СОДЕРЖАНИЕ

 ВВЕДЕНИЕ

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ ОЧИСТКИ
	1. Реагентные методы.
	2. Биохимические методы.
	3. Электрохимические методы.
	4. Мембранные методы.
	5. Сорбционные методы.
	6. Комбинированные методы.
	7. Выводы.
2. АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩЕЙ СХЕМЫ ОЧИСТКИ
	1. Общие сведения о предприятии.
	2. Станция нейтрализации площадки «А».
	3. Утилизация промышленных отходов
	4. Оценка эффективности работы очистных сооружений.
3. ПРЕДЛАГАЕМАЯ СХЕМА ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ

СТОЧНЫХ ВОД

* 1. Описание технологической схемы.
	2. Расчет основного оборудования.
	3. Контроль за технологическим процессом.
	4. Выводы.
1. ОРГАНИЗАЦИОННО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.
	1. Организационная часть.
	2. Экономическая часть.
	3. Выводы.
2. БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ
3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.
4. СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.
5. ПРИЛОЖЕНИЯ.

 В данном дипломном проекте разработана схема комбинированной очистки сточных вод ООО «Завод «Автоприбор», содержащих ионы тяжелых металлов (Cr6+, Cr3+, Cu2+, Ni2+, Zn2+, Fe2+).

 Предлагаемая схема очистки дает возможность не только вернуть очищенную воду в водооборот предприятия, но и утилизировать ценные вещества с целью их продажи или возврата в основное производство.

Библ. 80, Табл. 8, Рис. 5.

 This graduation work includes a development of ionic-exchange purification layout designed for clarification of enterprise OOO “Avtopribor” industrial waste waters, containing cations of heavy metals.

 The proposed purification system allows not only recovery of pure water to the enterprise’s water turnover, but also to utilize valuable substanses for their recycling in main process or for their realization.

Ref. 80, Tab. 8, Pict. 5

 ВВЕДЕНИЕ

 Гальванотехника – одно из производств, серьезно влияющих на загрязнение окружающей среды, в частности ионами тяжелых металлов, наиболее опасных для биосферы. Главным поставщиком токсикантов в гальванике (в то же время и основным потребителем воды и главным источником сточных вод) являются промывные воды. Объем сточных вод очень велик из-за несовершенного способа промывки деталей, который требует большого расхода воды (до 2 м3 и более на 1 м2 поверхности деталей).

 На очистных сооружениях наиболее распространенным методом обезвреживания гальваностоков является реагентный метод, в частности, осаждение металлов гидроксидом кальция, не обеспечивающий доведение содержания ионов тяжелых металлов в стоках до современных ПДК. Основным недостатком этого метода является большое количество шламов, содержащих токсичные соединения тяжелых металлов. Утилизация и переработка образующихся шламов – очень сложное и дорогостоящее производство, а в некоторых случаях шламы не поддаются переработке. В таких случаях возврат химреактивов и металлов в цикл производства практически исключен. Основным методом обезвреживания таких отходов является захоронение их на специальных площадках, если таковые предусматриваются. Однако чаще всего эти шламы либо складируются на территории предприятия, либо неконтролируемо сбрасываются в овраги, водоемы, леса, а в лучшем случае на городские свалки. Лишь часть гальваношламов находит применение в строительстве при производстве строительных материалов.

 Аналогичная проблема присуща и производству завода ООО «Автоприбор». Это предприятие предпринимает определенные меры по изменению технологии гальванопокрытий (сокращение цианистых загрязнений; внедрение катафореза, предусматривающего сокращение хромовых стоков на 70%). Однако внедрение задерживается на неопределенное время в связи с необходимостью больших капитальных вложений. Поэтому проблема очистки сточных вод остается актуальной для данного предприятия. В настоящей работе решаются вопросы очистки хромсодержащих сточных вод и извлечения ценных компонентов, так как операции хромирования предполагается осуществлять и при внедрении перспективных технологий.

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ ОЧИСТКИ

ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВА

 Известно большое количество методов извлечения цветных металлов из сточных вод гальванопроизводства. Наиболее используемые методы подразделяются на:

 -реагентные,

 -биохимические,

 -электрохимические,

 -мембранные,

 -сорбционные,

 -комбинированные [5].

1.1. РЕАГЕНТНЫЙ МЕТОД

 Наиболее распространенный метод, заключающийся в переводе растворимых веществ в нерастворимые при добавлении различных реагентов с последующим отделением их в виде осадков.

 В качестве реагентов используют гидроксиды кальция и

натрия, сульфиды натрия, феррохромовый шлак, сульфат железа(II), пирит [2, 6 - 9]. Наиболее широко для осаждения металлов используется гидроксид кальция, который осаждает ионы металла в виде гидроксидов:

 Me n+ + nOH -  = Me(OH)n

 Наиболее эффективным для извлечения цветных металлов

является сульфид натрия, т.к. растворимость сульфидов тяжелых металлов значительно ниже растворимости других труднорастворимых соединений - гидроксидов и карбонатов. Процесс извлечения металлов сульфидом натрия выглядит так:

Me 2+ + S 2- = MeS ;

Me 3+ + S 2- = Me2S3 .

Сульфиды тяжелых металлов образуют устойчивые коллоидные системы, и поэтому для ускорения процесса их осаждения вводят коагулянты и флокулянты.Так как коллоидные частицы сульфидов имеют отрицательный заряд, то в качестве коагулянтов используют электролиты с многозарядными катионами - обычно сульфаты алюминия или трехвалентного железа, также их смеси. Соли железа имеют ряд преимуществ перед солями алюминия:

а) лучшее действие при низких температурах;

б) более широкая область оптимальных значений рН среды;

в) большая прочность и гидравлическая крупность хлопьев;

г) возможность использовать для вод с более широким диапазоном солевого состава.

 При использовании смесей Al2(SO4)3 и FeCI3 в соотношениях от 1:1 до 1:2 достигается лучший результат коагулирования, чем при раздельном применении реагентов. Кроме вышеназванных коагулянтов, могут быть использованы различные глины, алюминийсодержащие отходы производства, травильные растворы, пасты, смеси и шлаки, содержащие диоксид кремния.

 Для ускорения процесса коагуляции используют

флокулянты, в основном полиакриламид. Добавка его в количестве 0.01% от массы сухого вещества увеличивает скорость выпадения осадков гидроксидов металлов в 2 - 3 раза [6].

 Метод реализован на большинстве предприятий в виде

станций нейтрализации.

 Достоинства метода

 1) Широкий интервал начальных концентраций ИТМ.

 2) Универсальность.

 3) Простота эксплуатации.

 4) Отсутствует необходимость в разделении промывных вод

и концентратов.

 Недостатки метода

 1) Не обеспечивается ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

 2) Громоздкость оборудования.

 3) Значительный расход реагентов.

 4) Дополнительное загрязнение сточных вод.

 5) Невозможность возврата в оборотный цикл очищенной

воды из-за повышенного солесодержания.

 6) Затрудненность извлечения из шлама тяжелых металлов

для утилизации.

 7) Потребность в значительных площадях для шламоотвалов

[28 - 31].

 В США предложен способ получения неопасных осадков сточных вод, содержащих тяжелые металлы. Способ заключается в осаждении тяжелых металлов фосфорной кислотой или ее солью. Преимущество этого способа заключается в том, что фосфаты значительно менее растворимы, чем гидроксиды и сульфаты тех же металлов. Кроме того, фосфаты не амфотерны. Процесс осаждения металлов включает следующие стадии:

 1) добавление фосфорной кислоты или ее кислой соли к

водному раствору из расчета моль фосфата на моль тяжелого металла;

 2) понижение рН до 3 добавлением серной кислоты;

 3) добавление коагулянта FeCl3 в концентрации 0.75-1.5

г/л;

 4) увеличение рН раствора до 8.5 добавлением гидроксида

кальция и получение осадка, включающего скоагулированные фосфаты металлов;

 5) обезвоживание осадка.

Полученный осадок мало выщелачивается. Если водный раствор содержит цианид-ионы, то их окисляют до ступени 1 добавлением гипохлорита натрия и гидроксида натрия. Cr (VI) в сточных водах восстанавливают в Cr (III) метабисульфитом натрия между 2-й и 4-й ступенью. В качестве флокулянта используют ионный полимер [32].

 Также в США предложен способ удаления ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод добавлением 1-2 %-ной водной суспензии FeS2 .В результате обменной реакции в осадок выделяются тяжелые металлы в форме сульфидов [33]. Еще один способ удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод, также разработанный в США, предполагает осаждать их в виде сульфида тритиокарбонатом щелочного или щелочноземельного металла (Na2CS). Предпочтение отдается тритиокарбонатам Na, K, Ca; рН раствора устанавливают в интервале 6 – 9. Для полноты осаждения тритиокарбонат добавлют в небольшом избытке по отношению к содержанию тяжелых металлов в сточных водах. Часто требуется предварительная обработка сточных вод окислителем или восстановителем, например, восстановление хрома (VI) в хром (III) гидразином или метабисульфитом натрия. Осажденные сульфиды тяжелых металлов легко отделяются от воды. Из полученных осадков известными способами получают металлы, которые повторно используют в производстве [34].

 В ФРГ для удаления тяжелых металлов из сточных вод предлагается метод осаждения с гипсом при рН 7-9 ксантогенатов этих металлов, являющихся центрами кристаллизации. Очищенная сточная вода поступает на биологические очистные сооружения, остаточная концентрация ксантогенатов безопасна в гигиеническом и токсикологическом отношении [35].

 Способ, предложенный в Уфимском институте (Россия), включает обработку сточных вод железным купоросом и серусодержащим реагентом с последующим отделением образующегося осадка. С целью повышения скорости процесса при сохранении высокой степени очистки, в качестве серусодержащего реагента используют отработанный сульфидированный едкий натр – отход сероочистки нефтепродуктов и сжиженных газов едким натром – реагент ОСЕН [36].

 Для локальной обработки сточных вод от тяжелых металлов (Cu, Ni, Pb, Mn, Co, Fe, Zn, Cr 6+ и т.п.) перед сбросом в канализационную сеть предложено использовать хелатообразующий реагент с дитиоаминогруппами. Последний получают путем смешения одинаковых количеств органических диаминосоединений и CS2  при пониженной температуре в течение нескольких часов с последующей нейтрализацией щелочным раствором и удалением непрореагировавшего CS2 . Полученный раствор разбавляют до требуемой концентрации и добавляют к сточным водам. Образующийся после интенсивного перемешивания в течение 20 – 120 мин осадок хелатов вышеупомянутых металлов удаляют седиментацией или фильтрацией. Приведены примеры успешного применения предложенного способа очистки сточных вод от вышеупомянутых тяжелых металлов [37].

1.2. БИОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД

 В последнее время у нас в стране и за рубежом увеличились масштабы проводимых исследований по разработке технологии выделения тяжелых цветных металлов из сточных вод гальванопроизводств биохимическим методом сульфатовосстанавливающими бактериями (СВБ). Однако достигнутое при этом снижение концентраций ионов тяжелых металлов, в частности таких, как хром, составило только 100 мг/л, что нельзя признать оптимальным, исходя из реальных концентраций ионов шестивалентного хрома (200 - 300 мг/л). В мировой практике было исследовано влияние высоких концентраций ионов тяжелых металлов на эффективность их извлечения биохимическим методом. Так, скорость изменения концентрации шестивалентного хрома определяли в стеклянных реакторах, строго выдерживая анаэробные условия протекания процесса. Для развития сульфатовосстанавливающих бактерий в реакторы вводили питательную среду Постгейта В. Кроме того, отдельные серии опытов проводили на пилотной установке непрерывного действия, состоящей из биотенка проточного типа и отстойника.

 В Уфимском нефтяном институте разработан комплексный

метод биохимического извлечения хрома. Сущность его заключается в использовании специализированных бактериальных культур, отличающихся высокой стойкостью к отравляющему действию хрома. Хромсодержащие сточные воды подают в соответствующие емкости-накопители, затем - в биотенк, где смешиваются с бактериальными культурами. Из биотенка очищенные воды отводятся в отстойник, после чего направляются в фильтры для доочистки. Очищенная вода поступает на повторное использование. Хромсодержащие осадки, образующиеся в биотенках, отстойниках и фильтрах, подаются в шламонакопитель, обезвоживаются на вакуум-фильтрах и используются в качестве добавок при производстве строительных материалов. Достоинствами этого метода являются высокая эффективность и простота технологического оформления процесса [2, 10].

 Германскими учеными был предложен способ выделения хрома

путем сорбции на биомассе активного ила или других сорбентах растительного происхождения, отличающийся тем, что биомассу предварительно обрабатывают растворами кислот, щелочей, солей или органическими растворителями. При этом значительно увеличиваются сорбционные свойства биомассы и возрастает скорость десорбции хрома из растворов выщелачивания [11].

 Всероссийским НИИ межотраслевой информации для

извлечения хрома (VI) были использованы микроорганизмы Pseudomonas dechromaticons Rom, способные восстанавливать хром (VI) в процессе своей жизнедеятельности до хрома (III), который выпадает в осадок в виде Cr(OH)3 вместе с осуществившими этот процесс микроорганизмами. Осадок после соответствующей подготовки может быть использован на металлургических комбинатах в качестве легирующей добавки или для получения оксида хрома и краски [12].

 Отделом химической технологии Национальной лаборатории

Oak Ridge (штат Тенесси) был предложен биологический способ выделения хрома, где в качестве сорбента используют шарики размером с булавочную головку, полученные из морских водорослей, которые содержат около 1 млн микроорганизмов каждый. Извлечение проводится по принципу кипящего слоя в колоннах. После насыщения сорбент отфильтровывают, сушат и сжигают, получая концентрат сорбируемых примесей [17].

 В Днепропетровском университете предложен способ очистки

сточных вод от тяжелых металлов биофильтраторами - личинками бесхвостых амфибий в емкостях или естественных прудах при плотности посадки личинок в сточных водах 500-1000 экз/м3 [38].

 В США предложен способ неполной биологической очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов и сульфат-ионы с восстановлением их до нерастворимых в воде соединений. Способ состоит в пропускании сточных вод (периодически или непрерывно) через пористую матрицу с микрофлорой, включающую виды Desulfovibrio и Desulfotomaculum. Бактерии этих видов в анаэробных условиях преобразуют сульфат-ионы в сероводород. Сероводород образует с ионами тяжелых металлов нерастворимые соединения, котороые оседают на матрице и могут быть удалены. Процесс следует проводить при рН от 6 до 11 (предпочтительно в диапазоне от 7до 10), при температуре от 0 до 600 (предпочтительно в диапазоне от 12 до 350) и скорости течения сточных вод 820 л/сут на 1 м2 поверхности матрицы (предпочтительно диапазон от 86 до 270 л/(сут\*м2)) [39].

 Английскими учеными проведено исследование по изучению поведения тяжелых металлов в кратковременных экспериментах очистки сточных вод в гидропонической системе с гравиевым основанием. Были проведены исследования удаления кадмия, хрома, никеля, меди и цинка из предварительно очищенных сточных вод. Определено, что степень удаления этих металлов зависит от времени экспозиции, от 6 до 8 часов, моделируя перелив или залповую нагрузку. Измерялись концентрации металлов в осадке, а также в листьях, стеблях и корнях. Большая эффективность удаления наблюдалась для хрома, меди, никеля и цинка (до 70% после 6 – 8 часов). Из смеси всех 5 металлов хром удалялся более, чем на 95%.Применяемая гидропоническая система имела 12 м длины. Добавление тяжелых металлов к сточным водам приводило к отчетливому ослаблению культуры только на первых 2 – 3 метрах. Растения, растущие дальше были здоровыми и хорошо развивались [40].

1.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

 В настоящее время электрохимические методы выделения тяжелых цветных металлов из сточных вод гальванопроизводства находят все более широкое применение. К ним относятся процессы анодного окисления и катодного восстановления, электрокоагуляции, электрофлокуляции и электродиализа [6, 13 - 15]. Все эти процессы протекают на электродах при пропускании через раствор постоянного электрического тока.

 Проведенные исследования по очистке сточных вод гальванического производства в условиях электрохимической неравновесности установили, что восстановительные процессы в сточых водах протекают при взаимодействии сольватированных электронов с гидратированными и связанными в комплексные соединения ионами металлов. Показано, что содержание Zn,Cu,Cd,Mo,Co в сточных водах после обработки в условиях электрохимической неравномерности не превышает, а в ряде случаев значительно ниже ПДК [41].

1.3.1. Метод электрокоагуляции

 Метод наиболее пригоден для выделения хрома. Сущность метода заключается в восстановлении Cr(VI) до Cr(III) в процессе электролиза с использованием растворимых стальных электродов. При прохождении растворов через межэлектродное пространство происходит электролиз воды, поляризация частиц, электрофорез, окислительно-восстановительные процессы, взаимодействие продуктов электролиза друг с другом.

 Суть протекающих при этом процессов заключается в

следующем: при протекании постоянного электрического тока через хромсодержащие растворы гальваношламов, анод подвергается электролитическому растворению с образованием ионов Fe, которые, с одной стороны, являются эффективными восстановителями для ионов хрома (VI), с другой - коагулянтами:

 Cr 2O7 2-+ 6Fe 2+ 6Fe 2+ + 2Cr3+

 На катоде выделяется газообразный водород, что ведет к

выщелачиванию раствора и созданию таким образом условий для выделения гидроксидов примесных металлов, также происходит процесс электрохимического восстановления по реакциям:

 2H + + 2e H2

Cr2O7 2- + 14H + 2Cr 3+ + 7H2O

 Находящиеся в растворе ионы Fe +3, Fe 2+ ,Cr+3 гидратируют с

образованием гидроксидов Fe(OH)3 ,Fe(OH)2 ,Cr(OH)3. Образующиеся гидроксиды железа являются хорошими коллекторами для осаждения гидроксидов примесных металлов и адсорбентами для других металлов [2, 6, 16].

 Электрокоагуляторы внедрены на ряде предприятий. Разработчики: электрокоагуляционная установка (ЦНТИ, Петропавловск-Камчатский); установка “Лоста” (НИЦ “Потенциал”, Ровно); напорный электрокоагулятор “Эко” (трест “Цветводоочистка”, Екатеринбург); электрокоагулятор (НИИ “Стрела”, Тула); электрокоагулятор (ЦНИИСТ, Севастополь),ОАО “Диод” (Владимир) и др.

 Электрокоагуляционная установка на ОАО “Диод” состоит из трехсекционной гальванической ванны, выпрямителя ВАКР-1600-12У4 и промежуточной емкости с двумя насосами для откачки обезвреженных стоков на отстойник. По мере пропускания постоянного тока через сточные воды в электролизной ванне в железными электродами происходит анодое растворение электродов, образующиеся при этом ионы 2-х валентного железа восстанавливают ионы хрома шестивалентного до трехвалентного. Одновременно происходит гидролиз ионов железа и вторичных соединений с образованием нерастворимых гидроксидов Fe(OH)2,Fe(OH)3 ,Cr(OH)3 и др. Процесс является неперерывным, под напряжением 12В и плотности тока 0.5 – 1 А/дм2. Фильтрация сточной воды производится на нутч-фильтре [42].

 Достоинства метода

 1) Очистка до требований ПДК от соединений Cr (VI).

 2) Высокая производительность.

 3) Простота эксплуатации.

 4) Малые занимаемые площади.

 5) Малая чувствительность к изменениям параметров

процесса.

 6) Получение шлама с хорошими структурно-механическими

свойствами.

 Недостатки метода

 1) Не достигается ПДК при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения.

 2) Значительный расход электроэнергии.

 3) Значительный расход металлических растворимых

анодов.

 4) Пассивация анодов.

 5) Невозможность извлечения из шлама тяжелых

металлов из-за высокого содержания железа.

 6) Невозможность возврата воды в оборотный цикл

из-за повышенного солесодержания.

 7) Потребность в значительных площадях для шламоотвалов.

 8) Необходимость предварительного разбавления стоков до

суммарной концентрации ионов тяжелых металлов 100 мг/л [28 - 31].

## Описана лабораторная установка для очистки воды от тяжелых

металлов и органических примесей методом электрокоагуляции

с использованием переменного асимметричного тока [43].

 В Армении на заводе “Автогенмаш” изучена возможность

очистки стоков гальванического завода прецизионных станков методом электрокоагуляции с помощью железных стружек. В настоящее время обе промышленные установки работают на кировоканских заводах [44].

1.3.2. Метод электрофлотации

 Методы электрофлотации, разработанные сравнительно недавно, позволяют очищенную сточную воду вернуть в производство и рекуперировать ценные компоненты. В этом процессе очистка сточных вод от взвешенных частиц происходит при помощи пузырьков газа, образующихся при электролизе воды и использовании растворимых электродов. На аноде возникают пузырьки кислорода, на катоде - водород. Поднимаясь в сточной воде, пузырьки флотируют взвешенные частицы.

 Метод обеспечивает очистку сточных вод гальванопроизводства от ионов тяжелых металлов до ПДК, также очищает от жиров и масел. Проводятся эксперименты по извлечению ионов тяжелых металлов из сточных вод гальванопроизводства при помощи нерастворимых анодов. Метод внедрен на ряде предприятий.

 Разработчики и изготовители: РХТУ им. Менделеева, ОАО “Импульс” (Москва).

 Достоинства метода

 1) Очистка до требований ПДК.

 2) Незначительный расход реагентов.

 3) Простота эксплуатации.

 4) Малые площади, занимаемые оборудованием.

 5) Возможность возврата ИТМ до 96%.

 6) Возможность очистки от жиров, масел и взвешенных

частиц.

 7) Высокая сочетаемость с другими методами.

 8) Отсутствие вторичного загрязнения.

 Недостатки метода

 1) Незначительное (до 30%) снижение общего солесодержания очищаемых стоков.

 2) Аноды из дефицитного материала.

 3) Необходимость разбавления концентрированных вод.

 4) Большой расход электроэнергии, ее дороговизна

[28 - 31].

1.3.3. Метод электролиза

 В процессах электрохимическое окисление протекает на положительном электроде - аноде, которому ионы отдают электроны. Вещества, находящиеся в сточных водах, полностью распадаются с образованием более простых и нетоксичных веществ, которые можно удалять другими методами. В качестве анодов используют различные электрически нерастворимые вещества: графит, магнетит, диоксиды свинца, марганца и рутения, которые наносят на титановую основу. Катоды изготавливают из молибдена, сплава железа с вольфрамом, сплава вольфрама с никелем, из графита, нержавеющей стали и других металлов, покрытых молибденом, вольфрамом или их сплавами. Метод используется на многих предприятиях.

 Применению электролиза до последнего времени препятствовала низкая производительность аппаратов с плоскими электродами. Перспективы решения этой проблемы открылись с разработкой и внедрением в практику достаточно простых и надежных электролизеров с проточными объемно-пористыми волокнистыми электродами. Они позволяют ускорить процесс извлечения металлов более чем в 100 раз за счет высокой удельной поверхности и повышенного коэффициента массопередачи (до 0.05 – 0.1 м3/с). Применяются и другие типы аппаратов с развитой электродной поверхностью, например псевдоожиженного типа, разрабатываемые в Киеве и Санкт-Петербурге.

 Работы в этом направлении также требуют дальнейшего развития: поиск путей увеличения доступной электролизу внутренней поверхности электродов; оптимизация стадии регенерации осажденного металла и анодных процессов; разработка более компактных, дешевых и экономичных электролизеров, а также стойких и дешевых анодных материалов.

 Разработаны электролизеры типа Э-ЭУК, Е-91А, ЭПУ (ВПТИЭМП), модуль - МОПВ (НИТИАП, Нижний Новгород), регенераторы (ЦМИ “Контакт”, Пермь).

##  В США разработана конструкция электролизера для извлечения тяжелых металлов, в котором однородный поток мельчайших пузырьков воздуха, направленный перпендикулярно поверхности катода, разрушает примыкающий к катоду диффузный слой электролита. Это резко улучшает массообмен в электролите и повышает выход по току [45]. Также в США широко используется электролизер, оборудованный биполярными электродами из углеродистой стали. Расход электроэнергии составляет 10 кВт на 1 кг тяжелых металлов. При содержании тяжелых металлов более 50 мг/л электрохимическая обработка осуществляется в несколько стадий. Концентрация вредных примесей тяжелых металлов после очистки не превышает по каждому из них 0.05 мг/л [46,47].

 В Днепропетровском химико-технологическом институте предложено сточные воды обрабатывать в электролизере с растворимым анодом из пористого титана в присутствии замещенного амида иминосульфиновой кислоты формулы C6H5S(=NSO2C6H5)NHSO2C6H5.Размеры пор пористого титана 20 – 300 мкм, общая пористость 20 – 40 % [48].

 Приведена схема одноступенчатой электролитической установки для удаления тяжелых металлов (удаление 90% металлических ионов) из сточных вод. В бездиафрагменном электролизере используются 2 насыпных катода, между которыми расположен пластинчатый анод. Катод состоит из гранул, изготовленных из материала, который плохо сцепляется с осаждаемыми металлами и поэтому осаждаемый металл выпадает на дно в виде порошка [49].

 Достоинства метода

 1) Отсутствие шлама.

 2) Незначительный расход реагентов.

 3) Простота эксплуатации.

 4) Малые площади, занимаемые оборудованием.

 5) Возможность извлечения металлов из концентрированных

стоков.

 Недостатки метода

 1) Не обеспечивает достижение ПДК при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения.

 2) Аноды из дефицитного материала.

 3) Неэкономичность очистки разбавленных стоков

[28 - 31].

 Существуют также электролитические методы, к которым относится метод гальванокоагуляции.

1.3.4. Метод гальванокоагуляции

 Метод внедрен на ряде предприятий. Разработчики: “Гипроцветметобработка”, “Казмеханобр”. Изготовители: Востокмашзавод (Усть-Каменогорск), Бердичевский машиностроительный завод и др.

 На предприятии “Казмеханобр” испытан

гальванокоагуляционный аппарат типа КБ-1 производительностью 50-100 м3 /сут для очистки сточных вод. [50].

 Достоинства метода

 1) Очистка до требований ПДК от соединений Cr(VI).

 2) В качестве реагента используются отходы железа.

 3) Малая энергоемкость.

 4) Низкие эксплуатационные затраты.

 5) Значительное снижение концентрации сульфат-ионов.

 6) Высокая скорость процесса.

 Недостатки метода

 1) Не достигается ПДК при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения.

 2) Высокая трудоемкость при смене загрузки.

 3) Необходимость больших избытков реагента (железа).

 4) Большие количества осадка и сложность его

обезвоживания [28 - 31].

1.4.МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ

 Методы мембранного разделения, используемые в технологии выделения цветных металлов из сточных вод гальванопроизводства, условно делятся на микрофильтрацию, ультрафильтрацию, обратный осмос, испарение через мембраны, диализ, электродиализ. Наибольшие успехи в отношении эффективности и технологичности выделения цветных металлов достигнуты при использовании обратного осмоса, ультрафильтрации и электродиализа [2, 18].

1.4.1. Метод обратного осмоса

 Обратным осмосом и ультрафильтрацией называют процессы фильтрования растворов через полупроницаемые мембраны под давлением, превышающем осмотическое давление. Мембраны пропускают молекулы растворителя, задерживая растворенные вещества. При обратном осмосе выделяются частицы (молекулы, гидратированные ионы), размеры которых не превышают размеров молекул растворителя. При ультрафильтрации размер отдельных частиц на порядок больше.

 От обычной фильтрации такие процессы отличаются отделением частиц меньших размеров. Давление, необходимое для проведения процесса обратного осмоса (6 - 10 МПа) значительно больше, чем для проведения процесса ультрафильтрации (0.1 – 0.5 МПа).

 Известно, что при обратном осмосе степень извлечения хрома равна 94 – 95%. Отмечено, что с ростом рН скорость фильтрования уменьшается в 3 – 4 раза, а при более низких рН срок службы мембран уменьшается.

 Изготавливаемые установки типа УГОС, УРЖ (НИИТОП, Нижний Новгород); УСОВО-2.5-001 (ПО «Точрадиомаш», Майкоп); ДРКИ (СБНПО-Биотехмаш, Москва); УМГ (АО «Мембраны», Владимир) сложны при эксплуатации, используются в редких случаях.

#  Достоинства метода

 1) Возможность очистки до требований ПДК.

 2) Возврат очищенной воды до 60% в оборотный цикл.

 3) Возможность утилизации тяжелых металлов.

 4) Возможность очистки в присутствии лигандов,

образующих прочные комплексные соединения.

 Недостатки метода

 1) Необходимость предварительной очистки сточных вод от масел, ПАВ, растворителей, органики, взвешенных веществ.

 2) Дефицитность и дороговизна мембран.

 3) Сложность эксплуатации, высокие требования к

герметичности установок.

 4) Большие площади, высокие капитальные затраты.

 5) Отсутствие селективности.

 6) Чувствительность мембран к изменению параметров

очищаемых стоков [28 - 31].

1.4.2. Метод электродиализа

 Электродиализ - это метод, основанный на избирательном переносе ионов через перегородки, изготовленные из ионитов (мембраны) под действием электрического тока. Обычно используют пакеты из чередующихся анионо- и катионообменных мембран. Ионообменные мембраны проницаемы только для ионов, имеющих заряд того же знака, что и у подвижных ионов [6].

##  Несмотря на очевидные теоретические преимущества, эти

методы пока не получили широкого распространения в отечественной гальванотехнике. Основной причиной этого является высокая капиталоемкость, а также то, что выпускаемые серийно электродиализаторы имеют большое межмембранное расстояние (2 мм), что ведет к увеличению их размеров, росту омических потерь, а также снижению удельной производительности аппаратов. Этот недостаток удалось преодолеть разработкой ряда аппаратов с малым межмембранным расстоянием (0.5 мм) и аппаратов, содержащих в межмембранном пространстве зерна ионитов или ионообменные волокна. Метод электродиализа имеет большие перспективы. В то же время он нуждается в существенной доработке. В частности, необходимы:

 - поиск эффективных мер по предотвращению осадкообразования и отравления мембран;

 - разработка путей обеспечения специфичного ионного

транспорта;

 - конструирование надежных и компактных аппаратов,

адаптированных к условиям гальваноцеха;

 - разработка конкретных технологий, позволяющих

утилизировать концентраты и получать технологическую воду;

 - создание новых дешевых ионообменных мембран (стойких,

например, в концентрированной хромовой кислоте), а также фильтров, предотвращающих засорение аппаратов [1, 2, 13, 19].

 Изготавливаемые установки типа ЭДУ, ЭХО и другие

предназначены для обессоливания природных вод. Для гальваностоков случаи внедрения единичны. Разработчики: ЦНТИ, ВНИИХТ, НКТБ “Импульс” и др.

 Достоинства метода

 1) Возможность очистки до требований ПДК.

 2) Возврат очищенной воды до 60% в оборотный цикл.

 3) Возможность утилизации ценных компонентов.

 4) Отсутствие фазовых переходов при отделении примесей,

что позволяет вести процесс при небольшом расходе энергии.

 5) Возможность проведения при комнатных температурах без

применения или с небольшими добавками химических реагентов.

 6) Простота конструкций аппаратуры.

 Недостатки метода

 1) Необходимость предварительной очистки стоков от масел, ПАВ, органики, растворителей, солей жесткости, взвешенных веществ.

 2) Значительный расход электроэнергии.

 3) Дефицитность и дороговизна мембран.

 4) Сложность эксплуатации.

 5) Отсутствие селективности.

 6) Чувствительность к изменению параметров очищаемых

вод [28 – 31, 51].

 Кроме методов, рассмотренных выше, существуют также комбинированные мембранные методы. Так, электролиз в сочетании с электродиализом приобретает новое качество: достигается не только полное обессоливание и, следовательно, оборот воды, но и улучшение условий работы электродиализатора за счет уменьшения осадкообразования на мембранах. Такой метод успешно испытан в Новосибирске [1].

1.5. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

 Сорбционные методы являются наиболее распространенными

для выделения хрома из сточных вод гальванопроизводства. Их можно условно поделить на три разновидности:

 1) сорбция на активированном угле (адсорбционный обмен);

 2) сорбция на ионитах (ионный обмен);

 3) комбинированный метод.

1.5.1. Адсорбционный метод

 Адсорбционный метод является одним из эффективных методов извлечения цветных металлов из сточных вод гальванопроизводства. В качестве сорбентов используются активированные угли, синтетические сорбенты, отходы производства (зола, шлаки, опилки и др.).

 Минеральные сорбенты - глины, силикагели, алюмогели и гидроксиды металлов для адсорбции хрома из сточных вод используются мало, так как энергия взаимодействия их с молекулами воды велика - иногда превышает энергию адсорбции.

 Наиболее универсальными из адсорбентов являются

активированные угли, однако они должны обладать

определенными свойствами:

 - слабо взаимодействовать с молекулами воды и хорошо - с

органическими веществами;

 - быть относительно крупнопористыми;

 - иметь высокую адсорбционную емкость;

 - обладать малой удерживающей способностью при

регенерации;

 - иметь высокую прочность;

 - обладать высокой смачиваемостью;

 - иметь малую каталитическую активность;

 - иметь низкую стоимость.

#  Процесс адсорбционного извлечения шестивалентного хрома

из сточных вод ведут при интенсивном перемешивании

адсорбента с раствором, при фильтровании раствора через слой

адсорбента или в псевдоожиженном слое на установках

периодического и непрерывного действия. При смешивании

адсорбента с раствором используют активированный уголь в

виде частиц диаметром 0,1 мм и меньше. Процесс проводят в одну или несколько ступеней [6].

##  Рядом исследователей изучена адсорбция хрома на

активированном угле как функция рН. Установлено, что

хром (VI) легко адсорбируется на активированном угле в виде анионов, таких как HCrO4- и CrO42- . В ряде работ показано, что предварительная обработка адсорбентов азотной кислотой повышает их сорбционную способность по хрому (VI) [2].

 Известен способ адсорбции хрома из сточных вод при

использовании твердого лигнина. Установили, что процесс сорбции зависит от рН раствора и дозы лигнина. Оптимальное время контакта раствора с лигнином составляет 1 час [20]. В качестве сорбента в основном используется активированный уголь, другие сорбенты используются крайне редко.

 В качестве других сорбентов в различных

исследованиях предлагаются:

а) отходы пивоваренной промышленности (картон с сорбированным

штаммом дрожжей Saccharomyces carlsbergensis [52];

б) древесные опилки, предпочтительно сосновые, обработанные сополимером винилового эфира моноэтаноламина с виниловым эфиром 4-метилазагепта-3,5-диен -1,6-диола (СВЭМВЭ)[153];

в) растительный материал (шлам-лигнин, целлюлоза и др.) [54,

55];

г) железные опилки [56];

д) цеолиты, силикагели, бентонит [57];

е) глины [57,58];

ж) вермикулит [59].

 Достоинства метода

 1) Очистка до ПДК.

 2) Возможность совместного удаления различных по природе

примесей.

 3) Отсутствие вторичного загрязнения очищаемых вод.

 4) Возможность рекуперации сорбированных веществ.

 5) Возможность возврата очищенной воды после

корректировки рН.

 Недостатки метода

 1) Дороговизна и дефицитность сорбентов.

 2) Природные сорбенты применимы для ограниченного круга

примесей и их концентраций.

 3) Громоздкость оборудования.

 4) Большой расход реагентов для регенерации сорбентов.

 5) Образование вторичных отходов, требующих

дополнительной очистки [28 - 31].

1.5.2. Метод ионного обмена

 Ионообменное извлечение металлов из сточных вод позволяет рекуперировать ценные вещества с высокой степенью извлечения. Ионный обмен – это процесс взаимодействия раствора с твердой фазой, обладающей свойствами обменивать ионы, содержащиеся в ней, на ионы, присутствующие в растворе. Вещества, составляющие эту твердую фазу, называются ионитами. Метод ионного обмена основан на применении катионитов и анионитов, сорбирующих из обрабатываемых сточных вод катионы и анионы растворенных солей. В процессе фильтрования обменные катионы и анионы заменяются катионами и анионами, извлекаемыми из сточных вод. Это приводит к истощению обменной способности материалов и необходимости их регенерации.

 Наибольшее практическое значение для очистки сточных вод приобрели синтетические ионообменные смолы – высокомолекулярные соединения, углеводородные радикалы которых обрзуют пространственную сетку с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами. Пространственная углеводородная сетка называется матрицей, а обменивающиеся ионы – противоионами. Кажый противоион соединен с противоположно заряженными ионами, называемыми анкерными. Реакция ионного обмена протекает следующим образом:

RSO3H + NaCL = RSO3Na + HCL,

при контакте с катионитом, где R – матрица, Н – противоион, SO3 - анкерный ион;

ROH + NaCL = RCL + NaOH,

при контакте с анионитом.

 Для извлечения из сточных вод гальванопроизводства катионов трехвалентного хрома применяют Н-катиониты, хромат-ионы CrO32- и бихромат-ионы Cr2O72- извлекают на анионитах АВ-17, АН-18П, АН-25, АМ-п. Емкость анионитов по хрому не зависит от величины рН в пределах от 1 до 6 и значительно снижается с увеличением рН больше 6. При концентрации шестивалентного хрома в растворе от 800 до 1400 экв/л обменная емкость анионита АВ-17 составляет 270 - 376 моль\*экв/м3.

 Регенерацию сильноосновных анионитов проводят 8 - 10 %-ным

раствором едкого натра. Элюаты, содержащие 40 - 50 г/л шестивалентного хрома, могут быть направлены на производство монохромата натрия, а очищенная вода - использоваться повторно [2, 6].

 На базе ВлГлУ разработана технология локальной очистки

хромсодержащих стоков с целью извлечения из них соединений тяжелых цветных металлов, в т.ч. и хрома сорбцией на сильноосновном анионите. Степень очистки воды по данной технологии более 90 - 95%. Очищенная вода соответствует ГОСТ 9.317-90 и вполне пригодна для использования в системах замкнутого водооборота [21]

 Изготавливаются: фильтры типа “ЭКОС-2” в ВНИИХТ,

сорбенты: в НТЦ “МИУСОРБ” (Видное, Моск. обл.), МП “Поиск” (Ашхабад), ТОО “ТЭТ” (Долгопрудный, Моск. обл.), ВНИИХТ (Москва).

 Фирмой Inovan Umwelttechnik GmbH & Co KG разработана блочно-модульная установка системы REMA, предназначенная для очистки производственных сточных вод от тяжелых металлов. Одинарный блок представляет собой ионообменную колонку, в которой вертикально друг под другом установлены 4 сменные кассеты.В процессе очистки сточные воды последовательно пропускают через эти кассеты снизу вверх. Степень загрязненности ионообменной смолы определяют с помощью индикаторов [60].

 На заводе “Почвомаш” (Киров) внедрен процесс очистки промстоков гальванических производств от ионов хрома волокнистыми материалами. Для сорбции анионов хрома используют материал ВИОН АС-1, имеющий в своем составе сильноосновные винилпиридиниевые группы с СОЕ 1.1 – 1.2 мг\*экв/г. Изготовлены две сорбционных колонны из коррозионно-стойкой стали объемом 50 л каждая. Сорбция хрома зависит от его концентрации в исходном растворе. Так, если концентрация составляет до 10 мг/л, то в фильтрате его не обнаруживают. Однако при концентрации аниона хрома 75 мг/л и выше содержание его в фильтрате 0.04 – 0.01 мг/л, что вполне допустимо при замкнутом цикле. Влияние исходной концентрации раствора хрома на его содержание в фильтрате обусловлено высоким ионным радиусом Cr2O72-,вызывающим стерические затруднения при сорбции на волокнистом хемосорбенте. При высоком содержании хрома следует уменьшить скорость подачи раствора на сорбционную колонну. В этом случае возрастает степень очистки. При достижении насыщения сорбционных колонн их снимают со стенда и транспортируют в отделение гальванохимической переработки для регенерации хемосорбционного материала и утилизации элюата. Регенерацию ВИОН АС-1 проводят раствором Na2CO3 . При этом в каждую колонну заливают по 50 л раствора и оставляют его на 3 часа. Последующая операция заключается в промывке фильтра водой [61].

 Было проведено исследование 8 волокнистых сорбентов, применяемых для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (Ag, Hg, Cr, Cd, Fe).Установлено, что волокнистые сорбенты ПАН-ПЭА, ПАН-ТТО-МКХК и угольное волокно эффективно очищают сточную воду от ионов тяжелых металлов. Они легко регенерируются путем обработки кислотами и могут многократно использоваться для очистки. Из раствора, полученного после регенерации волокон, можно выделять металлы и использовать их повторно [62].

 Синтезированы ионообменные материалы на основе отходов швейного и трикотажного производства, содержащие полиэфирное, полиакрилонитрильное волокно. Установлено, что синтезированные ионообменные волокна проявляют селективные ионообменные свойства [63].

 В лабораторных условиях исследовано выделение хрома из промывных сточных вод гальванических цехов с помощью ионообменных смол (ионообменные смолы в ОН-форме типа “Wolfatit” (ГДР) марок SWB, SZ, SL, SBK, АД-41 и активированного угля марки AS)и углеродистых сорбентов. Показано, что ионообменные смолы можно использовать для очистки сточных вод в промышленном масштабе [64].

 Система mod-ix фирмы “Krebs & Co.AG” (ФРГ) включает предварительный фильтр, вентили, трубопроводы, насосы, приборы для контроля качества воды по ее электросопротивлению и две интегрированные в нее ионообменные колонки с пропускной способностью 1.5 – 4 м 3 /ч. Одна из колонок используется по прямому назначению, другая в это время регенерируется. Описанная система состоит из отдельных модулей и поэтому легко монтируется и демонтируется [65].

 Достоинства метода

 1) Возможность очистки до требований ПДК.

 2) Возврат очищенной воды до 95% в оборот.

 3) Возможность утилизации тяжелых металлов.

 4) Возможность очистки в присутствии эффективных

лигандов.

 Недостатки метода

 1) Необходимость предварительной очистки сточных вод от масел, ПАВ, растворителей, органики, взвешенных веществ.

 2) Большой расход реагентов для регенерации ионитов и

обработки смол.

 3) Необходимость предварительного разделения промывных

вод от концентратов.

 4) Громоздкость оборудования, высокая стоимость смол

 5) Образование вторичных отходов-элюатов, требующих

дополнительной переработки [28 - 31].

1.6. КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ

 Наиболее распространенным из всех разновидностей сорбционного метода является комбинированный метод, который заключается в использовании и угля, и ионитов одновременно для извлечения хрома. Суть его такова: сточные воды подаются на гравийно-угольный фильтр, затем последовательно на сильнокислый катионит, слабоосновной анионит и далее - сильноосновной анионообменник. После прохождения всего комплекса выделения хрома через ионообменные колонны, вода имеет высокую степень чистоты и может использоваться повторно. Извлеченный хром может быть направлен на утилизацию в кожевенную промышленность для дубления кож [4].

 Английскими химиками исследована эффективность извлечения хрома из сточных вод гальванопроизводств коллоидной флотацией в присутствии гидроксида железа (III) и ПАВ. Гидроксид железа вводили в раствор в виде предварительно полученного геля, либо его образование происходило непосредственно в обрабатываемом растворе при гидролизе добавляемого нитрата железа. В качестве ПАВ использовали натрийлаурилсульфат или смесь его с лауратом натрия (ЛН). Изучена зависимость степени флотационного извлечения хрома от дозы и способа введения гидроксида железа, количества и вида используемого ПАВ. Установлено, что наибольшая степень извлечения хрома, равная 94 - 98% достигается при использовании смеси ЛН (30 - 50 мг/л) и НЛС (60 - 100 мг/л). Оптимальное рН составляет 7 - 8, доза гидроксида железа 25 мг/л. Содержание хрома после флотации снижается с 74 - 80 мг/л до 1.2 - 4.7 мг/л. Более глубокое извлечение ионов хрома из растворов достигается на второй ступени флотации [22]. В последние годы определенный интерес приобретает так называемая ионная флотация с додециламином, когда в объем раствора вводят гидролизирующиеся коагулянты, флокулянт, а затем флотируют образовавшиеся хлопья. Ионы хрома сорбируются на хлопьях и удаляются с ними из воды. При этом степень их извлечения составляет 80% [23, 24].

 Для выделения тяжелых металлов, в том числе и хрома,

из сточных вод гальванопроизводства учеными было предложено использовать хелатообразующий реагент с дитиоаминогруппами. Последний получают путем смешения одинаковых количеств органических диаминосоединений и CS2 при пониженной температуре в течение нескольких часов с последующей нейтрализацией щелочным раствором и удалением непрореагировавшего CS2. Образующийся после интенсивного перемешивания в течении 20 - 120 минут осадок хелата хрома удаляют седиментацией или фильтрацией [25].

 В мировой практике применяется технология извлечения хрома путем сочетания ионообменного и мембранного методов (ультрафильтрации) [26].

 Волжским объединением легковых автомобилей разработан

способ контактирования сточных вод гальванопроизводства с сорбентом, концентрирование отходов проводят одновременно с наложением импульсного низкочастотного электромагнитного поля на утилизируемые отходы. При этом происходит селективное осаждение металлов на электродах аппаратов. Способ обеспечивает комплексную дискретную утилизацию ионов тяжелых металлов, удовлетворяя требованиям ПДК [27].

 Большие успехи достигнуты в результате работ по электрохимическому регулированию рН с выделением гидроксидов металлов в совокупности с электрофлотацией и электролизом. Это направление успешно развивается в Москве (РХТУ), а также на Украине.

 К комбинированным методам следует также отнести сочетание ионообменного или экстракционного отделения металлов с их последующим электроэлюированием, т.е. электролизом элюэнта, непрерывно циркулирующего между ионообменником и электролизером. Это существенно снижает количество сбросов в процессе регенерации ионообменника [66].

1.7. Выводы

 Таким образом, в настоящее время имеется достаточно широкий ассортимент методов, позволяющих перерабатывать сточные воды гальванопроизводства с получением пригодного для дальнейшего использования продукта и оборотной воды. Однако ни один метод нельзя считать универсальным, т.е. эффективным и дешевым, поэтому наиболее целесообразно применять комбинированные методы, например, сочетать ионообмен с электролизом, электролиз с электродиализом, электролиз с электрофлотацией, сорбция с электродиализом и т.д.

.

2.АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩЕЙ СХЕМЫ ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ

2.1. Общие сведения о предприятии

 Завод «Автоприбор» был создан в 1932 году и выпускал тогда всего пять наименований приборов. Сейчас на предприятии выпускается около пятисот наименований приборов. Предприятие расположено в северо-восточной части города Владимира.

 Структуру завода «Автоприбор» образуют следующие подразделения: цеха основного производства, вспомогательные цеха, а также ряд отделов. Цеха основного производства: № 1 – цех цинкового литья; № 2, 19 – штампово-прессовые; № 3, 17 – автоматно-механические; № 10 – пластмассового литья; № 5, 8, 15, 16, 18 – сборочные; № 4 – цех окраски;

№ 9, 20 – цеха гальванопокрытий. Вспомогательные цеха: № 7 – ремонтно-механический; № 6, 22 – инструментальные; № 11 – автоматизации; № 12 – энергоцех; № 13 – строительный; № 14 – транспортный; № 21 – станкостроения. Основные отделы: 1 – отдел главного конструктора; 2 – отдел главного технолога; 3 – отдел главного металлурга; 4 – станкостроения; 5 – отдел главного механика; 6 – отдел главного энергетика; 7 – автоматизации; 8 – специальное конструкторское бюро; 9 – отдел автоматизированной системы управления; 10 – отдел стандартизации; 11 – отдел научно-технической информации; 12 – отдел снабжения; 13 – отдел сбыта; 14 – отдел комплектации; 15 – финансовый отдел; 16 – отдел труда и зарплаты; 17 – бухгалтерия [67].

 На заводе «Автоприбор» существуют два цеха гальванопокрытий: цех № 20 и цех № 9. В гальваническом цехе № 9, находящемся на площадке «А», в процессе гальванопокрытия деталей и в подготовительных операциях выполняются: обезжиривание и травление в растворах щелочей и кислот, электрохимическое цинкование, меднение, кадмирование, никелирование, пассивирование в растворах хрома, электрополирование [68].

 Применение защитных, защитно-декоративных и специальных покрытий позволяет решить ряд задач, среди которых важное место занимает защита металлов от коррозии. Гальванические покрытия применяются для придания поверхности деталей ряда ценных специальных свойств: повышенной твердости, износостойкости, высокой отражательной способности, улучшенных антифрикционных свойств, поверхностной электропроводности, облегчения паяемости и для улучшения внешнего вида деталей.

2.2. Станция нейтрализации площадки «А»

 По характеру сброса сточные воды гальванических цехов разделяются на периодические (концентрированные) и постоянноотводимые (промывные). Сточные воды цеха № 9 отводятся на очистные сооружения без разделения на промывные и концентрированные по трем раздельным трубопроводам: циансодержащие, хромсодержащие и кисло-щелочные.

 Сточные воды, поступающие на станцию нейтрализации площадки «А», содержат ионы тяжелых металлов: цинка, никеля, кадмия, меди, хрома (III), хрома (VI), а также цианиды, щелочи, кислоты (см. табл. 2.3.). Очистка хромсодержащих сточных вод осуществляется методом реагентного обезвреживания, или реагентным методом, сущность которого заключается в переводе растворимых в воде ионов тяжелых металлов в нерастворимые при добавлении различных реагентов с последующим отделением их в виде осадков. Проект станции нейтрализации был разработан Государственным Проектным Институтом (Москва) в 1971 году. Очистные сооружения запроектированы на работу в непрерывном режиме, но при работе в непрерывном режиме оборудование станции нейтрализации не обеспечивает необходимого качества очистки стоков цеха № 9. В начале эксплуатации очистные сооружения были переведены на работу в периодическом режиме с ручной регулировкой подачи реагентов в реакторы. Биологическая очистка отсутствует.

 Проектом предусматривается:

1. Очистка хромсодержащего стока в две стадии:

 а) восстановление шестивалентного хрома до хрома трехвалентного на установке периодического действия;

 б) образование и обезвреживание гидрооксида хрома с выпадением в осадок совместно с кисло-щелочными стоками на установке периодического действия.

2. Очистка циансодержащих стоков: окисление цианидов до углекислого газа и азота в одну ступень на установке периодического действия.

3. Обезвреживание кисло-щелочных и хромсодержащих стоков (2-я ступень) в камере смешения и реакции с последующим осветлением в 2-х отстойниках производительностью 45 л/c.

 Проектная производительность станции нейтрализации составляет 5880 м 3 /сут., в том числе по стокам:

 Хромсодержащие – 1560 м3/сут.;

 Циансодержащие – 960 м3/сут.;

 Кисло-щелочные – 870 м3/сут.

Фактическое количество сточных вод, поступающих на очистку 1242.8 м 3/сут., в том числе по стокам:

 Хромсодержащие – 750 м3/сут.;

 Циансодержащие – 109 м3/сут.;

 Кисло-щелочные – 403.8 м3/сут.

 В штате станции нейтрализации площадки «А» работает 49 человек. Из них: 4 – лаборанты, 4 – ИТР (два мастера, начальник станции нейтрализации и технолог), 41 – рабочие. Работа осуществляется в две смены.

2.2.1. Технологическая схема очистки хромсодержащих сточных вод

 Технологическая схема очистки хромсодержащих сточных вод приведена на рис. 2.1. Очистка хромсодержащих стоков осуществляется в две ступени. Хромсодержащие сточные воды самотеком поступают на усреднитель У, откуда насосами подаются в реакторы Р1 и Р2, установленные на первом этаже станции. Первая ступень – восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного бисульфитом аммония (при добавлении серной кислоты) в кислой среде при рН= 2.5:

 4CrO3 + 6NH4HSO3 + 3H2O = 2Cr2(SO4)3 + 3(NH4)2 SO4 + 6H2O

 Процесс автоматизирован: при наполнении бака и подаче сжатого воздуха, по сигналу датчика рН-метра (в настоящее время рН измеряется вручную) открывается вентиль подачи кислоты. При рН=2.5 вентиль закрывается. По сигналу датчика, сигнализирующего наличие хрома (VI) в баке, открывается вентиль подачи бисульфита аммония. Реакция идет при перемешивании (мешалкой), цикл составляет 45 мин. При концентрации хрома (VI) в баке равной 0.1 мг/л, вентиль закрывается и сток со станции очистки самотеком поступает в приемную камеру насосной станции, где происходит предварительное его смешение с кисло-щелочными стоками.

 Вторая ступень – перевод ионов трехвалентного хрома в гидроксид хрома с последующим его осаждением. Из реакторов сточная вода поступает в камеру реакции и смешения К, куда после смешения с кисло-щелочными и циансодержащими сточными водами и 15-ти минутного перемешивания воздухом подается известковое молоко (при рН стока не меньше 8.5):

 Cr 2(SO4)3 + 3Ca(OH)2 = 2Cr(OH)3  + 3CaSО4

Обезвреженные сточные воды из камеры смешения и реакциии самотеком поступают в отстойник О, куда для ускорения осаждения подается 0.1% раствор полиакриламида. После часового отстаивания вода поступают в горколлектор на доочистку, а осадок через донные клапаны насосом подается в шламоуплотнитель Ш. Шлам со шламоуплотнителя подается на фильтр-пресс ФП. Фильтрация идет до тех пор, пока не перестанет идти фильтрат, который подается обратно в камеру смешения и реакции. Отфильтрованный осадок легко отделяется от фильтроткани отдувкой воздухом и выгружается машинистами в поддоны, а затем увозят автопогрузчиком (см. рис. 2.1.) [69,70]. Количество шлама около 7 - 8 т/сут. Состав основного оборудования для очистки сточных вод станции нейтрализации площадки «А» приведен в табл. 2.2. Показатели очистки хромсодержащих сточных вод приведены в табл. 2.3.

2.2.1.1. Приготовление рабочих растворов бисульфита аммония (10%), гипохлорита натрия (10%), известкового молока.

 Для приготовления 10%-ного бисульфита аммония отбирают пробу и определяют активность товарного бисульфита аммония, заполняют рабочую емкость до половины и перекачивают расчетное количество товарного бисульфита аммония в рабочую емкость насосом. Раствор перемешивают при подаче сжатого воздуха, затем рабочую емкость заливают водой до максимального уровня [69].

 Приготовление 10%-ного раствора гипохлорита натрия: отбирают пробу и определяют активность технического гипохлорита натрия, перекачивают расчетное количество гипохлорита натрия из емкости с товарным гипохлоритом натрия в рабочую емкость, добавляют воду до максимального уровня [70].

 При приготовлении известкового молока известь загружается и в барабане должно установиться такое соотношение воды и извести, при котором образуется известковое молоко плотностью 1.15 – 1.2 кг/м3.

 Стоимость и расход реагентов для очистки сточных вод станции нейтрализации площадки «А» см. табл. 2.1.

2.2.1.2. Очистка сточных вод на отстойнике-усреднителе

 Оборудование: приемная камера объемом 10 м3; камера смешения объемом 80 м3 ; отстойник-усреднитель объемом 323 м3; емкости для известкового молока с механической мешалкой объемом 2 м3, 2 шт.; емкость для приготовления полиакриламида объемом 2 м3 , 2 шт.; насосы; расходная емкость товарного бисульфита аммония объемом 16 м3.

 Химикаты: известковое молоко, 5%-ный раствор; полиакриламид ТУ 6-01-1049-81, 0.1%-ный раствор; бумага универсальная индикаторная; дифенилкарбазид- раствор; кислота серная, 2 Н раствор; бисульфит аммония технический ГОСТ 113-98-6-87.

 Работа в ручном режиме: отстойники-усреднители предназначены для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов, нейтрализации воды до рН=8 – 9.5. Усреднение происходит за счет перемешивания поступающей воды с уже имеющейся в камере. Обезвреженные хромовые и цианистые стоки самотеком поступают в камеру смешения отстойников-усреднителей [78].

2.2.1.3. Контроль за технологическим процессом

 Производится каждую смену с помощью специального ковша каждую смену через равные промежутки времени. Сточную воду проверяют на рН с помощью индикаторной бумаги. Контроль за наличием шестивалентного хрома в сточной воде в камере смешения, после отстойников-усреднителей проводят по качественному анализу: к 10 мл обезвреженной воды добавить 10 капель 2 Н раствора серной кислоты и 12 капель дифенилкарбазида. При наличии шестивалентного хрома вода окрашивается в сиренево-розовый цвет.

 Отбор проб производится: из приемной камеры, после отстойников-усреднителей, с общего выхода после очистных сооружений [78].

 Таблица 2.1.

Стоимость и расход реагентов для очистки сточных вод

 Затраты на

Наименование Стоимость, Расход, т реагенты,

 реагента руб./кг тыс.руб./год

 1 2 3 4

бисульфит аммония 1.45 228.5 331.325

гипохлорит натрия 1.80 410.0 738.0

серная кислота 2.20 535.0 1177.0

полиакриламид 7.10 32.5 230.75

известь 0.45 334.6 150.57

хлорная известь 10.80 8.8 95.04

гипохлорит кальция 9.20 23.2 213.44

 Таблица 2.2.

Состав основного оборудования очистных сооружений [71].

Наименование Количество, шт. Объем, м3;

 1 2 3

Накопитель хромовых стоков 1 323

 4-х секционный

Накопитель цианистых стоков 1 323

Реактор хромовый 2 85

Реактор цианистый 1 17

Камера реакции и смешения 1 80

Отстойник горизонтальный,

Производительностью 2

45 л/с

Фильтр-пресс 60-ти рамный 1

K/FPRV-880

Фильтр-пресс марки РОМ-40 2

Реагентные баки:

* под бисульфит аммония 2 4
* под гипохлорит натрия 2 4
* под кислоту 2 4

 Таблица 2.3.

Показатели очистки хромсодержащих сточных вод по

существующей технологической схеме [72].

Наименование Единицы До После ПДК Степень

ингредиентов измерения очистки очистки согл. очистки,%

 1 2 3 4 5 6

РН - 2.0 8.0 -

Сухой остаток мг/л 820.5 70.9 1000 91.4

Цианиды мг/л 0.2 0 .00005 0.28 98.9

Хром (VI) мг/л 94.2 0.00008 0.14 98.9

Хром (III) мг/л 16.3 0.32 0.5 98.0

Железо мг/л 0.3 0.2 0.736 50.0

Цинк мг/л 175.5 0.45 0.079 98.7

Медь мг/л 8.5 0.21 0.05 97.5

Никель мг/л 5.7 0.086 0.09 98.5

Кадмий мг/л не обн. - 0.021 -

Нефтепродукты мг/л 1.0 1.0 0.69 0

2..3. Утилизация промышленных отходов завода «Автоприбор»

 Площадка для размещения промышленных отходов размещается западнее поселка Ново-Александрово Суздальского района на территории бывшей городской свалки. В настоящее время данный полигон не отвечает современным требованиям к спецполигонам по захоронению твердых бытовых отходов, поэтому туда могут вывозиться только отходы, относящиеся к 4 классу опасности. Только треть всех отходов находит свое применение в строительстве. (Описание рекультивации полигона см. Приложение 1).

2.4. Оценка эффективности работы очистных сооружений станции нейтрализации площадки “А”

 Из недостатков станции нейтрализации следует отметить:

1. Реагентный метод очистки приводит к образованию большого количества обводненных осадков, содержащих токсичные тяжелые металлы. Из-за отсутствия специального полигона основная масса осадков складируется на собственной территории предприятия, что создает реальную угрозу вторичного загрязнения окружающей среды.
2. Осадки от нейтрализации сточных вод содержат тяжелые металлы в количествах, представляющих промышленную ценность, в связи с чем целесообразно извлекать их из осадка.
3. Периодический режим обезвреживания хром- и циансодержащих сточных вод, что при расходах более 30 м 3/ч не рекомендуется.
4. Отсутствие хром- и цианметров в реакторах, что приводит к перерасходу реагентов.
5. Избыточное накопление осадка в отстойниках, приводящее к их износу и снижению эффективности очистки, в том числе и по тяжелым металлам и нефтепродуктам.

 Приложение 8.1.

Рекультивация полигона по захоронению промышленных отходов

 Площадка для размещения промышленных отходов размещается западнее поселка Ново-Александрово Суздальского района на территории бывшей городской свалки.Площадка представляет собой отсыпанные и уплотненные бытовые отходы мощностью до 3 м, присыпанные грунтом. Рельеф местности спокойный с уклоном в южном направлении. Проектом предусматривается устройство замкнутых обваловок из грунта, заполнение отходами гальванического производства траншей между обваловками и засыпка отходов грунтом. Общая площадь участка 2 га, продолжительность складирования отходов 2 года. Окончательная засыпка участка полигона увязана с общей планировкой закрытой городской свалки, подлежащей рекультивации. Складированию подлежит шлам гальванического производства (в сутки 14 т). Метод складирования - траншеи. Траншеи выполнены по спланированной поверхности участка существующей городской свалки, устройством чередующихся грунтовых валов, в промежутках которых складируется шлам общим слоем не более 0.5 м. Чтобы было равномерное заполнение траншей отходами, из-за уклона местности, периодически котлован пересыпается грунтовыми перемычками. После заполнения всей длины траншеи отходами, она засыпается грунтом.

 Рекультивация закрытого полигона городской свалки производится через 4 года после закрытия полигона и направлена на восстановление сенокосных угодий. Рекультивация включает в себя: технический и биологический этапы. Технический: планировка участка, отсыпка замкнутых грунтовых котлованов, их заполнение гальваническим шламом, засыпка шлама грунтом, формирование откосов, планировка шлама

 Продолжение приложения 8.1.

площадке, подвозка потенциально плодородного грунта и разравнивание его по участку и откосам. Рекультивационный слой состоит из отсыпанных

грунтовых валов высотой 80 см, заполненного шламом пространства между ними толщиной 50 см и присыпанного грунтом толщиной 30 см. Общий подстилающий слой засыпается на 20 см плодородной почвой. Биологический этап: уход за посевами, уборка урожая. Через 2 – 3 года территория передается совхозу для последующего использования земли. Для биологического этапа характерно внесение удобрений. Травосмесь составляется из 2 – 3 компонентов и более (клевер 10%, овсяница луговая 30%, пырей 40%, полевица белая 20%).

3.ПРЕДЛАГАЕМАЯ СХЕМА ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

 Предлагаемая схема очистки сточных вод гальванического цеха предусматривает применение комбинированного способа очистки, включающего в себя механическую очистку, сорбцию и ионообмен. Предлагается установка скорого напорного фильтра для очистки от взвешенных веществ; для задержания более крупных частиц – решетки; также предусматривается установка сорбционного фильтра для очистки от нефтепродуктов и органических веществ; электродиализатора для перевода ионов хрома(III) в ионы хрома(VI) и разложения цианидов; двух ионообменных аппаратов для селективной сорбции хрома(VI); двух ионообменных аппаратов для коллективной сорбции ионов цинка, меди и никеля.

3.1. Описание технологической схемы

 Технологическая схема очистки хромсодержащих сточных вод изображена на рис. 3.1.

 Сточные воды из гальваноцеха № 9 самотеком поступают на усреднитель У,откуда после усреднения насосом подаются на фильтр Ф. Далее сточные воды периодически насосом подаются на сорбционный фильтр П, где идет сорбция нефтепродуктов и органических веществ на сорбенте «Пороласт-F». Десорбцию нефтепродуктов проводят острым паром. Десорбат периодически собирают в емкость Е1, затем отправляют на сжигание в котельную. После сорбции на пороласте-F сточные воды подаются в электродиализатор Э, где происходит перевод ионов хром(III) в хром(VI), а также разложение содержащихся в сточной воде цианидов.

 После электрохимической обработки вода поступает на сорбцию в колонну с эрлифтным устройством А, где на селективном анионите АМ-п сорбируется хром (VI). Насыщенный ионит после сорбции периодически поступает на десорбцию в другую колонну А, где происходит десорбция хромата натрия смешанным раствором 8%-ного гидроксида натрия и 6%-ного хлорида натрия. Элюат периодически собирают в емкость Е2, затем его направляют на использование в кожевенной промышленности, либо для производства электролитов.

 После сорбции хрома вода насосом периодически подается в две катионообменные колонны К, где на ионите КУ-23Na идет коллективная сорбция ионов цинка, никеля, меди. Десорбция ионита осуществляется селективно: цинка - 0.2 Н раствором серной кислоты; никеля – 2 Н раствором серной кислоты; меди – 5 Н раствором серной кислоты. Элюаты цинка, никеля и меди собираются соответственно в емкости Е3, Е4, Е5. Очищенная вода поступает на водооборот.

 Показатели очистки по предлагаемой технологической схеме приведены в табл. 3.1.

3.2. Расчет основного оборудования

 Фонд рабочего времени: станция нейтрализации площадки «А» работает по две смены в сутки (в смене 7 часов), 5 дней в неделю, 250 дней в году.

 Объем хромсодержащих стоков: 750 м3/сут, что составляет 53.571 м3/ч или 0.015 м3/с.

3.2.1. Расчет решеток [79]

 Диаметр труб определяем из формулы:

Q = (π\*D2/4)\*Ucp, (3.1)

D = √4Q/3.14\*Ucp,  (3.2)

где Q – объем хромсодержащих стоков, м3/с;

 Ucp – скорость движения воды в трубопроводе (перед решеткой),

 принимаем Ucp= 0.6 м/с;

D = √ (4\* 0.015)/3.14\*0.6 = 0.18 м = 180 мм

Диаметр трубопровода, используемого на станции нейтрализации для подачи хромсодержащих стоков 200 мм, материал – нержавеющая сталь предполагается использовать существующий трубопровод.

 Для задержания крупных плавающих отбросов на очистных сооружениях устанавливают решетки со стержнями прямоугольной формы, обеспечивающими лучшее задержание и удаление отбросов. Решетки следует оснащать механизированными граблями для снятия отбросов. При количестве отбросов менее 0.1 м3 в 1 сут допускается установка решеток с ручной очисткой.

 Потери напора в решетке определяются по формуле:

Hp = k\* J\*Ucp2/(2g), (3.3)

где k – коэффициент, учитывающий увеличение потерь напора из-за засорения решетки (рекомендуется принимать k=3);

 J – коэффициент сопротивления, зависящий от формы стержней: J=β\*(s/b)4/3 , где (3.4)

 β - коэффициент для прямоугольных стержней, равный 2.42;

 s – толщина стержней, принимаем s=0.005 м;

 b – ширина прозоров решетки, принимаем b=0.016 м;

 Ucp – скорость движения воды перед решеткой, принимаем

Ucp =0.6 м/с.

Hp = 2.42\*(0.005/0.016)4/3\*(0.62/2\*9.81)\*3= 0.028 м

 Необходимую площадь решетки рассчитывают по скорости течения воды в прозорах 0.8 – 1.0 м/с при наполнении, соответствующем расчетному в подводящем канале.

Fс= Q/wпр, (3.5)

где wпр – скорость течения воды в прозорах, принимаем wпр=0.8 м/с.

 Fc – суммарная площадь живого сечения решетки, м 2;

Fс = 0.015/0.8 = 0.0187 м2

 Определяем глубину воды перед решеткой:

h1 =0.8B, (3.6)

где В – высота трубопровода, принимаем В = D = 0.2 м

h1 = 0.8\*0.2 = 0.16 м

 Определяем число прозоров в решетке:

n = (1.1\*Q)/b\*h1\*wпр, (3.7)

n = (1.1\*0.015)/0.016\*0.8\*0.16 = 9 шт

 Рассчитываем высоту и параметры решетки:

Вр = b\*n + s\*(n-1) (3.8)

Bp = 0.016\*9 + 0.005\*(9 – 1) = 0.104 м

l1 = (B – Bр)/2\*tg ϕ, φ = 20°

l1 = 1.37\*(0.2 – 0.104) = 0.13 м

l2 = 0.5\*l1

l2 = 0.5\*0.13 = 0.65 м

l3 = 1 м (принимаем)

l4 = 0.8 м (принимаем)

 Рассчитываем площадь живого сечения одного решета:

F = Fc/N, (3.9)

где F – площадь живого сечения одной решетки, м2.

 N – число решеток, принимаем N =2 шт.

F = 0.0187/2 = 0.0094 м2

 Для обеспечения нормального обслуживания решеток расстояние между выступающими их частями должно быть не менее 1.2 м. Свободное расстояние перед фронтом решеток должно быть не менее 1.5 м.

 Для отключения отдельных решеток предусматриваются в каналах до и после решеток щитовые затворы, а также устройства для опорожнения каналов. Чтобы исключить возможность затопления здания решеток при максимальном притоке сточных вод, пол здания располагают выше расчетного уровня сточной воды в канале не менее 0.5 м.

3.2.2. Расчет скорого напорного фильтра [79]

 Фильтрационные сооружения применяются для частичного (предварительного) или полного удаления взвешенных веществ. Тип фильтрующего аппарата подбирают в зависимости от количества воды, подлежащей фильтрованию; концентрации загрязнений, их природы и степени дисперсности; физико-химических свойств твердой и жидкой фаз; требуемой степени очистки; технологических, технико-экономических и других факторов.

 В качестве фильтрующей среды могут быть использованы природные и искусственные (кварцевый песок, дробленый гравий, антрацит, бурый уголь, доменный шлак, горелые породы, керамзиты, мраморная крошка) или синтетические (пенополиуретан, полистирол, полипропилен, лавсан, нитрон) материалы. Природные материалы применяют в дробленом (гранулированном) виде определенных фракций, а искусственные – в дробленом либо в волокнистом или тканом виде. К фильтрующим материалам также относят металлические сетки квадратного и галунного плетения, которые устанавливают в микрофильтрах, барабанных сетках и других сетчатых аппаратах.

 Площадь скорого фильтра определяем по формуле:

Fф = Q/(m\*v p – 3.6n\*W\*t1 – n\*t2\*vp), (3.10)

где Fф – площадь фильтра, м2;

 Q – среднесуточная пропускная способность станции, Q = 750 м3/сут;

 m - продолжительность работы станции, m = 14 ч (2 смены);

 vф – скорость фильтрации, принимаем vp = 12 м/ч;

 n – число промывок каждого фильтра в сутки при нормальном режиме эксплуатации, n = 2;

 W – интенсивность промывки, принимаем W = 15 л/(с\*м2);

 t1 – продолжительность промывки, принимаем t1 = 6 мин.=0.1 ч;

 t2 - продолжительность простоя фильтра в связи с промывкой, принимается равной 0.3 ч.

Fф = 750/(16\*12 – 3.6\*2\*15\*0.1 – 2\*0.3\*12) = 4.3 м2

 Скорые фильтры рассчитываются на рабочий и форсированный режимы при выключении отдельных секций на промывку и ремонт. Число секций фильтров должно быть не менее четырех из расчета один в резерве, один на промывке и два рабочих. При выключении фильтра на промывку допускают увеличение скорости фильтрации на остальных фильтрах на 20%.

 3.2.3. Расчет усреднителя [79]

 Для обеспечения нормальной работы очистных сооружений необходимо усреднение поступающих сточных вод по концентрации загрязняющих веществ или по расходу воды, а иногда и по обоим показателям одновременно. В зависимости от этих требований назначается тип усреднителя.

Общий объем усреднителя рассчитываем по формуле:

Vобщ = Vраб + Vзалп + Vцикл, (3.11)

где Vраб – рабочий объем усреднителя, м3;

 Vзалп – объем усреднителя для погашения залпового сброса, м3;

 Vцикл – объем усреднителя для погашения циклического сброса, м3.

 Рабочий объем усреднителя рассчитываем по формуле:

Vраб = Q\*τ раб (3.12)

Q – среднесуточная пропускная способность станции нейтрализации, Q= 53.571 м3/ч;

τ – время работы станции нейтрализации, τ =14 ч;

Q = 53.571\*14 = 750 м3

 Объем усреднителя для погашения залпового сброса рассчитывается по формуле:

Vз = Q\*Tз , (3.13)

 Ln kп

 kп - 1

где Vз – объем усреднителя для погашения залпового сброса, м3;

 Q – объем сточных вод, м3/ч;

 Тз – продолжительность залпового сброса, Тз = 0.25 ч;

 kп – коэффициент подавления,

kп = (С max – С ср)/(С доп – С ср), (3.14)

где С max – максимальные концентрации загрязнения в поступающей

 воде, С max = 160 г/м3

 C ср – средняя фактическая концентрация загрязнения, С ср = 94 г/м3;

 С доп – допустимые концентрации загрязнения в усредняемой воде,

С ср = 141 г/м3.

kп = (160 –94)/(141 –94) = 1.4

Vз = 53.571\*0.25/ln [1.4/(1.4- 1)] = 10.7 м3

Объем усреднителя определяется в соответствии с графиками притока

сточных вод и колебаний концентраций загрязнений в них. Залповое изменение концентраций в поступающих сточных водах показано на рис.3.2.

С max

С доп

С ср

 Т з

Рис. 3.2. Изменение концентраций загрязнений при залповом сбросе сточных вод

 При kп< 5 объем усреднителя для погашения циклических колебаний вычисляется по формуле:

Vц = 0.16\*Q\*kп\*Тц, (3.15)

где Vц – объем усреднителя для погашения циклического сброса, м3;

 Q – объем сточных вод, м3/ч;

 kп – коффициент подавления, kп = 1.4;

 Тц – период циклических колебаний, Тц = 1 ч

Vц = 0.16\*1.4\*53.571\*1 = 12 м3

Циклическое изменение концентраций загрязнений в поступающих сточных водах показано на рис.3.3

С max

C доп

С ср

 Тц

Рис.3.3 Изменение состава сточных вод притока при циклических колебаниях

Получаем общий объем усреднителя:

 Vобщ = 750 + 10.7 + 12 =772.7 м3

 В соответствии с расчетным объемому усреднителя определяем число секций и по принятому числу уточняем объем усреднителя. Число секций принимаем равным n = 4 шт. Проверочный расчет выполняем по формуле:

w = q\*1000

 Fс\*3600 , (3.16)

w – скорость продольного движения воды в секции, мм/с;

q – пропускная способность секции, q = Q/n = 53.571/4 = 13.4 м3/ч;

F – площадь живого сечения секции, м3.

Из уравнения 3.16 найдем Fс подбором w, при условии, что w <= 2.5 мм/с. Высоту Н задаем равной 3 м.

w = 2.0 мм/с, Fс = 1.85 м;

w = 1.5 мм/с, Fс = 2.5 м;

w = 1.0 мм/с, Fс = 3.7 м.

w = 0.5 мм/с, Fс = 7.5 м принимаем Fс = 7.5 м

Таким образом при Н = 3 м, В = 2.5 м, L = 26 м, получаем объем усреднителя Vобщ = 780 м3.

 Предполагается использовать существующий усреднитель станции нейтрализации площадки «А», который состоит из 4-х секциий объемом 323 м3 каждая.

3.2.4. Расчет сорбционного фильтра [80]

 Для очистки сточных вод от нефтепродуктов и органических веществ предусматривается установка сорбционного фильтра. В качестве сорбента используется «Пороласт-F». Десорбция насыщенного пороласта осуществляется острым паром.

 1) Рассчитываем поток загрязнителя по формуле:

G = C\*Q, (3.17)

где G – количество загрязнителя, кг/ч;

 С – концентрация нефтепродуктов и органических веществ в сточной

 воде, С = 1 г/м3;

 Q – количество сточной воды, Q = 53.57 м3/ч.

G = 1\*53.57 = 0.054 кг/ч

 2) Рассчитываем поток ионита по формуле:

Пи = G/T, (3.18)

где Пи – поток ионита, м3/ч;

 G – поток загрязнителя, кг/ч;

 Е – сорбционная емкость «Пороласта-F», ЕП = 80 кг/м3 ионита (Еп берется из [ ]),

Пи = 0.054/80 = 0.000675 м3/ч

 3) Задаем время сорбции τ = 7 ч.

 4) Найдем объем сорбционного фильтра.

V = Пи \* τ, (3.19)

где Vр – рабочий объем сорбента, м3;

 Пи – поток ионита, м3/ч;

 τ – время сорбции, ч

Vр = 7\*0.000675 = 0.00472 м3

Принимаем, что загрузка сорбента производится раз в месяц. Тогда рабочий объем сорбента на одну загрузку составляет:

Vраб = Vр\*20\*2 = 0.189 м3

 5) Найдем объем колонны сорбционного фильтра:

Vк = Vраб + Vзап , (3.20)

где Vзап – рабочий запас колонны (включая конструктивные особенности),

 Vзап = 1.0 м3

Vк = 0.189 + 1.0 = 1.189 м3

 Принимаем диаметр колонны сорбционного фильтра D = 0.85 м, высоту Н =1.45 м.

3.2.5. Расчет электродиализатора [79]

 Электрохимические методы очистки включают анодное окисление, катодное восстановление растворенных веществ, электрокоагуляцию и электродиализ. Токсичные вещества превращаются в нетоксичные (или малотоксичные) соединения. Некоторые вещества могут переходить в газообразное состояние, выпадать в нерастворимый осадок, флотироваться в виде пены, осаждаться на катодах (металлические осадки).

 Электролиз проводят в проточных или контактных условиях. Проточные электролизеры могут быть непрерывного или периодического действия (с многократной циркуляцией сточных вод или без нее).

 Электролизеры могут быть разделены перегородками (диафрагмами) на отдельные камеры. Для диафрагм используются электрохимически активные селективные ионитовые мембраны.

 Предлагаемая схема очистки сточных вод предусматривает установку электродиализатора с ионитовой мембраной для перевода ионов хрома (III) в ионы хрома (VI), а также для разложения содержащихся в воде цианидов. Скорость окисления: 4 г-экв Cr 3+/ч\*м3. Степень окисления 100%. Расход энергии: 50 Вт\*ч/м3.

 Материал анода – диоксид свинца. Потенциал анода равен 1.26 В. На аноде идет окисление ионов хрома (III) до хрома (VI), а также цианидов с превращением в малотоксичные и нетоксичные продукты (цианаты, карбонаты, углекислый газ, азот). Материал катода – легированная сталь. Для предотвращения выпадения в осадок металлов площадь поверхности катода меньше площади поверхности анода в 10 раз.

 Рассчитаем объем камеры электродиализатора:

Vэ.д. = Q\*τэ, (3.21)

где V - рабочий объем камеры электрдиализатора, м3;

 Q – объем сточных вод, м3/ч;

 τо – время электролиза, задаем τо = 0.25 ч.

Vэ.д. = 53.57\*0.25 = 13.4 ≈ 15 м3

3.2.6. Расчет анионообменных колонн для сорбции хрома (VI) [80]

 Ионообменные установки предназначены для очистки сточных вод от ионов металлов и обессоливания сточных вод.

 Очистку производят с применением ионитов – синтетических ионообменных смол. Иониты представляют собой практически нерастворимые в воде полимерные вещества, имеющие подвижный ион (катион или анион).

 Различают сильно- и слабоосновные аниониты (в ОН- или солевой форме). При фильтровании воды через ОН-анионит происходит обмен анионов кислот на ОН-ионы анионита по уравнению:

m[An]OH + Am [An]mA + mOH -, (3.22)

где [An] – каркас анионита;

 А –извлекаемый ион;

 m – валентность аниона.

 Обменная емкость сильноосновных анионитов по отношению к различным ионам остается постоянной в широком интервале значения рН.

 В данной схеме для сорбции хрома предлагается использовать анионит АМ-п, селективность которого по хрому (VI) = 99.996%. Десорбция анионита осуществляется смесью растворов 8%-ного NaOH и 6%-ного NaCl.

 1) Рассчитываем поток загрязнителя по формуле (3.17):

G = 5.813 кг/ч

 2) Рассчитываем поток ионита по формуле (3.18):

Сорбционная емкость ионита марки АМ –п - Е= 90 кг/ м3 ионита

Пи = 5.813/90 = 0.065 м3/ч

 3) Задаем время сорбции τс = 20 ч, время десорбции τдес = 10 ч.

 4) Найдем рабочий объем анионита по формуле (3.19):

Принимаем, что загрузка анионита рассчитана на 2 цикла, тогда

V ан = 2\*Vц

V ц = 0.065\*20 = 1.3 м3

V ан = 1.3\*2 = 2.6 м3

 5) Найдем объем анионообменной колонны по формуле (3.20):

V а.к.= 2.6 + 1.0 = 3.6 м3

 Принимаем диаметр колонны D = 1.2 м, высоту колонны Н = 3 м.

3.2.7. Расчет катионообменной колонны для сорбции ионов цинка, никеля и меди [80]

 Ионы меди, цинка и никеля содержатся в сточных водах раздельно или в смесях в различных комбинациях и соотношениях. Эффективность извлечения данных ионов зависит от их концентрации в воде, величины рН, общей минерализации воды, а также от наличия и концентрации ионов кальция, железа и т.д.

 Для извлечения ионов меди, никеля и цинка используются катиониты как сильнокислотные (в водородной форме), так и слабокислотные (в натриеваой форме). Na-катионирование применяют преимущественно для извлечения данных металлов, которые затем утилизируют.

 При контакте воды с Н-катионитом происходит обмен катионов растворенных в воде солей на Н+-ионы катионита по уравнению:

N[K]H + Me n+ [K]n Ме + nH+,

где [K] – радикал, или «скелет» катионита;

 Ме – извлекаемый катион металла;

 n – валентность металла.

 По предлагаемой технологической схеме предполагается Na-катионирование ионитом марки КУ-23Na, емкость которого в условиях коллективной сорбции: E (Zn) – 90 кг/м3, E (Ni) – 80 кг/м3, E (Cu) – 70 кг/м3. Десорбция осуществляется селективно раствором серной кислоты соответственно: цинка – 0.2 Н раствором; никеля – 2 н раствором; меди –

5 Н раствором.

1. Рассчитываем поток загрязнителя по формуле (3.17):

G(Zn) = 9. 375 кг/ч;

G(Ni) = 0.305 кг/ч;

G(Cu) = 0.455 кг/ч.

1. Рассчитываем поток ионита по формуле (3.18):

Пи (Zn) = 0.104 м3/ч;

Пи (Ni) = 0.004 м3/ч;

Пи (Cu) = 0.006 м3/ч.

Далее ведем расчет по Zn, так как его количество в сточных водах наибольшее.

1. Задаем время сорбции τс = 20 ч, время десорбции τдес =10 ч.
2. Найдем рабочий объем катионита по формуле (3.19):

Принимаем, что загрузка катионита рассчитана на 2 цикла, тогда

V кат =2\*Vц4

V ц = 0.104\*20 = 2.08 м3;

V кат = 2.08\*2 = 4.16 м3

1. Найдем объем катионнобменной колнны по формуле (3.20):

V к.к. = 4.16 + 1.0 = 5.16 ≈ 5.2 м3

Принимаем диаметр колонны D = 1.4 м, высоту колонны Н = 3 м.

* + 1. Расчет емкостей для десорбентов и элюатов [80]
1. Расчет емкостей для анионообменной колонны

 а) Рассчитаем расходную емкость для десорбента по формуле:

V расх = V ан\*К зап, (3.22)

где V расх – объем расходного бака, м 3;

 V ан – рабочий объем анионита, м3;

 К зап – коэффициент запаса, К зап = 1.5

V расх = 2.6\*1.25 = 3.3 м3

Используем свободные емкости станции нейтрализации.

 б) Рассчитаем растворную емкость.

 Десорбция проводится 3 раза в неделю, раствор готовится 1 раз в неделю.

 Vраст = 3\*2.6\*1.25 = 12 м3

 в) Емкость для элюата принимаем равной расходной емкости:

Vэ = 3.3 м3

1. Расчет емкостей для катионообменных колонн.

а) Рассчитаем расходные баки по формуле (3.22):

Vрасх = 3.2\*1.25 = 4 м3

Используем резервные емкости станции нейтрализации.

 б) Рассчитаем растворные емкости.

Десорбция проводится 4 раза в неделю, раствор готовится раз в неделю.

Vраст = 3.2\*4\*1.25 = 16 м3

 в) Емкости для элюатов принимаем равными расходным емкостям.

Vэ = 4 м3

Используем свободную емкость на станции нейтрализации.

* 1. Контроль за технологическим процессом

 Все контрольно-измерительные приборы задействованы из существующей технологической системы:

1. Электроды стеклянные промышленные ЭСП-04-14.

Предназначены для измерения величины рН в технологических растворах. ГОСТ 16287-77.

 2) Электрод вспомогательный промышленный ЭВП-08. Предназаначен для создания опорного потенциала при работе со стеклянными и другими индикаторными электродами при потенциометрических измерениях. ГОСТ 16286-72.

 3) Преобразователь высокоомный промышленный повышенной точности рН-261 (рН-261И). Предназначен для измерения величины рН и рNа в технологических растворах, а также для использования в системах непрерывного контроля и автоматического регулирования технологических процессов. ГОСТ 16454-70.

 4) Сигнализатор содержания цианидов СЦ-1.

Позволяет осуществлять визуальный контроль превышения концентрации цианидов в растворах сверх установленных санитарных норм.

 5) Сигнализатор наличия шестивалентного хрома в сточных водах. Предназначен для использования в системах автоматического регулирования на установках реагентной очистки хромсодержащих сточных вод. Позволяет осуществлять визуальный контроль превышения концентрации шестивалентного хрома в растворе от установленной нормы.

1. Чувствительные элементы ДПг-4М, ДМ-5М. Предназначены для

измерения рН.

3.4. Выводы

1. Предлагаемая схема очистки хромсодержащих сточных вод комбинированным методом позволяет очистить воду до требований ГОСТа 9.314-90 технической воды II категории «Вода для гальванического производства и гальванических промывок» (см. табл.3.1.), что позволяет возвратить ее в основное производство.
2. Так как при применении данного способа очистки осадков не образуется, необходимость в их утилизации отпадает.
3. Ценные компоненты, теряемые при реагентном способе очистки, по предлагаемой технологии извлекаются в виде элюатов и направляются на повторное использование.

 Таблица 3.1.

Показатели очистки хромсодержащих сточных вод по предлагаемой технологической схеме

Наименование Единицы Показатели Показатели ГОСТ Степень

ингредиентов измерения до очистки после очистки 9.314-90 очистки,%

Хром (VI) мг/л 94.2 0.05 0.1 99.95

Хром (III) мг/л 16.3 0.0 0.5 100.0

Железо мг/л 0.3 0.05 0.1 85.0

Цинк мг/л 175.5 1.41 1.5 99.2

Никель мг/л 5.7 0.17 1.0 97.0

Медь мг/л 8.5 0.17 0.3 98.0

Цианиды мг/л 0.2 0.0 0.0 100.0

Сухой

остаток мг/л 820.5 41.1 400.0 95.0

Нефтепродукты

(и органика) мг/л 1.0 0.05 0.3 95.0

 Приложение 8.2.

Расчет количества реагентов для десорбции ионитов

1. Расчет расхода реагентов для десорбции ионита АМ-п.

Десорбция насыщенного ионита проводится 3 раза в неделю смешанным раствором 8%-ного гидроксида натрия и 6%-ного хлорида натрия.

Vионита = 2.6 м3

 Найдем массу NaOH:

На 1 м3 NaOH – 80 кг

 2.6 м3 – Х кг

Получаем количество гидроксида натрия, необходимое для приготовления десорбента: Х1 = 208 кг.

 Найдем массу NaCl:

На 1 м3 – 60 кг

 2.6 м3 – Х2 кг

Получаем количество хлорида натрия, необходимое для приготовления раствора десорбента: Х2 = 156 кг.

 Всего в год расходуется 26000 кг NaOH и 19500 кг NaCl.

 2) Расчет расхода серной кислоты для селективной десорбции ионов цинка, никеля и меди.

 а) Расчет количества серной кислоты для приготовления 0.2 Н раствора для десорбции цинка.

Расчет произведем по формуле:

N = m\*1000 / V\*Э, (1)

где N – нормальность раствора;

 V – объем расвора, м3;

 m – масса серной кислоты, кг;

 Э – количество эквивалентов серной кислоты.

 Окончание приложения 8.2.

Из формулы (1) получаем:

m = 63 кг

 б) Расчет количестве серной кислоты для приготовления 2Н раствора для десорбции никеля

Из формулы (1) получаем:

m = 156.8 кг

 в) Расчет количества серной кислоты для приготовления 5 Н раствора для десорбции меди

Из формулы (1) получаем:

m = 1568 кг

 Всего в год расходуется 268128 кг концентрированной серной кислоты

 Приложение 8.3.

 Расчет количества получаемых элюатов (в пересчете на 100%-ную соль)

1. Расчет количества Na2CrO4

 Количество загрязнителя в год рассчитаем по формуле:

Кзагр = Q\*C, (1)

где Кзагр – количество хрома-загрязнителя в год, кг;

 Q – количество сточных вод, м3/год;

 С – концентрация загрязнителя в сточных водах, г/м3.

Кзагр = 110.5\*750\*250 = 20719 кг в год

 Найдем количество извлеченного чистого хрома по формуле:

Кизвл = Кзагр\*α , (2)

где Кзагр – количество хрома-загрязнителя, кг/год;

 α – степень очистки сточных вод, %.

Кизвл = 20719\*0.99996 = 20717 кг

 Найдем количество хромата натрия из пропорции:

М (Cr) = 52 г/моль

М (Na2CrO4) = 162 г/моль

 162 г/моль – 52 г/моль

 Х1 кг - 20717 кг

Получаем количество хромата натрия: 64540.5 кг/год.

1. Расчет количества ZnSO4

 Количество загрязнителя в год рассчитаем по формуле (1):

Кзагр = 175.5\*250\*750 = 32906 кг

 Количество извлеченного чистого цинка в год рассчитаем по формуле (2):

Кизвл = 32906\*0.995 = 327442 кг/год

 Найдем количество сульфата цинка из пропорции:

 Продолжение приложения 8.3.

М (Zn) = 65 г/моль

M (ZnSO4) = 161 г/моль

 161 г/моль – 65 г/моль

 Х2 кг - 32742 кг

Получаем количество сульфата цинка: 81099 кг/год

1. Расчет количества NiSO4

Количество загрязнителя в год рассчитываем по формуле (1):

Кзагр = 5.7\*250\*750 = 1069 кг

 Количество извлеченного чистого никеля в год найдем по формуле (2):

Кизвл = 1042 кг

 Найдем количество сульфата никеля из пропорции:

М (Ni) = 59г/моль

M (NiSO4) = 155 г/моль

 155 г/моль – 59 г/моль

 Х3 кг - 1042 кг

Получаем количество сульфата никеля: 2737.5 кг/год.

1. Расчет количества CuSO4

Количество загрязнителя в год рассчитаем по формуле (1):

Кзагр = 8.5\*250\*750 = 1594 кг

 Количество извлеченной меди рассчитаем по формуле (2):

Кизвл = 1562 кг

 Найдем количество сульфата меди из пропорции:

М (Cu) = 64 г/моль

M (CuSO4) = 160 г/моль

 160 г/моль – 64 г/моль

 Х4 кг - 1562 кг

Получаем количество сульфата меди в год: 3905 кг/год.

 Окончание приложения 8.3.

 Поскольку эти соли реализуются в виде растворов (элюатов), то в расчете дохода от улучшения производственной деятельности (см. табл. 4.4. в п.4.2.4) берем стоимость элюатов как 30% от стоимость солей.

 Приложение 5.

# 4.ОРГАНИЗИЦИОННО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

 В данной дипломной работе предложен комбинированный метод очистки хромсодержащих сточных вод гальванического производства завода «Автоприбор». Схема включает в себя механическую очистку, сорбцию и ионообмен. Для этого предполагается установить решетку, скорый напорный фильтр для удаления взвешенных веществ; сорбционный фильтр для удаления нефтепродуктов и органики, электродиализатор для окисления трехвалентного хрома до шестивалентного и разложения цианидов; два ионообменных аппарата для селективной сорбции хрома (VI); двух ионообменных аппаратов для коллективной сорбции цинка, никеля и меди. Предлагаемая схема позволяет существенно сократить затраты (стоимость реагентов, плата за хранение и размещение гальваношламов, платежи за сброс недоочищенной воды в горколлектор).

 Извлеченные соли хрома подлежат возврату в основное производство с целью приготовления электролитов или продаже в кожевенную промышленность. Очищенная вода направляется на водооборот.

4.1.Организационная часть

Все оборудование для сорбционной очистки будет располагаться

на свободных площадях станции нейтрализации.

 Организационная структура представлена на рисунке 4.1.

 В штате станции нейтрализации работает 49 человек: 4 ИТР (начальнк станции, два мастера и технолог); 4 лаборанта; рабочие (41 человек – корректировщики, аппаратчики и т.д.). Начальник станции нейтрализации находится в непосредственном подчинении у заместителя начальника энергоцеха по водопотреблению и водоотведению. В его обязанности входит обеспечить бесперебойную работу станции нейтрализации и необходимую степень очистки сточных вод.

 Технолог следит за соблюдением технологии очистки.

 В обязанности корректировщиков входит контроль за условиями работы в аппарате (концентрация, температура).

 Главный инженер

 Зам. главного инженера

 Главный энергетик ОООС

Начальник энергоцеха

Заместитель начальника

энергоцеха по водопотреблению и

водоотведению

 Начальник станции

 нейтрализации

 Технолог Мастера

 Лаборанты Обслуживающий персонал

 Рис. 4.1. Организационная структура управления станции нейтрализации

4.2. Экономическая часть

 Объем сточных вод, поступающих на очистку на станцию нейтрализации площадки «А» Q = 750 м3/сут. Количество рабочих дней в году – 250 дней. Работа осуществляется в две смены (продолжительность смены – 7 ч).

4.2.1. Расчет капитальных вложений [74]

 Цена оборудования, входящего в систему, находится по формуле:

Ц = См + Ср + Ск, (4.1)

где Ц – цена оборудования, руб.;

 См – стоимость материала, руб.;

 Ср – стоимость строительно-монтажных работ, руб.;

 Ск – стоимость конструктивных особенностей, руб.

 Стоимость материала находим по формуле:

См = Ма\*Цст, (4.2)

где Ма – масса аппарата, кг;

 Цст – цена тонны стали, Цст = 70 руб./кг (по данным Владгорснаба).

 Стоимость строительно-монтажных работ находим по формуле:

Ср = 2/3\*См (4.3)

 Стоимость конструктивных особенностей аппарата находим по формуле:

Ск = 1/5\*См (4.4)

 1) Рассчитаем стоимость вспомогательного оборудования по формулам (4.1) – (4.3), (4.5).

 а) Рассчитаем стоимость растворного бака для анионообменной колонны.

 Из-за простоты конструкции растворного бака стоимостью конструктивных особенностей можно пренебречь.

 Массу растворного бака находим по формуле:

Ма = S\*L\*ρ, (4.5)

где Мб – масса бака (аппарата), кг;

 S – площадь металлического покрытия, м2;

 L – толщина металлического покрытия, L = 0.004 м;

 ρ – плотность стали, ρ = 7850 м3/кг

Мб = 0.004\*7850\*24 = 754 кг

См = 754\*70 = 52780 руб.

Ср = 35187 руб.

 Получаем цену бака:

Цб = 52780 + 35187 = 87967 руб.

 б) Рассчитаем стоимость растворных баков для катионообменных колонн по формулам (4.1) – (4.3), (4.5).

Мб = 0.004\*7850\*29.5 = 926 кг

См = 926\*70 = 64820 руб.

Ср = 43213 руб.

 Получаем цену одного бака:

Цб = 64820 + 43213 = 108033 руб.

 Так как используется три бака, то получаем:

Цб = 324099 руб.

 Общая стоимость всех баков:

Цобщ = 412066 руб.

Итого стоимость вспомогательного оборудования: 500033 руб.

1. Рассчитаем стоимость сорбционного фильтра

(Dф = 0.85 м, Нф = 1.45 м)

 Цена металлоконструкции рассчитается по формулам (4.1) – (4.5):

Ма = 140 кг

См = 9765 руб.

Ср = 6510 руб.

Ск = 1953 руб.

Ца = 18228 руб.

 В качестве загрузки используется сорбент «Пороласт-F», стоимость килограмма которого С = 1.25 руб./кг. Плотность сорбента ρ = 800 кг/м3. Объем сорбента Vc = 0.19 м3.

 Рассчитаем стоимость сорбента по формуле:

Цс = С\*Vc\*ρ, (4.6)

Где С – стоимость килограмма сорбента, руб./кг;

 Vc – объем сорбента, м3;

 ρ – плотность сорбента, кг/м3

Цс = 190 руб.

 Стоимость сорбционного фильтра с загрузкой сорбента определим по формуле:

Цф = Цк + Цс, (4.7)

где Цк – цена металлоконструкции аппарата, руб.;

 Цс – цена загруженного сорбента, руб.

Цф = 190 + 18228 = 18418 руб.

1. Рассчитаем стоимость электродиализатора по формуле (4.5):

Мэ.д. = 37\*0.004\*7850 = 1162 кг

См = 81340 руб.

Ср = 54227 руб.

Ск = 16268 руб.

 Получаем стоимость электродиализатора:

Цэ.д. = 151835 руб.

1. Рассчитаем стоимость анионообменной колонны (высота колонны На.к. = 3 м, диаметр колонны Dа.к. = 1.2 м).

 Цена металлоконструкции рассчитывается по формулам (4.1) – (4.5):

Ма = 0.004\*7850\*12.44 = 390.6 кг

См = 27342 руб.

Ср = 18228 руб.

Ск = 5468 руб.

Ца = 51038 руб.

 В качестве загрузки колонны используется анионит марки АМ-п, стоимость килограмма анионита С = 70 руб./кг, плотность анионита

ρ = 1600 кг/м3, объем анионита V = 2.6 м3.

 Рассчитаем стоимость анионита по формуле (4.6):

Цан = 291200 руб.

 Найдем стоимость анионообменной колонны с загрузкой анионита по формуле (4.7):

Ца.к. = 51038 + 291200 = 342238 руб.

 Стоимость десорбционной колонны рассчитывается аналогично:

Ца.к. = 342238 руб.

 Общая стоимость двух колонн:

Цобщ. = 684476 руб.

1. Рассчитаем стоимость катионообменной колонны (высота колонны Нк.к. = 3 м, диаметр Dк.к. = 1.4 м).

 Цена металлоконструкции рассчитывается по формулам (4.1) – (4.5):

Ма = 462.5 кг

См = 32375 руб.

Ср = 21584 руб.

Ск = 6475 руб.

Ца = 60434 руб.

 В качестве загрузки катионообменной колонны используется катионит марки КУ-23Na, стоимость килограмма которого С = 50 руб./кг, плотность катионита ρ = 1350 кг/м3, объем катионита V = 3.2 м3.

 Рассчитаем стоимость катионита по формуле (4.6):

Цк = 216000 руб.

 Найдем стоимость катионообменной колонны с загруженным катионитом по формуле (4.7):

Цк.к. = 276432 руб.

 Всего две колонны:

Цобщ = 552864 руб.

 Все контрольно-измерительные приборы, насосы, вентилятор задействованы из существующей схемы.

 Общие капитальные вложения составляют:

К = п.1 + п.2 + п.3 + п.4 + п.5 = 500033 + 18418 + 151835 + 684476 + 552864 = 1907626 руб.

4.2.2. Расчет эксплуатационных расходов [74]

1. Затраты на сырье и материалы

 Таблица 4.1.

(по данным отдела снабжения завода «Автоприбор»)

Наименование Стоимость Расход Затраты на

реагента реагента, руб./кг реагента, кг/год реагент, руб./год

 1 2 3 4

Серная кислота

(Н2SO4) 1.28 268128 343204

Гидроксид

натрия (NaOH) 5.65 52000 293800

Хлорид

натрия (NaCl) 1.0 39000 39000

Итого - - 676004

1. Расчет энергозатрат

 Электродиализатор расходует 50 кВт\*чна окисление одного кубометра сточной воды. Объем сточных вод Q = 750 м3/сут. В год расходуется:

N = 50\*750\*250 = 9375000 кВт

 Используется два насоса марки 2-НФ, мощностью 1 кВт\*ч (в год работают по 3500 ч каждый), два насоса марки 2К-6А, мощностью 2 кВт\*ч (в год работают по 1750 ч каждый).

 Используется один вентилятор марки Ц 4-70 №2, мощностью 3 кВт\*ч, в год работает 1000 ч.

 Стоимость 1кВт = 0.34 руб. (заводские данные).

 Таблица 4.2.

## Затраты на электроэнергию (по данным отдела главного энергетика)

Наименование Количество, Количество потребляемой Затраты на элек-

прибора шт. энергии, кВт\*ч/год троэнергию, руб.

 1 2 3 4

Насос марки

2-НФ 2 7000 2380

Насос марки

2К-6А 2 7000 2380

Вентилятор

Ц 4-70 №2 1 3000 1020

Электродиа-

лизатор 1 9375000 3187500

Итого - - 3193280

1. Амортизационные отчисления

 Амортизационные отчисления на основное оборудование

составляют 10%.

Ао = 18228\*0.1 + 684476\*0.1 + 552864\*0.1 = 125557 руб.

 Амортизационные отчисления на иониты составляют 8%.

Аи = 190\*0.08 + 291200\*2\*0.08 + 216000\*2\*0.08 = 81167 руб.

 Всего амортизационные отчисления составляют: 206724 руб.

1. Заработная плата (по данным бухгалтерии завода)

 Таблица 4.3.

Фонд заработной платы станции нейтрализации площадки «А».

Должность Разряд Количество, Зарплата одного Общая годовая

 чел. работника, руб. зарплата, руб.

 1 2 3 4 5

Начальник

станции 1 1500 18000

Технолог 1 950 11400

Мастер-сменщик 2 1100 26400

Лаборант

хим.анализа 4 4 450 21600

Аппаратчик по

очистке ст.вод 4 13 500 78000

Аппаратчик по

гашению изв. 5 8 600 57600

Машинист насос.

установок 5 8 650 62400

Корректиров-

щик ванн 4 4 450 21600

Продолжение таблицы 4.3.

 1 2 3 4 5

Слесарь-

сантехник 6 1 570 6840

 5 3 500 12000

Электро-

монтажник 6 1 650 7800

 5 1 570 6840

Слесорь КИПа 5 2 650 15600

Всего - 49 - 340560

 5) Отчисления на социальное страхование составляют 39.5% от фонда заработной платы, т.е. 134521 руб.; дополнительная зарплата – 22674 руб.

Эксплуатационные расходы составляют:

Э = п.1 + п.2 + п.3 + п.4 + п.5 = 676004 + 3193280 + 206724 + 340560 + 134521 + 22674 = 4573763 руб.

4.2.3. Расчет ущерба [73]

 Под экономическим ущербом понимается сумма затрат на предупреждение вредного воздействия загрязненной среды на реципиентов (население, объекты жилищно-коммунального хозяйства, животные, растения и др.).

 Экономическая оценка ущерба от сброса сточных вод в горколлектор составила:

У1 = 201151 руб. (заводские данные)

 Экономическая оценка ущерба от утилизации гальваношламов площадки «А» составляет:

У2 = 159232 руб. (заводские данные)

 В процессе осуществления предлагаемой схемы очистки, сброс сточных вод в городскую канализацию не производится, так как очищенная вода поступает на водооборот. По технологии предлагаемой схемы не образуются осадки, которые требуется утилизировать. Поэтому ущерб от внедрения природоохранного мероприятия условно принимаем У3 = 0.

4.2.4. Определение чистого экономического эффекта [73]

 Под чистым экономическим эффектом R понимается разность между результатами природоохранного мероприятия Р и затратами на их осуществление З.

R = Р – З, (4.8)

где R – чистый экономический эффект, руб.;

Р – результат природоохранного мероприятия, руб.;

З – затраты на осуществление природоохранных мероприятий, руб.

В формуле (4.8)

Р = Ру + D, (4.9)

где Ру – предотвращенный годовой экономический ущерб от загрязнения окружающей среды, руб., рассчитывается по формуле:

Ру = У1 + У2 – У3 , (4.10)

D – годовой прирост дохода от улучшения производственной деятельности, рассчитывается по формуле:

 n

D = Σ Gi\*Ci, (4.11)

 i=1

где Gi – масса i –того вещества, извлекаемого в год, кг, см. табл.4.4.;

 Сi – стоимость i – того вещества, руб/кг, см. табл.4.4.;

 n – количество извлекаемых веществ.

 Затраты на осуществление природоохранных мероприятий найдем по формуле:

З = Э + Ен\*К, (4.12)

где Ен – коэффициент эффективности капитальных вложений, принимаем Ен = 0.12.

Э – эксплуатационные расходы, руб.;

К – капитальные вложения, руб.

 Таблица 4.4.

## Годовой доход от улучшения производственной деятельности

 N Вид улучшения Масса Стоимость Доход,

 производственной извлекаемого Ci, руб./кг руб.

 деятельности элюата Gi, кг

 1 Продажа соли меди 3904.7 14.5 56619

 2 Продажа соли никеля 2737.5 16.5 45169

 3 Продажа соли цинка 81098.7 12 973185

 4 Продажа соли хрома 64540.5 37 2387998

 Итого - - 3462971

Расчет количества солей хрома, никеля, меди и цинка см. Приложение 8.2, Приложение 8.3.

З = 4573763 + 0.12\*1907626 = 4802678 руб.

 В годовой прирост дохода включаем также стоимость 80% воды, возвращенной в производство (165000 руб.), а также стоимость очистки воды по существующей технологии (1415625 руб.).

Р = 201151 + 159232 - 0 + 165000 + 1415625 + 3462971 = 5403979 руб.

 Чистый экономический эффект составил:

R = 5403979 – 4802678 = 601301 руб.

4.2.5. Определение общей экономической эффективности природоохранных затрат [73]

 Под общей (абсолютной) экономической эффективностью природоохранных затрат понимается отношение полного годового эффекта от внедренных природоохранных мероприятий к вызвавшим их затратам.

 Общая экономическая эффективность определяется по формуле:

Эз = Р / З, (4.13)

где Эз – общая экономическая эффективность природоохранных затрат,

 руб./руб.;

 Р – результат природоохранного мероприятия, руб.;

 З – затраты на осуществление природоохранных мероприятий, руб.

 Получаем общую экономическую эффективность природоохранных затрат:

Эз = 5403979 / 4802678 = 1.12 руб./руб.

4.2.6. Определение общей расчетной экономической эффективности капитальных вложений в средозащитные мероприятия [73]

 Общая расчетная экономическая эффективность определяется по формуле:

Ер = (Р – Э) / К, (4.14)

где Р – результат природоохранного мероприятия, руб.;

 Э – эксплуатационный затраты, руб.;

 К – капитальные затраты, руб.

 Общая расчетная экономическая эффективность составила:

Ер = (5403979 – 4802678) / 1907625 = 0.31 руб./руб.

 Сопоставляем коэффициент Ер с нормативным коэффициентом Ен для решения вопроса эффективности капитальных вложений и целесообразности природоохранного мероприятия. При Ер>Eн вариант целесообразен с точки зрения экономических затрат. Можно сделать вывод, что предлагаемая схема очистки хромсодержащих сточных вод завода «Автоприбор» экономически выгодна.

4.2.7. Определение расчетного срока окупаемости капитальных вложений [73]

 Срок окупаемости капитальных вложений рассчитывается по формуле:

Тр = 1 / Ер, (4.15)

где Тр – срок окупаемости капитальных вложений, год;

 Ер – общая расчетная экономическая эффективность капитальных

 вложений в средозащитные мероприятия.

Тр = 1 / 0.31 = 3.2 года

4.3. Выводы

 Очистка хромсодержащих сточных вод гальванического производства завода «Автоприбор» требует сравнительно небольших капитальных (1907 тыс. руб.) и эксплуатационных затрат (4573763 тыс.руб.). Данная технология позволяет предотвратить ущерб окружающей среде в размере 360383 руб. Извлеченные из сточных вод элюаты (растворы солей цинка, никеля, хрома и меди) реализуются в других отраслях промышленности, при этом доход от их продажи составляет 3463 тыс.руб. в год. Эффективность капитальных вложений составляет 0.31 руб./руб. Срок окупаемости составил 3.2 года.

 Таким образом, можно сделать вывод о целесообразности и рентабельности данного природоохранного мероприятия.33

5. БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ

 Очистные сооружения предприятия предназначены для очистки сточных вод гальванического цеха, в которых содержатся вещества, вредно влияющие на организм человека:

1. Хром

 Общетоксическое действие сказывается в поражении печени, почек, желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистой системы. Независимо от пути введения в первую очередь поражаются почки.

 При попадании на кожу растворимых соединений хрома (хроматов, бихроматов и др.) развиваются хромовые дерматиты, сыпь, аллергии. Попадание на поврежденную кожу ведет к образованию плохо заживающих язв.

 При попадании в желудок – от поражения желудочно-кишечного тракта, слизистой до гастрита и язвенной болезни двенадцатиперстной кишки. При вдыхании – поражение органов дыхания, кашель.

1. Медь

 Соединения меди, вступая в реакцию с белками тканей, оказывают резкое разражающее действие на слизистые оболочки верхних дыхательных путей и желудочно-кишечного тракта.

 При попадании в желудок появляются тошнота, рвота, анемия. При попадании внутрь солей меди дозой около 1 – 2 г возникают тяжелые, иногда смертельные отравления. При хронической интоксикации медью и ее солями возможны расстройства нервной системы, нарушение функции печени, почек.

 При длительном воздействии на кожу возможно возникновение аллергии, дерматитов.

1. Кадмий

 Токсическое действие соединений кадмия проявляется в поражении центральной и периферической нервной системы, внутренних органов, главным образом сердца, почек, печени, скелетной мускулатуры и костной ткани.

 При пищевом отравлении солями кадмия доза 30 мг, принятая внутрь, является смертельной. Признаки отравления: рвота, тошнота. При хроническом отравлении – снижение обоняния вплоть до полной его утраты, головокружение, нарушение аппетита. В последующем могут развиться желудочно-кишечные расстройства, поражение печени, почек.

 Реагенты, применяемые для очистки сточных вод, также могут оказать вредное воздействие на организм человека:

 1. Серная кислота

 При вдыхании аэрозоля Н2SО4 раздражается и прижигается слизистая верхних дыхательных путей, затруднение дыхания, появляется жжение в глазах, рвота. Позже могут развиться тяжелые заболевания бронхов и легких.

 Концентрированная серная кислота при попадании на кожу вызывает сильное жжение, если ее сразу смыть водой, действие может ограничится краснотой. В противном случае кислота быстро проникает вглубь тканей, образуется струп. При очень большой поверхности поражения – часто случается смертельный исход. Очень тяжелы поражения при попадании Н2SО4 в глаза.

 2. Гидроксид натрия

 Действует на кожу прижигающим образом. При попадании растворов на кожу и в особенности на слизистые образуется мягкий струп. Проникает и в более глубокие ткани. После “ожогов” остаются рубцы. Растворы действуют тем сильнее, чем выше концентрация и температура.

 При попадании в глаза даже самых малых количеств NaOH поражается не только роговица, но вследствие быстрого проникания вглубь, страдают и глубокие части глаза. Исходом может быть слепота.

1. Хлорид натрия

Токсическое действие преимущественно обусловлено раздражающими

свойствами. При вдыхании распыленного раствора NaCL могут появиться воспаления слизистой носа, гортани. Возникают коньюктивиты.

 При долгом воздействии на кожу – появляется сыпь, долго не заживающие язвы [75].

Химикаты и материалы

1. Кислота серная, 0.2 Н, 2 Н, 5 Н растворы, ГОСТ 4204-77;
2. Гидроксид натрия;
3. Хлорид натрия;
4. Бумага универсальная индикаторная ТУ 6-09-1181-76;
5. Вода техническая, II категории, ГОСТ 9.314-90.

К работе допускаются лица не моложе восемнадцати лет, прошедшие

медицинский осмотр, не имеющие противопоказаний к выполнению работ с реагентами, прошедшие инструктаж по безопасности труда.

(см. Приложение 8.4).

 Механические травмы можно получить при нарушении техники

безопасности по обслуживанию оборудования, при несоблюдении безопасных методов работы, при применении неисправного инструмента, при нарушении правил эксплуатации оборудования, работающего под давлением и грузоподъемных механизмов.

 По пожароопасности очистные сооружения относятся к категории «Д». Опасность пожара возникает вследствие нарушения правил пожарной безопасности, из-за неисправности или нарушения правил эксплуатации электрооборудования, электросетей, электроустановок [76].

 Поражение электрическим током возможно при нарушении изоляции токопроводящих проводов и обмоток электродвигателей, а также нарушения их заземления. В качестве заземляющих устройств электроустановок в первую очередь используются естественные заземлители (железобетонные фундаменты промышленных зданий и сооружений). Допускается применение переносных заземлителей, например, ввинчиваемых в землю стальных труб, стержней. Для защиты от поражения электрическим током применяют основные изолирующие электрозащитные средства (диэлектрические резиновые перчатки, инструмент с изолирующими рукоятками и указатели напряжения), а также дополнительные изолирующие электрозащитные средства (диэлектрические коврики, галоши, подставки). Применяются также сигнализирующие средства (включают запрещающие и предупреждающие знаки безопасности), а также плакаты (запрещающие, предостерегающие, разрешающие и т.д.). Чаще всего используется предупреждающий знак «Проход запрещен» [77].

 Приложение 8.4.

Инструкция по охране труда для корректировщика по приготовлению реагентов.

Общие требования безопасности

1. К работам по обезвреживанию хромсодержащих сточных вод допускаются лица, достигшие восемнадцатилетнего возраста, прошедшие медосмотр, не имеющие противопоказаний к выполнению работ с реагентами и сточными водами, обученные и прошедшие инструктаж по технике безопасности труда с подъемными механизмами.
2. Корректировщик станции нейтрализации отвечает за тени чески правильную эксплуатацию установок, исправность оборудования, за безопасное приготовление и правильное расходование реагентов, за своевременную доставку реагентов на станцию нейтрализации.
3. Не допускать посторонних лиц, а также лиц, находящихся в нетрезвом состоянии, в помещение реагентного хозяйства и к работающему оборудованию.

 4. Работу с серной кислотой проводить в спецодежде, защитных очках,

 перчатках (типовые нормы № 163д, п. 9 от 19.05.72 г.).

5. При переливе серной кислоты следует помнить, что всегда льют

 кислоту в воду, а не наоборот, во избежание разбрызгивания.

 6. Не принимать пищу и не курить в рабочем помещении. Курить

 разрешается лишь в местах, специально отведенных для

 курения. Категорически запрещается распитие спиртных напитков.

 Продолжение приложения 8.4

1. Не разрешается на рабочих местах хранить горючие материалы,

 промасленную ветошь, смазочные материалы. Иметь в рабочем

 помещении огнетушитель марки ОХВП-10.

 8. Корректировщик обязан уметь оказать первую медицинскую помощь

 при несчастных случаях, при необходимости воспользоваться телефонами:

1. здравпункта завода – 53-03;
2. пожарная охрана – 53-0;
3. отдел техники безопасности – 58-22.

 9. В случае травмы или заболевания работу прекратить, известить

 администрацию и обратиться в здравпункт.

 10. При неисправности оборудования, насосов, запорной арматуры доложить об этом мастеру или начальнику станции нейтрализации.

 11. Лица, нарушившие требования данной инструкции, привлекаются

 к ответственности в дисциплинарном порядке.

Требования безопасности перед началом работы

1. Надеть спецодежду в соответствии с характером предстоящей работы, подготовить средства индивидуальной защиты.
2. Ознакомиться по сменному журналу с работой очистных сооружений, с заданием по смене, при наличии распоряжения – расписаться под ним.

 Продолжение приложения 8.4

1. Вместе с корректировщиком, сдающим смену, проверить состояние оборудования, работу вентиляции, наличие химических реагентов, сделать соответствующую запись в журнале приема и сдачи смен.
2. Проверить, все ли баки с реагентными растворами закрыты крышками.
3. Проверить по описи сохранность сдаваемых инструментов, приборов, спецодежды.
4. Расписаться в журнале приема и сдачи смен. В случае обнаружения неисправности оборудования и других недостатков доложить мастеру.

Требования безопасности во время работы

 1. Приготовление реагентных растворов и работа с ними должна вестись в спецодежде, защитных очках, резиновых сапогах, перчатках.

1. Не разрешается производить работу на несправном оборудовании.
2. Работающее оборудование не разрешается оставлять без присмотра.
3. Производить набивку сальников и замену пальцев при выключенном оборудовании.
4. Во избежание получения ожогов все работы с серной кислотой производить в спецодежде и в защитных очках.
5. Строго соблюдать технику безопасности при использовании погрузочно-разгрузочных средств и иметь на это соответствующее удостоверение.

 Продолжение приложения 8.4

1. При перекачке растворов на очистные сооружения строго следить за уровнем поступающего реагента и не допускать перелива концентрированного раствора через край.
2. Корректировщик обязан строго соблюдать правила техники безопасности, содержать рабочее место в чистоте.

Требования безопасности в аварийных ситуациях

 1. В случае пожара серную кислоту тушить песком или золой. Водой

 пользоваться запрещено.

 2. При попадании кислоты на незащищенные участки кожи смыть ее

сильной струей воды и обратиться в здравпункт.

1. При попадании кислоты в полость рта произвести полоскание 5%-ным раствором соды.
2. В помещении реагентного хозяйства должна быть медицинская аптечка следующего содержания:
3. йод, 5%-ный спиртовой раствор;
4. бинт, вата;
5. нашатырный спирт;
6. вазелин;
7. жгут резиновый;
8. 2%-ный раствор борной кислоты;
9. 5%-ный раствор питьевой соды.

 5. В случае перелива концентрированных растворов реагентов уборку

 произвести в противогазе.

 Окончание приложения 8.4

Требования безопасности по окончании работы

 1. Подготовить к сдаче следующей смене обслуживаемые участки и

помещения.

1. Произвести необходимые записи в журнале о работе участка, о

 расходе реагентов. О замеченных недостатках сообщить мастеру

 или начальнику станции нейтрализации.

1. После окончания работы принять душ, смазать руки защитным кремом.
2. Ознакомить сменщика со всеми распоряжениями мастера, расписаться в журнале сдачи смены.
3. В случае неявки сменщика доложить об этом мастеру или начальнику станции нейтрализации и не покидать рабочее место до указаний начальника.

Начальник станции

нейтрализации Орехов В.И.

Главный энергетик Петраков Е.И.

Начальник цеха № 12 Голубев Н.В.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

 В результате анализа научно-технической и патентной литературы становится очевидно, что не существует универсального, т.е. эффективного и дешевого метода очистки промышленных сточных вод.

 Наиболее широко применяемый реагентный метод, достаточно прост и дешев, однако не решает проблему утилизации ценных компонентов, которые безвозвратно теряются с осадками. В результате чего почвы загрязняются токсичными шламами. Кроме того, метод не обеспечивает необходимого качества очистки сточных вод, предполагая направлять стоки на доочистку в городской коллектор, причиняя немалый ущерб окружающей среде и подрывая бюджет предприятия.

 Применительно к заводу «Автоприбор» устранение недостатков рассмотренного выше реагентного метода возможно при использовании сорбционной технологии, а именно ионообмена. В результате применения ионообменной очистки сточных вод достигается необходимая степень очистки промышленных стоков, достаточная для возврата очищенной воды в водооборот предприятия. Ценные компоненты утилизируются, исключая образование токсичного шлама.

 Сточные воды, прошедшие очистку, соответствуют ГОСТ 9.314-90 «Вода для гальванического производства и гальванических промывок» II категории.

 Проектируемая схема очистки сточных вод достаточно компактна. Все оборудование можно будет разместить на свободных площадях станции нейтрализации, а также использовать оборудование, обслуживающее базовую схему.

 Таким образом, просчитав и проанализировав предлагаемую технологическую схему для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, и принимая во внимание полученные в результате расчета технико-экономические показатели, можно порекомендовать установку к внедрению в производство, как достаточно рентабельную.

 Применение данной технологической схемы позволяет:

* предотвратить годовой ущерб, наносимый сбросом сточных вод в размере 201 тыс. руб.;
* предотвратить загрязнение почв, так как по предлагаемой схеме шламы не образуются и, соответственно, исключить платежи за утилизацию гальвношламов в размере 160 тыс. руб.;
* вернуть воду в водооборот предприятия в количестве 150 тыс. м3, резко сократив при этом использование воды питьевого назначения для технологических целей;
* реализовать в виде концентрированных растворов солей цинка (81099 кг/год), никеля (2737 кг/год), меди (3905 кг/год) и хрома (64540.5 кг/год), которые при существующей системе очистки безвозвратно теряются в виде осадков.

Соблюдение всех мер предосторожности, перечисленных в разделе

«Безопасность и экологичность», обеспечит надежную и безопасную для здоровья персонала работу станции очистки.

 *NaCl 6%* *B13* *Е2* *E5 E6 E7*

  *B26  B27  B28*

 *NaOH* *8% B14*  *, B12*

 *Е8 Е9 E10*

  *сжатый воздух Е3*

 *острый пар*

 *B7* *B8*

 *А* *К*  *B9*  *B11* *B18-21* *B22-25* *очище-*

 *B2 нная*

 *ЭД А насыщ А вода на*

 *B3 ионит водо-*

 *К К оборот*

 *B5*

 *П B10*

 *H3 B15 H4*

 *B6*

 *B16  B17*

  *У* *B1*

  *Е4*

 *H2  B4*

*хромсодер- B29  B30 B31  B32В33  В34*

*жащи e Ф*

*сточные на утилизацию*

*воды в кожевенную Е11 Е12 Е13*

 *Р H1 промышленность*

 *Е1*

 *на сжигание в котельную на утилизацию*

 **Хром (III) 1.90 % 7.60 %**

 **Никель 0.17 % 0.68 %**

 **.**

 **Цинк 1.04 % 4.16 %**

 **Медь 0.29 % 1.16 %**

#  Железо 0.51 % 2.04 %

 **Кальций, 21.09 % 84.36 %**

 **кремний и др.**

 **Влажность 75.00 % 0 %**