высокоосновного анионита:  $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{HSiO}_3^-$

Анионитовый фильтр в рабочем состоянии должен содержать количество щелочей менее 0,15 мг-экв/дм<sup>3</sup>, а количество кремниевой кислоты должно быть меньше 0,15 мг/дм<sup>3</sup>, если фильтр не удовлетворяет данным требованиям, его регенерируют.

Процесс регенерации Н-катионитовых фильтров может быть выражен реакциями 44-46:



где  $\text{CaR}_2$ ,  $\text{MgR}_2$ ,  $\text{NaR}$  – отработанный катионит,  $\text{HR}$  – рабочий катионит.

Процесс регенерации анионитовых фильтров можно выразить следующими уравнениями реакций (47-52):

– для низкоосновного анионита:



– для высокоосновного анионита:



где  $RCI$ ,  $R_2SO_4$ ,  $RNO_3$ ,  $RNO_2$ ,  $RHSiO_3$ ,  $RHCO_3$  – отработанный анионит,  $ROH$  – рабочий анионита.

Частично-обессоленная вода из баков 18/1-2, с помощью насосов подаются потребителю.

#### 1.4 Ионообменные смолы, используемые в водоподготовке цеха №12 на ПАО "Тольяттиазот"

В настоящее время наиболее часто используют 2 метода обнаружения органики в подготавливаемой воде для последующего её удаления: инструментальное определение общего органического углерода (О.О.У.) и определение органики раствором перманганата калия, окислением органики, а затем обратным титрованием  $Na_2S_2O_3$  определяется его избыток.

Пьюролайт – это ионообменная, используемая для умягчения вода. Представляет собой высококачественный полимер гелиевого типа в виде сферических частиц, которые при контакте с водой набухают.

Отношение содержания органики к количеству неорганических анионов, которые выражены в пернрасчете  $CaCO_3$ , является важнейшей характеристикой в анализе воды.

Фактор «N» относится к воде, которая поступает на единичный фильтр.

Пьюролайт рекомендует уравнение 1.2 для вычисления фактора N:

$$N = \frac{O. O. U. \left( \frac{MG}{DM^3} \right) \cdot 900}{\text{сумма неорганических анионов (в ед. } CaCO_3, \frac{MG}{DM^3})} \quad (1.2)$$

Таблица 1.1 помогает подобрать смолы в зависимости от состава воды (фактор «N»).

Таблица 1.1 – Зависимость выбора смол «Пьюролайт» от фактора «N»

«N» фактор	Выбор смолы
<1	Пьюролайт А400/А200 гелевые полистирольные смолы типа I или II
1-2	Пьюролайт А500 макропористая стирольная тип I
2-3	Пьюролайт А510 макропористая стирольная тип II
3-4	Пьюролайт А 850/А870 сильноосновный анионит тип I
4-6	Пьюролайт А100 полистирольная слабоосновная смола с третичными аммонийными группами, макропористая
6-8	Пьюролайт А845 акриловая слабоосновная смола с третичными аммонийными группами, гелевая
>8	Пьюролайт А500Р или Пьюролайт А860 макропористая сильноосновная анионообменная смола, органические сквенджеры

Молекулы, обладающие весом, значительно превышающим молекулярные веса распространенных хлоридов, нитратов, сульфатов и другого, блокируют и создают помехи для нормальных ионообменных процессов.

Для сильноосновной смолы важным является удаление кремниевой кислоты, органические загрязнения служат причиной высокого проскока силикат-ионов, являющимися в воде слабо диссоциированными.

Также  $\text{Na}^+$  поступающие на стадии регенерации, замещают ионы водорода в карбоксильных группах. Такое замещение является причиной снижения гидролиза  $\text{Na}^+$ , тем самым увеличивается стадия отмывки от регенерационного раствора.

Сумма этих эффектов приводит к уменьшению рабочей емкости, этот эффект носит название «приемлемым качеством воды».

Обращение со смолами:

- Заранее исключить на ионообменных смолах органические загрязнения легче, чем очищать их потом;
- Для наиболее полного удаления органических веществ наиболее выгодно использовать последовательность смол с различной структурой матрицы: Полистирольные и акриловые;
- Акриловые смолы устойчивы к загрязнению органическими веществами. Так как акриловая матрица наиболее гидрофильная и алифатическая структура более открыта, что позволяет органическим молекулам легче вымываться из смолы [18].

#### 1.4.1 Характеристика смолы Пьюролайт С100

Сильнокислотный катионит для водоумягчения и обессоливания. Представляет собой полистирол-дивинилбензольный сульфированный сополимер. Он извлекает из воды ионы жесткости, заменяя их на  $\text{Na}^+$ . Как только наблюдается проскок ионов жесткости, катионит восстанавливают поваренной солью. Пьюролайт способен удалять растворенные ионы железа и марганца, а также удерживать взвешенные частицы.

Пьюролайт используют в деминерализации воды. Для этого сначала его переводят в  $\text{H}^+$ -форму с помощью раствора соляной или серной кислоты [19].

Основные характеристики Пьюролайт С100 представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Типовые физические, химические и технологические свойства.

Структура полимерной матрицы	Полистирол, сшитый дивинилбензолом
Внешний вид	Прозрачные сферические частицы янтарного или темно-коричневого цвета
Количество целых частиц, %, не менее	90
Функциональные группы	Сульфогруппы
Ионная форма (в товарном продукте)	Na <sup>+</sup>
Насыпной вес, г/дм <sup>3</sup>	850
Разброс частиц, мм	+1,2мм<5%, -0,3мм<5%
Коэффициент однородности	1,7
Содержание влаги, форма Na <sup>+</sup> ,%	44-48
Обратимое набухание при переходе Na <sup>+</sup> →H <sup>+</sup> ,%	4
Удельный вес, влажная Na <sup>+</sup> -форма, г/мл	1,29
Полная обменная емкость Na <sup>+</sup> -форма, влажный катионит, по объему, г-экв/дм <sup>3</sup> , не менее	2,0
сухой катионит, по весу, г-экв/кг, не менее	4,5
Максимальная рабочая температура, Na <sup>+</sup> -форма, ° С, не более	140
Диапазон pH	
стабильность катионита	0-14
работы в Na <sup>+</sup> -форме	0-14

#### 1.4.2 Характеристика смолы Пьюролайт А100

Макропористый слабоосновный анионит для обессоливания воды. Представляет собой анионит с третичной функциональной группой, который используется в паре с высокоосновным анионитом. Эта смола обладает хорошей физико-механической, химической и осмотической стабильностью. Поглощенная органика вымывается из смолы в процессе восстановления, тем самым пьюролайт защищает высокоосновную смолу, которую размещают

далее в технологической схеме, от органического загрязнения. У этой смолы хорошие отмывочные характеристики в водах с высоким содержанием смолы. Пьюролайт А 100 Наиболее часто используемый анионит [20].

Основные характеристики Пьюролайт А100 представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Типовые физические, химические и технологические свойства.

Структура полимерной матрицы	Полистирол, сшитый дивинилбензолом
Внешний вид	Непрозрачные белые сферические частицы
Количество целых частиц, %, не менее	не менее 95%
Функциональные группы	Третичный амин
Ионная форма (в товарном продукте)	Свободное основание
Насыпной вес, г/дм <sup>3</sup>	645-675 г/дм <sup>3</sup>
Разброс частиц, мм	+1,2мм<5%, -0,3мм<1%
Коэффициент однородности	1,7
Содержание влаги, форма Cl <sup>-</sup> (свободное основание)	53-60% (47-55%)
Обратимое набухание свободное основание → Cl <sup>-</sup>	около 20%
Удельный плотность, влажный анионит	1,03, свободное основание
Общая обменная емкость (свободное основание)	
влажный анионит, по объему	мин. 1,3 г-экв/дм <sup>3</sup>
Сухой анионит, по весу	мин. 3,9 г-экв/дм <sup>3</sup>
Высокоосновная емкость	10-20% от общей емкости
Рабочая температура	
форма Cl <sup>-</sup>	макс.100° С
свободное основание	макс.60° С
Интервал pH	
стабильность анионита	0-14
Рабочий диапазон	0-9

### 1.4.3 Характеристика смолы Пьюролайт А600

Сильноосновный анионит в С1-форме, специального гранулометрического состава. Представляет собой высококачественный анионит типа I с полистирол-дивинилбензольной матрицей. Он может быть применен во всех типах обессоливающих установках и в фильтрах смешанного действия. Применение данного анионита дает возможность получать глубокообессоленную воду с минимальным содержанием кремния. Смола термически и осмотически стабильна с высокой механической прочностью. Пьюролайт А600 является универсальным по технологии применения. Он пригоден для применения во многих химических технологиях с высокими механическими и осмотическими воздействиями на ионообменную смолу [21].

## 2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Оптимизация технологии водоподготовки для получения глубоко-обессоленной воды

Объектом исследования данной работы стала установка получения частично-обессоленной воды ПАО «Тольяттиазот».

Производственная площадь установки, наличие персонала и оборудования – емкостей с кислотой и щелочью для регенерации – позволяют осуществлять более глубокую очистку воды от содержащихся в ней солей.

Для получения глубоко-обессоленной воды, которая в дальнейшем поступает на агрегаты аммиака и используется для питания пускового котла, котлов-утилизаторов и вспомогательного котла, в данной работе предлагаем использовать фильтры смешанного действия (ФСД).

ФСД используются для обессоливания и обескремнивания воды путем катионного и анионного обмена. В отличие от раздельного Н-катионирования и ОН-анионирования, эти процессы протекают одновременно в одном аппарате, загруженном хорошо перемешанной смесью катионита и анионита - шихтой.

Для приготовления шихты в данной работе предлагается использовать катионит КУ-2-8 и анионит АВ-17-8. Характеристики этих ионообменных смол представлены в табл. 2.1.

Количество товарных ионитов для загрузки в ФСД берут на 5-7% больше, чем необходимо по расчету. На объем загрузки влияют: высота слоя шихты в ФСД, диаметр ФСД, число фильтров и соотношение объемов катионита и анионита в смеси, принятое проектом.

Таблица 2.1 – Характеристики ионообменных смол

Наименование	КУ-2-8	АВ-17-8
Гранулометрический состав:		
- размер зерен, мм	0,3–1,25	0,3- 1,25
- объемная доля рабочей фракции, %, не менее	96	95
- эффективный размер зерен, мм	0,4–0,55	0,4-0,6
- коэффициент однородности, не более	1,7	1,7
Массовая доля воды, %	43 – 53	35 - 50
Полная статическая обменная емкость, ммоль/см <sup>3</sup> , не менее	1,9	1,15
Удельный объем, см <sup>3</sup> /г в Н/ОН-форме, не более	2,8	2,7 - 3,3
Осмотическая стабильность, %, не менее	94,5	92,5
Насыпная масса, тн/м <sup>3</sup>	0,78	0,73

Для приготовления хорошо перемешивающейся и разделяющейся на катионит и анионит шихты требуется выполнить ряд подготовительных операций. Это связано с тем, что при простом смешивании в воде товарных ионитов идет процесс образования отдельных комочков из притягивающихся друг к другу зерен катионита и анионита. Такие смеси невозможно разделить простым взрыхлением водой, так как комочки довольно устойчивы и способны быстро восстанавливаться. Поэтому разработана специальная методика приготовления шихты для ФСД из товарных ионитов.

Катионит помещается в пустой ФСД и заливается обессоленной водой. После полного набухания – через сутки - катионит регенерируется 3 % раствором серной кислоты. Расход 100 % серной кислоты на эту операцию составляет 50-60 кг/м<sup>3</sup> катионита.

После регенерации катионит отмывается обессоленной водой до кислотности фильтра 0,5-1,0 мг-экв/кг.

После отмывки катионита воду из фильтра сливают до значения высоты ее слоя над катионитом 10-22 мм. Далее в течение 6-8 часов катионит подвергается перемешиванию сжатым воздухом для разрушения дефектных зерен и стабилизации гранулометрического состава катионита.

После перемешивания сжатым воздухом катионит взрыхляется обессоленной водой в течение 30-60 минут. По окончании взрыхления вода из фильтра дренируется, а мелкие зерна, собравшиеся в верхней части слоя, удаляется вручную. Оставшийся катионит загружается в рабочий ФСД.

Аналогично подготавливается анионит. Регенерация его осуществляется 4 %-ным раствором едкого натра. Расход 100 % едкого натра равен 100-110 кг/ 1 м<sup>3</sup> анионита.

После снятия мелкозернистого слоя оставшийся анионит перегружается в рабочий ФСД с уже загруженным слоем катионита.

После загрузки смесь ионитов заливается обессоленной водой до значения высоты ее слоя 10-20 мм и интенсивно перемешиваются сжатым воздухом в течение 6 - 8 ч. Именно эта операция и обеспечивает получение хорошо разделяемой смеси ионитов.

Обработанная сжатым воздухом смесь отмывается от мелких частиц ионитов тщательным взрыхлением обессоленной водой, а затем вновь перемешивается сжатым воздухом в течение 10-15 мин.

Перед окончательным смешиванием вода из фильтра уводится до отметки высоты ее слоя над смесью ионитов не более 100 мм.

После окончания перемешивания ФСД полностью заполняется водой. Смесь ионитов после заполнения обессоленной водой ФСД промывается по обычной технологии (сверху вниз) до получения фильтрата с кремнесодержанием не более 20 мкг/кг и содержанием натрия не более 10 мкг/кг, после чего ФСД включается в работу или ставится в резерв.

Регенерация фильтра заключается в проведении последовательных операций:

- взрыхление ионитов;
- разделение ионитов;
- уплотнение слоев;
- регенерация;
- раздельная отмывка;
- спуск водяной подушки и перемешивание с воздухом;
- окончательная отмывка.

ФСД с внутренней регенерацией представлен на рисунке 2.1.

Конструкция ФСД такого типа позволяет осуществлять все операции, составляющие полный рабочий цикл фильтра, в одном аппарате.

Фильтр с внутренней регенерацией представляет собой цилиндрический аппарат с сферическими верхним и нижним днищами.

Трубопровод обессоленной воды крепится к фланцу, расположенного по центру нижнего днища. Внутри фильтра этот фланец соединен с патрубком. На патрубке крепится коллектор нижнего дренажного распределительного устройства (ДРУ). Фланец, расположенный по центру верхнего днища, соединен с трубопроводом поступающей на обессоливание воды и раствора щелочи, необходимой на регенерацию. Внутри фильтра этот фланец соединен с патрубком-коллектором верхнего ДРУ. Также имеет закрытый патрубок, необходимый для испытаний фильтра на заводе-изготовителе.

Проектная технологическая схема процесса получения глубоко-обессоленной воды представлена на рисунке 2.2.

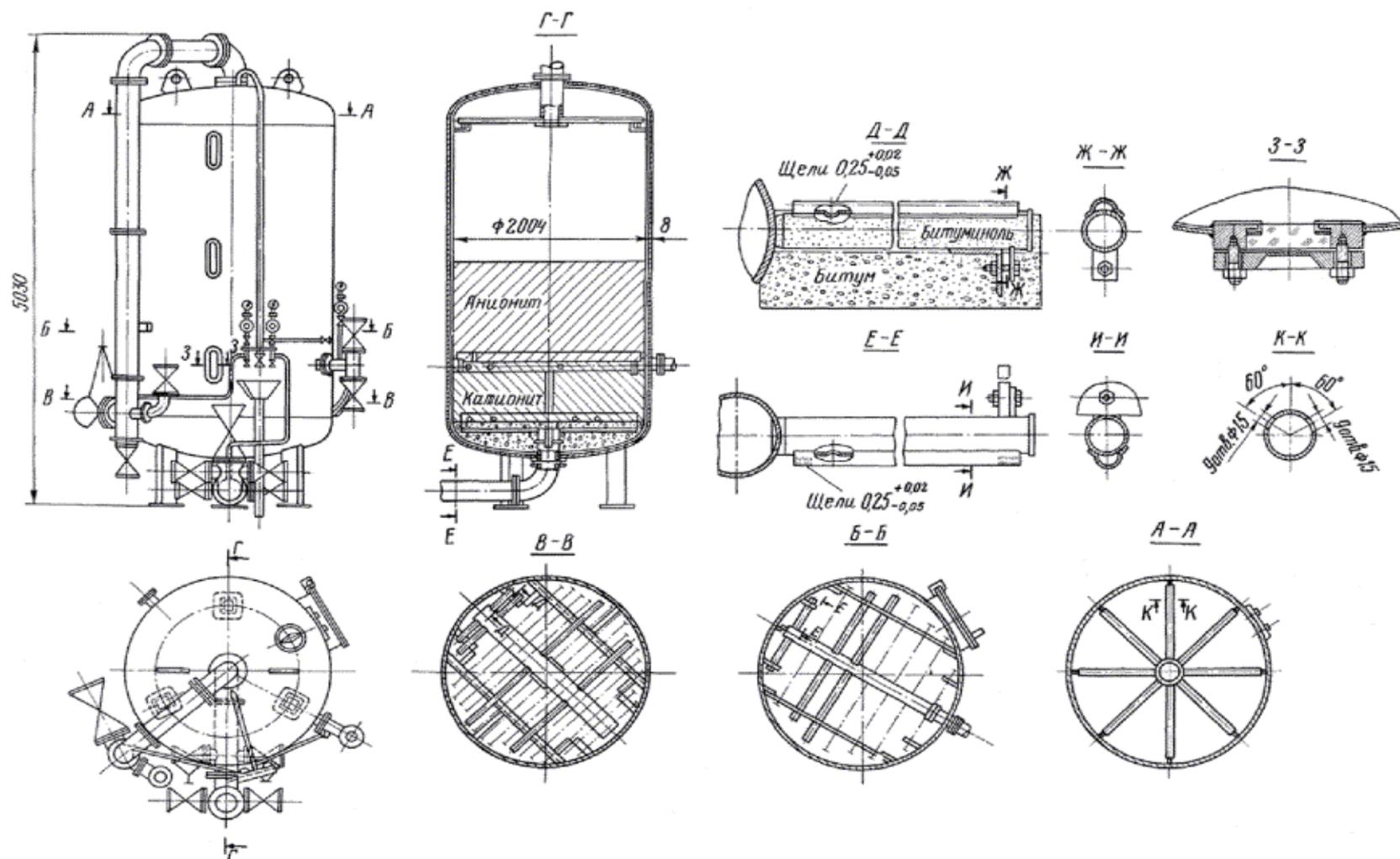


Рисунок 2.1 – Фильтр смешанного действия с внутренней регенерацией

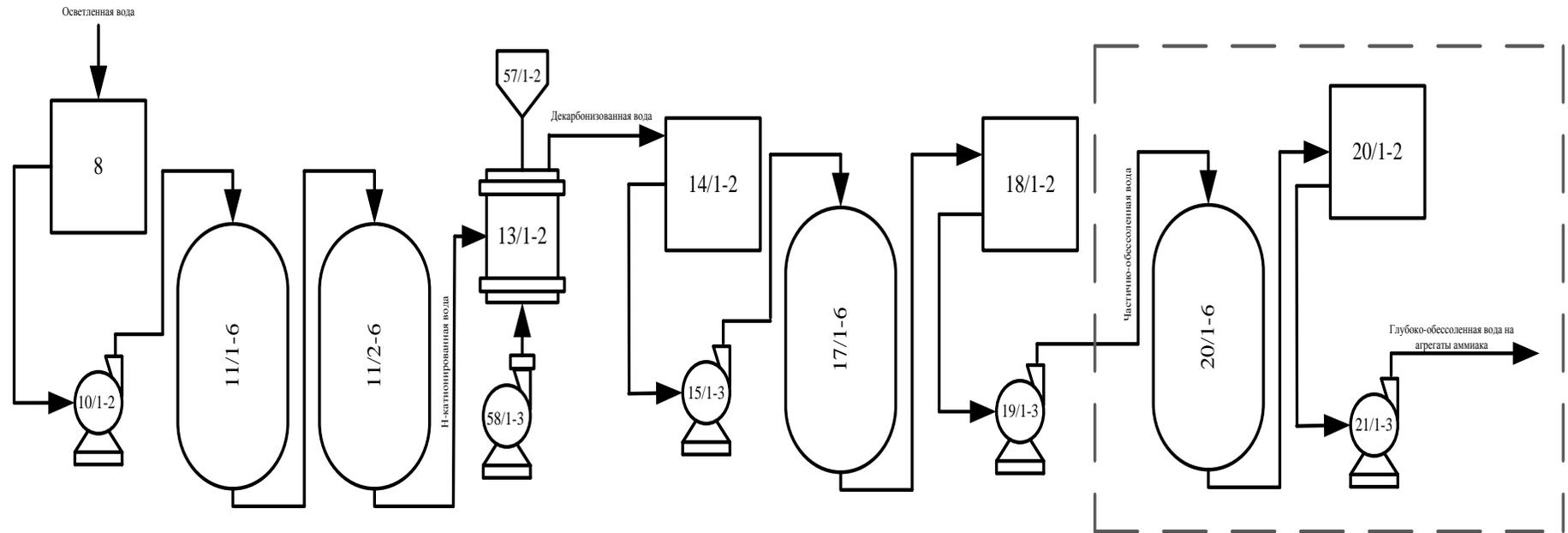


Рисунок 2.2 – Технологическая схема получения глубоко-обессоленной воды

8 – бак с осветленной водой; 10/1-2, 15/1-3, 19/1-3, 21/1-3 – насосы; 11/1-6, 2-6 - Н-катионитовые фильтры; 13/1-2 – декарбонизаторы; 57/1-2 – брызгоотделители; 58/1-3 – вентиляторы; 14/1-2 – баки декарбонизированной воды; 17/1-6 – анионитовые фильтры; 18/1-2 – баки частично-обессоленной воды; 20/1-6 – ФСД; 20/1-2 – бак с глубоко-обессоленной водой.

## 2.2 Материальный баланс процесса водоочистки

### 2.2.1 Материальный баланс н-катионитного фильтра I ступени очистки

Исходные данные:

Производительность 600 м<sup>3</sup>/час.

Вода, поступающая на очистку, имеет следующий состав:

- массовая концентрация кальция – не более 34,9 мг/дм<sup>3</sup>
- массовая концентрация магния – не более 18,0 мг/дм<sup>3</sup>
- массовая концентрация натрия – не более 40,0 мг/дм<sup>3</sup>
- массовая концентрация бикарбонатов – не более 42,7 мг/дм<sup>3</sup>
- массовая концентрация сульфатов – не более 121,0 мг/дм<sup>3</sup>
- массовая концентрация хлоридов – не более 60,0 мг/дм<sup>3</sup>
- массовая концентрация кремниевой кислоты – не более 7,0 мг/дм<sup>3</sup>
- массовая концентрация железа – не более 0,3 мг/дм<sup>3</sup>
- щелочность – 0,7-1,0 мг-экв/дм<sup>3</sup>
- жесткость общая – не более 3,5 мг-экв/дм<sup>3</sup>
- взвешенные вещества – не более 2,0 мг/дм<sup>3</sup>

Вода после очистки:

- жесткость общая – не более 0,005 мг-экв/ дм<sup>3</sup>
- щелочность общая – не более 0,15 мг-экв/ дм<sup>3</sup>
- массовая концентрация железа – не более 0,05 мг/дм<sup>3</sup>

При прохождении осветленной воды через катионит происходят следующие процессы (реакции 25-36):

- распад бикарбонатов с выделением угольной кислоты;
- поглощение катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  с образованием минеральных кислот, содержание которых в Н-катионированной воде эквивалентно содержанию сульфатов, хлоридов, нитратов в обрабатываемой воде;
- образование слабой кремниевой кислоты при наличии растворенных силикатов в обрабатываемой воде.

$$\sum C_{\text{ЭК}} (\text{катионов}) = \sum C_{\text{ЭК}} (\text{анионов})$$

Рассчитаем эквалентную концентрацию ионов по формуле 2.1:

$$C_{\text{ЭК}} = \frac{z \cdot m}{M \cdot V}, \quad (2.1)$$

где  $z$  – валентность ионов;

$m$  – содержание ионов в растворе;

$M$  – молярная масса;

$V$  – объем раствора.

$$C_{\text{ЭК}} \text{Ca}^{2+} = \frac{2 \cdot 34,9}{40 \cdot 1} = 1,745 \text{ ммоль/л}$$

$$C_{\text{ЭК}} \text{Mg}^{2+} = \frac{2 \cdot 18}{24 \cdot 1} = 1,5 \text{ ммоль/л}$$

$$C_{\text{ЭК}} \text{Na}^+ = \frac{1 \cdot 40}{23 \cdot 1} = 1,739 \text{ ммоль/л}$$

$$C_{\text{ЭК}} \text{Fe}^{3+} = \frac{3 \cdot 0,3}{56 \cdot 1} = 0,016 \text{ ммоль/л}$$

$$C_{\text{ЭК}} \text{HCO}_3^- = \frac{1 \cdot 42,7}{61 \cdot 1} = 0,7 \text{ ммоль/л}$$

$$C_{\text{ЭК}} \text{SO}_4^{2-} = \frac{2 \cdot 121}{96 \cdot 1} = 2,52 \text{ ммоль/л}$$

$$C_{\text{ЭК}} \text{Cl}^- = \frac{1 \cdot 60}{35,5 \cdot 1} = 1,69 \text{ ммоль/л}$$

$$C_{\text{ЭК}} \text{SiO}_3^{2-} = \frac{1 \cdot 7}{76 \cdot 1} = 0,09 \text{ ммоль/л}$$

$$\sum C_{\text{ЭК}} (\text{катионов}) = 1,745 + 1,5 + 1,739 + 0,016 = 5 \text{ ммоль/л}$$

$$\sum C_{\text{ЭК}} (\text{анионов}) = 0,7 + 2,36 + 1,69 + 0,09 = 5 \text{ ммоль/л}$$

Правильность состава исходной воды проверяется по формуле 2.2:

$$\Delta = \frac{|\sum C_{\text{ЭК}} (\text{катионов}) - \sum C_{\text{ЭК}} (\text{анионов})|}{\sum C_{\text{ЭК}} (\text{катионов}) + \sum C_{\text{ЭК}} (\text{анионов})} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

$$\Delta = 0,0 \%$$

Исходный состав корректировки не требует.

Жесткость воды находим по формуле 2.3:

$$Ж_{0 \text{ исх}} = C_{\text{ЭК}} \text{Ca}^{2+} + C_{\text{ЭК}} \text{Mg}^{2+} \quad (2.3)$$

$$Ж_{0 \text{ исх}} = 1,745 + 1,5 = 3,245 \text{ ммоль/л}$$

Вода на выходе из н-катионитного фильтра:

$$Ж_{0 \text{ 1 ст катионит}} = 0,05$$

$$C_{\text{ЭК}} \text{Ca}^{2+} / C_{\text{ЭК}} \text{Mg}^{2+} \text{ исх} = 1,745/1,5$$

Тогда:

$$1,16 \cdot x + x = 0,05$$

$$2,16 \cdot x = 0,05$$

$$x = 0,023 \text{ ммоль/л} - C_{\text{ЭК}}(\text{Mg}^{2+})$$

$$C_{\text{ЭК}}(\text{Ca}^{2+}) = 1,16 \cdot 0,023 = 0,027$$

Массовые доли ионов:

$$\omega \text{Ca}^{2+} = 0,027 \cdot \frac{40}{2} = 0,54 \text{ г/дм}^3$$

$$\omega \text{Mg}^{2+} = 0,023 \cdot \frac{24}{2} = 0,276 \text{ г/дм}^3$$

Эквалентная концентрация ионов:

$$C_{\text{эк}} \text{Fe}^{3+} = \frac{3 \cdot 0,05}{56 \cdot 1} = 0,0026 \text{ ммоль/л}$$

Количество ионов водорода, необходимое для замещения ионов металла находим исходя из уравнения 2.4:

$$C_{\text{эк}}(\text{H}^+) = \sum C_{\text{эк}}(\text{катионов})_{\text{исх}} - \sum C_{\text{эк}}(\text{катионов})_{\text{кон}} \quad (2.4)$$

$$C_{\text{эк}}(\text{H}^+) = 5 - (0,05 + 0,0026) = 4,947 \text{ ммоль/л}$$

$$\omega \text{H}^+ = 4,974 \cdot \frac{1}{1} = 4,974 \text{ г/дм}^3$$

Материальный баланс Н-катионитного фильтра I ступени представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Материальный баланс н-катионитного фильтра I ступени

Исходная вода			Очищенная вода		
Ионы	мг/дм <sup>3</sup>	ммоль/л	Ионы	мг/дм <sup>3</sup>	ммоль/л
Ca <sup>2+</sup>	34,9	1,745	Ca <sup>2+</sup>	0,54	0,027
Mg <sup>2+</sup>	18,0	1,5	Mg <sup>2+</sup>	0,276	0,023
Na <sup>+</sup>	40,0	1,739	Na <sup>+</sup>	0	0
Fe <sup>3+</sup>	0,3	0,016	Fe <sup>3+</sup>	0,05	0,0026
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	42,7	0,7	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	42,7	0,7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	121,0	2,52	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	121,0	2,52
Cl <sup>-</sup>	60,0	1,69	Cl <sup>-</sup>	60,0	1,69
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7,0	0,09	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7,0	0,09
			H <sup>+</sup>	4,947	4,947
Итого:	323,9	10	Итого:	236,51	10

### 2.2.2 Материальный баланс анионитного фильтра I ступени очистки

Перед анионитными фильтрами вода проходит декарбонизаторы, при этом содержание бикарбонатов в воде снижается до  $5,0 \text{ мг/дм}^3$ .

$$C_{\text{эк}} \text{HCO}_3^- = \frac{1 \cdot 5}{61 \cdot 1} = 0,08 \text{ ммоль/л}$$

Низкоосновный анионит способен к реакциям обмена только в кислой среде. Процессы, протекающие при этом, можно выразить следующими реакциями 37-38.

Вода после прохождения анионитного фильтра имеет следующие характеристики:

- щелочность общая – не более  $0,15 \text{ мг-экв/дм}^3$

Щелочность обусловлена наличием в воде анионов слабых кислот и рассчитывается по формуле 2.5:

$$\text{Щ}_0 = C_{\text{эк}} (\text{HCO}_3^-) + C_{\text{эк}} (\text{SiO}_3^{2-}) \quad (2.5)$$

$$C_{\text{эк}} (\text{SiO}_3^{2-}) = 0,09 \text{ ммоль/л}$$

Тогда:

$$C_{\text{эк}} (\text{HCO}_3^-) = 0,15 - 0,09 = 0,06 \text{ ммоль/л}$$

Количество гидроксидионов, необходимое для замещения ионов кислотных остатков находится исходя из уравнения 2.6:

$$C_{\text{эк}} (\text{OH}^-) = \sum C_{\text{эк}} (\text{анионов})_{\text{исх}} - \sum C_{\text{эк}} (\text{анионов})_{\text{кон}} \quad (2.6)$$

$$C_{\text{эк}} (\text{OH}^-) = (0,08 + 2,52 + 1,69 + 0,09) - (0,06 + 0,09) = 4,23 \text{ ммоль/л}$$

$$\omega \text{OH}^- = 4,23 \cdot \frac{17}{1} = 71,91 \text{ г/дм}^3$$

Материальный баланс ОН-анионитного фильтра I степени представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Материальный баланс ОН-анионитного фильтра I степени

Вода после Н1 и Д-К*			Вода после А1*		
Ионы	мг/дм <sup>3</sup>	ммоль/л	Ионы	мг/дм <sup>3</sup>	ммоль/л
Ca <sup>2+</sup>	0,54	0,027	Ca <sup>2+</sup>	0,54	0,027
Mg <sup>2+</sup>	0,276	0,023	Mg <sup>2+</sup>	0,276	0,023
Fe <sup>3+</sup>	0,05	0,0026	Fe <sup>3+</sup>	0,05	0,0026
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5	0,08	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,66	0,06
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	121,0	2,52	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	0
Cl <sup>-</sup>	60,0	1,69	Cl <sup>-</sup>	0	0
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7,0	0,09	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7,0	0,09
			ОН <sup>-</sup>	71,91	4,23
Итого:	193,87	4,43	Итого:	83,44	4,43

\* где Н1 – Н-катионитный фильтр; Д-К – декарбонизатор; А1 – анионитный фильтр

### 2.2.3 Материальный баланс фильтра смешанного действия

Вода после ФСД содержит в своем составе силикатов не более 20 мкг/л.

$$C_{\text{эк}} \text{SiO}_3^{2-} = \frac{1 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{76 \cdot 1} = 0,00026 \text{ ммоль/л}$$

Количество ионов водорода, необходимое для замещения ионов металла:

$$C_{\text{эк}} (\text{H}^+) = \sum C_{\text{эк}} (\text{катионов}) \text{исх} - \sum C_{\text{эк}} (\text{катионов}) \text{кон}$$

$$C_{\text{эк}} (\text{H}^+) = (0,027 + 0,023 + 0,0026) - 0 = 0,0526 \text{ ммоль/л}$$

$$\omega \text{H}^+ = 0,0526 \cdot \frac{1}{1} = 0,0526 \text{ г/дм}^3$$

Количество гидроксидионов, необходимое для замещения ионов кислотных остатков:

$$C_{\text{ЭК}}(\text{OH}^-) = \sum C_{\text{ЭК}}(\text{анионов})_{\text{исх}} - \sum C_{\text{ЭК}}(\text{анионов})_{\text{кон}}$$

$$C_{\text{ЭК}}(\text{OH}^-) = (0,09+0,06) - 0,00026 = 0,14974 \text{ ммоль/л}$$

$$\omega \text{ OH}^- = 0,14975 \cdot \frac{17}{1} = 2,545 \text{ г/дм}^3$$

Материальный баланс фильтра смешанного действия представлен в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Материальный баланс фильтра смешанного действия

Вода после А1			Вода после ФСД		
Ионы	мг/дм <sup>3</sup>	ммоль/л	Ионы	мг/дм <sup>3</sup>	ммоль/л
Ca <sup>2+</sup>	0,54	0,027	Ca <sup>2+</sup>	0	0
Mg <sup>2+</sup>	0,276	0,023	Mg <sup>2+</sup>	0	0
Fe <sup>3+</sup>	0,05	0,0026	Fe <sup>3+</sup>	0	0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,66	0,06	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	0
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7,0	0,09	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,02	0,00026
			OH <sup>-</sup>	2,545	0,14974
			H <sup>+</sup>	0,0526	0,0526
Итого:	11,53	0,20	Итого:	2,62	0,20

### 2.3 Тепловой баланс процесса водоочистки

Исходными данными для расчета теплового баланса процесса водоочистки стали:

- данные материального баланса;
- температура воды на входе в фильтр равна 30°C;
- температура очищенной воды не должна превышать 50°C;
- производительность установки  $V = 600 \text{ м}^3/\text{ч}$  (600 000 л/ч).

Теплоемкость воды при  $T = 303$  К рассчитывается по формулам 2.7-2.8 [22]:

$$C_{\text{оп}} = a + bT + c/T^2 \quad (2.7)$$

или

$$C_{\text{оп}} = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.8)$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot 303 + 0,33 \cdot 10^{-5} \cdot 303^2 = 33,54 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

Средняя теплоемкость солей:

$$C (\text{Ca}^{2+}) = 81 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C (\text{Mg}^{2+}) = 75 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C (\text{Na}^+) = 128 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C (\text{Fe}^{3+}) = 88 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

Физическое тепло Дж/ч, поступающее на процесс водоочистки вместе с загрязненной водой рассчитывается по формуле 2.9:

$$Q = c \cdot n \cdot T, \quad (2.9)$$

где  $n$  – мольный расход веществ, кмоль/ч.

Мольный расход вычисляется по формуле 2.10:

$$n (\text{H}_2\text{O}) = V \cdot \rho / M - n_{\text{соли}}, \quad (2.10)$$

где  $\rho = 0,99568$  кг/л – плотность воды при  $T = 303$  К.

$$n (\text{Ca}^{2+}) = 1,745 \cdot 600\,000 = 1047 \text{ ммоль/ч};$$

$$n (\text{Mg}^{2+}) = 1,5 \cdot 600\,000 = 900 \text{ ммоль/ч};$$

$$n (\text{Na}^+) = 1,739 \cdot 600\,000 = 1043 \text{ ммоль/ч};$$

$$n (\text{Fe}^{3+}) = 0,016 \cdot 600\,000 = 9,6 \text{ ммоль/ч};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 600\,000 \cdot 0,99568/18 - (1047 + 900 + 1043 + 9,6) \cdot 10^{-6} = 33189,99 \text{ кмоль/ч};$$

Тогда:

$$Q(\text{H}_2\text{O}) = 33189,99 \cdot 33,54 \cdot 303 = 337287165 \text{ кДж/ч};$$

$$Q(\text{Ca}^{2+}) = 1047 \cdot 81 \cdot 303 = 25696 \text{ Дж/ч};$$

$$Q(\text{Mg}^{2+}) = 900 \cdot 75 \cdot 303 = 20452 \text{ Дж/ч};$$

$$Q(\text{Na}^+) = 1043 \cdot 128 \cdot 303 = 40452 \text{ Дж/ч};$$

$$Q(\text{Fe}^{3+}) = 9,6 \cdot 88 \cdot 303 = 255974 \text{ Дж/ч};$$

Суммарное количество теплоты, поступающее на водоочистку:

$$Q_{\text{вх}} = 337287165 + (25696 + 20452 + 40452 + 255974) \cdot 10^{-5} = 337287507 \text{ кДж/ч}.$$

Средняя теплоемкость соединений кремния (оксидов, кислот):

$$C(\text{SiO}_3^{2-}) = 40 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

Средняя теплоемкость воды в пределах 303 – 323 К:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 33,67 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$n(\text{SiO}_3^{2-}) = 0,00026 \cdot 600\,000 = 156 \text{ ммоль/ч};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 600\,000 \cdot 0,9989/18 - 156 \cdot 10^{-6} = 33296 \text{ кмоль/ч};$$

Примем потери тепла в пределах 2% (формула 2.11):

$$Q_{\text{потерь}} = 0,02 \cdot Q_{\text{вх}} \quad (2.11)$$

$$Q_{\text{потерь}} = 0,02 \cdot 337287507 = 6745750 \text{ кДж/ч}$$

Тогда температура воды на выходе рассчитывается по формуле 2.12:

$$T_{\text{ВЫХ}} = \frac{Q_{\text{ВХ}} - Q_{\text{потерь}}}{C \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} + C \cdot n(\text{SiO}_3^{2-})} \quad (2.12)$$

$$T_{\text{ВЫХ}} = (337287507 - 6745750) / (33,67 \cdot 33296 + 40 \cdot 156 \cdot 10^{-6}) = 294 \text{ К}$$

$$t_{\text{ВЫХ}} = 21^\circ\text{C}.$$

Полученное значение соответствует требованиям регламента.

Тепловой баланс процесса представлен в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Тепловой баланс процесса водоочистки

Приход тепла с загрязненной водой		Расход тепла с очищенной водой	
$Q_{\text{ВХ}}$ , кДж/ч	337287507	$Q_{\text{ВХ}}$ , кДж/ч	330541757
		$Q_{\text{потерь}}$ , кДж/ч	6745750
Итого:	337287507	Итого:	337287507

Таким образом, расчет теплового баланса процесса водоочистки показал, что никакого дополнительного оборудования, необходимого для съема или подвода тепла, не требуется.

#### 2.4 Расчет фильтра смешанного действия с внутренней регенерацией

Требуемая площадь фильтрования при скорости фильтрования  $\omega = 50 \text{ м ч}$  определяются по формуле 2.13:

$$F = \frac{Q}{\omega} = \frac{600}{50} = 12 \text{ м}^2 \quad (2.13)$$

Определим площадь одного фильтра по формуле 2.14, если количество фильтров в работе  $n = 4$  и на регенерации  $n_p = 1$ , в резерве  $n_{\text{рез}} = 1$ :

$$f = \frac{F}{n} = \frac{12}{4} = 3 \text{ м}^2 \quad (2.14)$$

Выбираем размеры стандартного фильтра [23]:  $d/f = 2/3,14$  м/м<sup>2</sup>, высота фильтрующего слоя  $h = 1,8$  м, при соотношении  $K \div A = 1 \div 1$ . Тогда действительная скорость фильтрования по формуле 2.15 равна:

$$\omega = \frac{Q}{n \cdot f} = \frac{600}{4 \cdot 3,14} = 47,7 \text{ м/ч} \quad (2.15)$$

Длительность фильтроцикла ФСД с учетом регенерируемой шихты после пропуска  $10^4$  м<sup>3</sup> на  $1$  м<sup>3</sup> смеси ионитов находится из уравнения 2.16:

$$T + \tau = \frac{10^4 f h_{\text{сл}} n}{Q} = \frac{10^4 \cdot 3,14 \cdot 1,8 \cdot 4}{600} = 376,8 \text{ ч} \quad (2.16)$$

Суточное число регенераций фильтра (формула 2.17):

$$m = \frac{24n}{T + \tau} = \frac{24 \cdot 4}{376,8} = 0,25 \quad (2.17)$$

Расход 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на регенерацию ( $b_{\text{к}} = 60$  кг/м<sup>3</sup>) рассчитывается по формуле 2.18:

$$\sigma^{H_2SO_4} = f h_{\text{кат}} b_{\text{к}} = 3,14 \cdot 0,9 \cdot 60 = 169,56 \text{ кг} \quad (2.18)$$

Суточный расход 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на регенерацию вычисляется по формуле 2.19:

$$\sigma_{\text{сут}}^{H_2SO_4} = \sigma^{H_2SO_4} m = 169,56 \cdot 0,25 = 42,4 \text{ кг} \quad (2.19)$$

Расход 100% NaOH на регенерацию ( $b_{\text{щ}} = 100$  кг/м<sup>3</sup>) рассчитывается по формуле 2.20

$$\sigma^{NaOH} = f h_{\text{ан}} b_{\text{щ}} = 3,14 \cdot 0,9 \cdot 100 = 282,6 \text{ кг} \quad (2.20)$$

Суточный расход 100% NaOH на регенерацию определяется по формуле 2.21

$$\sigma_{\text{сут}}^{NaOH} = \sigma^{NaOH} m = 282,6 \cdot 0,25 = 70,65 \text{ кг} \quad (2.21)$$

Расход воды на разделение смешанной шихты ( $\omega_{\text{разд}} = 10 \text{ м/ч}$ ,  $\tau_{\text{разд}} = 25 \text{ мин}$ ) рассчитывается по формуле 2.22:

$$V_{\text{разд}} = \frac{\omega_{\text{разд}} f \tau_{\text{разд}}}{60} = \frac{10 \cdot 3,14 \cdot 25}{60} = 13,1 \text{ м}^3 \quad (2.22)$$

Объем воды на установление встречных потоков воды до начала регенерации вычисляется по формуле 2.23 ( $\omega_{\text{в.п.}} = 5 \text{ м/ч}$ ,  $\tau_{\text{в.п.}} = 10 \text{ мин}$ ):

$$V_{\text{в.п.}} = \frac{2\omega_{\text{в.п.}} f \tau_{\text{в.п.}}}{60} = \frac{2 \cdot 5 \cdot 3,14 \cdot 10}{60} = 5,2 \text{ м}^3 \quad (2.23)$$

Расход воды на приготовление 3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : рассчитывается по формуле 2.24:

$$V_3^{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\sigma^{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 100}{C \cdot 10^3} = \frac{169,56 \cdot 100}{3 \cdot 10^3} = 5,6 \text{ м}^3 \quad (2.24)$$

Расход воды на приготовление 4%  $\text{NaOH}$  определяется по формуле 2.25:

$$V_4^{\text{NaOH}} = \frac{\sigma^{\text{NaOH}} \cdot 100}{C \cdot 10^3} = \frac{282,6 \cdot 100}{4 \cdot 10^3} = 7 \text{ м}^3 \quad (2.25)$$

Расход воды на раздельную одновременную отмывку катионита и анионита встречными потоками рассчитывается по формуле 2.26 ( $\omega_{\text{р.о.}} = 5 \text{ м/ч}$ ,  $\tau_{\text{р.о.}} = 60 \text{ мин}$ ):

$$V_{\text{р.о.}} = \frac{2\omega_{\text{р.о.}} f \tau_{\text{р.о.}}}{60} = \frac{2 \cdot 5 \cdot 3,14 \cdot 60}{60} = 31,4 \text{ м}^3 \quad (2.26)$$

Расход воды на доотмывку смешанной шихты после перемешивания ее воздухом определяется по формуле 2.27 ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ):

$$V_{\text{до}} = f h_{\text{сл}} a_{\text{H}_2\text{O}} = 3,14 \cdot 1,8 \cdot 5 = 28,3 \text{ м}^3 \quad (2.27)$$

Суммарный расход воды на собственные нужды ФСД определяется по формуле 2.28:

$$V_{\Sigma} = V_{\text{разд}} + V_{\text{в.п.}} + V_3^{H_2SO_4} + V_4^{NaOH} + V_{\text{р.о.}} + V_{\text{до}} = 13,1 + 5,2 + 5,6 + 7 + 31,4 + 28,3 = 90,6 \text{ м}^3 \quad (2.28)$$

Часовой расход воды на собственные нужды ФСД: вычисляется по формуле 2.29:

$$q_{\text{с.н.}}^{\text{ФСД}} = \frac{mV_{\Sigma}}{24} = \frac{0,25 \cdot 90,6}{24} = 0,94 \text{ м}^3 \text{ ч} \quad (2.29)$$

Время пропуски регенерационного раствора кислоты определяется по формуле 2.30 ( $\omega_k = 5 \text{ м/ч}$ ):

$$\tau_k = \frac{V_3^{H_2SO_4} \cdot 60}{f \omega_k} = \frac{5,6 \cdot 60}{3,14 \cdot 5} = 21,4 \text{ мин} \quad (2.30)$$

Время пропуски регенерационного раствора щелочи определяется по формуле 2.31 ( $\omega_{\text{щ}} = 5 \text{ м/ч}$ ):

$$\tau_{\text{щ}} = \frac{V_4^{NaOH} \cdot 60}{f \omega_{\text{щ}}} = \frac{7 \cdot 60}{3,14 \cdot 5} = 26,7 \text{ мин} \quad (2.31)$$

Время доотмывки смешанной шихты вычисляется по формуле 2.32 ( $\omega_{\text{до}} = 10 \text{ м/ч}$ ):

$$\tau_{\text{до}} = \frac{V_{\text{до}} \cdot 60}{f \omega_{\text{до}}} = \frac{28,3 \cdot 60}{3,14 \cdot 10} = 54 \text{ мин} \quad (2.32)$$

Суммарное время регенерации ФСД с учетом перемешивания шихты воздухом ( $\tau_{\text{пер.}} = 30 \text{ мин}$ ) и затрат времени на неучтенные операции ( $\tau_{\text{неучт}} = 30 \text{ мин}$ ) определяется по формуле 2.33:

$$\tau_{\Sigma} = \tau_{\text{разд}} + \tau_{\text{в.п.}} + \tau_{\text{щ}} + \tau_{\text{р.о.}} + \tau_{\text{пер.}} + \tau_{\text{до}} + \tau_{\text{неучт}} = 25 + 10 + 26,7 + 60 + 30 + 54 + 30 = 235,7 \text{ мин} = 3,9 \text{ ч} \quad (2.33)$$

Объем набухших катионита и анионита в фильтрах рассчитывается по формуле 2.34:

$$V_{\text{KV}}^{\text{ВЛ}} = V_{\text{AB}}^{\text{ВЛ}} = 0,5 f h_{\text{сл}} n = 0,5 \cdot 3,14 \cdot 1,8 \cdot 4 = 11,3 \text{ м}^3 \quad (2.34)$$

Объем каждого ионита в воздушно-сухом состоянии ( $K_{КУ}^{наб} = 1,03$ ;  $K_{АВ}^{наб} = 1,9$ ) определяется по формулам 2.35, 2.36:

$$V_{КУ}^{сух} = V_{КУ}^{вл} K_{КУ}^{наб} = 11,3 \cdot 1,03 = 10,9 \text{ м}^3 \quad (2.35)$$

$$V_{АВ}^{сух} = V_{АВ}^{вл} K_{АВ}^{наб} = 11,3 \cdot 1,9 = 5,9 \text{ м}^3 \quad (2.36)$$

Количество воздушно-сухих ионитов, загруженных в фильтры ( $\rho_{КУ}^{сух} = 0,71 \text{ т м}^3$ ;  $\rho_{АВ}^{сух} = 0,74 \text{ т м}^3$ ) рассчитывается по формулам 2.37, 2.38:

$$\sigma_{КУ}^{сух} = V_{КУ}^{сух} \cdot \rho_{КУ}^{сух} = 10,9 \cdot 0,71 = 7,7 \text{ т} \quad (2.37)$$

$$\sigma_{АВ}^{сух} = V_{АВ}^{сух} \cdot \rho_{АВ}^{сух} = 5,9 \cdot 0,74 = 4,3 \text{ т} \quad (2.38)$$

Расход катионита и анионита за первый год эксплуатации при температуре до 40° (потеря катионита составляет 15%, анионита – 10%) определяется по формулам 2.39, 2.40:

$$\Delta\sigma'_{КУ} = 0,15 \cdot \sigma_{КУ}^{сух} = 0,15 \cdot 7,7 = 1,15 \text{ т} \quad (2.39)$$

$$\Delta\sigma'_{АВ} = 0,1 \cdot \sigma_{АВ}^{сух} = 0,1 \cdot 4,3 = 0,43 \text{ т} \quad (2.40)$$

Расход катионита и анионита в каждый последующий год (потеря катионита составляет 10%, анионита – 5%) определяется по формулам 2.41, 2.42:

$$\Delta\sigma_{КУ}^{год} = 0,1 \cdot \sigma_{КУ}^{сух} = 0,1 \cdot 7,7 = 0,77 \text{ т} \quad (2.41)$$

$$\Delta\sigma_{АВ}^{год} = 0,05 \cdot \sigma_{АВ}^{сух} = 0,05 \cdot 4,3 = 0,22 \text{ т} \quad (2.42)$$

Полное количество катионита КУ-2-8 (срок службы катионита 5 лет), которое надо заготовить для работы ФСД в течение 5 лет вычисляется по формуле 2.43::

$$\sigma_{КУ}^{полн} = \sigma_{КУ}^{сух} + 0,15\sigma_{КУ}^{сух} + 5 - 1 \cdot 0,1\sigma_{КУ}^{сух} = 1,55\sigma_{КУ}^{сух} = 1,55 \cdot 7,7 = 12 \text{ т} \quad (2.43)$$

Полное количество анионита АВ-17-8 (срок службы анионита 8 лет), которое надо заготовить для работы ФСД в течение 8 лет определяется по формуле 2.44:

$$\sigma_{AB}^{\text{полн}} = \sigma_{AB}^{\text{сух}} + 0,1\sigma_{AB}^{\text{сух}} + 8 - 1 \cdot 0,05\sigma_{AB}^{\text{сух}} = 1,45\sigma_{AB}^{\text{сух}} = 1,45 \cdot 4,3 = 6,2 \text{ т} \quad (2.44)$$

Рабочая обменная емкость ионитов определяется по формуле 2.45:

$$E_p = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{ф}}) \cdot Q}{f \cdot h}, \quad (2.45)$$

где  $C_{\text{исх}}$  – концентрация катионов и анионов в исходной воде;

$C_{\text{ф}}$  – концентрация катионов и анионов в фильтрованной воде;

$Q$  – производительность одного фильтра.

$$E_p = \frac{(0,2026 - 0,00026) \cdot 10^3 \cdot 150}{3,14 \cdot 1,800} = 537 \text{ г-экв/м}^3$$

В результате расчета ФСД получено:

- диаметр фильтра 2 м;
- площадь фильтра 3,14 м<sup>2</sup>;
- высота загрузки шихты 1800 м (отношение К:А = 1:1);
- время регенерации ФСД 3,9 ч;
- количество КУ-2-8, необходимое для стабильной работы ФСД в течение 5 лет, 11,9 т;
- количество АВ-17-8, необходимое для стабильной работы ФСД в течение 8 лет, 6,2 т;
- рабочая обменная емкость фильтра 537 г-экв/м<sup>3</sup>

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе отмечена возможность углубления процесса водоподготовки на ПАО «Тольяттиазот» путем установки дополнительного фильтра смешанного действия. В бакалаврской работе обозначены цель и задачи, подходы к решению которых состояли в следующем:

1. Исследован процесс водоподготовки в цехе №12 предприятия ПАО «Тольяттиазот».

2. Рассмотрены механизм и кинетика процесса обессоливания воды Н-катионированием и ОН-анионированием в ионитовых фильтрах и применяемые для этих процессов ионообменные смолы;

3. Отмечена возможность процесса глубокого обессоливания и обескремнивания воды путем установки фильтра смешанного действия после процессов раздельного Н-катионирования и ОН-анионирования;

4. В качестве катионита ФСД предложено использование смолы марки КУ-2-8; в качестве анионита – АВ-2-17;

5. Произведены расчеты материальных балансов каждой ступени обессоливания воды, а именно: материальные балансы процессов, протекающих на катионитном, анионитном фильтрах и фильтре смешанного действия;

6. Рассчитан тепловой баланс процесса водоподготовки для обеспечения температурного режима работы фильтров.

7. Произведен расчет фильтра смешанного действия, в результате которого были определены основные габаритные размеры фильтров, их необходимое количество, время рабочего цикла и объем загрузки ионитов КУ-2-8 и АВ-2-17, обеспечивающее стабильную работу фильтра, требуемые количества регенерационных растворов кислоты, щелочи.

8. Предложена технологическая схема оформления процесса.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Сооружения водоподготовки: Учебное пособие по изучению дисциплины «Улучшение качества природных вод» / А.С. Овчинников, В.В. Якубов, Е.А. Ходяков, А.А. Пахомов, Г.Р. Нарбекова; Волгогр. гос. с.-х. акад. – Волгоград, 2004. – 170 с.
2. Абрамов Н.Н. Водоснабжение. Учебник для вузов. Изд. 2-е. М.: Стройиздат, 1974 - 480 с.
3. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка: Учебн. Пособие для вузов. М. Изд-во МГУ, 1996-680с.
4. ГОСТ 17.1.1.04-80. Охрана природа (ССОП). Гидросфера. Классификация Подземных вод по целям вовдоиспользования.
5. Кунин Р., Майерс Р. Ионообменные смолы: Москва, изд-ва иностранной литературы, 1952-215с. Перевод с английского А.Л.Козловского. Под редакцией проф. Г.С. Петрова.
6. Громов С.Л. Основные пути совершенствования технологии водоподготовки в СНГ // Химическое и нефтяное машиностроение. 1998-48с.
7. Умягчение воды катионированием. <http://mirznanii.com/a/325677/umyagchenie-vody-kationirovaniem> (дата обращения 13.04.2017).
8. Способ извлечения перхлорат-иона из водного раствора. Патент РФ №: 2263067, МПК: C02F 1/58, опубл. 27.12.2012
9. Способ очистки сильноосновных анионитов. Патент РФ: №724526, МПК: C08F 212/08, опубл. 30.03.1980
10. Синявин М.М. Ионный обмен: Изд-во Наука, 1981. – 272 с.

11. Способ подготовки анионитов в производстве анионообменных мембран. Патент РФ №: 2056943, МПК: В01J041/12, опубл. 30.05.2008
12. Карасева С.Я., Саркисова В.С., Дружинина Ю.А. Химические реакции полимеров. Учебное пособие. Изд. Самарский гос. техн. унив. 2012-127с.
13. Поконова Ю.В. Галоидэферы. Способы получения, свойства, применение. Изд. Химия. 1966-340с.
14. Рябчиков Д.И., Цитович И.К. Ионообменные смолы и их применение: изд-во Академии наук СССР, 1962-188с.
15. Опыт применения технологии противоточного натрий-катионирования в котельных / Э.Г. Амосова, П.И. Долгополов, Н.В. Потапова и др. // Сантехника. 2003-40с.
16. Технология ионного обмена. [http://twt.mpei.ac.ru/books/vve/CH4.3\\_pg1.htm](http://twt.mpei.ac.ru/books/vve/CH4.3_pg1.htm) (дата обращения 17.04.2017)
17. Коровин Н.В., Масленникова Г.Н. Курс общей химии: Учебник для студентов вузов: М Высшая школа, 1981-431с.
18. Технологическая информация Пьюролайт. Органические загрязнения анионообменных смол. Снижение риска возникновения.
19. Технологическая информация Пьюролайт. Пьюролайт С 100. Сильноосновный катионит для водоумягчения и обессоливания.
20. Технологическая информация Пьюролайт. Пьюролайт А 100. Макропористый слабоосновный анионит для обессоливания воды.
21. Технологическая информация Пьюролайт. Пьюролайт А600. Сильноосновный анионит в С1-форме, специального гранулометрического состава.

22. Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. – 200 стр.

23. Гуревич С.М., Кострикин Ю.М. Оператор водоподготовки. – 2-е изд. – М.: Энергоиздат, 1981. – 304 с., ил.