

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

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры полностью)

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

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль)/специализация)

## БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему Оптимизация системы водоподготовки цеха 01-А  
ПАО «Тольяттиазот»

Студент	<u>А. С. Архипов</u>	_____
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Руководитель	<u>М. В. Кравцова</u>	_____
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Консультант	<u>В.В. Петрова</u>	_____
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)

### Допустить к защите

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

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

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

## АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнил: Архипов Артем Сергеевич.

Тема работы: Оптимизация системы водоподготовки цеха 01-А  
ПАО «Тольяттиазот».

Научный руководитель: Кравцова Марианна Викторовна.

Объектом исследования является «Установка обессоливания цеха водоподготовки 01-А ПАО «Тольяттиазот».

В теоретической части рассмотрены теоретические основы процесса электродиализа и основные технологические параметры процессов электродиализной очистки сточной воды.

В ходе выполнения работы предложена оптимизация очистки сточной воды на установке обессоливания воды, предназначенной для снабжения агрегатов аммиака фирмы «Кемико» глубокообессоленной водой, идущей на приготовление питательной воды, для паровых котлов аммиачного производства. Проведены расчеты материального баланса процесса водоочистки и установки электродиализатора.

Цель работы – снижение повышение качества подготовки вод на этапе водоподготовки цеха 01-А на предприятии ПАО «Тольяттиазот».

Для решения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1) Провести анализ существующей схемы водоподготовки цеха 01-А на предприятии ПАО «Тольяттиазот» и эффективность использования технологии для процесса обессоливания стоков.

2) Провести анализ современных технологий по обессоливанью промышленных стоков.

3) Провести оптимизацию технологической схемы обессоливания процесса водоподготовки цеха 01-А ПАО «Тольяттиазот».

Объем бакалаврской работы составляет 50 страниц, содержит 10 рисунков, 10 таблиц, 31 источник литературы.

# СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1 Теоретический анализ эффективности работы технологической схемы по обессоливанию стоков в процессе водоподготовки цеха 01-а на предприятии ПАО «Тольяттиазот» .....	6
1.1 Характеристика готовой продукцией установки водоподготовки цеха 01-А на предприятии ПАО «Тольяттиазот» .....	6
1.2 Установка обессоливания воды на ПАО «Тольяттиазот» .....	6
1.2.1 Установка деминерализации воды .....	8
1.2.2 Обработка загрузки фильтров воздухом.....	10
1.2.3 Обработка воды на ОН – анионитовых фильтрах I степени .....	11
1.2.4 Декарбонизация.....	12
1.2.5 Обработка воды на ОН-анионитовых фильтрах II ступени .....	12
1.3 Анализ современных технологий по обессоливанию промышленных стоков.....	14
1.4 Выбор электродиализной установки.....	18
2 Оптимизация технологической схемы обессоливания процесса водоподготовки цеха 01-А ПАО «Тольяттиазот».....	32
2.1 Расчет материального баланса электродиализной установки .....	32
2.2 Расчет материального ионообменного процесса.....	38
2.3 Расчет электродиализатора .....	42
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	46
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	47

## ВВЕДЕНИЕ

С недавних пор водоочистка и водоподготовка стала выделяться как самостоятельная отрасль химической промышленности. Но пробоподготовка воды для нужд потребителя сильно отличается от классической химической технологии. Так как в химической технологии в основном закономерно большое количество химических веществ и малое количество воды, а в очистке воды совершенно противоположная картина.

Соответственно если используются большие объемы воды, то необходимы и крупногабаритные установки, и оборудование. Извлекаемые из воды, растворенные и нерастворенные соединения влекут прогресс к использованию избирательных методов обработки [26].

При процессах водоподготовки на очистных сооружениях мы сталкиваемся с тем, что необходимо очищать воду до определенных концентраций в зависимости от дальнейшего использования воды.

На современном этапе развития технологий ежегодно разрабатываются совершенно новые методики обработки воды. Но к идеальному состоянию воды еще очень далеко, так как при очистке воды, все равно образуются некие отходы, которые влекут за собой затраты экономического характера и экологическое воздействие на окружающую среду.

Способы опреснения и обессоливания воды можно разделить на группы с изменением агрегатного состояния воды и без изменения. Первая группа включает в себя дистилляцию или замораживание, а вторая – процесс обратного осмоса, ионообмен, электродиализ, фильтрации и другое. В зависимости от исходного состава и получаемых требований выбирается и метод очистки. Соответственно данный метод должен быть рациональным с точки зрения производительности и экономических затрат [6].

На химических предприятиях водоподготовка в основном состоит из двух этапов: первый - осветление и умягчение воды, второй - обессоливание воды.

Осветление – это удаление загрязняющих веществ из воды методом коагуляции, отстаиванием или фильтрованием. Умягчением (уменьшение жесткости) воды путем осаждения солей магния и кальция. Для того, чтобы вывести данные соли из водного раствора необходимо перевести их из растворенного состояния в нерастворимое, затем соединения выпадут в осадок и их можно будет удалить процессом отстаивания и фильтрования.

При обессоливании воды происходит снижение концентраций растворенных солей в воде. На предприятиях воду подразделяют на слабообессоленную и глубокообессоленную. Обессолить воду возможно следующими методами: термическим способом, ионообменным способом, мембранным способом, методом обратного осмоса, электродиализом [8].

Цель работы – снижение повышение качества подготовки вод на этапе водоподготовки цеха 01-А на предприятии ПАО «Тольяттиазот».

Для решения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Провести анализ существующей схемы водоподготовки цеха 01-А на предприятии ПАО «Тольяттиазот» и эффективность использования технологии для процесса обессоливания стоков.

- 2) Провести анализ современных технологий по обессоливанию промышленных стоков.

- 3) Провести оптимизацию технологической схемы обессоливания процесса водоподготовки цеха 01-А ПАО «Тольяттиазот».

# **1 Теоретический анализ эффективности работы технологической схемы по обессоливанию стоков в процессе водоподготовки цеха 01-А на предприятии ПАО «Тольяттиазот»**

## **1.1 Характеристика готовой продукцией установки водоподготовки цеха 01-А на предприятии ПАО «Тольяттиазот»**

Готовой продукцией установки является деминерализованная (глубокообессоленная) вода. Данная вода бесцветная, прозрачная, негорючая, нетоксичная жидкость. Химическая формула  $H_2O$  - простейшее устойчивое соединение водорода с кислородом (11,11 весовых % водорода и 88,88 весовых % кислорода). Молекулярная масса воды равна 18,0153. Плотность при  $4^{\circ}C = 1 \text{ г/см}^3$ . Температура замерзания =  $0^{\circ}C$ . Температура кипения при 760 мм.рт.ст. =  $100^{\circ}C$

По качественным показателям деминерализованная вода должна соответствовать нормам, описанным в таблице 1.

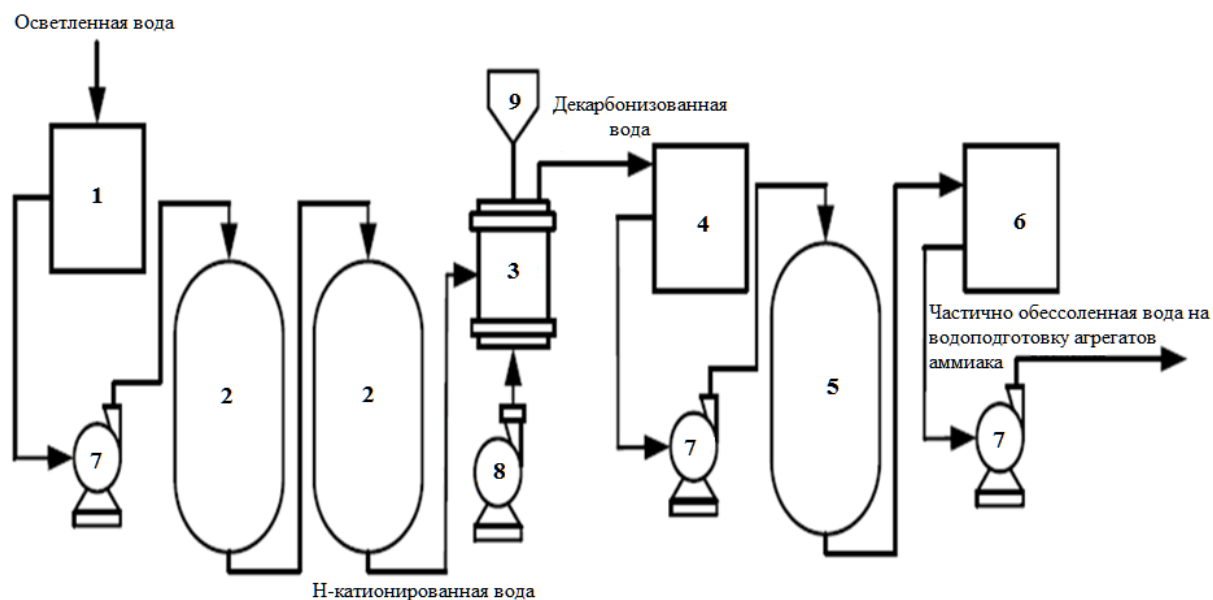
Таблица 1 – Нормы показателей деминерализованной воды

Показатель	Значение
Удельная электропроводность при $20^{\circ}C$	$< 1,0 \text{ мкСм/см}$
Содержание кремнекислоты	$< 0,04 \text{ мг/дм}^3$
Содержание железа	$< 0,03 \text{ мг/дм}^3$
Солесодержание	$< 0,5 \text{ мг/дм}^3$
Водородный показатель	$7 \pm 5$
Жесткость	$< 0,003 \text{ мг-экв}$
Содержание соединений азота	$< 0,02 \text{ мг/дм}^3$
Содержание меди	$< 0,005 \text{ мг/дм}^3$
Содержание масла	$< 0,3 \text{ мг/дм}^3$

## **1.2 Установка обессоливания воды на ПАО «Тольяттиазот»**

Установка обессоливания воды предназначена для снабжения агрегатов аммиака фирмы «Кемико» глубокообессоленной водой, идущей на приготовление питательной воды для паровых котлов аммиачного производства.

Обессоливание осветленной воды осуществляется методом ионного обмена на катионитовых, анионитовых фильтрах с последующим глубоким обессоливанием на фильтрах смешанного действия. Принципиальная технологическая схема процесса водоподготовки предприятия ПАО «Тольяттиазот» представлена на рисунке 1.



1 – бак с осветленной водой; 2 – H-катионитовые фильтры; 3– декарбонизаторы; 4 – баки с декарбонизованной водой; 5 – OH-анионитовые фильтры; 6 – баки с частично-обессоленной водой; 7– насосы; 8– вентиляторы; 9– брызгоотделители

Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема процесса водоподготовки предприятия ПАО «Тольяттиазот»

Исходными сырьевыми ресурсами данного ионного обмена являются: осветленная вода, прошедшая стадии предварительной механической очистки стоков; серная кислота и гидроксид натрия для регенерации фильтров; катионит КУ-2-8 и С-600, используемые в H-катионитовых фильтрах; анионит А-100 DL, анионит А-600 DL, используемые в анионитовых фильтра.

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 1 насосами 7 направляется на Н-катионитовые фильтры 2, 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 2, 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 6,5м<sup>3</sup>.

### 1.2.1 Установка деминерализации воды

Обработка воды на Н-катионитовых 2-корпусных блоках ФР – 1Д, 2А, 3В, 4С. В Н-катионитовые блоки объединены Н-фильтры.

Осветленная вода из цеха химводоочистки (ХВО) с общим расходом до 500 м<sup>3</sup>/ч и температурой 30±1 °С, замеряемых расходомером, поступает в бак осветленной воды. Для контроля уровня в баке установлен уровнемер. Так же предусмотрена сигнализация. Оптимальный уровень осветленной воды составляет 60 %, который поддерживается автоматически регулируемыми клапаном. Кроме того, в бак поступает обратная охлаждающая вода от подшипников насосов агрегатов аммиака и холодильников пробоотборных котлов общим расходом до 70 м<sup>3</sup>/ч, конденсат с бойлерной установки расходом до 8 м<sup>3</sup>/ч, конденсат с воздухоподогревательной котлов с общим расходом до 5 м<sup>3</sup>/ч, продувочные воды агрегатов аммиака с общим расходом до 40 м<sup>3</sup>/ч, отмывочная вода фильтров с общим расходом до 150 м<sup>3</sup>/ч.

Из бака исходная вода центробежными насосами с давлением до 0,6 МПа расходом до 600 м<sup>3</sup>/ч подается на подпитку бойлерной установки в количестве до 10 м<sup>3</sup>/ч и на Н-катионитовые блоки.

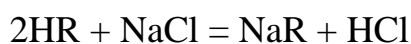
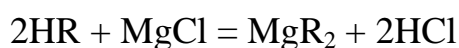
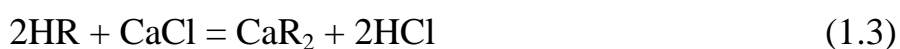
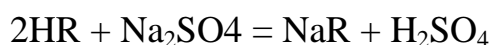
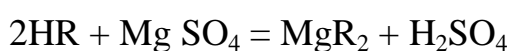
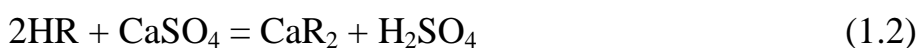
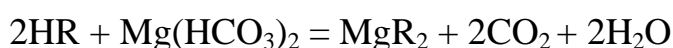
Фильтр представляет собой вертикальный цилиндрический сосуд со сферическим днищем. В фильтре имеются верхнее и нижнее дренажно-распределительные устройства (ДРУ). Нижнее ДРУ предназначено для отвода обработанной воды, отработанного регенерационного раствора и



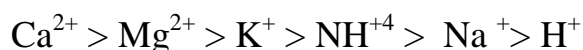
отмывочных вод, а также равномерного распределения воды по площади фильтра при взрыхлении катионита. Нижнее ДРУ выполнено из горизонтально расположенного коллектора с лучами. Верхнее ДРУ предназначено для равномерного распределения по площади фильтра обрабатываемой воды и регенерационного раствора, а также для отвода воды при взрыхлении катионита. Верхнее ДРУ состоит из центрального стакана из нержавеющей стали и труб с отверстиями круглого сечения диаметром 12 мм, выполненных из нержавеющей стали.

В процессе обработки вода проходит последовательно через фильтры блоков с максимальной производительностью до 150 м<sup>3</sup>/ч, при оптимальной 110 м<sup>3</sup>/ч. Фильтры блоков загружены сильнокислотным катионитом марки КУ-2-8 или аналогом.

При фильтровании воды через отрегенированный катионит происходит ионный обмен в соответствии со следующими уравнениями 1.1-1.3:

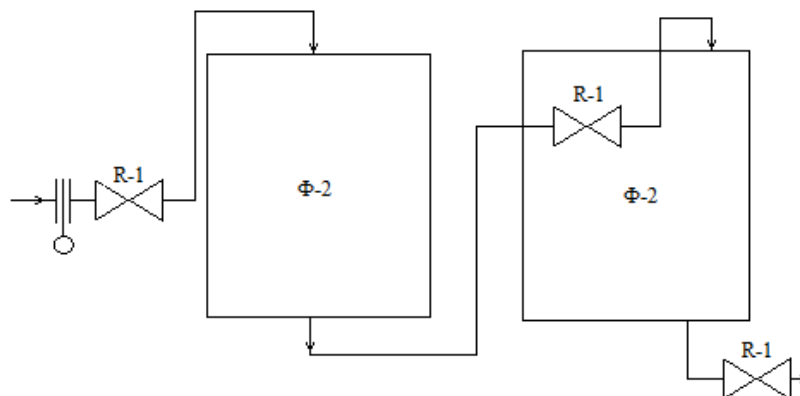


Процесс поглощения катионов зависит от их активности. Из-за различной активности катионитов поглощения их ионитом происходит избирательно. Более активные к адсорбции ионы способны вытеснять менее активные. Для катионов справедлив так называемый ряд поглощения:



В данном ряду каждый предыдущий катион более активно

поглощается, чем последующий. Н-катионированная вода имеет кислые свойства, рН снижается до 2,8-3,5. В процессе обработки катионит постепенно насыщается катионами, и поглощательная способность его значительно снижается. При проскоке в фильтрат катиона Na более 1 мг/дм<sup>3</sup> фильтр отключается на регенерацию. На рисунке 2 представлен процесс обработки воды на Н-катионитовых блоках.



Ф-2 – Н-катионитовый фильтр; R-1 – запорный клапан

Рисунок 2 – Процесс обработки воды на Н-катионитовых блоках

### 1.2.2 Обработка загрузки фильтров воздухом

В процессе фильтрования осветленной воды через блоки происходит не только ионный обмен, но и механическая сорбция взвесей, содержащихся в осветленной воде.

Основная часть взвесей задерживается в предвключенных фильтрах блоков и при проведении взрыхления загрузки фильтров полностью не удаляется, то есть происходит процесс накопления механических примесей в загрузке фильтров, который резко интенсифицируется при нарушениях качества осветленной воды.

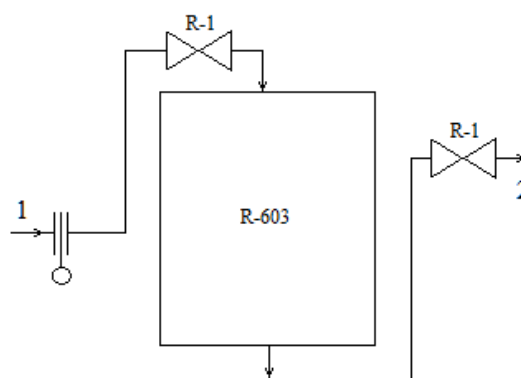
В результате загрязнения загрузки фильтров снижается фильтрация из-за уменьшения активной поверхности зерен катионитов, происходит нарушение гидродинамики работы фильтра в результате образования «каналов» в загрузке.

Для глубокого удаления механических примесей предусмотрена периодическая (один раз в 2 недели) обработка загрузки фильтров технологическим воздухом.

### 1.2.3 Обработка воды на ОН – анионитовых фильтрах I степени

Н – катионированная вода, освобожденная от катионов, поступает в ОН – анионитовые фильтры, предназначенные для очистки от анионов сильных кислот (Cl-, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>).

На рисунке 3 представлена обработка воды на ОН – анионитовых фильтрах.



1 – декарбонизованная вода; 2 – частично деминерализованная вода;

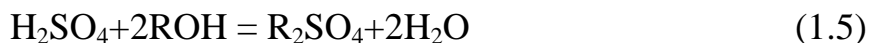
R-1 – запорные клапаны; R – 603 – ОН-анионитовый фильтр

Рисунок 3 – Обработка воды на ОН – анионитовых фильтрах

Фильтр представляет собой колонный аппарат с подачей воды сверху и выходом воды снизу.

Фильтры загружены слабоосновным анионом MWA-1 или аналогом. Высота фильтрующего слоя в фильтрах – 2 м. Объем загруженной смолы - 14,2 или 17,3 м<sup>3</sup> в зависимости от размеров фильтра. Каждый фильтр оборудован трубной обвязкой с запорно-регулирующей арматурой (пневмоклапанами). Управление пневмоклапанами осуществляется с местного щита управления или вручную.

Фильтроцикл фильтра составляет 2500 м<sup>3</sup> обработанной воды. В фильтрующем слое анионитовых фильтров происходят следующие химические реакции обмена, описанные формулами 1.4 и 1.5:



В результате ионного обмена pH воды повышается до 5,5 - 6, а электропроводность снижается 36 мкСм/см. В процессе обработки анионит MWA-1 насыщается анионами, при этом начинает повышаться электропроводность, которая контролируется по кондуктометру CIA-102. При проскоке в фильтрат аниона Cl – более 3,5 мг/дм<sup>3</sup> фильтр отключается на регенерацию.

#### 1.2.4 Декарбонизация

Вода, освобожденная от катионов и анионов сильных кислот с pH 5-6, поступает после фильтров в декарбонизатор для удаления свободной углекислоты. Растворимость газа в воде прямо пропорциональна парциальному давлению газа над водой. Создавая над поверхностью воды возможно более низкое парциальное давление углекислоты, можно свести до минимума содержание диоксида углерода в воде. Для этого насадка декарбонизатора продувается потоком воздуха.

Декарбонизатор представляет собой колонну высотой 3965 мм и диаметром 2440 мм. Внутри находятся пластмассовые седла. Вода подается сверху, а снизу под слой насадки подается воздух от вентилятора производительностью 12000 м<sup>3</sup>/ч и напором 120 мм.вод.ст. В результате происходит разложение угольной кислоты по реакции 1.6:



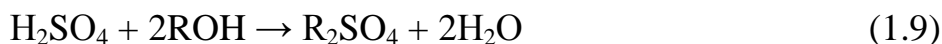
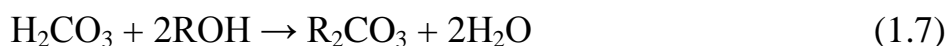
Массовая доля CO<sub>2</sub> в декарбонизированной воде определяется аналитическим путем и должна быть не более 5 мг/дм<sup>3</sup>.

#### 1.2.5 Обработка воды на ОН-анионитовых фильтрах II ступени

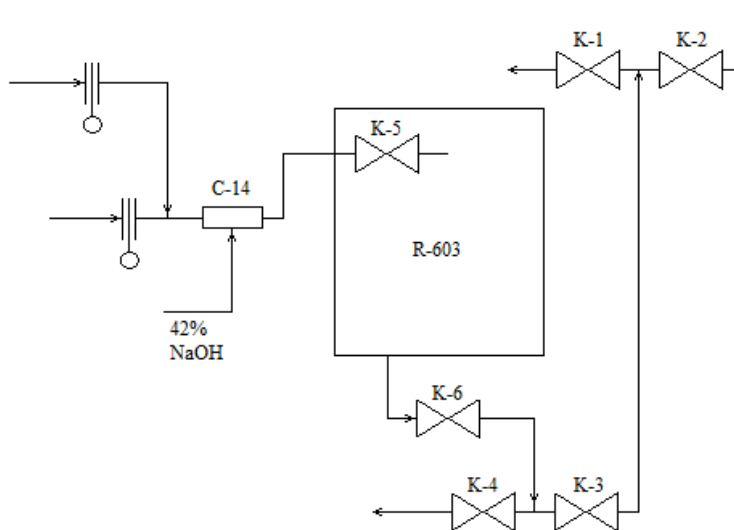
Декарбонизированная вода насосами подается на ОН-анионитовые

фильтр, предназначенные для освобождения воды от анионов слабых кислот ( $\text{HCO}_3$ ,  $\text{SiO}_3$ ) и незначительной массовой доли анионов сильных кислот ( $\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}$ ), не поглощенных на первой ступени анионирования. Данные фильтры загружены анионитами марки АВ-17-8. Объем загруженной смолы – 11,2 и 11,7 м<sup>3</sup> в зависимости от размеров фильтра. Фильтроцикл составляет 10000 м<sup>3</sup>. Оптимальная производительность – 100 м<sup>3</sup>/ч, а максимальная - 140 м<sup>3</sup>/ч.

В слое анионита происходят следующие химические реакции обмена, описанные формулами 1.7-1.10:



В процессе ионного обмена анионит АВ-17-8 насыщается анионами и происходит проскок анионов в фильтрат. При проскоке аниона  $\text{SiO}_2 > 0,2$  мг/дм<sup>3</sup> в фильтрат, фильтр отключается на регенерацию. Регенерация фильтров представлена на рисунке 4.



С-14 – смеситель; К-1, К-2, К-3, К-4, К-5, К-6 клапаны;

Р-603 – ОН-анионитовый фильтр

Рисунок 4 – Регенерация ОН-анионитового фильтра

Таким образом, существующая система не обеспечивает необходимой степени очистки промышленных сточных вод, в связи с тем, что как только

происходит прорыв загрязняющих веществ, необходима стадия регенерации фильтра, из-за чего увеличивается временной интервал процесса. В свою очередь, регенерация влечет за собой образование отработанных кислот и щелочей, которые необходимо утилизировать.

### **1.3 Анализ современных технологий по обессоливанию промышленных стоков**

В настоящее время среди наиболее эффективных и востребованных методов очистки и разделения водных растворов можно выделить мембранные методы: обратный осмос, ультрафильтрацию и электродиализ.

Выбор метода обессоливания основывается на качестве исходной воды и требованиями к качеству обработанной воды, а также производительностью установки и технико-экономическими показателями. В таблице 2 представлен анализ существующих методов обессоливания промышленных сточных вод [7, 9, 11, 16, 22, 29].

Таблица 2 – Анализ существующих методов обессоливания промышленных сточных вод

Процесс очистки воды	Продолжительность фильтроцикла, час	Регенерация	Расход электроэнергии на 1 л, Вт	Срок эксплуатации	Потери воды, %	Преимущества	Недостатки
1	2	3	4	5	6	7	8
Электродиализ	6	Регенерация не требуется	1	10 лет	1	<ul style="list-style-type: none"> <li>- возможность автоматизации процесса;</li> <li>- регенерация не требуется при эксплуатации;</li> <li>- регулирование степени очистки;</li> <li>- высокая степень очистки от солей;</li> <li>- возврат до 99 % воды в технологический процесс;</li> <li>- отсутствие химических отработанных реагентов;</li> <li>- простота конструкции.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- необходимость предварительной очистки сточных вод от масел, ПАВ, органики;</li> <li>- дороговизна мембран;</li> <li>- отсутствие селективности.</li> </ul>
Ионный обмен	12-24	Регенерация кислотами и щелочами	-	5 лет	10	<ul style="list-style-type: none"> <li>- высокое качество очистки;</li> <li>- простота в эксплуатации;</li> <li>- устраняет все возможные растворенные соли.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- частая генерация мембран (1 раз в две недели);</li> <li>- образование отработанных кислот и щелочей;</li> <li>- высокие эксплуатационные затраты;</li> <li>- нет возможности очистки от микробиологических загрязнений;</li> </ul>

Продолжение таблицы 2

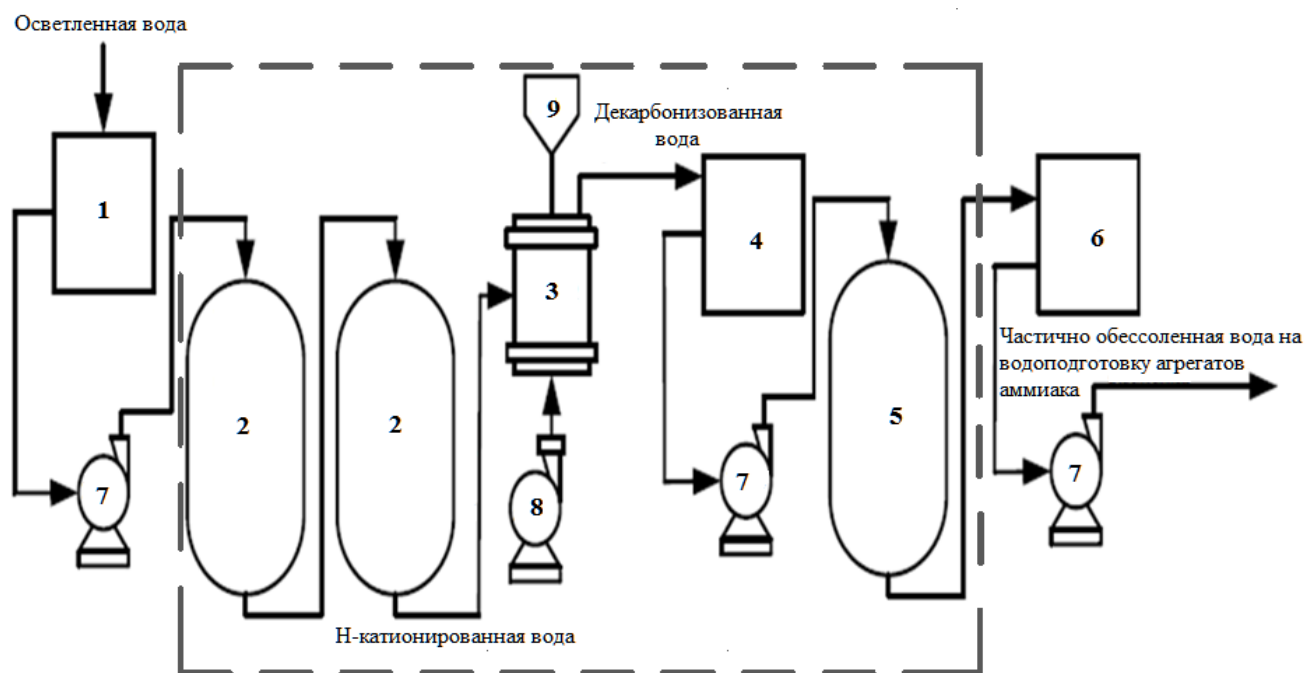
1	2	3	4	5	6	7	8
							<ul style="list-style-type: none"> <li>- наличие на производстве агрессивного химического хозяйства;</li> <li>- необходимость очистки от нерастворимых примесей,</li> <li>- низкая скорость очистки.</li> </ul>
Адсорбция	8-12	Активация угля в газовой среде азота, водяного пара или углекислого газа при температуре до 900 °С	-	1 год	5-7	<ul style="list-style-type: none"> <li>- универсальный адсорбент;</li> <li>- высокая сорбционная способность.</li> <li>- вода не требует предварительной подготовки.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- низкая механическая прочность фильтров;</li> <li>- высокая стоимость материалов;</li> <li>- короткий срок службы;</li> <li>- отсутствие обеззараживания воды.</li> </ul>
Ультрафильтрация	0,2-1,0	Реверсная промывка специальным и кислотами и щелочами	-	3-5 лет	7	<ul style="list-style-type: none"> <li>- удаляются биологические клетки и микроорганизмы;</li> <li>- компактность установки;</li> <li>- нет необходимости в дополнительной обработке хлором.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- частота регенерации фильтра до 5 раз в час;</li> <li>- высокие экономические затраты;</li> <li>- требуется предочистка воды;</li> <li>- наличие реагентного хозяйства;</li> <li>- низкая эффективность при удалении мутности и цветности воды.</li> </ul>



Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Обратный осмос	0,1-1,0	Реверсная промывка специальным и кислотами и щелочами	10	1,5-2 года	40	<ul style="list-style-type: none"> <li>- возможность полной автоматизации;</li> <li>- задерживаются бактерии и инфекции;</li> <li>- компактность установки.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- требуется высокая предочистка воды;</li> <li>- высокие энергетические и капитальные затраты;</li> <li>- хрупкость мембраны фильтров;</li> <li>- соблюдение температурных режимов в связи с неустойчивостью мембран;</li> <li>- образование большого объема отработанных реагентов, которые необходимо утилизировать;</li> <li>- низкая степень очистки от органических примесей;</li> </ul>
Дистилляция	8	Обработка оборудования сильными кислотами	610	7 лет	70	<ul style="list-style-type: none"> <li>- высокая степень очистки;</li> <li>- образование горячей воды и пара.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- высокая стоимость оборудования;</li> <li>- высокое энергопотребление;</li> <li>- потеря воды из-за повышенных температур;</li> <li>- образование накипи;</li> <li>- габаритная установка.</li> </ul>

Таким образом, очистка сточных вод методом электродиализа является наиболее эффективной по ряду показателей, поэтому в качестве оптимизации схемы очистки промышленных стоков в цехе 01-А на предприятии ПАО «Тольяттиазот» можно предложить замену блоков Н-катионирования и ОН-анионирования (рисунок 5) на установку электродиализатора или добавить блок доочистки к существующей схеме.



1 – бак с осветленной водой; 2 – Н-катионитовые фильтры; 3– декарбонизаторы; 4 – баки с декарбонизованной водой; 5 – ОН-анионитовые фильтры; 6 – баки с частично-обессоленной водой; 7– насосы; 8–вентиляторы; 9– брызгоотделители

Рисунок 5 – Блок замены

#### 1.4 Выбор электродиализной установки

Одним из первых исторических упоминаний, связанных с методом электродиализа, был официально зарегистрированный патент в Германии, на использовании его для очистки от солевых примесей в сахарном растворе. Кубинцы Е. Майрот и Дж. Сабатес стали первопроходцами в этой области. Спустя четыре десятка лет спустя, в 1932 году Российские ученые, в состав которых вошли: И.И. Жуков, Б.П. Никольский, О.Н. Григоров, А.В.

Маркович; применили метод связанный с очисткой воды путем применения электродиализа. Опыт заключался в избавлении от загрязнителей в пробе воды взятой из реки Нева.

В качестве анионоселективной мембраны они использовали керамическую трубу из шамота, а катионоселективная мембрана была изготовлена из глины угольного обжига (число переноса катионов 0,66). Несмотря на низкую селективность мембран, им удалось получить обессоленную воду с удельным электросопротивлением 1 Мом/см, при затратах электроэнергии 6 кВт ч/м<sup>3</sup>[31].

В 1934 г. Н.И. Гаврилов и В.Е. Балабуха-Попцова в Московском государственном университете предложили метод очистки аминокислот от дикетопиперазина путем применения электродиализа. Далее был метод разделения смеси аминокислот от продуктов частичного гидролиза белка на три группы. А чуть позже в 1936г. был выделен метод выделения алкалоида из растительного сырья, ученым И.П. Макаровым [20].

Далее большим шагом в развитии мембран стало получение ученым Григоровым О.Н. новой разновидности, путем спресовывания мелких частиц ионообменных смол и добавив измельченную в порошок полиэтиленовую фракцию. Таким образом, получилась гетерогенную ионообменную мембрану. После этого происходило несколько опытов улучшить метод получения мембран. И в 1957 году в городе Щёлкино, что находится в Московской области, было создано производство усовершенствованных мембран. Где изготавливали как гетерогенные катионообменные, так и анионообменные мембраны.

Вовремя 60-х годов существовали несколько видов очистительных установок на основе ионообменных смол. Так на пример в 1961 году в Казахстане только начались исследования электродиализного обессоливания. И уже начиная с 1965 года первый выпуск такого рода установки с суточной производительностью до 30 м<sup>3</sup>/ч. Название получила ЭДМ-300, что означало буквально электродиализная машина. А в 1968 году установку

усовершенствовали, и количество производительности выросло до 220 м<sup>3</sup>/ч. Улучшенная установка получила название Моинта.

В том же году из-за большого ажиотажа и спроса на такого рода очистительные установки, появилась лаборатория, которая первая внедрила такое понятие как глубокообессоленая очистка воды. В.Д. Гребенюк и Н.П. Гнусин приняли решение, что установка будет работать при помощи электродиализатора с засыпкой средней секции смешанным слоем ионообменников. Работа такой установки производилась в режиме циркулирования и позволяла получать воду с удельным электросопротивлением 22,4 Мом/см.

Аппараты данного типа получили развитие в Кубанском госуниверситете и в созданном позже при нём центре «Мембранная технология».

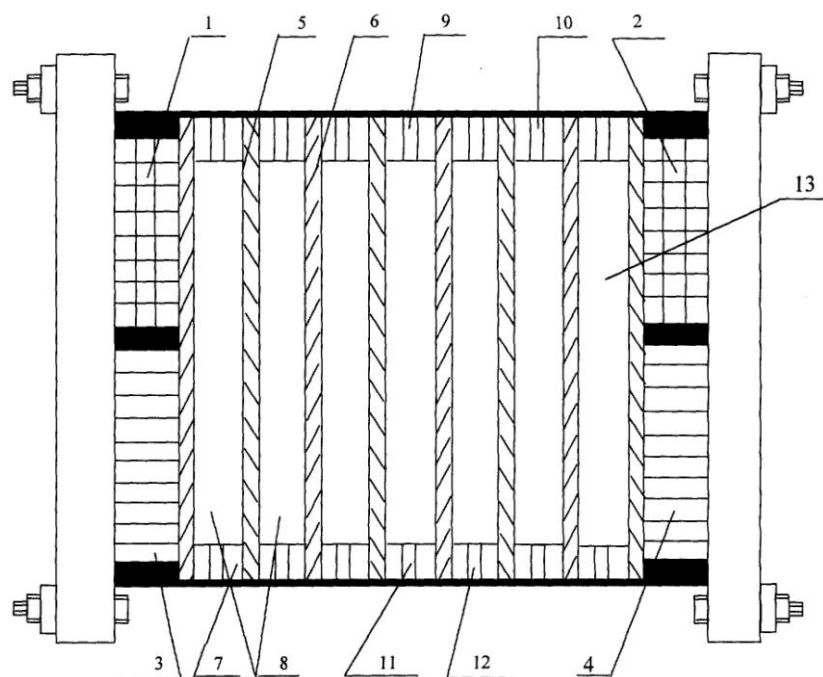
Заслуженный деятель науки, профессор Владимир Алексеевич Шапошник в 1968 году разработал и внедрил уникальную на то время установку УФЭ-250. При помощи установленных чередующихся катионообменных и анионообменных мембран, методом многосекционного электродиализа добиться производительности получения глубокообессоленной воды 250 л/ч. Секции обессоливания электродиализатора также заполняли смешанным слоем ионообменников.

В период с 70-х по 80-е годы прошлого века шли разработки установок, нацеленных на получение деионизованной воды. Но производительность таких машин не поднималась более чем 1 или 2 м<sup>3</sup>/ч, а в редких случаях до 5м<sup>3</sup>/ч.

По настоящему значимым шагом для многосекционного электродиализа в России стал запуск установки ЭОУ-НИИПМ-25, которая заработала в 1984 году. Под командованием ученых О.С. Ленчевским и К.М. Салдадзе, была запущена в эксплуатацию установка обессоливания воды с производительностью до 25 м<sup>3</sup>/ч. В дальнейшем сборку таких установок было решено наладить на мощностях предприятия «Гамбовмаш».

В российском патенте № 2230036 описывается способ очистки с применением электродиализа. Сфера применения данного изобретения довольно широко, так как основано на получении обессоленной воды путем очистки с применением метода электродиализа. Отрасли энергетического, химического, металлургического, направлений, а также подготовка питьевой воды.

Данный способ очистки от солей включает применения чередующихся мембран, катионообменного и анионообменного плана, которые сосредоточены в электродиализаторе. Возможна периодичная перемена направления электрического потенциала и одновременного переключения потоков камер обессоливания и концентрирования, в таком случае используются по две пары электродов, которые в свою очередь работают попеременно. Это необходимо для изменения движения электрического тока. Так же применена установка анода одной из пар и катода из другой пары, которые физически расположены на одной стороне фильтрперссового пакета. Материал исполнения катодов преимущественно из некорродирующего металла притом, как анод в свою очередь состоит из металла с покрытием из оксидов металлов. Данные характеристики обеспечивают наивысшую степень достижения большой плотности электрического тока, что в свою очередь прямопропорционально увеличивает степень процесса обессоливания. Электродиализаторная установка представлена на рисунке 6.



1,2,3,4 – электроды; 5,6 – мембраны; 7 – рабочая рамка; 8 – прикатодная камера; 9,10,11,12 – технологическое отверстие; 13 – прианодная камера

Рисунок 6 – Электродиализаторная установка

Способ обессоливания воды проводится в электродиализаторе, который работает в режиме синхронного реверса гидродинамических потоков и электрического тока. Реверсирование тока электродиализатора (периодическая смена полярности на электродах) связано с одновременным переключением линий обессоливания и концентрирования, причем переключение осуществляется через определенные промежутки времени, например, через 15 минут.

В течение первого цикла исходная вода через отверстия 9 и 10 подается в рабочие камеры, образованные мембранами 5 и 6 и рабочей рамкой 7. Под действием статического поля, создаваемого электродами 1 и 2, катионы и анионы мигрируют к поверхности анионоselectивной 6 и катионоselectивной 5 мембран. Вода, постепенно очищаясь, последовательно проходит через ряд аналогичных рабочих камер. С помощью отверстия 11 для вывода диллюата из прианодной камеры 8 (камеры

обессоливания) и отверстия 12 для вывода рассола из прикатодной камеры 13 (камеры концентрирования) очищенная вода выводится из аппарата.

Для предотвращения отложения солей на мембранах 5 и 6 через определенный промежуток времени электроды 1 и 2 отключаются, одновременно прекращается подача соленой воды в электродиализатор. При этом нерастворимые соли и микропримеси вымываются из мембран 5 и 6.

После переключения электрического тока на электроды 3 и 4 в течение второго цикла соленая вода подается через отверстия 11 и 12. Деминерализация дилуата и концентрирование рассола происходит за счет миграции разноименных ионов солей через ионоселективные мембраны 5 и 6, рассол выводится через отверстие 9 из прикатодной камеры 8 (камеры концентрирования), а дилуат - через отверстие 10 из прианодной камеры 13 (камеры обессоливания).

Через 15 минут работы электродиализатора опять осуществляют реверс электрического тока, повторяя первый цикл. Затем через 15 минут повторяется второй цикл.

Цикличность процесса обеспечивает долговременную работу мембран, в то же время использование двух пар электродов позволяет практически не ограничивать напряжение и ток, при котором проводится процесс.

Синхронное изменение направления электрического тока и гидравлических потоков способствует значительному удлинению срока службы мембран за счет предотвращения отложения в порах сульфата кальция [17]. Полученные результаты данного изобретения описаны в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты очистки воды методом электродиализа

№ опыта	Солесодержание		Степень обессоливания, %	Плотность тока, А/м <sup>2</sup>
	Начальное	Конечное		
1	2	3	4	5
1	28,0	3,20	88,57	233
2	28,0	0,52	98,14	900
3	28,0	0,65	97,68	900

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5
4	28,0	0,55	98,03	900
5	28,0	0,52	98,14	900
6	28,0	0,50	98,21	900
7	28,0	0,54	98,07	900
8	28,0	0,55	98,03	900
9	28,0	0,54	98,07	900

В патенте № 2358911 авторами описываются электродиализированные композиции и способ обработки водных растворов электродиализом, представленные на рисунке 7.

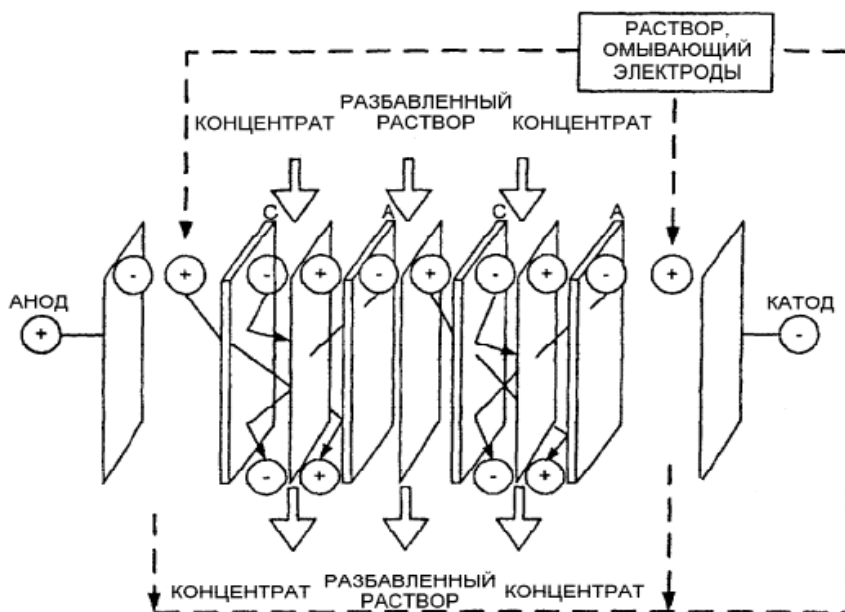


Рисунок 7 – Принципиальная схема электродиализа

Изобретение относится к способам обработки водных растворов электродиализом. Водный раствор приводят в контакт с мембранной системой электродиализа и создают электрический потенциал силой, достаточной для изменения рН водного раствора на, по меньшей мере, 2,0, и обеспечения электродиализированной композиции, имеющей общую концентрацию катионов или анионов примерно 1,0н или менее, концентрацию отдельных катионов или анионов примерно 0,6 н или менее и содержание свободного хлора примерно 2 ч/млн или менее. Технический



эффект - получение электродиализированных композиций с измененным рН, но без неприятного запаха или вкуса, пригодных для использования в пищевой промышленности. Более конкретно, водные растворы приводят в контакт с мембранной системой электродиализа, эффективной для обеспечения электродиализированной композиции, имеющей желательные органолептические свойства, повышенный или пониженный рН, и/или пониженные концентрации анионов и/или катионов. Для обеспечения электродиализированной композиции в системе электродиализа используют комбинацию полупроницаемых ионоселективных мембран под воздействием приложенного умеренного электрического поля [18]. Авторы приводят результаты своих исследований, которые описываются таблицей 4.

Таблица 4 – Концентрации ионов до очистки и после очистки электродиализатора

Показатель	Концентрация ионов (мн)	
	До ED	После ED
Кальций	1,92	0,02
Магний	0,95	0,02
Калий	0,05	0,01
Натрий	114	37,3
Хлор	114	114
Сульфат	1,21	1,21
Остальные катионы	307	37,35

Следует отметить, что электродиализ имеет ряд преимуществ по сравнению, например, с обратным осмосом. Для получения глубокообессоленной воды эффективнее использовать электродиализ. Данный процесс позволяет очищать сточную воду от загрязняющих веществ до уровней предельно-допустимых концентрация, что дает возможность возвращать очищенную воду и регенерированные вещества обратно в производство. Электродиализаторы очень просты и малогабаритны с технической стороны [1-5].

Рассмотрим, что такое электродиализ. Опреснение воды данным методом происходит в поле электрического тока, и соответственно катионы солей перемещаются к катоду, а анионы к аноду. Катод и анод помещаются в

емкость с водой. В емкости находятся перегородки. В качестве перегородок выступают мембраны, состоящие из ионообменного материала. В настоящее время существуют мембраны, которые являются электропроводными и обладают высокой селективностью и высоким диффузионным сопротивлением [10].

Так как данный процесс относится к ионообменному, поэтому и мембраны делятся в зависимости от заряда. Они носят название катионные и анионные мембраны. В связи со своими свойствами, катионные мембраны пропускают только катионы, а анионные мембраны – только анионы [30].

На рисунке 8 представлена схема изменения концентрации растворов в ячейках трехкамерного аппарата для электрохимического обессоливания воды.



Рисунок 8 – Схема изменения концентрации растворов в ячейках трехкамерного аппарата для электрохимического обессоливания воды

Электродиализный метод обессоливания воды и выделения ценных продуктов развивается в двух основных направлениях: увеличение производительности установок наряду с совершенствованием конструкций и оптимизацией технологических режимов; разработка селективных процессов, обеспечивающих, выделение ионов определенного вида или получение новых химических соединений. Перспективной областью применения мембран в электрохимическом синтезе является производство хлора и щелочи. Распространению электродиализа способствует и тот факт, что

использование ионообменных материалов позволяет получать соединения высокой степени чистоты. Были проведены исследования на лабораторных установках, из которых следует, что применение интенсивной турбулизации потока воды позволило значительно расширить пределы экономического использования электродиализной технологии обессоливания до получения остаточного солесодержания в воде 20-50 мг/л, при этом энергозатраты составляют 1,5 кВт-ч/м<sup>3</sup> [25].

В таблице 5 приведены основные направления использования этого метода. Как правило, очистка растворов осуществляется в камерах обессоливания при одновременном повышении концентрации электролита в камерах концентрирования. Исключением являются процессы концентрирования органических соединений с добавкой соли. В этом случае процесс осуществляется за счет переноса воды через мембрану с ионами соли.

Процессы ионного обмена протекают при подаче в электролизер исходных растворов различного ионного состава, а процессы фракционирования - за счет различной подвижности ионов в фазе мембраны [28].

Таблица 5 – Основные направления электродиализа и примеры их реализации

Направление	Сферы реализации
Очистка неэлектролитов и их растворов, суспензий, эмульсий	Очистка от солей растворов и водных смесей органических соединений и веществ: сывороток, аминокислот, витаминов, вакцин, вирусов, крови, молока, сахара, патоки и полупродуктов их производства, соков, латексов, фотографических эмульсий, целлюлозной пульпы, черного щелока. Очистка от солей глицерина, органических кислот, мономеров, полупродуктов

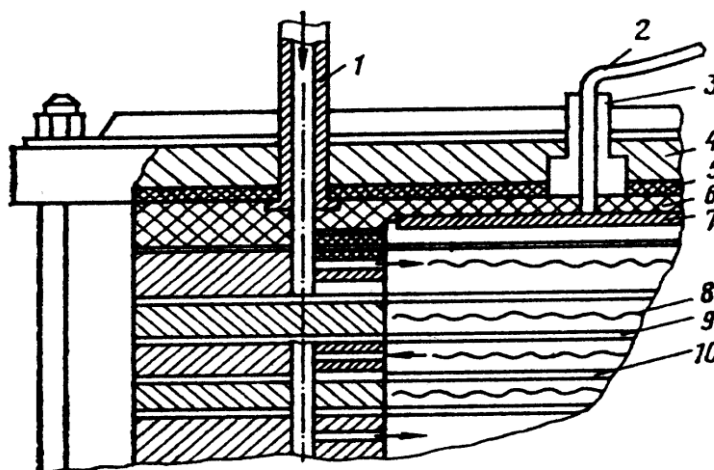
Продолжение таблицы 5

Направление	Сферы реализации
Очистка вод и водных растворов электролитов	Обессоливание растворов электролитов. Получение питьевой или технической воды из морской. Опреснение солоноватых вод. Очистка радиоактивных сточных вод. Деминерализация сточных вод (производств аммиачной селитры, гальванических, травильных, бытовых).
Концентрирование растворов	Получение поваренной соли и других солей из морской воды. Концентрирование сточных вод, содержащих ценные компоненты, в частности, редкие и драгоценные металлы, для последующего их извлечения. Концентрирование растворов солей урана, например, тетрафторида урана; сбросных карбонат-сульфатных растворов, азотной кислоты. Концентрирование растворов электролитов перед выпаркой.

«Электродиализные аппараты конструируются по типу фильтр-пресса и состоят из чередующихся обессоливающих и рассольных камер, образованных прокладками-рамками из диэлектрика и отделенных друг от друга ионообменными мембранами. Рамки электродиализных камер изготавливают из полиэтилена, паронита, резины, поливинилхлорида, полипропилена толщиной 1-3мм. Каналы для подвода и отвода исходной воды и рассола образуются проштампованными в рамках отверстиями. Сжатие рамок и мембран осуществляется торцевыми плитами с помощью стяжных болтов, гидравлических и винтовых домкратов. Катод и анод с изолированными токоподводами монтируются в торцевых плитах электродиализатора. Внутри рамок укладывают гофрированную сетку, которая дистанционирует мембраны и служит турбулизатором потока» [10].

Для разделения пространств в основном используют мембраны типа

МК-40, МК-40Л, МА-40, МА-41, Ма-41ИЛ, МК-100, МА-100. Их основные физико-химические характеристики приведены в соответствующих специальных изданиях [25]. На рисунке 9 представлена схема электродиализной установки в разрезе.



1 - штуцер; 2 - токоподвод; 3 - изолятор; 4 - прижимная плита; 5 - прокладка; 6 - электродная рамка; 7 - электрод; 8 - дистанционирующая сетка; 9 - катионообменная мембрана; 10 - анионообменная мембрана

Рисунок 9 – Электродиализный аппарат (разрез)

В качестве анодов используют ПТА, графит, ОРТА, диоксидмарганцевые, диоксидоловянные аноды. Как катоды применяется углеродистая или легированная сталь, никелированная сталь, титан, используют сетчатые стальные или титановые электроды [13].

Электродиализные установки выпускаются на производительность от 25 до 1000 м<sup>3</sup> / сутки.

«При этом необходимо отметить, что степень концентрирования рассола во многом зависит от способа подачи растворов в электродиализатор и конструкции аппарата. В частности, подача обрабатываемой жидкости и отвод получаемых при работе электродиализной установки растворов, может быть организован по циркуляционной или комбинированной схеме. Комбинированная схема предполагает работу контура обессоливания по прямоточной варианту, а контура концентрирования - по циркуляционному.

При этом на выходе из электродиализатора имеются три потока: обессоленный (дилюат); концентрированный (рассол); смешанный (из анодной и катодной камер). Концентрированный сток направляется в сборник рассола, откуда возвращается в рассольный тракт для дальнейшего концентрирования. При этом в конструкции электродиализатора должна быть предусмотрена замкнутая схема непрерывной циркуляции рассола до достижения требуемой степени концентрирования» [12].

«При превышении допустимого для данного состава сточных вод содержания веществ в рассольных камерах, все в большей степени становятся возможными процессы диализа, осмоса и электроосмоса, снижающими эффективность электродиализа по причинам, заключенным в самой сути этих процессов.

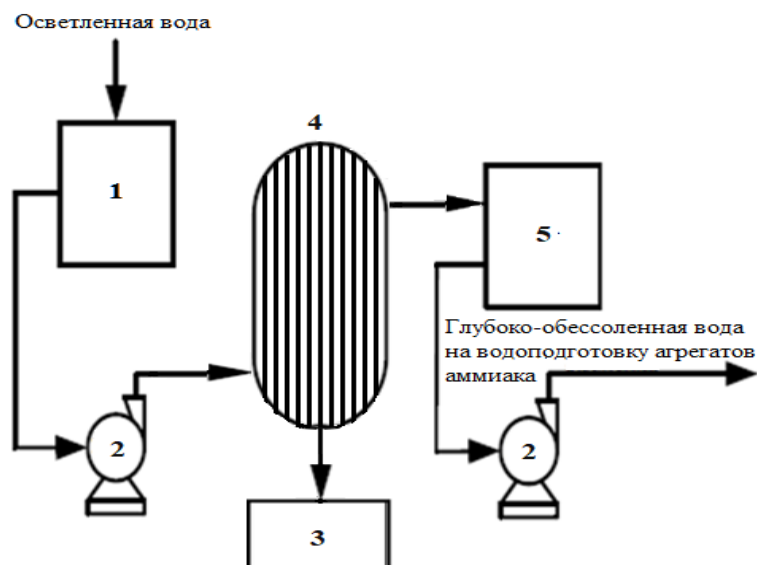
Диализ - это диффузионный процесс переноса растворенного вещества через мембрану за счет разности концентраций растворенного вещества по разные стороны разделительной мембраны. Поскольку практически всегда концентрация растворенных веществ в рассольных камерах выше, чем в камерах обессоливания, то поток растворенных веществ через мембраны должен быть направлен противоположно потоку мигрирующих ионов, а это снижает массоперенос и, соответственно, эффективность электродиализа.

Осмоз является процессом переноса вещества через мембрану растворителя, из области с меньшей активностью растворенных веществ в область с большей их активностью. Перенос растворителя из камер обессоливания в камеры концентрирования приводит к разбавлению рассола, снижению производительности и повышению удельного расхода энергии в процессе электродиализа.

Электроосмос заключается в переносе через мембраны молекул растворителя, захватываемых мигрирующими ионами, и приводит к тем же отрицательным результатам, что и процесс осмоса» [10].

Исходя из вышеперечисленных преимуществ электродиализной установки и недостатков существующей технологии очистки воды на

предприятию ПАО «Тольяттиазот», мы предлагаем технологическую схему, представленную на рисунке 10.



1 – бак с осветленной водой; 2 – насосы; 3 – бак концентрата;  
4 – электродиализатор; 5 – бак диализата

Рисунок 10 – Предлагаемая установка

Для подтверждения преимуществ электродиализной установки в следующей главе рассчитывается материальный баланс.

## 2 Оптимизация технологической схемы обессоливания процесса водоподготовки цеха 01-А ПАО «Тольяттиазот»

### 2.1 Расчет материального баланса электродиализной установки

Для расчета материального баланса проведем расчет очистки от загрязняющих веществ путем электродиализного метода.

Исходные данные: вода, поступающая на очистку, имеет концентрации, представленные в таблице 6.

Таблица 6 – Исходные концентрации сточной воды

Показатель	Значение, $C_i$
Кальций	34,9 мг/дм <sup>3</sup>
Магний	18,0 мг/дм <sup>3</sup>
Натрий	40,0 мг/дм <sup>3</sup>
Бикарбонаты	42,7 мг/дм <sup>3</sup>
Сульфаты	121,0 мг/дм <sup>3</sup>
Хлориды	60,0 мг/дм <sup>3</sup>
Кремниевая кислота	7,0 мг/дм <sup>3</sup>
Железо	0,3 мг/дм <sup>3</sup>
Щелочность	0,7-1 мг-экв/дм <sup>3</sup>
Взвешенные вещества	2,0 мг/дм <sup>3</sup>
Жесткость общая	3,5 мг-экв/дм <sup>3</sup>

Осветленная вода из цеха химводоочистки (ХВО)  $G_1 = 500 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;

Обратная охлаждающая вода от подшипников насосов агрегатов аммиака и холодильников пробоотборных котлов  $G_2 = 70 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;

Конденсат с бойлерной установки  $G_3 = 8 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;

Конденсат с воздухоподогревателей котлов  $G_4 = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;

Продувочные воды агрегатов аммиака  $G_5 = 40 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;

Отмывочная вода фильтров  $G_6 = 150 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;

Выход диализата при электродиализе  $\eta = 98 \% = 0,98$ ;

Степень не очищенных стоков при электродиализе  $\omega = 1 \% = 0,01$ .

1) Найдем, какой объем стоков поступает на очистку по формуле 2.1:

$$G_{06} = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + G_5 + G_6, \quad (2.1)$$

где  $G_{06}$  – общий объем стоков,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;

$G_1$  – объем осветленной воды из цеха химводоочистки,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;



$G_2$ – объем обратной охлаждающей воды от подшипников насосов агрегатов аммиака и холодильников пробоотборных котлов,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;

$G_3$ – объем конденсата с бойлерной установки,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;

$G_4$ – объем конденсата с воздухоподогревателей котлов,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;

$G_5$ – объем продувочной воды агрегатов аммиака,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;

$G_6$ – объем отмывочной воды фильтров,  $\text{м}^3/\text{ч}$ .

$$G_{\text{об}} = 500 + 70 + 8 + 5 + 40 + 150 = 773 \text{ м}^3/\text{ч} = 773000 \text{ дм}^3/\text{ч}.$$

Рассчитаем объем сточной воды относительно плотности, если плотность воды равняется  $1 \text{ кг}/\text{дм}^3$ :

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 773000 \cdot 1 = 773000 \text{ кг}/\text{ч}.$$

2) Рассчитаем массу кальция до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды по формуле 2.2:

$$m_{\text{Ca}} = \frac{G_{\text{об}} \cdot C_{\text{Ca}}}{1000000}, \quad (2.2)$$

где  $m_{\text{Ca}}$  – масса кальция до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды, кг;

$C_{\text{Ca}}$  – концентрация кальция в сточной воде,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ ;

1000000 – перевод из мг в кг.

$$m_{\text{Ca}} = \frac{773000 \cdot 34,9}{1000000} = 26,98 \text{ кг}/\text{ч}.$$

3) Рассчитаем массу кальция после очистки по формуле 2.3:

$$m'_{\text{Ca}} = m_{\text{Ca}} \cdot \omega, \quad (2.3)$$

где  $\omega$  – степень очистки.

$$m'_{\text{Ca}} = 26,98 \cdot 0,01 = 0,27 \text{ кг}/\text{ч}.$$

4) Рассчитаем массу магния до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды по формуле 2.4:

$$m_{\text{Mg}} = \frac{G_{\text{об}} \cdot C_{\text{Mg}}}{1000000}, \quad (2.4)$$

где  $m_{\text{Mg}}$  – масса магния до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды, кг;

$C_{\text{Mg}}$  – концентрация магния в сточной воде,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ .

$$m_{Mg} = \frac{773000 \cdot 18,0}{1000000} = 13,91 \text{ кг/ч.}$$

5) Рассчитаем массу магния после очистки по формуле 2.5:

$$m'_{Mg} = m_{Mg} \cdot \omega \quad (2.5)$$

$$m'_{Mg} = 13,91 \cdot 0,01 = 0,14 \text{ кг/ч.}$$

6) Рассчитаем массу натрия до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды по формуле 2.1.6:

$$m_{Na} = \frac{G_{об} \cdot C_{Na}}{1000000}, \quad (2.6)$$

где  $m_{Na}$  – масса натрия до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды, кг;

$C_{Na}$  – концентрация натрия в сточной воде, мг/дм<sup>3</sup>.

$$m_{Na} = \frac{773000 \cdot 40,0}{1000000} = 30,92 \text{ кг/ч.}$$

7) Рассчитаем массу натрия после очистки по формуле 2.7:

$$m'_{Na} = m_{Na} \cdot \omega \quad (2.7)$$

$$m'_{Na} = 30,92 \cdot 0,01 = 0,31 \text{ кг/ч.}$$

8) Рассчитаем массу бикарбонатов до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды по формуле 2.8:

$$m_{HCO_3} = \frac{G_{об} \cdot C_{HCO_3}}{1000000}, \quad (2.8)$$

где  $m_{HCO_3}$  – масса бикарбонатов до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды, кг;

$C_{HCO_3}$  – концентрация бикарбонатов в сточной воде, мг/дм<sup>3</sup>.

$$m_{HCO_3} = \frac{773000 \cdot 40,0}{1000000} = 30,92 \text{ кг/ч.}$$

9) Рассчитаем массу бикарбонатов после очистки по формуле 2.9:

$$m'_{HCO_3} = m_{HCO_3} \cdot \omega \quad (2.9)$$

$$m'_{HCO_3} = 30,92 \cdot 0,01 = 0,31 \text{ кг/ч.}$$

10) Рассчитаем массу сульфатов до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды по формуле 2.10:

$$m_{SO_4} = \frac{G_{об} \cdot C_{SO_4}}{1000000}, \quad (2.10)$$

где  $m_{SO_4}$  – масса сульфатов до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды, кг;

$C_{SO_4}$  – концентрация сульфатов в сточной воде, мг/дм<sup>3</sup>.

$$m_{SO_4} = \frac{773000 \cdot 121,0}{1000000} = 93,53 \text{ кг/ч.}$$

11) Рассчитаем массу сульфатов после очистки по формуле 2.11:

$$\begin{aligned} m'_{SO_4} &= m_{SO_4} \cdot \omega \\ m'_{SO_4} &= 93,53 \cdot 0,01 = 0,94 \text{ кг/ч.} \end{aligned} \quad (2.11)$$

12) Рассчитаем массу хлоридов до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды по формуле 2.12:

$$m_{Cl} = \frac{G_{об} \cdot C_{Cl}}{1000000}, \quad (2.12)$$

где  $m_{Cl}$  – масса хлоридов до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды, кг;

$C_{Cl}$  – концентрация хлоридов в сточной воде, мг/дм<sup>3</sup>.

$$m_{Cl} = \frac{773000 \cdot 60,0}{1000000} = 46,38 \text{ кг/ч.}$$

13) Рассчитаем массу хлоридов после очистки по формуле 2.13:

$$\begin{aligned} m'_{Cl} &= m_{Cl} \cdot \omega \\ m'_{Cl} &= 46,38 \cdot 0,01 = 0,46 \text{ кг/ч.} \end{aligned} \quad (2.13)$$

14) Рассчитаем массу кремневой кислоты до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды по формуле 2.14:

$$m_{SiO_3} = \frac{G_{об} \cdot C_{SiO_3}}{1000000}, \quad (2.14)$$

где  $m_{SiO_3}$  – масса кремневой кислоты до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды, кг;

$C_{SiO_3}$  – концентрация кремневой кислоты в сточной воде, мг/дм<sup>3</sup>.

$$m_{SiO_3} = \frac{773000 \cdot 7,0}{1000000} = 5,41 \text{ кг/ч.}$$

15) Рассчитаем массу кремневой кислоты после очистки по формуле 2.15:

$$\begin{aligned} m'_{SiO_3} &= m_{SiO_3} \cdot \omega \\ m'_{SiO_3} &= 5,41 \cdot 0,01 = 0,05 \text{ кг/ч.} \end{aligned} \quad (2.15)$$

16) Рассчитаем массу железа до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды по формуле 2.16:

$$m_{Fe} = \frac{G_{об} \cdot C_{Fe}}{1000000}, \quad (2.16)$$

где  $m_{Fe}$  – масса железа до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды, кг;

$C_{Fe}$  – концентрация железа в сточной воде, мг/дм<sup>3</sup>.

$$m_{Fe} = \frac{773000 \cdot 0,3}{1000000} = 0,23 \text{ кг/ч.}$$

17) Рассчитаем массу железа после очистки по формуле 2.17:

$$\begin{aligned} m'_{Fe} &= m_{Fe} \cdot \omega \\ m'_{Fe} &= 0,23 \cdot 0,01 = 0,002 \text{ кг/ч.} \end{aligned} \quad (2.17)$$

18) Рассчитаем массу взвешенных веществ до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды по формуле 2.18:

$$m_{в.в.} = \frac{G_{об} \cdot C_{в.в.}}{1000000}, \quad (2.18)$$

где  $m_{в.в.}$  – масса взвешенных веществ до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды, кг;

$C_{в.в.}$  – концентрация взвешенных веществ в сточной воде, мг/дм<sup>3</sup>.

$$m_{в.в.} = \frac{773000 \cdot 2,0}{1000000} = 1,55 \text{ кг/ч.}$$

19) Рассчитаем массу взвешенных веществ после очистки по формуле 2.19:

$$\begin{aligned} m'_{в.в.} &= m_{в.в.} \cdot \omega \\ m'_{в.в.} &= 1,55 \cdot 0,01 = 0,02 \text{ кг/ч.} \end{aligned} \quad (2.19)$$

20) Рассчитаем массу воды без примесей до очистки по формуле 2.20:

$$\begin{aligned} m''_{H_2O} &= m_{H_2O} - m_{Ca} - m_{Mg} - m_{Na} - m_{HCO_3} - m_{SO_4} - m_{Cl} - m_{SiO_3} - m_{Fe} - m_{в.в.} \\ m''_{H_2O} &= 773000 - 26,98 - 13,91 - 30,92 - 33,01 - 93,53 - 46,38 - 5,41 - 0,23 - 1,55 = 772748,08 \text{ кг/ч} \end{aligned} \quad (2.20)$$

21) Рассчитаем массу очищенной воды по формуле 2.1.21:

$$m'_{H_2O} = G_{об} \cdot \eta, \quad (2.21)$$

где  $\eta$  – выход диализата при электродиализе.

$$m'_{H_2O} = 772748,08 \cdot 0,98 = 757293,12 \text{ кг/ч.}$$

22) Рассчитаем потери от исходного объема воды по формуле 2.22:

$$\Delta m_{H_2O} = m''_{H_2O} - m'_{H_2O} \quad (2.22)$$

$$\Delta m_{H_2O} = 772748,08 - 757293,12 = 15454,96 \text{ кг/ч.}$$

Полученные данные занесем в таблицу 7.

Таблица 7 – Приход-Расход

Приход		Расход	
Показатель	кг/ч	Показатель	кг/ч
Кальций	26,98	Кальций	0,27
Магний	13,91	Магний	0,14
Натрий	30,92	Натрий	0,31
Бикарбонаты	33,01	Бикарбонаты	0,33
Сульфаты	93,53	Сульфаты	0,94
Хлориды	46,38	Хлориды	0,46
Кремниевая кислота	5,41	Кремниевая кислота	0,05
Железо	0,23	Железо	0,002
Взвешенные вещества	1,55	Взвешенные в-ва	0,02
Сточная вода	772748,08	Очищенная вода	757293,12
		Потери воды	15454,96
Итого	773000	Итого	772750,5

Полученные значения находятся в пределах допустимых погрешностей, что не превышает 1 %.

Сравним полученные значения с нормами показателей по таблице 8.

Таблица 8 – Сравнительные показатели

Показатель		Результат, кг/ч	Результат, мг/дм <sup>3</sup>	Норма, мг/дм <sup>3</sup>
1		2	3	4
Жесткость	Кальций	0,27	0,35	0,6

Продолжение таблицы 8

1		2	3	4
	Магний	0,14	0,18	0,6
	Натрий	0,31	0,40	-
	Железо	0,002	0,0026	0,03
Сульфаты		0,94	1,22	500
Хлориды		0,46	0,59	300
Кремниевая кислота		0,05	0,06	0,07
Взвешенные вещества		0,02	0,026	10
Бикарбонаты		0,33	0,43	-

Для того, чтобы убедиться, что выбранная технология очистки воды является эффективнее с точки зрения энерго- и ресурсосбережения, рассчитаем материальный баланс ионного обмена.

## 2.2 Расчет материального ионообменного процесса

Исходные данные представлены в таблице 1.

Массовая концентрация бикарбонатов снижается после установок декарбонизаторов до  $5,0 \text{ мг/дм}^3$   $C_{\text{HCO}_3} = 5,0 \text{ мг/дм}^3$ ;

Общая щелочность после ионного обмена  $\text{Щ}_0 = 0,15 \text{ мг-экв/дм}^3$ ;

Объем раствора  $V=1 \text{ дм}^3$ .

В таблице 9 представлены молярные массы и валентность веществ.

Таблица 9 – Молярная масса и валентность веществ

Показатель	Молярная масса	Валентность
1	2	3
Кальций	40	2+
Магний	24	2+
Натрий	23	+
Бикарбонаты	61	-

Продолжение таблицы 9

1	2	3
Сульфаты	96	2-
Хлориды	35,5	-
Кремниевая кислота	76	2-
Железо	56	3+

1) Найдем эквивалентную концентрацию ионов по формуле 2.23

$$C_{ЭК} = \frac{z \cdot m}{M \cdot V}, \quad (2.23)$$

где  $z$  – валентность ионов;

$m$  – содержание ионов в растворе;

$M$  – молярная масса;

$V$  – объем раствора.

$$C_{ЭК_{Ca}} = \frac{2 \cdot 34,9}{40 \cdot 1} = 1,745 \text{ ммоль/дм}^3,$$

$$C_{ЭК_{Mg}} = \frac{2 \cdot 18,0}{24 \cdot 1} = 1,5 \text{ ммоль/дм}^3,$$

$$C_{ЭК_{Na}} = \frac{1 \cdot 40,0}{23 \cdot 1} = 1,739 \text{ ммоль/дм}^3,$$

$$C_{ЭК_{HCO_3}} = \frac{1 \cdot 42,7}{61 \cdot 1} = 0,7 \text{ ммоль/дм}^3,$$

$$C_{ЭК_{SO_4}} = \frac{2 \cdot 121,0}{96 \cdot 1} = 2,52 \text{ ммоль/дм}^3,$$

$$C_{ЭК_{Cl}} = \frac{1 \cdot 60,0}{35,5 \cdot 1} = 1,69 \text{ ммоль/дм}^3,$$

$$C_{ЭК_{SiO_3}} = \frac{1 \cdot 7,0}{76 \cdot 1} = 0,09 \text{ ммоль/дм}^3,$$

$$C_{ЭК_{Fe}} = \frac{3 \cdot 0,3}{56 \cdot 1} = 0,016 \text{ ммоль/дм}^3.$$

2) Известно, что сумма катионов равняется сумме анионов и выражается формулой 2.24:

$$\sum C_{ЭК(катион)} = \sum C_{ЭК(анион)} \quad (2.24)$$

Отсюда найдем сумму анионов и катионов по формулам 2.25 и 2.26

$$\sum C_{ЭК(катион)} = C_{ЭК_{Ca}} + C_{ЭК_{Mg}} + C_{ЭК_{Na}} + C_{ЭК_{Fe}} \quad (2.25)$$

$$\sum C_{ЭК(анион)} = C_{ЭК_{HCO_3}} + C_{ЭК_{SO_4}} + C_{ЭК_{Cl}} + C_{ЭК_{SiO_3}} \quad (2.26)$$

$$\sum C_{ЭК(катион)} = 1,745 + 1,5 + 1,739 + 0,016 = 5 \text{ ммоль/дм}^3,$$

$$\sum C_{ЭК(анион)} = 0,7 + 2,36 + 1,69 + 0,09 = 5 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Так сумма концентраций анионов и катионов равняется, то исходный состав сточной воды не требует корректировки.

3) Найдем жесткость воды. Жесткость определяется ионами кальция и магния и находится по формуле 2.27:

$$Ж_{исх} = C_{ЭК_{Ca}} + C_{ЭК_{Mg}} \quad (2.27)$$

$$Ж_{исх} = 1,745 + 1,5 = 3,245 \text{ ммоль/дм}^3.$$

После очистки вода имеет жесткость равную:  $Ж_{кон} = 0,05 \text{ ммоль/дм}^3$ .

Тогда:

$$C_{ЭК_{Ca}} / C_{ЭК_{Mg}} = 1,745 / 1,5 = 1,16.$$

Составим уравнение:

за  $x$  примем  $C_{ЭК_{Mg}}$

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

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

$$x = 0,023 \text{ ммоль/дм}^3 = C_{ЭК_{Mg}}$$

$$C_{ЭК_{Ca}} = 1,16 \cdot 0,023 = 0,027 \text{ ммоль/дм}^3$$

4) Отсюда можем рассчитать массовые доли кальция и магния по формулам 2.28 и 2.29:

$$\omega_{Ca} = C_{ЭК_{Ca}} \cdot \frac{M_{Ca}}{z} \quad (2.28)$$

$$\omega_{Mg} = C_{ЭК_{Mg}} \cdot \frac{M_{Mg}}{z} \quad (2.29)$$

$$\omega_{Ca} = 0,027 \cdot \frac{40}{2} = 0,54 \text{ мг/дм}^3,$$

$$\omega_{Mg} = 0,023 \cdot \frac{24}{2} = 0,28 \text{ мг/дм}^3.$$

5) Найдем эквивалентную концентрацию ионов железа при известной



жесткости по формуле 2.30:

$$C_{Эк_{Fe}} = \frac{z \cdot \mathcal{K}_{исх}}{M \cdot V} \quad (2.30)$$
$$C_{Эк_{Fe}} = \frac{3 \cdot 0,5}{56 \cdot 1} = 0,0026 \text{ ммоль/дм}^3.$$

6) Далее рассчитаем массовую долю ионов железа по формуле 2.31:

$$\omega_{Fe} = C_{Эк_{Fe}} \cdot \frac{M_{Fe}}{z} \quad (2.31)$$
$$\omega_{Fe} = 0,0026 \cdot \frac{56}{3} = 0,05 \text{ мг/дм}^3.$$

7) Соответственно можем рассчитать содержание бикарбонатов по формуле 2.23:

$$C_{Эк_{HCO_3}} = \frac{1 \cdot 5,0}{61 \cdot 1} = 0,08 \text{ ммоль/дм}^3.$$

8) Щелочность обуславливается присутствием анионов слабых кислот и рассчитывается по формуле 2.32:

$$\mathcal{Щ}_0 = C_{Эк_{HCO_3}} + C_{Эк_{SiO_3}}. \quad (2.32)$$

Отсюда выразим:

$$C_{Эк_{SiO_3}} = \mathcal{Щ}_0 - C_{Эк_{HCO_3}}$$
$$C_{Эк_{SiO_3}} = 0,15 - 0,08 = 0,07 \text{ ммоль/дм}^3.$$

9) Далее рассчитываем массовые доли бикарбонатов и кремневой кислоты по формулам 2.33 и 2.34:

$$\omega_{HCO_3} = C_{Эк_{HCO_3}} \cdot \frac{M_{HCO_3}}{z} \quad (2.33)$$

$$\omega_{SiO_3} = C_{Эк_{SiO_3}} \cdot \frac{M_{SiO_3}}{z} \quad (2.34)$$

$$\omega_{HCO_3} = 0,08 \cdot \frac{61}{1} = 4,88 \text{ мг/дм}^3,$$

$$\omega_{SiO_3} = 0,07 \cdot \frac{76}{2} = 2,66 \text{ мг/дм}^3.$$

Сведем полученные данные в итоговую таблицу 10.

Таблица 10 – Сравнения результатов при электродиализе и при ионном обмене

Показатель		Результат при электродиализе, мг/дм <sup>3</sup>	Результат при ионном обмене, мг/дм <sup>3</sup>	Норма, мг/дм <sup>3</sup>
Жесткость	Кальций	0,35	0,54	0,6
	Магний	0,18	0,28	
	Железо	0,0026	0,05	0,03
Щелочность	Бикарбонаты	0,06	2,66	5,0
	Кремниевая кислота	0,43	4,88	0,5

По результатам проведенного материального баланса можно сделать вывод, что подобранная установка электродиализатора наиболее эффективна для очистки сточной воды от солей в отличие от установок ионообменников.

### 2.3 Расчет электродиализатора

Для того, чтобы спроектировать электродиализатор проводится расчет. Исходными данными для проектирования и расчета являются: назначение установки; полезная пропускная способность; характеристика водоисточника; полный физико-химический и бактериологический анализ исходной воды [14].

Основная задача проводимого расчета – определение напряжения и силы тока, необходимого мембранам для обессоливания воды.

Произведем расчет установки обессоливания.

Исходные данные:

Среднечасовая производительность  $Q = 773 \text{ м}^3/\text{ч} = 773000 \text{ дм}^3/\text{ч}$ ;

Концентрация солесодержания в сточной воде  $S = 316,6 \text{ мг/дм}^3$ ;

В таблице 11 представлены концентрации катионов.

Таблица 11 – Концентрация катионов:

Показатель	$C_i$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C_{эi}$ , мг-экв/дм <sup>3</sup>
$Ca^{2+}$	34,9	1,745
$Mg^{2+}$	18,0	1,5
$Na^+$	40,0	1,739

В таблице 12 представлены концентрации анионов.

Таблица 12 - Концентрация анионов

Показатель	$C_i$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C_{эi}$ , мг-экв/дм <sup>3</sup>
$HCO_3^-$	42,7	0,7
$SO_4^{2-}$	121,0	2,52
$Cl^-$	60,0	1,69

Солесодержание обессоленной воды  $S_0 = 300 \text{ г/м}^3 = 0,003 \text{ мг/дм}^3$ ;

Коэффициент выхода по току при обессоливании пресных вод  $\eta = 0,85-0,98$ ;

Оптимальная плотность тока,  $i = 0,0085 \text{ А/см}^2$ ;

Падение напряжения на электродах,  $E = 4-6 \text{ В}$ ;

Стандартные размеры мембран (сухих)  $a \cdot b \cdot \delta = 142 \cdot 45 \cdot 0,03 \text{ см}$ ;

Коэффициент экранирования мембран в зависимости от типа корпусных рамок  $K_s = 0,60-0,80$ ;

1) Рассчитаем ионную силу раствора по формуле 2.35

$$\mu = 0,5 \sum C_i \cdot Z_i^2, \quad (2.35)$$

где  $\mu$  – ионная сила раствора, мг-экв/дм<sup>3</sup>;

$C_i$  – молярная концентрация ионов, мг-экв/дм<sup>3</sup>;

$Z_i$  – заряд иона.

$$\begin{aligned} \mu &= 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot [(1,745 \cdot 2^2) + (1,5 \cdot 2^2) + (1,739 \cdot 1^2) + (0,7 \cdot 1^2) + (2,52 \cdot 2^2) + (1,69 \cdot 1^2)] = \\ &= 0,014 \text{ мг-экв/дм}^3. \end{aligned}$$

2) Рассчитаем среднее солесодержание по формуле 2.36:

$$E_c = \frac{S}{S_{к,а}}, \quad (2.36)$$

где  $E_c$  – среднее солесодержание, мг/мг-экв.

$S$  – концентрация солесодержания в сточной воде, мг/дм<sup>3</sup>;

$S_{к,а}$  – сумма катионов и анионов), мг-экв/дм<sup>3</sup>.

Для начала найдем сумму катионов и анионов по формуле 2.37:

$$S_{\text{ка}} = C_{\text{эК}}Ca + C_{\text{эК}}Mg + C_{\text{эК}}Na + C_{\text{эК}}HCO_3 + C_{\text{эК}}SO_4 + C_{\text{эК}}Cl \quad (2.37)$$

$$S_k = 1,745 + 1,5 + 1,739 + 0,7 + 2,52 + 1,69 = 10 \text{ мг-экв/дм}^3,$$

$$E_c = \frac{316,6}{10} = 31,66 \text{ мг/мг-экв.}$$

3) Рассчитаем коэффициент допустимого концентрирования солей в рассольных камерах по формуле 2.38:

$$K_c = \frac{19\mu \cdot 10^{-4}}{[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]} \quad (2.38)$$

$$K_c = \frac{19 \cdot 0,014 \cdot 10^{-4}}{[1,745 \cdot 10^{-3}] \cdot [2,52 \cdot 10^{-3}]} = 6,05.$$

4) Найдем, какое количество солей удаляется за 1 час для снижения общего солесодержания воды, по формуле 2.39:

$$S_y = Q \cdot \left( S_k - \frac{S_0}{E_c} \right), \quad (2.39)$$

где Q – среднечасовая производительность, дм<sup>3</sup>/ч.

$$S_y = 773000 \cdot \left( 10 - \frac{300}{31,66} \right) = 405 \text{ г-экв/ч.}$$

5) Рассчитаем, какое количество электричества необходимо пропустить через электродиализную установку для удаления из воды солей по формуле 2.40:

$$I \cdot t = \frac{26,8 \cdot S_y}{\eta}, \quad (2.40)$$

где I - сила тока, А;

t - время, ч.

$$I \cdot t = \frac{26,8 \cdot 405}{0,87} = 12476 \text{ А} \cdot \text{ч.}$$

6) Найдем площадь мембраны по формуле 2.41:

$$F_M = \frac{I \cdot t}{i}, \quad (2.41)$$

где  $i$  - плотность тока, определяется в зависимости от стоимости мембран и электроэнергии, А/см<sup>2</sup>.

$$F_M = \frac{12476}{0,0085} = 147 \cdot 10^4 \text{ см}^2.$$

7) Найдем площадь одной мембраны по формуле 2.41:

$$F_H = K_s \cdot a \cdot e \quad (2.41)$$

$$F_H = 0,7 \cdot 6390 = 4473 \text{ см}^2.$$

8) Найдем необходимое число парных мембран по формуле 2.42:

$$n = \frac{F_M}{F_H} \quad (2.42)$$

$$n = \frac{147 \cdot 10^4}{4473} = 328 \text{ шт.}$$

9) Число камер найдем по формуле 2.43:

$$n_k = \frac{n}{m}, \quad (2.43)$$

где  $m$  - число параллельно действующих электролизаторов.

Число электрически последовательно соединенных камер в отдельном блоке опреснительного аппарата колеблется от 100 до 1000.

$$n_k = \frac{328}{1} = 328 \text{ шт.}$$

Принимается один электродиализный аппарат рамочного типа с закладной сеткой-турбулизатором.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе отмечена возможность усовершенствования процесса водоподготовки на ПАО «Тольяттиазот» путем замены установки ионного обмена на установку электродиализа. В бакалаврской работе исследован процесс водоподготовки в цехе № 01-А предприятия ПАО «Тольяттиазот» и определены проблемы при обессоливании стоков, а так же рассмотрены механизм и кинетика процесса обессоливания воды Н-катионированием и ОН-анионированием в ионообменных фильтрах. Проведен анализ существующих технологий по обессоливанию воды, определены достоинства и недостатки каждой из них, отмечена возможность процесса глубокого обессоливания воды путем установки электродиализной очистки.

Предложено использовать для процесса обессоливания воды установку электродиализной очистки взамен существующей. Проведены расчеты материальных балансов существующей и предлагаемой установки очистки стоков. Представлен расчет установки электродиализатора, предложена технологическая схема оформления процесса.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kulhavy, M, Cakl, J, Vaclavik, L, Marsalek, J. Electrodialysis as part of the integrated membrane process for landfill leachate treatment / M. Kulhavy, J. Cakl, L. Vaclavik, J. Marsalek // Desalination and water treatment – 2019. – Vol. № 150. – pp. 49-57 (дата обращения: 04.05.2019).
2. Rangreez, T. A., Mobin, R. Ion selective membrane electrodes as sensors for detection of heavy metal ions / T.A. Rangreez, R. Mobin // Materials Research Foundations – 2017. – pp. 86-186.
3. Ray, S. S. Developments in forward osmosis and membrane distillation for desalination of waters / S. S. Chen, D. Sangeetha, H. M. Chang, C. N. D. Thanh, Q. H. Le, H. M. Ku // Environmental chemistry letters, 2018. – pp. 1247-1265.
4. Rozhdestvenskaya, L. M., Dzyazko, Y. S., Kudelko, E. O., Vasilyuk. S. L., Belyakov, V. N. Desalination of Glycerol-Water Solutions by Electrodialysis Using the Organo-Inorganic Membranes / L. M. Rozhdestvenskaya, Y. S. Dzyazko, E. O. Kudelko, S. L. Vasilyuk, V. N. Belyakov // Journal of water chemistry and technology – 2017. – Vol. № 39. – pp. 26-32.
5. Seo, J. An optimization strategy for a forward osmosis-reverse osmosis hybrid process for wastewater reuse and seawater desalination: A modeling study / J. Seo, Y. M. Kim, S. H. Chae, S. J. Lim, H. Park, J. H. Kim // Desalination – 2019. – Vol. 463. – pp.40-49.
6. Аналитическая химия. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа: учебник / А.А. Ганеев [и др.]; Под ред. Л.Н. Москвина. – Санкт-Петербург : Лань, 2019. – 332 с.
7. Ахмадуллина, Ф. Ю. Реагентная очистка сточных вод от тяжелых металлов: теоретические основы, материальные: учебное пособие / Ф. Ю. Ахмадуллина, Л. А. Федотова, Р. К. Закиров. – Казань : КНИТУ, 2016. – 92 с.

8. Водоподготовка. Процессы и аппараты. Под ред. О. И. Мартыновой. Учебное пособие для вузов. – М.: Атомиздат, 2017. – 352 с (дата обращения 01.06.2019).

9. Двибородчин, Р. Д., Двибородчин, В. Д. Сравнение методов обессоливания воды [Электронный ресурс] // Научное сообщество студентов: Междисциплинарные исследования: сб. ст. по мат. LXVIII междунар. студ. науч.-практ. конф. № 9(68). – URL : [https://sibac.info/archive/meghdis/9\(68\).pdf](https://sibac.info/archive/meghdis/9(68).pdf) (дата обращения 12.06.2019).

10. Жилинский, В. В. Электрохимическая очистка сточных вод и водоподготовка. конспект лекций для студентов специальности 1– 48.01.04 «Технология электрохимических производств» / В. В. Жилинский. – Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», 2014. – 191 с.

11. Захаров, С. Л. Современные проблемы очистки водных растворов обратным осмосом / С. Л. Захаров, А. Х. Володин. // Ползуновский вестник. – 2015. – № 1. – с. 15-17.

12. Филиппов, А. П. Исследование эффективности термодиализа для деминерализации воды. / А. П. Филиппов. [и др.]. // Вестник СЕВНТУ. – 2014. – № 147. – С. 172-175.

13. Козодаев, А. С. Методические указания к лабораторному практикуму «Механическая очистка сточных вод»: методические указания / А. С. Козодаев, С. Н. Капитонова. – Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. – 36 с.

14. Кузьминых, В. А. Идентификация коэффициента электроселективности и его зависимости от термодинамических факторов при обмене многозарядных ионов / В. А. Кузьминых, В. Ф. Селеменев. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – № 3. – с. 412-420.

15. Куценко, А. Е. Нелинейный транспорт сорбита через ионообменные мембраны при электродиализе. / А. Е. Куценко, О. М.



Аминов, В. А. Шапошник. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – № 1. – С. 67-73.

16. Никифоров, А. Ф. Теоретические основы сорбционных процессов очистки воды: учебное пособие / А. Ф. Никифоров, А. С. Кутергин, А. В. Воронина. – Екатеринбург: УрФУ, 2014. – 100 с.

17. Патент. 2230036 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 02 F 1/469, В 01 D 61/44. Способ обессоливания воды в электродиализаторе / Пилат Б. В.; патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью фирма «ЭЙКОСЪ». – 2003101116/15; заявл. 16.12.2003; опубл. 10.06.2004. – 8 с.

18. Патент. 2358911 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 02 F 1/469, В 01 D 61/44. Электродиализированные композиции и способ обработки водных растворов электродиализом / Краули Колин П. (США), Лох Джимбай П. (США); патентообладатель: Крафт Фудз Холдингс, ИНК. (США). – 2005104967/15; заявл. 22.02.2005; опубл. 20.06.2009, Бюл. №17. – 15 с.

19. Практическое руководство к лабораторным работам по физико-химическим методам анализа: хроматографические, электрохимические, спектральные. Теория и практика. Часть I: учебное пособие / А.П. Нечипоренко [и др.]. – Санкт-Петербург: НИУ ИТМО, 2016. – 187 с.

20. Применение электродиализа для получения кислоты и щелочи из концентрированного раствора сульфата натрия / С. И. Нифталиев [и др.]. // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2014. – № 4. – С. 175-178.

21. Технический регламент по водоподготовке воды цеха 01-А ПАО «Тольяттиазот». – Тольятти, 2017. – 80 с.

22. Технология ионного обмена [Электронный ресурс]. – URL : [http://twi.mpei.ac.ru/books/vve/CH4.3\\_pg1.htm](http://twi.mpei.ac.ru/books/vve/CH4.3_pg1.htm) (дата обращения 17.05.2019).

23. Технология очистки сточных вод: учебное пособие/ А. Б. Ярошевский [и др.]. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016. – 84 с.

24. Технология очистки сточных вод: учебное пособие / А. П. Карманов, И. Н. Полина. – Вологда: "Инфра-Инженерия", 2018. – 212 с.
25. Утин С. В. Математическая модель процесса коррекции рН умягченной воды э лектродиализом с биполярными ионообменными мембранами. / С. В. Утин, В. И. Заболоцкий, К. А. Лебедев. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – № 6. – С. 811-819.
26. Физико-химические основы процессов очистки воды [Электронный ресурс]: учебное пособие / А. Ф. Никифоров [и др.]. – Екатеринбург: УрФУ, 2016. – 164 с.
27. Черникова Н. Ю. Химический минимум: учебное пособие / Н. Ю. Черникова.– Санкт-Петербург: Лань, 2019. – 316 с.
28. Шеханов Р. Ф. Лабораторный практикум по прикладной электрохимии. Ч.1. Электролиз без выделения металлов: учебное пособие / Р. Ф. Шеханов, С. Н. Гридчин. – Иваново: ИГХТУ, 2016. – 100 с.
29. Шитова, В. О. Особенности очистки сточных вод от двухвалентных металлов высоконапорным обратным осмосом. // Успехи в химии и химической технологии. –2014. – № 2(151) том 28. – С. 8-11.
30. Электрохимические методы анализа: руководство к лаборатор. практикуму: учебно-методическое пособие / Л. К. Неудачина [и др.]. – Екатеринбург: УрФУ, 2014. – 180 с.
31. Яничева, Н. Ю. Синтетический иванюкит - перспективный ионообменный материал. / Н. Ю. Яничева, Г. О. Калашникова. // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2014. – № 1. – С. 106-111.