

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

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)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Совершенствование технологии водоподготовки для производства аммиака на ПАО «Тольяттиазот»

Студент

Е.В. Зверева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., К.В. Беспалова

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

Тольятти 2020

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнила: Зверева Е.В.

Тема бакалаврской работы: Совершенствование технологии водоподготовки для производства аммиака на ПАО «Тольяттиазот»

Руководитель: Беспалова К.В.

Целью работы является повышение качества воды путем снижения минерализации в цехе водоподготовки для производства аммиака на ПАО«Тольяттиазот».

Бакалаврская работа изложена на 59 листах, включает 11 таблиц, 6 рисунков, список из 30 используемых источников. Бакалаврская работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка используемых источников.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе проведен анализ технологии водоподготовки на ПАО«Тольяттиазот».

Во второй главе рассмотрены методы обессоливания воды в промышленных целях, проведена их сравнительная характеристика, предлагается технологическое решение модернизации схемы водоподготовки рассматриваемого предприятия и обосновывается его целесообразность.

В третьем разделе проведен материальный баланс ионообменного процесса и электродиализной установки и произведен расчет предложенной установки.

В заключении приведены основные выводы о проделанной работе.

Оглавление

Введение	4
Глава 1 Анализ технологии водоподготовки на ПАО «Тольяттиазот»...	6
1.1 Характеристика источника водоснабжения.....	6
1.2 Общая характеристика системы водоподготовки речной воды на ПАО «Тольяттиазот».....	8
1.3 Технологический процесс обессоливания воды на ПАО «Тольяттиазот».....	15
1.4 Характеристика изготавливаемой продукции.....	17
Глава 2 Анализ существующих технологических решений	19
2.1 Методы обессоливания воды	19
2.1.1 Термический метод.....	20
2.1.2 Ионнообменный метод.....	21
2.1.3 Мембранный метод.....	23
2.1.4 Метод электродиализа.....	27
2.2 Сравнительная характеристика технологий обессоливания.....	28
2.3 Обоснование выбора электродиализной установки.....	31
Глава 3 Разработка рекомендаций по совершенствованию технологической схемы цеха водоподготовки на ПАО «Тольяттиазот»	35
3.1 Расчет материальных балансов Н-катионитного и ОН- анионитного фильтров.....	35
3.2 Материальный баланс электродиализной установки.....	42
3.3 Расчет прямоточной электродиализной опреснительной установки с рециркуляцией рассола	50
Заключение.....	55
Список используемых источников.....	56

Введение

Промышленное водоснабжение, которое обеспечивает исправное функционирование технологических процессов, остается одним из главных направлений использования воды.

Химический состав водных масс уникален по своему составу, что зависит от источника водоснабжения и, как правило, всегда требует обработки. Для технического назначения, в промышленности, вода так же проходит специализированную подготовку, с учетом особенностей каждого конкретного производства.

От правильно реализованной системы водоподготовки зависит качество продукции, сырья, материала, энергоносителя, корректная работа большинства производительных процессов, поэтому требования, предъявляемые к качеству воды являются высокими.

Методы очистки могут отличаться, это зависит от характера производства. Точный метод подготовки можно выбрать только после анализа информации, как о производстве, так и об источнике водоснабжения.

На промышленных предприятиях водоподготовка, как правило, состоит из двух этапов - это осветление и умягчение воды, а также обессоливание воды.

Осветление представляет собой удаление из воды коагуляцией, отстаиванием и фильтрованием взвешенных, коллоидальных и суспензированных веществ. Умягчение – устранение жёсткости воды осаждением солей кальция и магния известью. Основой метода является отстаивание и известкование с коагуляцией. Данная стадия характеризуется переходом растворенных в воде веществ в нерастворимые соединения, выпадающие в осадок и удаляющиеся. При коагуляции в раствор добавляются специальные реагенты, при взаимодействии с которыми образуется новая малорастворимая высокопористая фаза. Происходит также осаждение тяжелых металлов, которые близки по свойствам к введенному в раствор коагулянту.

Обессоливание воды характеризуется уменьшением содержания в ней растворенных солей. Промышленная вода, которая используется на предприятиях, подразделяется на слабообессоленную и глубокообессоленную.

Обессоливание воды возможно следующими способами: термическим, ионообменным, мембранным, методом обратного осмоса и электродиализом [9].

Цель работы – повышение качества воды путем снижения минерализации в цехе водоподготовки для производства аммиака на ПАО «Тольяттиазот».

Для решения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Провести анализ существующей схемы водоподготовки на предприятии ПАО «Тольяттиазот».
- 2) Провести анализ технологий обессоливания воды.
- 3) Предложить технологическое решение для оптимизации процесса обессоливания воды в цехе водоподготовки ПАО «Тольяттиазот».
- 4) Рассчитать материальный баланс электродиализной и ионной установок.
- 5) Произвести расчет электродиализной установки.

Глава 1 Анализ технологии водоподготовки на ПАО «Тольяттиазот»

1.1 Характеристика источника водоснабжения

«Куйбышевское водохранилище – самое крупное на реке Волге водохранилище. Возникло в 1955-1977 гг. после завершения строительства плотины Жигулёвской ГЭС, перегородившей долину Волги в Жигуляху города Ставрополя (ныне Тольятти). Является третьим в мире по площади водохранилищем» [25].

«Длина водохранилища более 500 км, наибольшая ширина в устье — 40-44 км, площадь водного зеркала — 6,45 тыс. км² (среди речных — второе место в мире), полный объём воды — 58 км³, из них 34 км — полезный. Подпор уровня воды у плотины 29 м, он распространяется по Волге до города Новочебоксарска, по реке Каме — до города Набережные Челны» [25].

«Основное назначение водохранилища — выработка электроэнергии, улучшение судоходства, водоснабжение, ирригация. Кроме того, используется для рыболовства» [25].

На рисунке 1 рассмотрена схема Куйбышевского водохранилища. «Экологическое состояние водоёма на современном этапе оценивается как относительно удовлетворительное с умеренно-загрязнёнными водными массами за исключением локальных участков, расположенных ниже точечных источников сброса сточных вод крупными промышленными предприятиями и испытывающих повышенный антропогенный пресс» [56]. Республика Татарстан привносит наибольшее количество сточных и как следствие поступление химических соединений. Среднегодовое значение ИЗВ колеблется в диапазоне от единицы (чистая вода) до 7,7 в Камском плёсе, где это значение за последние 17 лет не опускалось ниже 3 (загрязнённая вода). Волжскую воду, в целом, можно отнести к умеренно-

загрязнённой, а к плотине Жигулёвской ГЭС гидрохимические показатели качества воды водохранилища приходят в норму.

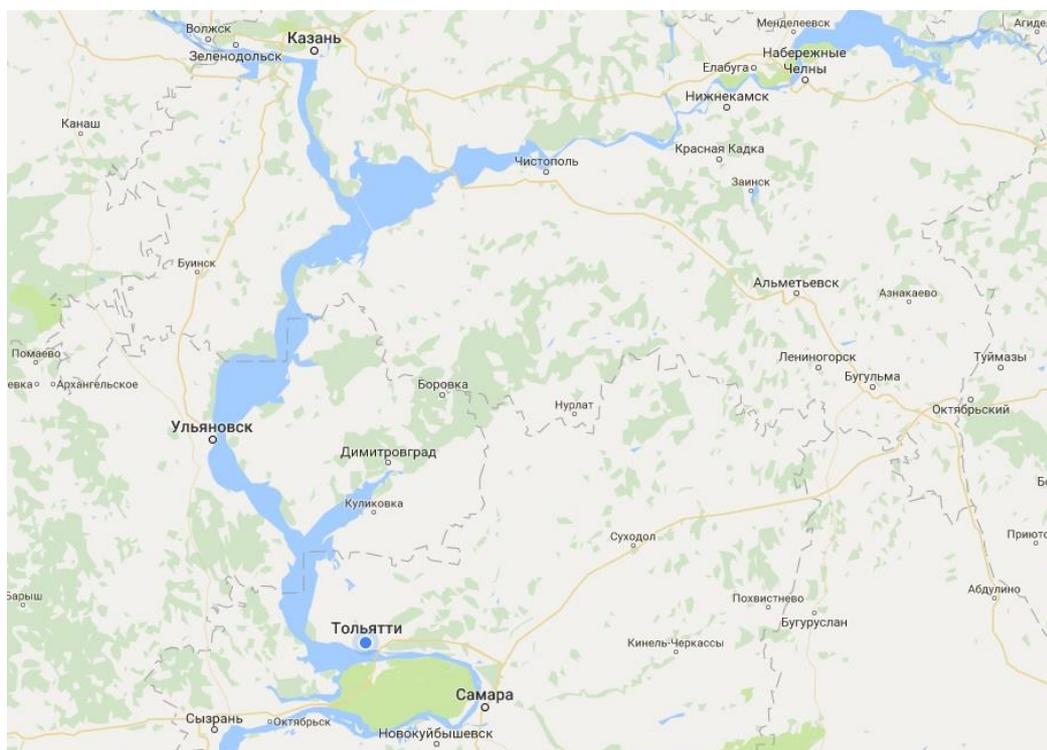


Рисунок 1 –Куйбышевское водохранилище

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

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

В течение многолетнего периода в Куйбышевском и Саратовском водохранилищах преобладают «загрязненные» воды»[45]. Наиболее высокий уровень загрязненности воды, как правило, отмечается на участке Куйбышевского водохранилища в районе г. Казани.

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

1.2 Общая характеристика системы водоподготовки речной воды ПАО «Тольяттиазот»

ПАО «Тольяттиазот» имеет непрерывный характер производственной деятельности, «поэтому в течение года расход воды меняется незначительно и составляет 20 млн. 324 тыс. м³ воды на технологические нужды по данным 2019 года» [17].

«Корпус предочистки, где происходит процесс получения осветленной воды, был введен в эксплуатацию в 1981 году. Проектная мощность по осветленной воде составляет 2800 м³/час, мощность производства на момент составления регламента – 1820 м³/час.

Данные регламента предприятия о качестве исходной и осветленной воды [17] представлены в таблице 1»:

Таблица 1 – Данные регламента предприятия о качестве воды

Параметр	Исходная вода (речная)	Вода известково-коагулированная (доза коагулянта 0,25-0,75мг-экв/л)	Осветленная вода
Щелочность общая	не более 2,5 мг-экв/л	0,7-1,0мг-экв/л	0,7-1,0 мг-экв/л
Жесткость общая	не более 4,5 мг-экв/л	не более 3,5 мг-экв/л	не более 3,5 мг-экв/л
Массовая концентрация кремниевой кислоты	не более 10,0 мг/л	-	не более 7,0 мг/л
Массовая концентрация железа	не более 1,0 мг/л	не более 0,3 мг/л	не более 0,3 мг/л
Прозрачность	-	-	не менее 25 см
рН	не более 7,6	10,0-10,4	10,2-10,4
Массовая концентрация бикарбонатов	не более 165,0 мг/л	-	не более 42,7 мг/л
Окисляемость	не более 20 мгО/л	30-50% от исходной речной воды, но не более 4,5 мгО/л	30-50% от исходной речной воды, но не более 4,5 мгО/л
Температура	-	-	29-36 °С
Взвешенные вещества	не более 20,0 мг/л	не более 15 мг/л	не более 2,0 мг/л
Гидратная щелочность	-	0,1-0,2мг-экв/л	-

Проанализируем осветление воды, применяемое на ПАО«Тольяттиазот».

После предварительного нагрева, происходит получение осветленной воды в осветлителях. Далее, на механических фильтрах известково-коагулированная вода фильтруется.

Речная вода подогревается до температуры 30-37⁰С, что может происходить 2-мя способами:

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

Исходная вода поступает в цех водоподготовки на насос, а далее для подогрева на теплообменники. Давление речной воды - не менее 0,4 МПа (4,0 кг/см³).

Затем, вода с остаточным давлением подается на общий коллектор и поступает на распределение в осветлители. Температура холодной и нагретой воды контролируется приборами.

В случае низкой температуры, параметр повышают до необходимого в воздухоотделителях осветлителей подачей через барботажное устройство острого пара из заводской сети с давлением свыше 0,5 МПа (5,0 кг/см²) и температурой свыше 150 С. При наличии превышения температуры воды, данный параметр снижают до необходимого путем смешивания через перемычку с холодной речной водой. Температура воды в осветлителях контролируется через КИП.

Процесс коагуляции совместно с известкованием используется для уменьшения содержания взвешенных, коллоидных, органических и минеральных примесей, для укрупнения выпадающей взвеси, полного коллоидных частиц и образования грубодисперсных хлопьев»[17].

Рассмотренные «процессы протекают в осветлителях», представляющие стальной сосуд, который установлен «вертикально на кольцевой опоре. Верхняя цилиндрическая часть диаметром 19000 мм»[17] соединяется коническим переходом с нижней частью цилиндрической формы, диаметром 6000 мм, которая называется смеситель.

К нему «приварено коническое днище, нижняя часть которого» [17] необходима для вывода шлама из осветлителя, т.е. является грязевиком. Внутри корпуса осветлителя устанавливается стальной цилиндр, имеющий диаметр 7500 мм с коническим днищем и перегородкой в средней части цилиндра. «Верхняя часть цилиндра является воздухоотделителем, а нижняя шламоуплотнителем. В воздухоотделителе имеется распределительная система труб, заканчивающихся обращенными вверх воронками» [17], которая необходима для равномерного распределения воды. Шлам в шламоуплотнитель поступает по 8 шламоприемным трубам, имеющими окна «для приема шлама. Шлам из шламоуплотнителя (непрерывная продувка) непрерывно сбрасывается по трубе в лоток. Внутри шламоуплотнителя под коническим днищем воздухоотделителя расположен коллектор трапециевидального сечения с отверстиями служащими для равномерного сбора осветленной воды (после отделения от шлама) в шламоуплотнителе.

Эта вода из коллектора по специальной трубе поступает в приемный короб известково-коагулированной воды в верхней части осветлителя. После смешения реагентов с водой необходимо прекратить вращательное движение воды, придав восходящему потоку равномерную по всему сечению скорость. Для этого между шламоуплотнителем и корпусом осветлителя в нижней части установлены 8 штук вертикальных перегородок и одна горизонтальная (по всему сечению прохода воды) с отверстиями диаметром 100-150 мм. В верхней части осветлителя (на 400-450 мм ниже уровня воды) расположена распределительная решетка с отверстиями диаметром 12-14 мм. Над решеткой» [17] устанавливается кольцевой желоб прямоугольного сечения с приемным коробом. В днище короба врезана труба для вывода известково-коагулированной воды. В осветлителе, шламоуплотнителе и в горизонтальных решетках находятся люки для доступа внутрь.

«Подогретая до требуемой температуры 29-36 °С речная вода поступает в воздухоотделитель осветлителя, где освобождается от пузырьков воздуха.

После воздухоотделителя речная вода поступает в нижнюю конусообразную часть осветлителя по трубе, врезанной тангенциально, для создания вращательного движения. Вращение воды помогает более равномерному»[17] перемешиванию воды с известковым молоком и коагулянтом.

«Известковое молоко поступает в баки, сюда же подается речная вода для разбавления раствора до концентрации 5,0-6,0%, а снизу через барботажное устройство подается технологический воздух для перемешивания во избежание расслоения и оседания твердой фракции. Из баков центробежными насосами известковое молоко подается в дозатор типа «Димба», где ножом-дозатором разделяется на два потока, один самотеком поступает в нижнюю коническую часть осветлителя - в зону реакции, другой (избыток известкового молока) возвращается в баки»[17]. Для промывки трубопроводов предусмотрен подвод речной воды на насосы и в трубопровод известкового молока перед «Димба». «Количество подаваемого известкового молока в осветлитель можно регулировать автоматически контролером "Ремиконт-130" по заданному значению рН степенью открытия ножа-дозатора. Ручное регулирование предусматривает дистанционное управление ножом-дозатором. Подача известкового молока контролируется по рН-метру.

Железный купорос привозят на установки предочистки автотранспортом в мешках весом 500-700 кг каждый, которые загружают с помощью кран-балки в расходные емкости»[17], предварительно заполнив их на 55-75% речной водой, при этом 1 емкость находится в работе, а во 2 идет процесс приготовления 5,0% раствора $FeSO_4$. Снизу, через барботажное устройство подается технологический воздух для перемешивания и растворения гранул. Затем через фильтр тонкой очистки раствор $FeSO_4$ (сернокислое железо) подается на насосы-дозаторы, а затем на узел осветлителя.

«На формирование хлопьев и эффективность умягчения воды существенное влияние оказывают дозы реагентов, условия перемешивания

их с водой, температура подогрева речной воды и ее стабильность, уровень шлама, скорость восходящего движения воды в осветлителе, количество взвесей в исходной воде»[17].

Процесс, который протекает в осветлителе называется известкованием с коагуляцией. Основывается на связывании ионов, которые подлежат удалению в малорастворимые соединения. «В результате снижается концентрация растворенных солей. Далее образуется шлам из выпадающих в осадок углекислого кальция и гидрата окиси магния, в процессе известкования воды. Для углубления очистки воды вводят, потому как одного известкования недостаточно при удалении веществ, которые находятся в коллоидном состоянии и тонкодисперсных механических примесей»[17]. Без введения коагулянта процесс сорбции «не осуществляется. В этом случае тонкие взвеси осадков выносятся из осветлителей вместе с потоком воды и осаждаются в ионообменных фильтрах, снижая эффективность загруженных в них ионитов»[17].

В воде образуется много рыхлых хлопьев в процессе коагуляции. Хлопья удерживаются в осветлителе и образуется взвешенный шламочный фильтр. «Проходя через этот фильтр, обработанная реагентами речная вода освобождается от взвесей малорастворимых соединений. Кроме того на фильтре задерживается не только образовавшаяся малорастворимая соль CaSiO_3 , там же сорбируется и часть молекулярно-дисперсной и коллоидной кремнекислоты. В результате прохождения процессов известкования и сорбции взвесей на шламочном фильтре, он уплотняется, образуются тяжелые плотные скопления, которые опускаются вниз и периодически удаляются из осветлителя через линию периодической продувки. Объем шламочного фильтра поддерживается путем ввода новых порций коагулянта.

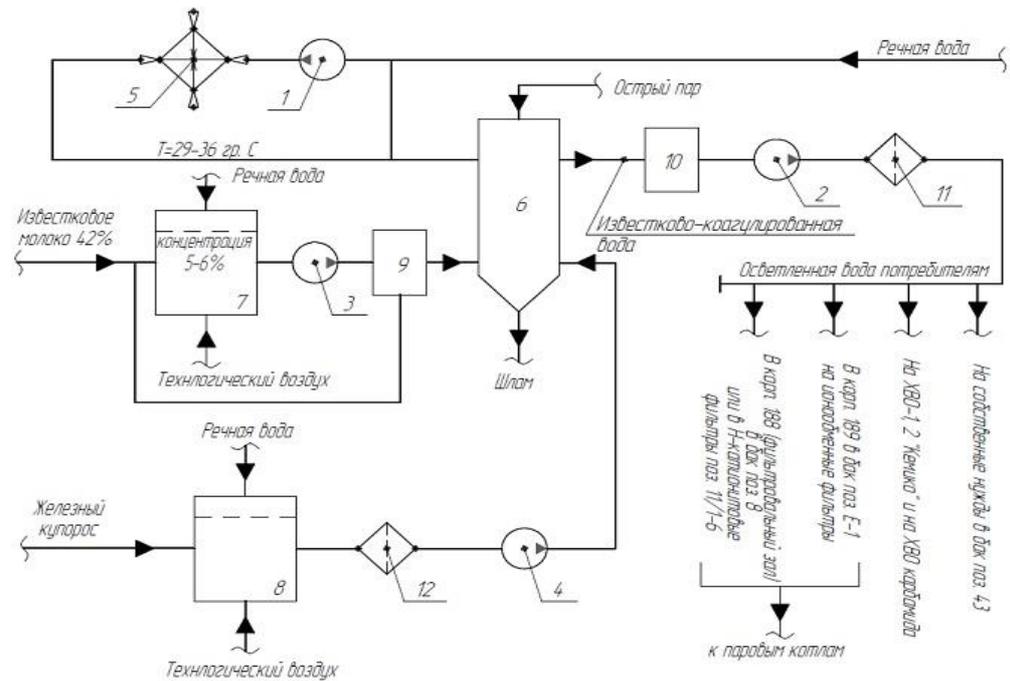
Известково-коагулированная вода из баков насосами подается на осветление в механические фильтры, загруженные антрацитовой крошкой с размером зерен 0,8-2,6 мм. Осветление происходит в результате прилипания грубодисперсных примесей, находящихся в воде, к зернам антрацитовой

крошки и задержания их на поверхности и в порах. В каждую из трех камер вода поступает сверху вниз через верхнее распределительное устройство, представляющее собой штампованную тарелку и выходит из камеры через перфорированные лучи нижней дренажной системы. Забивка антрацитовой загрузки частичками шлама ведет к снижению прозрачности воды и повышению содержания взвешенных веществ в осветленной воде. При повышении содержания взвешенных веществ в фильтрате более 2 мг/дм^3 или снижении прозрачности выше 25 см фильтрование прекращается и производится промывка антрацита обратным потоком воды. Перед промывкой антрацит в каждой камере взрыхляется в течение пяти минут технологическим воздухом для повышения интенсивности водной промывки и снижения расхода воды на нее. Вода на промывку в фильтры подается снизу вверх. Сначала ведется промывка нижней, потом средней, а затем верхней камеры. Промывка заканчивается при появлении светлой воды на сбросе с фильтра, затем производится отмывка антрацита по рабочей линии до регламентных показателей» [17].

После механических фильтров осветленная вода подается на:

- «бак или на Н-катионитовые фильтры фильтровального зала корпуса внутри цеха для дальнейшей очистки на ионообменных фильтрах;
- в бак фильтровального зала корпуса внутри цеха для дальнейшей очистки на ионообменных фильтрах;
- на ХВО агрегатов;
- в бак внутри цеха на собственные нужды»[17].

На рисунке 2 представлена рассматриваемая схема водоподготовки.



1, 2, 3, 4 – насосы, 5 – теплообменник (нагрев воды до 29-37 °С), 6 - осветлитель, 7 – известковое молоко (бак приготовления), 8 – раствор железного купороса (бак), 9 – дозатор, 10 – известково-коагулированная вода (бак), 11 – механические фильтры, 12 – фильтр тонкой очистки

Рисунок2 – Схема водоподготовки речной воды ПАО «Тольяттиазот».

1.3 Технологический процесс обессоливания воды на ПАО«Тольяттиазот»

Каждое производство, состоящее из 2-ух агрегатов аммиака по 1200т/сутки, предусматривается1 отдельно расположенный энергетический блок, который состоит из 3 вспомогательных котлов и 1 установки деминерализации (обессоливания).

В каждом агрегате производства аммиака предусмотрен самостоятельный водооборотный цикл, для охлаждения подшипников и маслосистем машинного оборудования.

Установка деминерализации (обессоливания) воды предназначена:

1. Для получения осветленной воды, идущей на подпитку водооборотных циклов обоих агрегатов аммиака,

2. Для получения деминерализованной (обессоленной) воды, идущей на питание вспомогательных котлов и котлов – утилизаторов агрегатов аммиака.

Процесс получения деминерализованной воды осуществляется методом ионного обмена на Н-анионитовых фильтрах и ОН-фильтрах смешанного действия с предварительным осветлением, методом осаждения в осветлителе и фильтрованием на механических фильтрах.

Производство деминерализованной воды осуществляется в один технологический поток. Производство вводилось в эксплуатацию в 1978 году. Генеральный проектировщик – ГИАП г. Москва. Проектировщик технологической части установки осветления и обессоливания – фирма «Кемико». Проектная производительность установки деминерализации составляет:

1. По осветленной воде на подпитку водооборотных циклов производства 15-20 м³/час

2. По деминерализованной воде с учетом конденсата с аммиачного производства -790 м³/час.

«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»[17] ОН⁻ и Н⁺. «Типовая установка представлена на рис. 3в схеме присутствует декарбонизатор (Д) для удаления»[15] СО₂«из Н-катионированной воды. Н₁ и Н₂ представляют собой катионные фильтры первой и второй ступени, а А₁ и А₂ 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]. Таким образом, сырьевыми ресурсами «ионного обмена являются: осветленная вода, прошедшая стадии предварительной механической очистки стоков; серная кислота и гидроксид

натрия для регенерации фильтров; катионит КУ-2»[14]-8 и С-600, которые используют в Н-катионитовых фильтрах; анионит А-100 DL, анионит А-600 DL, используемые в анионитовых фильтрах. Н-катионитовые фильтры состоят из двух частей. В них происходит обмен катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} на катионы H^{+} , содержащиеся в катионите. В фильтрах, которые состоят из 2 корпусов первый наполнен сильноокислотным катионитом КУ-2-8, объемом $29,5 \text{ м}^3$, с высотой загрузки 1,7 м, а другой-С-600 и объемом $6,5 \text{ м}^3$.

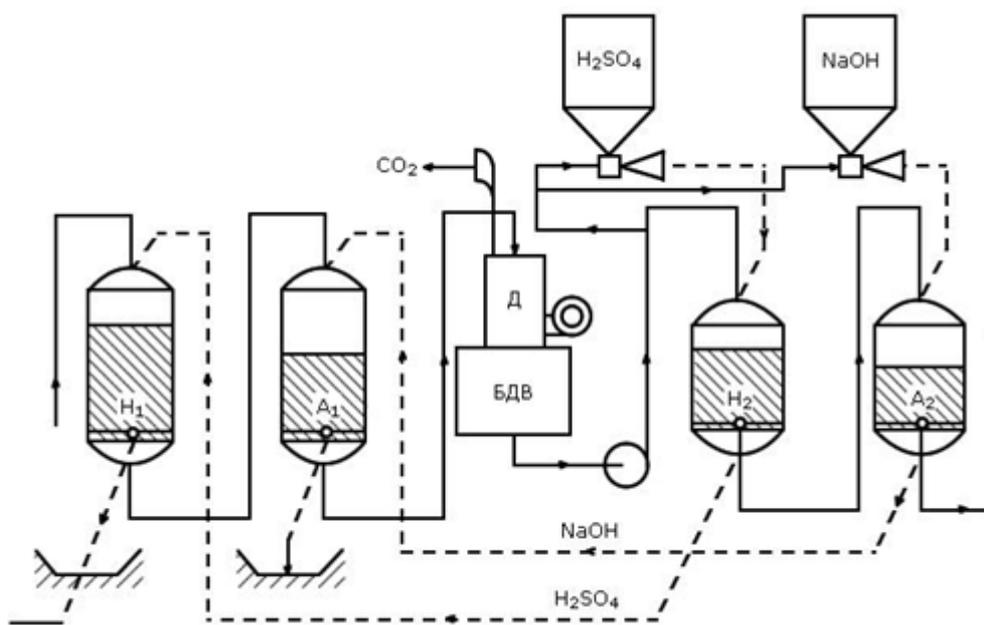


Рисунок 3 – Схема двухступенчатого химического обессоливания

1.4 Характеристика изготавливаемой продукции

Продукцией анализируемого технологического процесса является вода осветленная и деминерализованная- прозрачная, бесцветная, негорючая, нетоксичная жидкость, имеющая характеристики: «молекулярная масса - 18,0153, плотность при 4° C -1 г/см^3 , температура замерзания -0° C , температура кипения при»[17] 760мм.рт. ст. - 100° C . По данным регламента, вода, подаваемая на установку имеет характеристики, представленные в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 - Характеристики воды осветленной, после механических фильтров

Показатель	Значение
Взвешенные вещества	до 2 мг/дм ³
Окисляемость	8мгО ₂ /дм ³
Содержание железа	до 0,2 мг/дм ³
рН	6 ± 7

Таблица 3 – Деминерализованная вода (глубоко-обессоленная)

Показатель	Значение
Электропроводность (при t 20°С)	не более 1,0 мкСм/см
Содержание SiO ₂	не более 0,04 мг/ дм ³
Содержание Fe	не более 0,03мг/ дм ³
Солесодержание	До 0,5 мг/ дм ³
рН	7 ± 0,5
Жесткость	не более 0,003 мг-эquiv/ дм ³
Содержание NO ₂ +NO ₃	до 0.02 мг/л
Содержание Cu	до 0,005 мг/л
Содержание масла	до 0,3 мг/л

Процессы, протекающие на установке состоят из следующих стадий:

1. Осветление речной воды, включает: коагуляцию совместно с известкованием речной воды в осветлителе; доосветление известково-коагулированной воды на антрацитовых фильтрах; приготовление 10% раствора коагулянта в баках; приготовление 5%-6% известкового молока, в баках; приготовление 0,1-0,5 ПАА в баках.

2. Частичное обессоливание осветленной воды, включает: Н-катионирование; декарбонизацию воды после Н-катионирования; анионирование.

3. Глубокообессоливание на фильтрах смешанного действия, включает: приготовление регенерационных растворов серной кислоты; приготовление регенерационных растворов щелочи.

Глава 2 Анализ существующих технологических решений

2.1 Методы обессоливания воды

Основной главной проблемой современной промышленности является использование и охрана водных ресурсов. Вода используется повсеместно: в сельском хозяйстве, в энергетической промышленности, в бытовом использовании. С каждым годом увеличиваются объемы потребляемой воды, соответственно возрастает спрос на проектирование и усовершенствование новых сооружений водоснабжения. Объемы загрязненных сточных вод, насыщенных минеральными солями, усугубляют существующие проблемы с пресной водой.

При решении данных проблем разрабатываются мероприятия по охране окружающей среды от отходов промышленности, которые должны быть направлены на разработку рациональных малоотходных технологий.

В зависимости от источника вода имеет уникальный состав. И для ее использования в любых целях необходимо проводить ряд мероприятий по ее очистке. В зависимости от цели применения воды существуют разные требования к качеству воды. От этого зависят и методы очистки. Все это является основой для проектирования или усовершенствование аппаратурно-технологических схем подготовки вод.

Как правило, для химических предприятий водоподготовка содержит два этапа:

1. На первом этапе происходит осветление и умягчение воды;
2. Второй этап включает в себя, непосредственно сам процесс обессоливания воды.

Осветление обычно осуществляют коагуляцией, отстаиванием или фильтрованием. Данными процессами удаляются загрязняющие воду вещества. Умягчение воды – это понижение жесткости воды, а именно уменьшений солей магния и кальция путем осаждения этих металлов. Выпавший осадок обычно отстаивают и фильтруют [1,6].

Обессоливание воды – понижение общей массы солей, находящихся в воде. В промышленности различают слабообессоленную и глубокообессоленную воду.

Обессоливание воды, возможно, осуществить термическими, мембранными, ионообменными способами, а также методами обратного осмоса или за счет электродиализных установок.

Одним из распространенных методов разделения сред в промышленности является электродиализ мембранным способом. Данный способ так же носит название электромембранный. Элетромембраны широко используются в различных отраслях промышленности. Но наиболее известен в сфере очистки и обессоливания сточной воды.

Электродиализом называется процесс удаления из водных растворов загрязняющих веществ, проходящих через ионообменные мембраны под воздействием постоянного тока. Данный метод нашел свое применение в опреснении морской воды, но в последние годы его задействовали при очистке промышленных стоков с целью вторичного использования воды.

Следует отметить, что процесс электродиализа имеет ряд достоинств по сравнению, например, с ионообменным методом. Электродиализ в основном используют для получения глубокообессоленной воды. Данный метод позволяет очищать воду на этапе водоподготовки от загрязняющих веществ до уровней ПДК, что позволяет возвращать очищенную воду обратно в производство. Электродиализные установки обычно очень просты по техническим и конструкторским параметрам, а также малогабаритны по сравнению с другими установками.

2.1.1 Термический метод

Самым первым способом обессоливания воды являлся процесс дистилляции. При данном процессе происходит переход воды из жидкой фазы в газовую фазу при дальнейшей конденсации. Для первой стадии испарения жидкости необходимо воздействие тепловой энергии, а при второй стадии конденсации, наоборот необходимо понизить температуру.

В процессе дистилляции помимо воды, переходящей в пар другие

растворенные вещества так же переходят в газовую фазу. Но переход зависит от летучести данных соединений.

К преимуществам данного метода относится то, что в процессе нет необходимости в использовании химических реагентов. Единственным недостатком является образование твердых осадков, но их количество настолько минимальны, что при выборе метода для очистки воды, этот минус никогда не учитывается.

Эффективность дистилляции зависит от выбранного режима испарения и воздействия тепла. В зависимости от этих условий дистилляторы делятся на три крупные группы:

1. Одноступенчатые дистилляторы;
2. Многоступенчатые дистилляторы;
3. Термокомпрессионные дистилляторы.

Использование термического метода дает возможность обессолить воду с очень высокими концентрациями солесодержания.

2.1.2 Ионообменный метод

Существует многообразие видов такого компонента как ионообменная мембрана. Их можно классифицировать по множеству критериев, таких как функциональность, состав, конструкция, свойства, степень пригодности и т.д.

Так же в каждом классе можно разделить на подклассы, к примеру, они могут быть с разными потенциалами заряда, как положительного, так и отрицательными, а еще встречаются так же и биполярные, которые в силу своего состава могут иметь разный потенциал заряда в зависимости от условий. В зависимости от состава мембраны можно разделить на гетерогенную, которая содержит в себе участки из гелевых промежутков, что характерно сказывается на ее электропроводность; гомогенные же мембраны наоборот отличаются по своему составу и содержат плотную смесь ионита и связующего [10].

Исходя из таких моментов как способ применения и назначения ионообменников, можно смело утверждать, что в нем могут присутствовать структуры неоднородного строения, по химическим и физическим

показателям. Так же по внешнему строению будет преобладать так называемая микро или макронеоднородность. В некоторых моментах это искусственно созданная характеристика, которая специально была задействована в процессе синтезирования. В других же случаях такая разнообразная структура образуется естественным путем. Таким образом при взаимодействии такого неоднородного состава добивается наилучший физико-химический эффект материала [8].

Данный процесс ионного обмена основывается на последовательном фильтровании сточной воды через фильтры, заряженные отрицательными и положительными ионами. Соответственно в процессе происходит обмен ионами между растворенными в воде солями.

Используемые в процессе ионного обмена фильтры называются ионообменными смолами. И делятся они на две группы:

1. Катионитовые фильтры
2. Анионитовые фильтры

В зависимости от вида ионов, на которые обмениваются ионы жесткости, процессы умягчения делятся на H^{+} - и Na^{+} - катионирование или их сочетание (параллельное или последовательное). В случае H^{+} -катионирования снижается жесткость, солесодержание и щелочность умягченной воды, но заметно увеличивается кислотность; при Na^{+} -катионировании снижается жесткость, но слегка увеличиваются солесодержание и щелочность обработанной воды.

«Катионированием называется процесс, при котором происходит обмен катионов при ионной обработке воды; а если в процессе обработки происходит обмен анионов, то процесс называется анионированием.

Этот процесс (ионный обмен) основывается на физико-химических процессах последовательных стадий фильтрования сточной воды через аниониты и катиониты.

Ионный обмен основан на способности практически нерастворимых в воде веществ-ионитов, изменять в определенном направлении ионный состав воды. Обрабатываемая вода, проходящая через фильтры, загружена

ионитами, обменивает часть ионов растворенных электролитов на эквивалентное количество ионов ионита, в результате меняется состав фильтруемой воды и ионита»[2,15].

Результатом данного метода является очищенная вода от положительных и отрицательных заряженных ионов. Но у данного процесса существует огромный недостаток: обменная эффективность ионообменных фильтров снижается с частым использованием, что требует регенерацию растворами кислот и щелочей. После чего необходимо утилизировать отработанные кислоты и основания

Данный процесс, в связи со своей сложностью, требует автоматизированного управления. Так же ионообменники являются очень громоздкими аппаратами, что усложняет процедуру обессоливания.

2.1.3 Мембранные методы

В качестве фильтрующего материала сегодня используются разнообразные полупроницаемые мембраны, одним из необходимых свойств которых является их селективность, то есть способность пропускать только определенные вещества. Промышленный обратный осмос предполагает разделение воды на две части – именно эту функцию выполняют в установках селективные полупроницаемые мембраны.

Разделяют четыре основных типа селективных мембран. Однако часто используются осмотические и нанофильтрационные мембраны промышленного осмоса. Основной отличительной чертой мембран является их мелкопористая структура, так как процесс промышленного осмоса осуществляется посредством диффузии, а необычной фильтрации как в случаях с осветлительными микрофильтрационными и ультрафильтрационными мембранами.

Осмотические мембраны, нанофильтрационные, мембраны ультрафильтрации промышленного обратного осмоса обычно представляют собой асимметричные или композитные мембраны, которые позволяют производить одновременное обессоливание и тонкое осветление воды, подлежащей обработке[9].

Ассимметричные представляют собой двухслойные мембраны, слои которых различаются по структуре, свойствам, характеристикам использованных для их производства материалов. Верхний слой мембраны представляет собой тонкую однородную пленку, перенос растворителя через которую возможен лишь в процессе диффузии. Более толстый слой мембраны промышленного осмоса, как правило, выполняется из пористого материала. Второй слой мембраны отвечает за тонкое осветление воды путем обычной фильтрации. Для механической прочности мембраны промышленного осмоса нередко используется текстильная основа, которая гарантирует их устойчивость к механическим воздействиям внешней среды.

Композитные мембраны представляют собой опять же двухслойные мембраны, выполненные из различных по свойствам и характеристикам материалов, в отличие от фильтров биологической очистки воды. Благодаря современным технологиям становится возможным использование в мембране промышленного осмоса необходимых для качественной очистки воды свойств обоих материалов: селективности одного слоя и механической фильтрации другого. Нередко в них в качестве тонкого слоя используется пленка из полисульфона, а для подложки – ультрафильтрационные мембраны.

Мембрана – основной активный элемент любой промышленной системы, без которой действенность работы фильтра и эффективность очистки воды от растворенных загрязнителей попросту невозможна. Следует учитывать, что мембраны промышленного осмоса – это крайне чувствительный элемент системы, который может быть поврежден не только агрессивными химическими элементами, но и механическим воздействием, поэтому для эффективной работы промышленной установки необходимо предпринять ряд мер, которые предотвратят повреждения мембраны и послужат гарантией ее долгой службы [12].

Прежде всего, необходимо учитывать наличие дополнительных фильтров предварительного осветления и обезжелезивания воды. Механические фильтры промышленной системы обратного осмоса своей

целью имеют удаление из воды большей части механических примесей, а именно грубодисперсных взвешенных частиц загрязнителей, которые способны повредить тонкую мембрану. Также рекомендуется установка предварительных сорбционных фильтров, которые удалят из воды такие вещества, как хлор и хлористые соединения, способные химически повредить мембрану.

Не меньшую опасность для нормальной работы промышленной установки обратного осмоса представляет засорение мембраны. В ходе работы мембрана скапливает на своей поверхности высокое количество частиц ионов растворенных солей и иных загрязнителей, что по началу оказывает положительный эффект, так как этот образовавшийся слой выполняет роль дополнительной фильтрационной среды, однако с увеличением количества загрязнителей на поверхности мембраны промышленного осмоса увеличивается также и необходимое значение обратноосмотического давления, что приводит к увеличению потребления энергии всей системы. Выходом из сложившейся ситуации может стать своевременная промывка мембраны, во время которой со всей поверхности удалятся все частицы загрязнителей.

Для эффективной работы промышленной установки обратного осмоса система должна включать в себя несколько обязательных блоков с различными целями и принципами работы. Среди подобных блоков можно выделить три основных элемента:

1) Насосы

Основной функцией насосов является нагнетание необходимого для успешности процесса давления. Основным критерием качества насоса является точность его работы и простота управления, которая позволяет задавать необходимые параметры работы и нужное давление.

2) Рабочий модуль

Под рабочим модулем промышленной установки обратного осмоса обычно предполагают непосредственно корпус фильтра, где располагается мембрана. Немаловажным аспектом и залогом эффективной очистки воды

является герметичность корпуса рабочего модуля, которая не только предотвращает утечку воды, но также и служит залогом поддержания давления.

3) Система промывки

Основной задачей системы промывки промышленной установки, как исходит из названия, является удаление с поверхности мембраны частиц загрязнителя. Системы промывки должны включать в себя несколько элементов: это и система подачи воды на мембрану, и система удаления воды со смываемыми загрязнителями, и, при необходимости, чаши-накопители для смываемых с мембраны загрязнителей промышленных систем.

Таким образом, залогом успешной деминерализации и обессоливания воды в промышленных установках является использование трех основных блоков, от качества и эффективности работы которых зависит весь ход работы промышленной системы обратного осмоса [8].

2.1.4 Метод электродиализа

«Электродиализом называется процесс обработки воды, производимый в электродиализаторах - аппаратах, которые представляют собой систему рабочих ячеек (диффузионных и рассольных камер)» [29], содержащих мембраны противоположной полярности, разделенные лабиринтно-сетчатыми перегородками-прокладками или корпусными рамками с закладкой либо ввариваемой сеткой. Прокладки и корпусные рамки с сеткой выполняют двойную функцию: направляют течение жидкости между мембранами и создают турбулентность потока, повышающую эффективность процесса.

Эта система находится между двух электродов, погруженных в электролит. Они поддерживают постоянное напряжение. На электродах происходит электрохимическая реакция, которая трансформирует электронный ток в ионный: ионы водорода H^+ восстанавливаются на катоде до молекулярного водорода H_2 и выделяются в виде газа, а ионы гидроксидов OH^- и хлорид-ионы Cl^- окисляются на аноде до хлора Cl_2 и кислорода O_2 и также выделяются в виде газов.

Для осуществления электродиализа требуется только электрический ток и незначительное количество реагентов (кислоты, щелочи, фосфатов).

«Перед электродиализными аппаратами необходима глубокая очистка воды от органических веществ, соединений железа и других загрязнений. Очистка воды от взвешенных веществ осуществляется известными методами (коагуляцией, отстаиванием, фильтрованием, содоизвесткованием и др.). Особенно эффективно применение перед электродиализными установками ультрафильтрации и фильтрования воды через специальные фильтровальные патроны»[26].

В рассмотренном патенте № 2230036 описывается способ очистки с применением электродиализа. Сфера применения данного изобретения довольно широка, так как основана на получении деминерализованной 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 анодов 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»[15, 34].

На рисунке 4 представлена схема устройства электродиализной ячейки.

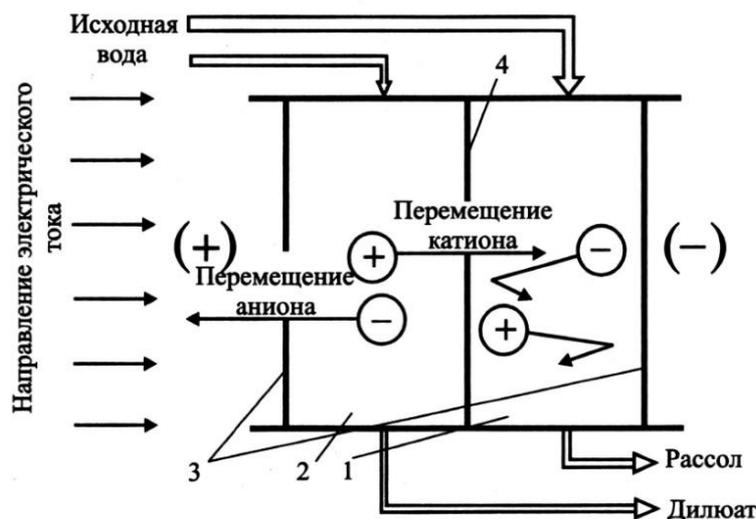


Рисунок 4- Устройство электродиализной ячейки

2.2 Сравнительная характеристика технологий обессоливания

Для осуществления выбора метода обессоливания необходимо опираться на качество исходной воды, требования к качеству обработанной воды, на производительность и технико –экономические параметры установки.

Сравнение можно провести по основным параметрам: продолжительность фильтроцикла (ч), регенерация, расход электроэнергии (Вт), срок эксплуатации, потери воды, %.

1) Ионный обмен:

Продолжительность фильтроцикла: 12-24 ч;

Регенерация: кислотами и щелочами;

Расход электроэнергии: отсутствует;

Срок эксплуатации: 5 лет;

Потери воды: 10.

2) Обратный осмос:

Продолжительность фильтроцикла: 0,1-1,0;

Регенерация: Реверсная промывка специальными кислотами и щелочами;

Расход электроэнергии: 10;

Срок эксплуатации: 1,5-2 года;

Потери воды: 40.

3) Адсорбция:

Продолжительность фильтроцикла: 8-10;

Регенерация: В газовой среде азота, водяного пара и углекислого газа при $t \approx 900^\circ$;

Расход электроэнергии: отсутствует;

Срок эксплуатации: 1 год;

Потери воды: 5-7.

4) Ультрафильтрация:

Продолжительность фильтроцикла: 8-10;

Регенерация: реверсная промывка специальными кислотами и щелочами;

Расход электроэнергии: отсутствует;

Срок эксплуатации: 3-5 лет;

Потери воды: 7.

5) Дистилляция:

Продолжительность фильтроцикла: 8;

Регенерация: реверсная промывка специальными кислотами и щелочами;

Расход электроэнергии: 610;

Срок эксплуатации: 7 лет;

Потери воды: 70.

6) Электродиализ:

Продолжительность фильтроцикла: 6;

Регенерация: регенерация не требуется;

Расход электроэнергии: 1;

Срок эксплуатации: 10 лет;

Потери воды: 1.

У каждого метода обессоливания есть свои преимущества и недостатки, они отражены в таблице 4.

Таблица 4 – Преимущества и недостатки методов обессоливания

Метод очистки воды	Преимущества	Недостатки
Электродиализ	<ul style="list-style-type: none"> - возможность автоматизировать процесс; - отсутствие необходимости регенерации; - регулирование степени очистки; - достаточно высокая степень очистки от солей; - возвращение до 99 % воды в технологический процесс; - отсутствие отходов; - простая конструкции. 	<ul style="list-style-type: none"> - необходима предварительная очистка сточных вод от масел, ПАВ, органики.
Ионный обмен	<ul style="list-style-type: none"> - достаточно высокое качество очистки; - простая эксплуатации; - устранение всех возможных растворенных солей. 	<ul style="list-style-type: none"> - частая генерация (1 раз в две недели); - отработанные кислоты и щелочи; - повышенные эксплуатационные затраты.
Дистилляция	<ul style="list-style-type: none"> - высокая степень очистки; - горячая вода, пар. 	<ul style="list-style-type: none"> - завышенная стоимость оборудования; - высокое энергопотребление; - повышенные температуры провоцируют потери воды; - потеря воды из-за повышенных температур; - наличие накипи; - установка габаритных размеров.
Адсорбция	<ul style="list-style-type: none"> - универсальный адсорбент; - сорбционная способность на высоком уровне; - не требуется предварительная подготовка. 	<ul style="list-style-type: none"> - механическая прочность фильтров на низком уровне; - стоимость материалов высокая; - срок службы короткий; - нет обеззараживания воды.
Ультрафильтрация	<ul style="list-style-type: none"> - удаление биологических клеток и микроорганизмов; - установка компактна; - отсутствует необходимость в дополнительной обработке хлором. 	<ul style="list-style-type: none"> - 5 раз в день частота регенерации фильтра; - дорогостоящее оборудование; - необходима предочистка воды; - необходимость реагентного хозяйства.

Продолжение таблицы 4

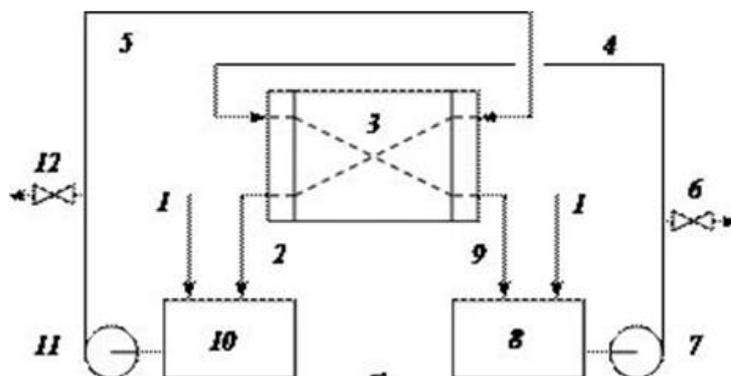
Обратный осмос	- автоматизированность; - бактерии задерживаются; - компактная установка.	- предочистка воды на высоком уровне; - большие энергетические и капитальные затраты; - хрупкость мембраны фильтров; - большой объем отработанных реагентов, которые нужно утилизировать;
----------------	---	--

По итогам проведенного анализа, наиболее оптимальным является выбор метода электродиализа. В качестве технологического решения предлагается или замена блока ионного обмена на электродиализную установку или дополнение к нему.

2.3 Обоснование выбора электродиализной установки

Практика проектирования электродиализных установок и в России и за рубежом определила несколько их конструктивных схем и типов, выбор которых не подчиняется законам, которые бы дали возможность определить точные границы использования той или иной схемы.

Первая схема, рассматриваемая в качестве варианта установки в действующую схему водоподготовки ПАО «Тольяттиазот» - циркуляционная. Она применима при условии малой пропускной способности (до 500 м³/сутки) Достоинством этой схемы является возможность создания типовых установок, которые могут быть привязаны для различных условий (разное солесодержание) при достаточно простом уровне автоматизации и контроля. В качестве недостатка можно отметить высокий расход энергии на перекачку из-за отдаления рабочих параметров от критических для большей части деминерализационного цикла. Схема представлена на рисунке 5.



1 –подача исходной воды; 2- отвод диализат; 3 – электродиализатор; 4- циркуляционный трубопровод рассола; 5 - циркуляционный трубопровод частично обессоленной воды; 6 – отвод рассола; 7 – рассольный насос; 8 – рассольный бак; 9 – отвод рассола в бак; 10 –бак диализата; 11-насос диализата; 12 – отвод частично-обессоленной воды.

Рисунок 5 – Схема электродиализной установки циркуляционного типа

«Вторая схема, рассматриваемая при выборе типа электродиализной установки (ЭДУ) – прямоточная ЭДУ с прямотоком рассола. Она считается более распространенной, применяется при пропускной способности установок среднего и большого уровней. Ее достоинством является оптимальный удельный расход электроэнергии и невысокие капитальные затраты. Целесообразно применение частичной рециркуляции, при условии, что ионный состав исходной воды позволяет концентрировать рассол более чем в 1,5-2 раза.

Третья существующая схема – прямоточная с противотоком рассола.

При сравнении со второй – преимуществом будет равномерное отношений концентраций рассола и диализата. Что определяет ее применение при высоком значении отношения концентраций рассола и диализата.

В основном в стационарных электродиализных обессоливающих установках небольшой производительности используются проточно-рециркуляционная и циркуляционная схемы. В случае если производительность установки свыше 500—3000 м³/сут, как правило,

предлагаются схемы прямоточной многоступенчатые схеме (если позволяет состав обессоленной воды, с частичной рециркуляцией рассола). Количество ступеней обессоливания в блоке (последовательно установленные однотипные аппараты) определяется допускаемой для аппарата данного типа степенью снижения соледержания[8].

Для совершенствования схемы водоподготовки рассматриваемого предприятия предлагается дополнение или замена существующих узлов обессоливания. На рисунке 6 представлена схема многоступенчатой прямоточной ЭДУ с рециркуляцией рассола по контуру, на схеме указаны декарбонизатор электродиализной установки (1), бак декарбонизированной воды (2), модули электродиализной установки (3), бак диализата (4), рассольный бак (5)

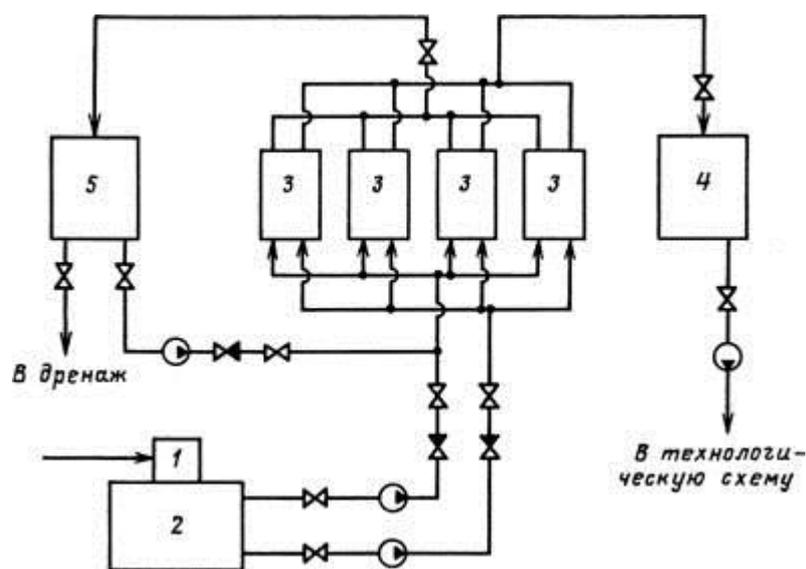


Рисунок 6 - Предлагаемая схема электродиализной установки

Производительность обессоливающей установки $500 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Предлагается к применению электродиализная установка циркуляционного типа, которая содержит электродиализатор с ионообменными мембранами и циркуляционные контуры дилюата и концентрата, образованные соответствующими трактами электродиализатора, емкостями с установленными в них датчиками верхнего

и нижнего уровня, насосами, трубопроводами и штуцерами ввода циркулирующих растворов в емкости и вывода из них, отличающаяся тем, что, с целью уменьшения поляризации мембран путем введения в электродиализатор газожидкостных эмульгированных потоков, каждая емкость снабжена заглушенной снизу трубой, пропущенной через крышку и днище емкости и имеющей отверстия, выполненные на уровне крышки и днища, а также по высоте емкости, предпочтительно на $2/3$ ее высоты от днища, при этом штуцер ввода циркулирующего раствора в каждую емкость пропущен через крышку и закреплен в ней при помощи устройства, обеспечивающего возможность вертикального перемещения штуцера, а датчик верхнего уровня размещен в верхней части трубы над штуцером.

Источник водоснабжения — Куйбышевское водохранилище. «Забор воды на ЭДУ осуществляется перед декарбонизатором после Н-катионитных фильтров I ступени. Далее попадает в бак декарбонизированной воды, затем подается 2-мя автономными насосами в отдельные тракты рассола и диализата.

После электродиализной обработки вода поступает в соответствующие промежуточные резервуары, а оттуда подается насосом диализата в технологическую схему, а насосом рассола — на рециркуляцию в рассольный тракт»[25].

Таким образом, происходит рециркуляция рассола по замкнутому контуру с компенсируемой продувкой из рассольного бака. Величина рециркуляции определена степенью концентрации солей и, как правило, составляет 4—11 %. Отведение продувочных вод осуществляется в дренажную систему.

Глава 3 Разработка рекомендаций по совершенствованию схемы цеха водоподготовки на ПАО «Тольяттиазот»

3.1 Расчет материальных балансов Н-катионитного фильтра и ОН-анионитного фильтров

Проведем расчет материального баланса обоих процессов и сравним полученные параметры. На рисунках 5,6 представлен материальный баланс

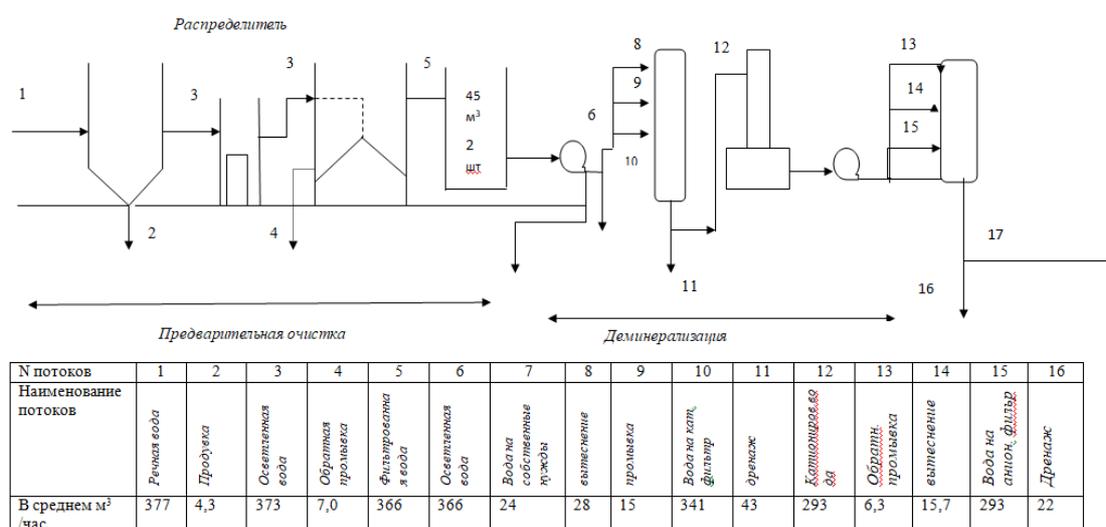
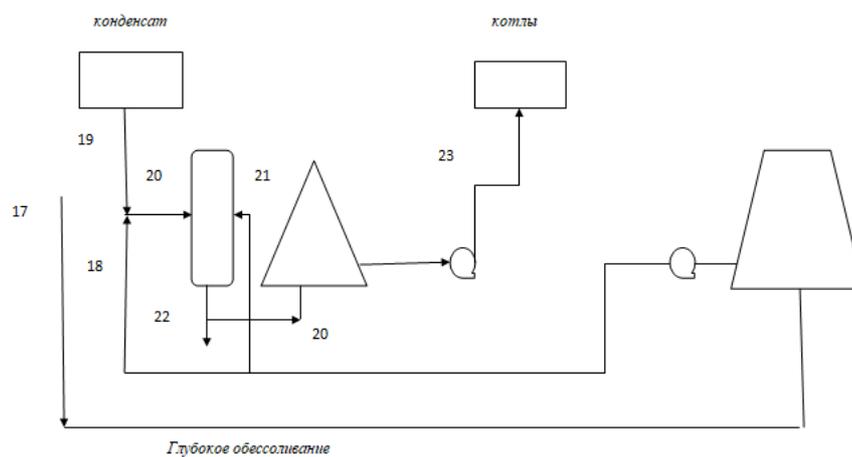


Рисунок 7 – Материальный баланс в графической схеме.

Предварительная очистка и деминерализация

На рисунке 8 представлено продолжение схемы материального баланса.



№ потоков	17	18	19	20	21	22	23
Наименование потоков	Частично-обессоленная вода	Частично-обессоленная вода	Возврат конденсата	Слякотный поток	Промывка фильтров	Дренаж	Деионизованная вода
В среднем м ³ /час	276	276	518	794	4,0	4,0	790

Рисунок 8 – Материальный баланс в графической схеме

Исходные данные: концентрации воды, поступающей на очистку в цех водоподготовки представлены в таблице 5, производительность -700 м³/час.

Таблица 5 – Исходные концентрации речной воды

Химический показатель	Значение, С _i
Ca ²⁺	34,0 мг/дм ³
Mg ²⁺	10,0 мг/дм ³
Na ⁺	27,0 мг/дм ³
Fe ³⁺	0,3 мг/дм ³
HCO ₃ ⁻	42,0 мг/дм ³
SO ₄ ²⁻	77,0 мг/дм ³
Cl ⁻	43,0 мг/дм ³
SiO ₃ ²⁻	7,0 мг/дм ³
Щелочность	0,8 мг-экв/дм ³
Жесткость общая	3,5 мг-экв/ дм ³

После процесса осветления, при прохождении воды через катионит происходят следующие процессы: распад бикарбонатов с выделением

угольной кислоты; образование слабой кремниевой кислоты при наличии растворенных силикатов в обрабатываемой воде, поглощение Ca^{2+} , Mg^{2+} , с образованием минеральных кислот, содержание которых в Н-катионированной воде эквивалентно содержанию сульфатов, хлоридов, нитратов в обрабатываемой воде» - это можно выразить уравнением:

$$\sum C_{\text{эк(катион)}} = \sum C_{\text{эк(анион)}} \quad (3.1.1)$$

В таблице 6 представлены молярные массы и валентность веществ.

Таблица 6 – Молярная масса и валентность веществ

Показатель	Молярная масса	Валентность
1	2	3
Ca^{2+}	40	2
Mg^{2+}	24	2
Na^+	23	1
HCO_3^-	61	-
SO_4^{2-}	96	2
Cl^-	35,5	1
SiO_3^{2-}	76	2
Fe^{3+}	56	3

1) Найдем эквивалентную концентрацию ионов по формуле 3.1.2:

$$C_{\text{эк}} = \frac{z \cdot m}{M \cdot V}, \quad (3.1.2)$$

где z – валентность ионов;

m – содержание ионов в растворе;

M – молярная масса;

V – объем раствора.

$$C_{\text{экCa}} = \frac{2 \cdot 34}{40 \cdot 1} = 1,7 \text{ мг - экв/ дм}^3,$$

$$C_{\text{экMg}} = \frac{2 \cdot 10,0}{24 \cdot 1} = 0,83 \text{ мг - экв/ дм}^3,$$

$$C_{\text{экNa}} = \frac{1 \cdot 27,0}{23 \cdot 1} = 1,1 \text{ мг - экв/ дм}^3,$$

$$C_{\text{экHCO}_3} = \frac{1 \cdot 42}{61 \cdot 1} = 0,68 \text{ мг - экв/ дм}^3,$$

$$C_{\text{экSO}_4} = \frac{2 \cdot 77,0}{96 \cdot 1} = 1,6 \text{ мг - экв/ дм}^3,$$

$$C_{\text{экCl}} = \frac{1 \cdot 43,0}{35,5 \cdot 1} = 1,2 \text{ мг - экв/ дм}^3,$$

$$C_{\text{экSiO}_3} = \frac{2 \cdot 7,0}{76 \cdot 1} = 0,18 \text{ мг - экв/ дм}^3,$$

$$C_{\text{экFe}} = \frac{3 \cdot 0,3}{56 \cdot 1} = 0,02 \text{ мг - экв/ дм}^3.$$

Используя формулу 3.1.1 можно вычислить сумму катионов и анионов и катионов по формулам 3.1.3 и 3.1.4:

$$\sum C_{\text{эк(катион)}} = C_{\text{экCa}} + C_{\text{экMg}} + C_{\text{экNa}} + C_{\text{экFe}} \quad (3.1.3)$$

$$\sum C_{\text{эк(анион)}} = C_{\text{экHCO}_3} + C_{\text{экSO}_4} + C_{\text{экCl}} + C_{\text{экSiO}_3} \quad (3.1.4)$$

$$\sum C_{\text{эк(катион)}} = 1,7 + 0,83 + 1,1 + 0,02 = 3,65 \text{ мг - экв/ дм}^3,$$

$$\sum C_{\text{эк(анион)}} = 0,18 + 1,2 + 1,6 + 0,68 = 3,65 \text{ мг-экв/дм}^3$$

При условии, что суммы равны, исходная вода не требует корректирования.

3) Рассчитаем жесткость воды (определяется суммой Ca^{2+} , Mg^{2+}) по формуле 3.1.5:

$$J_{\text{нач}} = C_{\text{экCa}} + C_{\text{экMg}} \quad (3.1.5)$$

$$J_{\text{нач}} = 1,7 + 0,83 = 2,53 \text{ мг-экв/дм}^3$$

После прохождения через Н-катионитный фильтр, известно, что $J_{\text{кон}} = 0,05 \text{ ммоль/дм}^3$, тогда:

$$C_{\text{экCa}} / C_{\text{экMg}} = 1,7 / 0,83 = 2,04$$

через уравнение вычисляем, что

$$C_{\text{экMg}} = 0,01 \text{ мг-экв/дм}^3,$$

$$C_{\text{экCa}} = 2,04 \cdot 0,02 = 0,04 \text{ мг-экв/дм}^3$$

4) Вычисляем массовые доли магния и кальция по формулам 3.1.6 и 3.1.7:

$$\omega_{\text{Ca}} = C_{\text{экCa}} \cdot \frac{M_{\text{Ca}}}{Z} \quad (3.1.6)$$

$$\omega_{\text{Mg}} = C_{\text{экMg}} \cdot \frac{M_{\text{Mg}}}{Z} \quad (3.1.7)$$

$$\omega_{\text{Ca}} = 0,04 \cdot \frac{40}{2} = 0,8 \text{ мг/дм}^3,$$

$$\omega_{Mg} = 0,01 \cdot \frac{24}{2} = 0,12 \text{ мг/дм}^3.$$

5) Определим эквивалентную концентрацию ионов железа при известной жесткости по формуле 3.1.8:

$$C_{\text{экFe}} = \frac{z \cdot J_{\text{исх}}}{M \cdot V} \quad (3.1.8)$$

$$C_{\text{экFe}} = \frac{3 \cdot 0,5}{56 \cdot 1} = 0,00267 \text{ мг – экв/ дм}^3$$

6) Определим массовую долю ионов железа по формуле 3.2.9:

$$\omega_{Fe} = C_{\text{экFe}} \cdot \frac{M_{Fe}}{z} \quad (3.1.9)$$

$$\omega_{Fe} = 0,0026 \cdot \frac{56}{3} = 0,05 \text{ мг/дм}^3$$

Количество ионов водорода, которое необходимо для замещения ионов металла находим по уравнению 3.2.10.:

$$C_{\text{ЭК}}(\text{H}^+) = \sum C_{\text{ЭК}}(\text{катионов})_{\text{исх}} - \sum C_{\text{ЭК}}(\text{катионов})_{\text{кон}} \quad (3.1.10)$$

$$C_{\text{ЭК}}(\text{H}^+) = 3,65 - (0,05 + 0,00267) = 3,599 \text{ мг-экв/ дм}^3$$

$$\omega_H = 3,599 \cdot \frac{1}{1} = 3,599 \text{ мг – экв/ дм}^3$$

Материальный баланс Н-катионитного фильтра I ступени представлен в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты материального баланса Н-катионитного фильтра I ступени

Исходная вода			Очищенная вода		
Ионы	мг/дм ³	мг-экв/ дм ³	Ионы	мг/дм ³	мг-экв/ дм ³
Ca ²⁺	34	1,7	Ca ²⁺	0,8	0,027
Mg ²⁺	10	0,83	Mg ²⁺	0,12	0,023
Na ⁺	27	1,1	Na ⁺	0	0
Fe ³⁺	0,3	0,02	Fe ³⁺	0,05	0,00267
HCO ₃	42	0,68	HCO ₃	42	0,68
SO ₄	77	1,6	SO ₄	77	1,6
Cl ⁻	43	1,2	Cl ⁻	43	1,2
SiO ₃	7,0	0,09	SiO ₃	7,0	0,09
			H ⁺	3,599	3,599
Итого:	240,3	7,22	Итого:	217,6	7,22

Далее рассчитаем материальный баланс ОН-анионитного фильтра I ступени.

Перед анионитными фильтрами вода проходит декарбонизаторы, при этом содержание бикарбонатов в воде снижается до 5,0 мг/дм³.

Соответственно можем рассчитать содержание бикарбонатов по формуле 3.1.2:

$$C_{\text{экHCO}_3} = \frac{1 \cdot 5,0}{61 \cdot 1} = 0,08 \text{ мг – экв/ дм}^3$$

8) Щелочность обуславливается присутствием анионов слабых кислот и рассчитывается по формуле 3.2.11:

$$\text{Щ}_0 = C_{\text{экHCO}_3} + C_{\text{экSiO}_3} \quad (3.1.11)$$

отсюда выразим:

$$C_{\text{экSiO}_3} = \text{Щ}_0 - C_{\text{экHCO}_3}$$

$$C_{\text{экSiO}_3} = 0,15 - 0,09 = 0,06 \text{ мг – экв/ дм}^3$$

9) Далее рассчитываем массовые доли бикарбонатов и кремневой кислоты по формулам 3.2.12 и 3.2.13:

$$\omega_{HCO_3} = C_{экHCO_3} \cdot \frac{M_{HCO_3}}{Z} \quad (3.1.12)$$

$$\omega_{SiO_3} = C_{экSiO_3} \cdot \frac{M_{SiO_3}}{Z} \quad (3.1.13)$$

$$\omega_{HCO_3} = 0,06 \cdot \frac{61}{1} = 3,66 \text{ мг/дм}^3,$$

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

$$C_{ЭК} (H^+) = \sum C_{ЭК} (\text{анионов}) \text{ исх} - \sum C_{ЭК} (\text{анионов}) \text{ кон} \quad (3.2.14)$$

$$C_{ЭК} (H^+) = 2,97 - (0,06+0,009) = 2,82 \text{ мг-экв/ дм}^3$$

Сведем полученные данные в итоговую таблицу 8.

Таблица 8 – Характеристика качества воды

Исходная вода (после Н-катионитного фильтра и декарбонизатора)			Вода после ОН-анионитного фильтра		
Ионы	мг/дм ³	мг-экв/ дм ³	Ионы	мг/дм ³	мг-экв/ дм ³
Ca ²⁺	0,8	0,027	Ca ²⁺	0,8	0,027
Mg ²⁺	0,12	0,023	Mg ²⁺	0,12	0,023
Na ⁺	0	0	Na ⁺	0	0
Fe ³⁺	0,05	0,00267	Fe ³⁺	0,05	0,00267
HCO ₃	42	0,68	HCO ₃	3,66	0,06
SO ₄	77	1,6	SO ₄	0	0
Cl ⁻	43	1,2	Cl ⁻	0	0
SiO ₃	7,0	0,09	SiO ₃	2,66	0,09
			ОН	47,94	2,82
Итого:	132,9	3,02	Итого:	55,23	3,02

3.2 Расчет материального баланса электродиализной установки

Для дополнительной очистке и снижения уровня минерализации предлагается использование электродиализной установки. Исходя из существующих недостатков рассмотренной технологической схемы обессоливания воды, предлагается следующее техническое решение- замена

узла ионного обмена на электродиализную установку или добавление узла ЭДУ после Н-катионирования.

Произведем расчет материального баланса для электродиализной установки.

Принимаем:

G_1 . Вода, прошедшая ХВО = 700 м³/ч;

G_2 . Обратная вода, используемая для охлаждения = 80 м³/ч;

G_3 . Конденсат бойлерной установки = 10 м³/ч;

G_4 . Конденсат воздухоподогревателей котлов = 6 м³/ч;

G_5 . Продувочные воды с агрегатов аммиака = 50 м³/ч;

G_6 . Отмывочная вода фильтров = 250 м³/ч;

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

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

1) Рассчитаем количество кубических метров поступает на водоочистку в один час по формуле 3.2.1:

$$G_{об} = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + G_5 + G_6, \quad (3.2.1)$$

$$G_{об} = 700 + 80 + 10 + 6 + 50 + 250 = 1096 \text{ м}^3/\text{ч} = 1096000 \text{ дм}^3/\text{ч}$$

Определим, какой объем загрязненной воды относительно плотности, если плотность воды равняется 1 кг/дм³:

$$m_{H_2O} = 1096000 \cdot 1 = 1096000 \text{ кг/ч}$$

2) Найдем, сколько содержится кальция в неочищенной воде по формуле 3.2.2:

$$m_{Ca} = \frac{G_{об} \cdot C_{Ca}}{1000000}, \quad (3.2.2)$$

где m_{Ca} – масса кальция до очистки, содержащейся в общем объеме подаваемой воды, кг;

C_{Ca} – концентрация кальция в исходной воде, мг/дм³;

$$m_{Ca} = \frac{1096000 \cdot 34}{1000000} = 37,264 \text{ кг/ч}$$

3) Найдем, сколько содержится кальция в очищенной воде по формуле 3.2.3:

$$m'_{Ca} = m_{Ca} \cdot \omega, \quad (3.2.3)$$

где ω – степень очистки,

$$m'_{Ca} = 26,98 \cdot 0,01 = 0,37 \text{ кг/ч}$$

4) Найдем, сколько содержится магния в неочищенной воде по формуле 3.2.4:

$$m_{Mg} = \frac{G_{об} \cdot C_{Mg}}{1000000}, \quad (3.2.4)$$

где m_{Mg} – масса магния до очистки, содержащейся в общем объеме подаваемой воды, кг;

C_{Mg} – концентрация магния в исходной воде, мг/дм³.

$$m_{Mg} = \frac{1096000 \cdot 10,0}{1000000} = 10,96 \text{ кг/ч.}$$

5) Найдем, сколько содержится магния в очищенной воде по формуле 3.2.5:

$$m'_{Mg} = m_{Mg} \cdot \omega \quad (3.2.5)$$

$$m'_{Mg} = 10,96 \cdot 0,01 = 0,11 \text{ кг/ч.}$$

6) Найдем, сколько содержится натрия в неочищенной воде по формуле 3.2.6:

$$m_{Na} = \frac{G_{об} \cdot C_{Na}}{1000000}, \quad (3.2.6)$$

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

C_{Na} – концентрация натрия в сточной воде, мг/дм³,

$$m_{Na} = \frac{1096000 \cdot 27,0}{1000000} = 29,6 \text{ кг/ч.}$$

7) Найдем, сколько содержится натрия в очищенной воде по формуле 7:

$$m'_{Na} = m_{Na} \cdot \omega \quad (3.2.7)$$

$$m'_{Na} = 29,6 \cdot 0,01 = 0,29 \text{ кг/ч}$$

8) Найдем, сколько содержится бикарбонатов в неочищенной воде по формуле 3.2.8:

$$m_{HCO_3} = \frac{G_{об} \cdot C_{HCO_3}}{1000000}, \quad (3.2.8)$$

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

C_{HCO_3} – концентрация бикарбонатов в сточной воде, мг/дм³.

$$m_{HCO_3} = \frac{1096000 \cdot 42,0}{1000000} = 46 \text{ кг/ч}$$

9) Найдем, сколько содержится бикарбонатов в очищенной воде по формуле 3.2.9:

$$m'_{HCO_3} = m_{HCO_3} \cdot \omega \quad (3.2.9)$$

$$m'_{HCO_3} = 46 \cdot 0,01 = 0,46 \text{ кг/ч}$$

10) Найдем, сколько содержится сульфатов в неочищенной воде по формуле 3.2.10:

$$m_{SO_4} = \frac{G_{об} \cdot C_{SO_4}}{1000000}, \quad (3.2.10)$$

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

C_{SO_4} – концентрация сульфатов, мг/дм³.

$$m_{SO_4} = \frac{1096000 \cdot 77}{1000000} = 84,4 \text{ кг/ч}$$

11) Рассчитаем массу сульфатов после очистки по формуле 11:

$$m'_{SO_4} = m_{SO_4} \cdot \omega \quad (3.2.11)$$

$$m'_{SO_4} = 84,4 \cdot 0,01 = 0,84 \text{ кг/ч}$$

12) Найдем, сколько содержится хлоридов в неочищенной воде по формуле 3.2.12:

$$m_{Cl} = \frac{G_{об} \cdot C_{Cl}}{1000000}, \quad (3.2.12)$$

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

C_{Cl} – концентрация хлоридов, мг/дм³.

$$m_{Cl} = \frac{1096000 \cdot 43}{1000000} = 47,1 \text{ кг/ч}$$

13) Рассчитаем массу хлоридов после очистки по формуле 3.2.13:

$$m'_{Cl} = m_{Cl} \cdot \omega \quad (3.2.13)$$

$$m'_{Cl} = 47,1 \cdot 0,01 = 0,47 \text{ кг/ч}$$

14) Найдем, сколько содержится кремневой кислоты в воде, подаваемой на водоподготовку по формуле 3.2.14:

$$m_{SiO_2} = \frac{G_{об} \cdot C_{SiO_2}}{1000000}, \quad (14)$$

где m_{SiO_2} – масса кремневой кислоты до очистки, содержащейся в общем объеме сточной воды, кг;

C_{SiO_2} – концентрация кремневой кислоты в воде, мг/дм³.

$$m_{SiO_2} = \frac{1096000 \cdot 7,0}{1000000} = 7,67 \text{ кг/ч}$$

15) Рассчитаем массу кремневой кислоты после очистки по формуле 3.2.15:

$$m'_{SiO_2} = m_{SiO_2} \cdot \omega \quad (3.2.15)$$

$$m'_{SiO_2} = 7,67 \cdot 0,01 = 0,07 \text{ кг/ч}$$

16) Найдем, сколько содержится железа в неочищенной воде по формуле 3.2.16:

$$m_{Fe} = \frac{G_{об} \cdot C_{Fe}}{1000000}, \quad (3.2.16)$$

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

C_{Fe} – концентрация железа в воде, мг/дм³.

$$m_{Fe} = \frac{1096000 \cdot 0,3}{1000000} = 0,32 \text{ кг/ч}$$

17) Рассчитаем массу железа после очистки по формуле 3.2.17:

$$m'_{Fe} = m_{Fe} \cdot \omega \quad (3.2.17)$$

$$m'_{Fe} = 0,32 \cdot 0,01 = 0,003 \text{ кг/ч}$$

20) Найдем, какой объем составляет неочищенная вода без примесей по формуле 3.2.20:

$$m''_{H_2O} = m_{H_2O} - m_{Ca} - m_{Mg} - m_{Na} - m_{HCO_3} - m_{SO_4} -$$

$$-m_{Cl} - m_{SiO_2} - m_{Fe} \quad (3.2.20)$$

$$m''_{H_2O} = 1096000 - 37,26 - 10,96 - 29,6 - 46 - 84,4 - 47,1 - 7,67 - 0,32 =$$

$$1095736,69 \text{ кг/ч}$$

21) Найдем, сколько образуется очищенной воды после процесса электродиализа по формуле 3.2.21:

$$m'_{H_2O} = m''_{H_2O} \cdot \eta, \quad (3.2.21)$$

где η – выход диализата при электродиализе;

$$m'_{H_2O} = 1095736,69 \cdot 0,98 = 1073821,9 \text{ кг/ч}$$

22) Найдем водные потери при процессе очистки по формуле 22:

$$\Delta m_{H_2O} = m''_{H_2O} - m'_{H_2O} \quad (3.2.22)$$

$$\Delta m_{H_2O} = 1095736,69 - 1073821,9 = 21914,79 \text{ кг/ч}$$

Полученные данные занесем в таблицу 9.

Таблица 9 – Приход-Расход

Приход		Расход	
Показатель	кг/ч	Показатель	кг/ч
Ca ²⁺	37,26	Ca ²⁺	0,37
Mg ²⁺	10,96	Mg ²⁺	0,11
Na ⁺	29,6	Na ⁺	0,29
Fe ³⁺	0,32	Fe ³⁺	0,003
HCO ₃ ⁻	46,0	HCO ₃ ⁻	0,46
SO ₄ ²⁻	84,4	SO ₄ ²⁻	0,84
Cl ⁻	47,1	Cl ⁻	0,47
SiO ₃ ²⁻	7,67	SiO ₃ ²⁻	0,07
Исходная вода	1095736,69	Очищенная вода	1073821,9
		Потери	21914,79
Итого	1096000	Итого	1095939,3

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

Сравним полученные значения с полученными данными расчета ионообменного процесса и нормативными показателями по таблице 10.

Таблица 10 – Сравнительные показатели

Показатель		Значение при электродиализе, мг/дм ³	Значение при ионном обмене, мг/дм ³
Жесткость	Ca ²⁺	0,34	0,8
	Mg ²⁺	0,1	0,12
	Fe ³⁺	0,002	0,05
Щелочность	HCO ₃ ⁻	0,41	3,66
	SiO ₃ ²⁻	0,06	2,66

По полученным количественным характеристиками двух процессов обессоливания, можно сделать вывод, что применение электродиализной

установки целесообразно.

3.3 Расчет прямоточной электродиализной опреснительной установки с рециркуляцией рассола

Произведем расчет для проектирования ЭДУ.

За исходные данные принимаются: «назначение установки; полезная пропускная способность; характеристика водоисточника; полный физико-химический и бактериологический анализ исходной воды» [29].

Задача расчета – определить силу тока и напряжение, необходимые для обессоливания воды.

Принимаем следующие концентрации, указанные в таблице 11:

Таблица 11 – Концентрация катионов и анионов:

Показатель	C_i , мг/дм ³	$C_{эки}$, мг-экв/дм ³
Ca ²⁺	34,0	1,7
Mg ²⁺	10,0	0,83
Na ⁺	27,0	1,1
HCO ₃	42,0	0,68
SO ₄	77,0	1,6
Cl	43,0	1,2

Производительность (среднечасовая) $Q = 700 \text{ м}^3/\text{ч} = 700000 \text{ дм}^3/\text{ч}$;

Солесодержание в воде $S = 233 \text{ мг/дм}^3$;

Солесодержание обессоленной воды $S_0 = 200 \text{ г/м}^3 = 0,002 \text{ мг/дм}^3$

Коэффициент выхода по току при обессоливании пресных вод $\eta = 0,8-0,95$;

Степень опреснения исходной воды на установки $\gamma = 0,705$

Оптимальная плотность тока, $i = 0,0095 \text{ А/см}^2$;

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 типакорпусных рамок $K_3=0,90$;

1) Рассчитаем ионную силу раствора по формуле

$$\mu = \{[Ca] + [Mg] + [SO_4] + 0.5[Na] + [HCO_3] + [Cl]\} \cdot 10^{-3} \quad (3.4.1)$$

$$\begin{aligned} \mu &= (1,7 + 0,83 + 0,5 \cdot 1,1 + 0,68 + 1,6 + 1,2) \cdot 10^{-3} \\ &= 0,011 \text{ мг - экв/дм}^3 \end{aligned}$$

2) Степень допустимого концентрирования солей в рассольных камерах при циркуляции рассола определим по формуле 3.4.2:

$$K_c = \frac{19\mu \cdot 10^{-4}}{([Ca^{2+}] + [SO_4^{2-}])} \quad (3.4.2)$$

$$K_c = \frac{19 \cdot 0,011 \cdot 10^{-4}}{1,7 \cdot 10^{-3} \cdot 1,6 \cdot 10^{-3}} = 7,7,$$

где $[Ca^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-3}$ и $[SO_4^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-3}$ – концентрация ионов кальция и сульфат ионов в исходной опресняемой воде.

3) Рассчитаем среднее солесодержание по формуле 3.4.3:

$$E_c = \frac{S}{S_{к,а}}, \quad (3.4.3)$$

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

S – концентрация солесодержания в сточной воде, мг/дм³,

$S_{к,а}$ – сумма катионов и анионов, мг-экв/дм³

$$E_c = \frac{233}{7,1} = 32,8$$

4) Рассчитаем отношение концентраций рассола и дилюата в конце длины

лабиринта потока в ЭДУ по формуле 3.4.4:

$$X_N = \frac{K_c + \beta \cdot (1 + \gamma)}{\gamma}, \quad (3.4.4)$$

где « β – коэффициент массопереноса, $\beta=1$,

γ – степень опреснения исходной воды на установке,

K_c – степень допустимого концентрирования солей в рассольных камерах при циркуляции»[1] рассола.

$$X_N = \frac{7,7 + 1 \cdot (1 + 0,705)}{0,705} = 10,12$$

5) Определим количество солей, удаляемых за час для снижения общего солесодержания воды по формуле 3.4.5:

$$S_y = Q \cdot \left(S_k - \frac{S_o}{E_c} \right) \quad (3.4.5)$$

$$S_y = 700000 \cdot \left(7,1 - \frac{200}{32,8} \right) = 707 \text{ г-экв/час}$$

6) Произведем расчет необходимого количества электричества для пропускания через ЭДУ для обессоливания по формуле 3.4.6:

$$I \cdot T = \frac{26,8 \cdot S_y}{\eta}, \quad (3.4.5)$$

где I – сила тока, А,

T – время, час,

$\eta = 0,9$ (коэффициент выхода по току при обессоливании пресных вод).

$$I \cdot T = \frac{26,8 \cdot 707}{0,9} = 21052 \text{ А} \cdot \text{час}$$

7) Рассчитаем площадь мембраны по формуле 3.4.6:

$$V_M = \frac{I \cdot T}{i} \quad (3.4.6)$$

$$V_M = \frac{20152}{0,0095} = 212 \cdot 10^4 \text{ см}^2$$

8) Площадь 1 мембраны определяется формулой 3.4.7:

$$V_{1M} = K_9 \cdot a \cdot b \quad (3.4.7)$$

$$V_{1M} = 0,9 \cdot 142 \cdot 45 = 5751 \text{ см}^2$$

9) Определим число парных мембран по формуле 3.4.8:

$$n = \frac{V_M}{V_{1M}} \quad (3.4.7)$$

$$n = \frac{212 \cdot 10^4}{5751} = 212 \text{ шт.}$$

10) Вычислим число камер по формуле 3.4.8:

$$n_k = \frac{n}{m}, \quad (3.4.8)$$

где m – количество парно действующих электродиализаторов

$$n_k = \frac{212}{1} = 212 \text{ шт}$$

11) Для определения количества ступеней обессоливания воспользуемся формулой 3.4.9:

$$C_{исх} \rightarrow (1 - \gamma) \cdot C_{исх} \rightarrow (1 - \gamma)^2 \cdot C_{исх} \rightarrow (1 - \gamma)^n \cdot C_{исх} \rightarrow C_{об}, \quad (3.4.8)$$

где $C_{исх}$ – количество анионов и катионов, мг-экв/дм³;

$C_{об}$ - количество анионов и катионов в обессоленной воде, мг-экв/дм³;

γ - средняя степень обессоливания воды.

$$\begin{aligned} C_{исх} &\rightarrow (1 - 0,705) \cdot 7,11 \rightarrow (1 - 0,705)^2 \cdot 7,11 \\ &\rightarrow (1 - 0,705)^3 \cdot 7,11 \rightarrow (1 - 0,705)^4 \cdot 7,110,002 \end{aligned}$$

Количество камер электродиализной установки принимается равным 4.

В результате сравнительного анализа проведенных расчетов материального баланса процесса ионного обмена и электродиализной установки, а также расчетов параметров предлагаемой ЭДУ, предлагаемая схема использования электродиализной установки циркуляционного типа считается целесообразной.

Заключение

В представленной работе рассмотрена проблема обессоливания воды в процессе водоподготовки для промышленных нужд. Предлагается оптимизация схемы водоподготовки на ПАО «Тольяттиазот» путем снижения минерализации воды с применением электродиализной установки для производства аммиака на ПАО «Тольяттиазот».

Рассмотрены существующие процессы обессоливания в водоподготовке, а также дана их сравнительная характеристика и проведен анализ по подбору оптимального метода с учетом производственной необходимости.

В работе проанализирован источник водоснабжения рассматриваемого предприятия, даны гидрохимическая и гидрологическая характеристики, рассмотрена технологическая схема действующего процесса очистки воды, поступающей на производство.

Проанализирован процесс водоподготовки предприятия, рассчитаны материальные балансы действующей схемы обессоливания (ионного обмена) – Н-катионитного фильтра и ОН-анионитного фильтров, электродиализной установки.

Произведен расчет для проектирования ЭДУ, для определения силы тока и напряжения, необходимых для обессоливания воды, за исходные данные принимались: полезная пропускная способность, гидрохимическая характеристика источника водоснабжения.

По результатам проведенной работы предлагается применение физико-химического метода деминерализации – прямоточной электродиализной установки с рециркуляцией рассола.

Произведен расчет установки электродиализатора, предложена схема оформления технологического процесса, применение 4 электродиализных модулей.

Список используемых источников

1. Архипов А.С. Оптимизация системы водоподготовки цеха 01-А ПАО «Тольяттиазот», 2019. – 50 с.
2. 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.
3. 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.
4. Водоподготовка. Процессы и аппараты. Под ред. О. И. Мартыновой. Учебное пособие для вузов. – М.: Атомиздат, 2017. – 352 с (дата обращения 01.06.2019).
5. 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).
6. 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.
7. Захаров С. Л. Современные проблемы очистки водных растворов обратным осмосом / С. Л. Захаров, А. Х. Володин. // Ползуновский вестник. – 2015. – № 1. – с. 15-17.
8. Филиппов А. П. Исследование эффективности термодиализа для деминерализации воды. / А. П. Филиппов. [и др.]. // Вестник СЕВНТУ. – 2014. – № 147. – С. 172-175.

9. 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.

10. 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.

11. 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.

12. 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.

13. Патент. 2230036 Российская Федерация, МПК⁷ 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.

14. Патент. 2358911 Российская Федерация, МПК⁷ 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 ФудзХолдингс, ИНК. (США). – 2005104967/15; заявл. 22.02.2005; опубл. 20.06.2009, Бюл. №17. – 15 с.

15. 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.

16. 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.

17. Регламент ОАО «ТольяттиАзот» цеха 12 ХВО
18. Технический регламент по водоподготовке воды цеха 01-А ПАО «Тольяттиазот». – Тольятти, 2017. – 80 с.
19. Технология ионного обмена [Электронный ресурс]. – URL : http://twt.mpei.ac.ru/books/vve/CH4.3_pg1.htm (дата обращения 17.05.2019).
20. Технология очистки сточных вод: учебное пособие/ А. Б. Ярошевский [и др.]. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016. – 84 с.
21. Технология очистки сточных вод: учебное пособие / А. П. Карманов, И. Н. Полина. – Вологда: "Инфра-Инженерия", 2018. – 212 с.
22. 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.
23. Физико-химические основы процессов очистки воды [Электронный ресурс]: учебное пособие / А. Ф. Никифоров [и др.]. – Екатеринбург: УрФУ, 2016. – 164 с.
24. Черникова Н. Ю. Химический минимум: учебное пособие / Н. Ю. Черникова.– Санкт-Петербург: Лань, 2019. – 316 с.
25. 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.
26. 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.
27. Электрохимические методы анализа: руководство к лаборатор. практикуму: учебно-методическое пособие / Л. К. Неудачина [и др.]. – Екатеринбург: УрФУ, 2014. – 180 с.

28. Яничева Н. Ю. Синтетический иванюкит - перспективный ионообменный материал. / Н. Ю. Яничева, Г. О. Калашникова. // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2014. – № 1. – С. 106-111.

29. 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.

30. 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. 1137-1265.