

СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені Володимира Даля

Факультет Інженерії
(повне найменування факультету)

Кафедра Хімічної інженерії та екології
(повна назва кафедри)

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

до дипломної роботи

освітнього ступеня магістр
(бакалавр, магістр)

спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія
спеціалізація Хімічні технології неорганічних речовин
(шифр і назва спеціальності)

на тему **Дослідження фізико-хімічних основ технології очистки стічних вод від іонів амонію методом осадження**

Виконав: здобувач вищої освіти групи ТНР-19зм

Саєнко В.П.
(прізвище, та ініціали) _____
(підпис)

Керівник Кравченко І.В.
(прізвище та ініціали) _____
(підпис)

Завідувач кафедрою Суворін О.В.
(прізвище та ініціали) _____
(підпис)

Рецензент Зубцов Є.І.
(прізвище та ініціали) _____
(підпис)

Северодонецьк - 2021 р.

**СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені Володимира Даля**

Факультет

Інженерії

Кафедра

Хімічної інженерії та екології-

Освітній

ступінь

магістр

(бакалавр, магістр)

Спеціальність

161

-

Хімічні

технології

та

інженерія

Спеціалізація

"Хімічні

технології

неорганічних

речовин"

(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедрою ХІЕ

О.В. Суворін

“ _____ ” _____ 2020 р.

З А В Д А Н Н Я

НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Саєнко Валентина Петрівна

1. Тема роботи :

Дослідження фізико-хімічних основ технології очистки стічних вод від іонів амонію методом осадження

Керівник проекту (роботи) Кравченко Інна Василівна, к.т.н., доцент

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по інституту від 19.11.2020 р. № 162/15.25

2. Строк подання здобувачем вищої освіти роботи - 15 січня 2021 р.

3. Вихідні дані до роботи: літературні, патентні та регламентні дані.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити):

Вступ. 1. Аналітичний огляд. 2. Обґрунтування вибраного напрямку роботи. 3. Теоретична частина. 4. Експериментальна частина. 5. Прикладна частина. 6. Екологія та охорона навколишнього середовища. 7. Охорона праці. 8. Економічна частина. Висновки. Анотація. Список використаної літератури.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень):

1. Схема експериментальної установки (1 лист).

2. Експериментальні дані (3 листи).
3. Технологічна схема (1 лист).
4. Матеріальний баланс (1 лист).
5. Реактор. Вид загальний (1 лист).

6. Дата видачі завдання - 09 листопада 2020 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Пор №	Назва етапів дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Вступ	09.11.2020	
2	Аналітичний огляд	19.11.2020	
3	Обґрунтування вибраного напрямку роботи	27.11.2020	
4	Теоретична частина	07.12.2020	
5	Експериментальна частина	17.12.2020	
6	Прикладна частина	27.12.2020	
7	Екологія та охорона навколишнього середовища	03.01.2021	
8	Охорона праці	10.01.2021	
9	Економічна частина	12.01.2021	
10	Висновки	12.01.2021	

Здобувач вищої освіти

(підпис)

Саєнко В.П.

(прізвище та ініціали)

Керівник роботи

(підпис)

Кравченко І.В.

(прізвище та ініціали)

ЗМІСТ

	Вступ	8
1	Аналітичний огляд	10
1.1	Огляд науково-технічної та патентної літератури	10
2	Обґрунтування вибраного напрямку роботи	21
3	Теоретична частина	22
3.1	Фізико-хімічні властивості речовин, що використовуються в роботі	22
3.2	Фізико-хімічні основи осадження магнійамонійфосфату	26
4	Експериментальна частина	31
4.1	Мета експерименту	31
4.2	Методика експерименту та опис експериментальної установки	31
4.3	Методика аналізів	33
4.3.1	Визначення вмісту іонів амонію в стічній воді фотометричним методом із реактивом Несслера	33
4.4	Результати експерименту та їх обговорення	36
4.5	Висновки з експериментальної частини	48
5	Прикладна частина	50
5.1	Рекомендації з промислової реалізації результатів експерименту	50
5.2	Опис рекомендованої технологічної схеми процесу	52
5.3	Матеріальний і тепловий розрахунок	54
5.3.1	Матеріальний розрахунок	54
5.4	Вибір і розрахунок основного апарату	57
5.4.1	Механічний розрахунок реактора	58
6	Екологія та охорона навколишнього середовища	61
7	Охорона праці	64

					<i>ДР.09.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
Розробив		Саєнко В.П.			<i>Зміст</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
Керівник.		Кравченко І.В.				6	89	
Консультант						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
Н.Контроль								
Зав.каф		Суворін О.В.						

7.1	Основні фізико-хімічні властивості, токсичність, вибухо- і пожежонебезпечність речовин, що використовуються та одержуються в виробництві	64
7.2	Небезпечні та шкідливі виробничі фактори на виробництві	67
7.3	Заходи щодо запобігання шкідливих і небезпечних виробничих факторів	69
7.3.1	Розрахунок вентиляції науково-дослідної лабораторії	69
7.3.2	Розрахунок опалення науково-дослідної лабораторії	71
7.3.3	Розрахунок освітлення науково-дослідної лабораторії	72
7.3.4	Розрахунок заземлення науково-дослідної лабораторії	75
7.4	Заходи пожежної безпеки	77
8	Економічна частина	79
	Висновки	83
	Анотація	85
	Список використаної літератури	87

						Арк
						7
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ВСТУП

Хімічна галузь є одним з основних водоспоживачів у промисловості. Сучасні крупні хімічні підприємства використовують до 1 млн. м³ води на добу. Бурхливе зростання хімічної промисловості, збільшення асортименту та підвищення якості хімічних продуктів вимагає збільшення кількості використовуваної води.

Якість використовуваної води обумовлюється вимогами технологічного процесу та типом обладнання. На хімічних підприємствах використовують різну воду: річкову, фільтровану, коагульовану, охолоджену, частково або повністю знесолену, питну та ін. Вода в хімічній промисловості застосовується в якості сировини, розчинника, реакційного середовища, екстрагента або абсорбенту, транспортуючого агенту, для нагрівання і охолодження продуктів і апаратури, створення вакууму та ін. Витрата свіжої води на підприємстві визначається видом продукції, потужністю підприємства, досконалістю технологічного процесу виробництва, типом використовуваного обладнання, ступенем автоматизації виробництва.

Екологічно безпечне водокористування передбачає збалансований вплив господарської діяльності людини на стан водних ресурсів з метою мінімізації втручання в природні процеси розвитку водних екосистем. Проблеми, пов'язані з впровадженням нових технологій з метою раціонального використання водних ресурсів та очищення стічних вод, є без сумніву надзвичайно актуальними.

В останні роки спостерігається значне підвищення вимог до вмісту іонів амонію в воді природних водоймищ. Зокрема, гранично допустима концентрація іонів амонію в водних об'єктах господарсько-питного та господарсько-побутового водокористування України становить 2,0 мг/дм³, а

					<i>ДР.09.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	<i>Вступ</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Розробив</i>		<i>Саєнко В.П.</i>					8	89
<i>Керівник</i>		<i>Кравченко І.В.</i>						
<i>Консультант</i>								
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>		<i>Суворін О.В.</i>				<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		

в рибогосподарських об'єктах вищої, I-ої та II-ої категорій – 0,39 мг/дм³. Дотримання таких жорстких вимог можливе лише за умови підвищення ефективності видалення сполук азоту зі стічних вод, які скидаються в водоймища.

На сьогоднішній день на багатьох хімічних підприємствах існує проблема виділення іонів амонію зі стічних вод. Наявність іонів амонію в воді в концентраціях понад 1 мг/дм³ знижує здатність гемоглобіну риб зв'язувати кисень. Потрапляючи до водоймищ, амонійний азот, стимулює розвиток синьо-зелених водоростей, відбувається евтрофікація (цвітіння) водоймищ. Внаслідок масового гниття водоростей у воді з'являється сірководень, меркаптани, феноли та інші токсичні продукти, зникає кисень, вода стає «мертвою». Таким чином, перевищення концентрації іонів амонію є згубним для всього живого, в першу чергу для риб.

Існуючі методи очистки та переробки азотовмісних стічних вод мають високу собівартість, що обмежує їх промислове застосування. Сучасні перспективні методи виділення та утилізації іонів амонію зі стічних вод є наукоємними, а ще недостатньо вивчені. Однак саме за допомогою цих методів у майбутньому вдасться значно знизити високі економічні витрати на промислове використання даних технологій [1].

Одним із перспективних методів очистки стічних вод хімічних підприємств від іонів амонію є їх осадження в вигляді нерозчинної сполуки – гексагідрату магнійамонійфосфату, що використовується в якості мінерального добрива. Дана технологія представляє інтерес перш за все для підприємств, що виробляють азотні добрива.

					ДР.09.01.ПЗ	Арк
						9
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

1.1 Огляд науково-технічної та патентної літератури

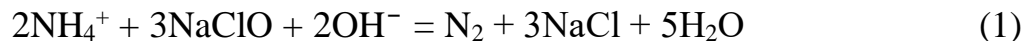
Виділення іонів амонію зі стічних вод хімічних виробництв проводиться фізико-хімічними та біологічними методами, а також використовуються термічні методи, що приводять до ліквідації стічних вод, і способи закачування стічних вод в підземні горизонти або їх захоронення. Всі застосовувані методи можна розділити на регенеративні та деструктивні. Для очистки стічних вод від іонів амонію використовуються такі методи, як адсорбція та іонний обмін, десорбція, зворотний осмос та ультрафільтрація, окислювальні методи, біологічна очистка. Найбільш перспективним методами виділення іонів амонію зі стічних вод є окислювальний метод і метод хімічного осадження.

До основних деструктивних методів знешкодження стічних вод від розчинених домішок відносяться окислювальні методи, а також електрохімічне окислення та гідроліз. Для обробки стічних вод використовуються такі окислювачі: газоподібний і зріджений хлор, діоксид хлору, пероксид водню, кисень повітря, озон та ін. В процесі окислення токсичні речовини, що містяться в стічних водах, в результаті хімічної реакції переводяться в менш токсичний стан з подальшим видаленням їх із води. Очистка окислювачами пов'язана з еквівалентною витратою реагентів, тому методи окислення застосовуються в тих випадках, коли речовини, що забруднюють стічні води, недоцільно або не можна виділити іншими способами [2].

Для обробки стічних вод можуть використовуватися такі окислювачі як гіпохлорити лужних і лужноземельних металів. При цьому необхідне попереднє коригування рН стічних вод до початкових значень рН = 8-10,5

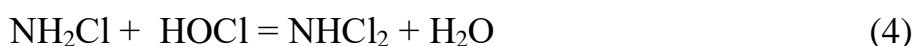
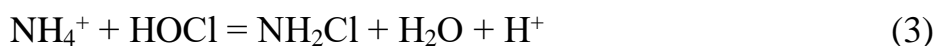
					<i>ДР.09.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	<i>Аналітичний огляд</i>	<i>Літ.</i>	<i>Арк</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Розробив</i>		<i>Саєнко В.П.</i>					10	89
<i>Керівник</i>		<i>Кравченко І.В.</i>						
<i>Консультант</i>								
<i>Н. Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>		<i>Суворін О.В.</i>				<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		

лужним агентом або буферною сумішшю, потім проводять обробку гіпохлоритом лужних або лужноземельних металів у кількості, що еквівалентна або перевищує на 5% еквівалентний вміст аміаку або амонійних солей у стічних водах. Процес окислення іонів амонію гіпохлоритами протікає в рідкому гомогенному середовищі з утворенням газоподібного продукту:



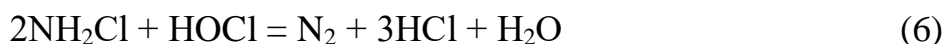
У результаті токсичні іони амонію замінюються на іони натрію або кальцію. Лужне середовище необхідне для запобігання протікання побічних реакцій, продуктами яких можуть бути моно- та дихлорамін, а також вибухонебезпечний трихлорид азоту. Трихлорид азоту переважно може утворюватися при низьких значеннях рН (менше 6). Однак при високих значеннях величини рН (більше 9) швидкість процесу невелика. При низьких величинах рН реакція закінчується протягом 1-5 хв.

У розбавлених розчинах із вмістом іонів амонію менше 1 мг/л окислення активним хлором протікає згідно таких реакцій:



Залежно від величини рН можуть утворюватися різні продукти окислення. В діапазоні рН = 7-8,5 переважно утворюється монохлорамін. При зниженні величини рН нижче 7 зростає концентрація дихлораміну та досягає максимуму при рН = 4,5-5. При значеннях рН нижче 4 основним продуктом є трихлорид азоту. Однак при невеликому надлишку активного хлору вище стехіометричного співвідношення $\text{Cl} : \text{NH}_3\text{-N} = 7,6 : 1$ (мас.) в лужному середовищі монохлорамін окислюється до елементарного азоту згідно реакції:

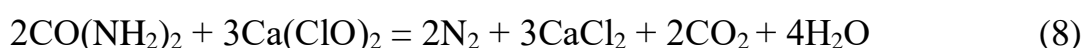
						Арк
						11
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		



Крім того, при великому надлишку хлору в лужному середовищі в якості побічного продукту можуть утворюватися нітрат-іони.

Із метою зниження економічних витрат у якості окислювача можна використовувати розчини гіпохлоритів натрію або кальцію, що утворюються в якості відходів при уловлюванні хлору з відхідних газів розчинами лугів. Концентрація гіпохлоритів у подібних розчинах становить зазвичай ~ 5%мас. Використання цих розчинів у якості окислювачів дозволяє також вирішити проблему їх утилізації. В результаті досліджень було встановлено, що ступінь окислення амонію складає 100%, тривалість реакції – близько 10 хв. при нормальній температурі, а ступінь розкладання гіпохлориту при співвідношеннях, близьких до стехіометричних, досягав 90%.

Оскільки проблема виділення іонів амонію зі стічних вод часто актуальна для азотно-тукових підприємств, які виробляють сечовину, стоки даних підприємств зазвичай містять високі концентрації домішки карбаміду, що перевищують у декілька разів концентрації іонів амонію. Відомо, що сечовина також може окислюватися активним хлором:



Отже, при обробці стічних вод, що містять в якості домішки окрім амонійного азоту, сечовину необхідна додаткова витрата окислювача.

Відомий спосіб очистки стічних вод виробництва сечовини, який полягає в тому, що стічні води після гідролізу сечовини при підвищеній температурі та тиску й десорбції аміаку та діоксиду вуглецю піддають обробці активним хлором при рН = 6,5-8 при співвідношенні Cl : NH₃-N = 5-7 : 1 (мас.). Підвищення величини рН більше 8 приводить до збільшення витрати активного хлору, а зниження рН менше 6,5 недоцільне, оскільки вода стає агресивною в корозійному відношенні. Ступінь очистки стічних вод від

						Арк
						12
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.09.01.ПЗ	

аміаку та сечовини при цьому становить 100%. Однак у даній технології стадія окислення є однією з останніх, оскільки основна частина домішок видаляється при гідролізі та десорбції, а на стадію окислення надходить вода з вмістом аміаку та сечовини 10-30 мг/л.

Процес очистки ґрунтових вод від сполук азоту, таких як аміак, карбамід та нітрати може проводитися шляхом окислення гіпохлоритом лужних і лужноземельних металів при рН 6-8 і невеликому надлишку окислювача не більше 15%. Великий надлишок окислювача може привести до протікання небажаних побічних реакцій.

Таким чином, спосіб виділення амонійного азоту зі стічних вод методом окислення гіпохлоритом простий у виконанні, не вимагає створення спеціальних установок (як при озонуванні) і забезпечує високий ступінь очистки. На відміну від хлору та озону розчини гіпохлоритів натрію або кальцію є безпечними, мають меншу вартість, оскільки утворюються в якості відходів при уловлюванні хлору з відхідних газів на содових і магнієвих підприємствах. Однак, до недоліків способу (як і всіх деструктивних способів) відноситься неможливість регенерації сполук амонію, що видаляються зі стічних вод. Крім того, він пов'язаний з підвищеною витратою окислювального реагенту по відношенню до іонів амонію в стоках. Тому даний метод можна застосовувати лише при обробці стічних вод із невисоким вмістом іонів амонію [3].

Амонійний азот зі стічних вод виділяють методом осадження в вигляді гексагідрату магнійамонійфосфату ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), що представляє собою нерозчинний у воді осад, який складається з магнію, амонію та фосфату в рівних молярних концентраціях. Одержуваний магнійамонійфосфат використовується як безбаластне мінеральне добриво пролонгованої дії, а також в якості сорбенту для виділення іонів металів із розчинів та ремедіації ґрунту, забрудненого важкими металами в якості меліоранту-стабілізатору.

						Арк
					ДР.09.01.ПЗ	13
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

Магнійамонійфосфат осаджується з розчину згідно реакції



На сьогоднішній день опубліковано велику кількість статей з осадження магнійамонійфосфату.

В одній з таких наукових робіт було розглянуто оптимальні умови для цього процесу. Вплив величини рН на виділення аміаку з розчину в вигляді магнійамонійфосфату вивчався при різних стехіометричних співвідношеннях аміаку до магнію та фосфору. В якості джерела магнію використовується MgCl_2 . В процесі збільшення величини рН середовища збільшується ступінь виділення аміаку в вигляді магнійамонійфосфату як функція стехіометричних співвідношень Mg : P відносно аміаку.

Доволі високі ступені виділення були отримані, коли співвідношення Mg : N : P було 1,2 : 1 : 1,2 навіть при такому низькому значенні рН як 6,0. Однак більший надлишок осаджувальних реагентів (більше 1,2) не приводив до значного зростання ступеня виділення аміаку. Оптимальне співвідношення Mg : N : P – стехіометричне (можливе невелике перевищення Mg і P). В якості джерела магнію більш ефективний MgCl_2 , ніж MgO . Хоча оксид магнію і є більш дешевою сировиною та має основний характер, ступінь виділення аміаку при його використанні не перевищує 70%. Також було виявлено, що температура надає незначний вплив на осадження аміаку в вигляді магнійамонійфосфату в діапазоні температур 25-40°C.

Вплив температури на розчинність магнійамонійфосфату наступний: добуток розчинності магнійамонійфосфату є мінімальним при 25°C, при підвищенні температури розчинність збільшується.

Експерименти показують, що магнійамонійфосфат може бути осадженим з розчину при рН = 10, а збільшення концентрацій осаджувальних іонів в стехіометричному співвідношенні може збільшити вихід кристалів. Збільшення концентрації NH_4^+ збільшує чистоту осаду. При збільшенні реакції

						Арк
					ДР.09.01.ПЗ	14
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

часу від 1 хв. до 180 хв., розмір кристалів, як виявлено, збільшився з 0,1 мм до 3 мм [4].

Для виділення амонійного азоту з висококонцентрованих промислових стічних вод у вигляді магнійамонійфосфату використовується три комбінації осаджувальних реагентів: $MgCl_2 \cdot 6H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $MgO + 85\% H_3PO_4$ і $MgSO_4 \cdot 7H_2O + Ca(H_2PO_4) \cdot H_2O$. Результати показали, що іон NH_4^+ виділено відповідно на 92, 36 і 70% при величині $pH = 9,0$ та мольному відношенні $Mg : N : P = 1 : 1 : 1$. Отриманий осад магнійамонійфосфату має типову морфологію витягнутих трубчастих і коротких призматичних кристалів [4].

Дослідження також були присвячені порівнянню ефективності очистки стічних вод від іонів амонію з використанням різних осаджувальних реагентів. Було встановлено, що при використанні фосфорної кислоти та оксиду магнію ступінь очистки від іонів амонію склав 33%. Ефективним є використання в якості джерела фосфат-іонів $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, однак через сильнолужний характер середовища розчину тризаміщеного фосфату натрію ускладнюється регулювання величини pH в процесі осадження магнійамонійфосфату, а, отже, і управління процесом кристалізації та дисперсності частинок осаду.

Експерименти щодо осадження магнійамонійфосфату проводилися з використанням хлористого магнію та двозаміщеного гідрофосфату натрію в стехіометричних співвідношеннях. Для регулювання pH використовували гідроксид натрію. Результати експериментів показали, що ефективність видалення аміаку складала більше 85% при початковій концентрації аміаку більше 800 мг/л. При більш низьких концентраціях аміаку ефективність становила близько 60%. Ефективність видалення аміаку, збільшена з збільшенням pH з 7,5 до 9,5. Як було знайдено, оптимальна величина pH становить 8,5. Седиментація суспензії магнійамонійфосфату проходила швидко і освітлений розчин був прозорим. Отримана суспензія легко згущувалася, і її об'єм складав близько 1/10 загального об'єму розчину. Процес седиментації завершився за 1-3 години.

						Арк
					ДР.09.01.ПЗ	15
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

Осадженню магнійамонійфосфату як перспективному методу виділення амонію з промислових стічних вод приділяється багато уваги в багатьох дослідженнях. Так експериментально оцінювалося осадження магнійамонійфосфату при очищення промислових стоків. Було визначено, що $\text{pH} = 9,0-9,5$ та стехіометричні співвідношення магнію та фосфату є оптимальними умовами для осадження магнійамонійфосфату при виділенні амонійного азоту зі стічних вод.

Розроблений процес для очистки стічних вод з високим вмістом іонів амонію та фосфату шляхом осадження магнійамонійфосфату. Процес полягає в наступному. На стадії нормування визначається вміст іонів амонію в стічних водах, і залежно від величини вмісту амонійних іонів при необхідності додаються іони фосфату. Рідкий розчин оксиду магнію і/або іонів магнію в невеликому надлишку (1-1,5) додається на стадії змішування при $\text{pH} = 8,0-9,5$. Між стадією нормування та стадією змішування з метою збільшення виходу магнійамонійфосфату проводиться попередня обробка нормованої стічної води, де встановлюється кислотний pH середовища. Величина pH повільно досягає нейтрального рівня протягом 5-30 хв., а потім проводиться осадження. При цьому досягається значний вихід магнійамонійфосфату, що може складати 90% і більше. Очищені стічні води мають незначний вміст амонію. Відносно умов реакції зазначено, що на стадії змішування співвідношення $\text{N} : \text{P} = 1 : 1-0,7$. При додаванні іонів магнію на стадію змішування співвідношення становить $\text{N} : \text{P} = 1-1,5$. Величина pH встановлюється на рівні 8-9,5 і може регулюватися додаванням лугу, наприклад NaOH .

Відомий також процес очистки стічних вод, які містять іони амонію, що полягає в видаленні твердих частинок ультрафільтрацією, додавання солі магнію до фільтрату для осадження магнійамонійфосфату, відділення осадженого MgNH_4PO_4 з одержанням вільної від іонів амонію стічної води та термічного розкладання MgNH_4PO_4 з метою виділення аміаку та відновлення солі магнію. Осадження магнійамонійфосфату відбувається при додаванні

						Арк
					ДР.09.01.ПЗ	16
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

солей магнію, наприклад магній-фосфатвмісних сполук, таких як гідрофосфат магнію, який додається разом з NaOH, або магнію з оксидом магнію з фосфатами або фосфорною кислотою. Величина рН при осадженні становить 8-10. Осад магнійамонійфосфату відфільтровується та піддається термічному розкладанню парою або гарячим повітрям для виділення аміаку. Тверді продукти розкладання направляються на стадію осадження. Після відділення солей, очищені від амонію стічні води містять не більше 50 мг/л іонів амонію.

Іншими дослідниками розроблено процес видалення аміаку в одну стадію, використовуючи єдиний реагент. Перевага даного процесу – використання єдиного рідкого осаджувального реагенту, що значно спрощує технологію очистки. Ще одна перевага цього процесу – це ступінь видалення амонію, що значно вище, ніж у опублікованих раніше попередніх статтях. Насамкінець, важливо відзначити, що процес дозволяє одночасно видаляти аміак і фосфати зі стічних вод. Процес видалення іонів амонію зі стічних вод, які містять більше 1 г/л азоту, шляхом осадження у вигляді магнійамонійфосфату включає в себе додавання до стічної води одного рідкого реагенту, що містить джерело магнію, фосфат-іони та кислоту, а потім регулювання величини рН до 9-11. Співвідношення іонів фосфат/магній в реагенті складає від 0,5 до 1,5, переважно 1/1. Реагент зазвичай містить від 0,8 до 2 молей магнію та фосфату на моль амонієвого азоту в стічній воді. Зазвичай достатньо надлишку в 1,1-1,5 молей іонів магнію та фосфату на моль амонійних іонів. Величина рН розчину єдиного осаджувального реагенту дорівнює 1-2. Величина рН при осадженні встановлюється та підтримується розчинами NaOH, KOH або їх сумішшю. Також можливо використовувати основи, виділені в результаті промислових процесів, такі як води, які містять соду, без попередньої очистки. З надлишком реагентів приблизно 50%, магнійамонійфосфат осідає практично повністю. Солі осаджується миттєво та відокремлюється від стічних вод за допомогою фільтрації, центрифугування або відстоювання.

						Арк
						17
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.09.01.ПЗ	

Одержання магнійамонійфосфату в більшій частині всіх досліджень зв'язується з рекуперацією фосфатів зі стічних вод, що утворюються переважно в процесах біологічної переробки з використанням активного мулу, оскільки в ньому містяться значні кількості як фосфатів, так і іонів амонію. Результати цих досліджень представляють не меншу цікавість, так як в них також вивчаються оптимальні умови для осадження магнійамонійфосфату.

В деяких наукових статтях приводиться огляд останніх досліджень в області осадження магнійамонійфосфату. Осадження ініціювалося зміною рН шляхом додавання основи (NaOH або $Mg(OH)_2$) або аерації рідини з дегазацією розчину. Друга методика ініціювання осадження збільшує концентрацію одного з компонентів іонів, зазвичай Mg так, щоб сприяти рушійній силі осадження.

Деякі автори використовували гідроксид магнію в якості джерела іонів магнію, так і для підвищення рН. Багато дослідників використовували $Mg(OH)_2$ як двофункціональний реагент і отримали при цьому виділення фосфору на 90-94% у вигляді магнійамонійфосфату. Однак, використання $Mg(OH)_2$ безпосередньо для обох цілей означає, що доза магнію або рН не може бути оптимізовані незалежно одна від іншої. В деяких процесах використовується для осадження $Mg(OH)_2$, але також додається і для контролю рН. Витрата гідроксиду натрію менше при використанні $Mg(OH)_2$, ніж з хлоридом магнію. Перевага використання $MgCl_2$ відносно застосування $Mg(OH)_2$ полягає в тому, що хлорид магнію дисоціює швидше, ніж $Mg(OH)_2$, приводячи до більш короткого часу реакції і більш високого ступеня очистки. Більш короткий час реакції означає, що може бути створено менший за розмірами реактор, оскільки зменшується час витримки суспензії. Однак використання в якості джерела магнії $MgCl_2$, як уже говорилося раніше, пов'язано з більш високими економічними витратами, ніж при використанні оксиду або гідроксиду магнію. Але тут важливо відзначити, що ціна на реагенти сильно відрізняється в різних країнах, що грає важливу роль у

						Арк
						18
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.09.01.ПЗ	

вартості процесу очистки. У деяких випадках можуть використовуватися дешеві джерела магнію, такі як морська вода або низькосортні побічні продукти магнієвого виробництва. Наприклад, дослідники використовували в якості дешевого джерела іонів магнію магнієвий розсіл – побічний продукт виробництва солі. Загальна вартість видалення аміаку представляє собою функцію ступеня очистки та вартості сировини при очищенні стічних вод від амонійного азоту з урахуванням промислової вартості одержуваного при очищенні магнійамонійфосфату.

В одній з наукових робіт кристалізація магнійамонійфосфату проводилася підвищенням рН стічних вод до 9,0 з додаванням іонів магнію. Було досягнуто видалення фосфору на 97% у вигляді магнійамонійфосфату. Утворення $MgNH_4PO_4$ відбувалося коли молярне співвідношення магній : фосфор було на рівні 1,05 : 1. Нижче цих співвідношень спостерігалось видалення фосфору на 72% [3].

Аналіз літературних даних показав, що для великих потоків стічних вод з високою концентрацією в них NH_4^+ найбільш ефективним методом виділення іонів амонію є спосіб хімічного осадження амонію іонів у вигляді магнійамонійфосфату, який може бути використаний в якості комплексного добрива. В даний час цей спосіб застосовується в багатьох промислово розвинених країнах, а також ведуться дослідження щодо оптимізації даного процесу. Майже всі дослідники згодні в уявленні про умови утворення магнійамонійфосфату. Величина рН в середньому становить 8-9, співвідношення реагуючих компонентів зазвичай зберігається стехіометричним, або ж підтримується невеликий надлишок, температура не дає жодного значного впливу на процес. Автори розходяться тільки в застосуванні різних осаджувальних реагентів, що більше пов'язано не стільки з ефективністю їх використання, скільки з економічними питаннями. Однак, при очищенні стічних вод найбільш ефективно використовуються такі

						Арк
						19
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.09.01.ПЗ	

речовини, як хлорид магнію та розчинні фосфати лужних металів, а в якості лужного агента найчастіше використовують гідроксид натрію.

З аналізу літературних даних виявлено, що на сьогоднішній день недостатньо повно вивчені закономірності процесу кристалізації магнійамонійфосфату та впливу на цей процес різних факторів. Дані дослідження необхідні для управління процесом кристалізації та отримання осаду з заданими характеристиками.

					ДР.09.01.ПЗ	Арк
						20
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

2 ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБРАНОГО НАПРЯМКУ РОБОТИ

Найостанніші дослідження з вивчення властивостей магнійамонійфосфату як добрива були проведені в Німеччині. Експерименти були проведені на злакових культурах у кислих ґрунтах (рН = 5,5) і показали, що як джерело фосфору, магнійамонійфосфат відносно дикальційфосфату, був значно ефективнішим. Як джерело азоту – перевершував навіть аміачну селітру в ефективності. Щодо магнію, магнійамонійфосфат також виявився трохи краще, ніж сульфат магнію. Поживна здатність магнійамонійфосфату порівнянна з такою для комерційно вироблених добрив, навіть на ґрунтах, близьких до нейтральних [5].

Незважаючи на досить привабливі агрономічні властивості, магнійамонійфосфат не так широко використовується в сільському господарстві. Основна причина цього – високі витрати на сировину. Однак добре розуміння хімії процесу в сукупності з продуманою технологією має потенціал для розробки ефективного в вартісному плані процесу для виділення магнійамонійфосфату зі стічних вод. Так, при переробці невеликих потоків стічних вод з невисокими концентраціями іонів амонію утворюється відносно невелика кількість магнійамонійфосфату, який, в такому випадку, економічно не вигідно реалізовувати в якості товарного продукту. Однак, оскільки проблема виділення амонійного азоту зі стічних вод найбільш актуальна для азотно-тукових підприємств, які є основним джерелом забруднення водоймищ іонами амонію, то представляє інтерес дослідити закономірності процесу хімічного осадження (кристалізації) магнійамонійфосфату при високому ступені очистки стічних вод.

На підставі отриманих дослідних даних буде розроблено ефективну та економічну технологію з очистки стічних вод від іонів амонію, котра дасть можливість отримувати мінеральне добриво – магнійамонійфосфат.

					<i>ДР.09.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>		<i>Саєнко В.П.</i>			<i>Обґрунтування вибраного напрямку роботи</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник.</i>		<i>Кравченко І.В.</i>					21	89
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н. Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>		<i>Суворін О.В.</i>						

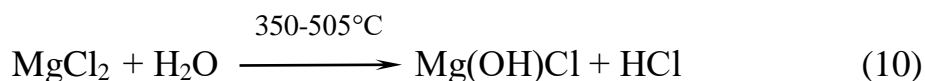
3 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

3.1 Фізико-хімічні властивості речовин, що використовуються в роботі

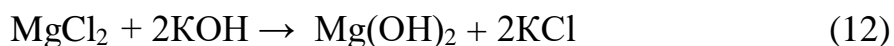
Хлорид магнію $MgCl_2$ (молярна маса – 95,211 г/моль) безводний плавиться при $718^\circ C$, кипить при $1412^\circ C$. В присутності слідів води «димить» на повітрі – розкладається на HCl і MgO . З водного розчину виділяються безбарвні кристалогідрати з 1, 2, 4, 6, 8 і 12 молекулами води. В інтервалі температур від $-3,4$ до $116,7^\circ C$ стійкий кристалогідрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – бішофіт, що має щільність $1,56-1,59$ г/см³. Хлорид магнію дуже гігроскопічний. Добре розчиняється в воді, етанолі, піридині, погано – в ацетоні.

Тиск водяної пари (в мм рт. ст.) над насиченим розчином $MgCl_2 \cdot 6H_2O$: при $15^\circ C$ – 4,11, при $30^\circ C$ – 9,95, при $60^\circ C$ – 44,33, при $100^\circ C$ – 12,3, при $160^\circ C$ – 228,6.

При дії розігрітих парів води на хлорид магнію з підвищенням температури хлорид-іони поступово заміщуються на гідроксид-іони. За значного нагрівання гідроксид магнію деградує до оксиду [6]:

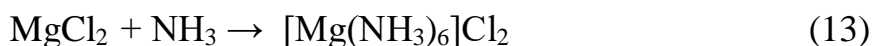


Хлорид магнію реагує з розбавленими лугами з утворенням малорозчинного гідроксиду [6]:



Вступає в реакцію зі сполуками-лігандоутворювачами та здатен координувати до шести лігандів [6]:

					<i>ДР.09.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>	<i>Саєнко В.П.</i>				<i>Теоретична частина</i>	<i>Лім.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листів</i>
<i>Керівник</i>	<i>Кравченко В.П.</i>						22	89
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н. Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							



Під дією електричного струму хлорид магнію в розчині розпадається на прості речовини [6]:



Гідроксид натрію NaOH (молярна маса – 39,997 г/моль) представляє собою білі, непрозорі та дуже гігроскопічні кристали. Залишений на повітрі гідроксид натрію незабаром розпливається, так як притягує вологу з повітря. Речовина добре розчиняється у воді (100 г/100 г H₂O), при цьому виділяється велика кількість теплоти. Розчинність в метанолі складає 23,6 г/л (при 28°C), в етанолі — 14,7 г/л (28°C).

Ентальпія розчинення для нескінченно розбавленого водного розчину складає –44,45 кДж/моль.

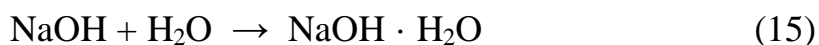
З водних розчинів кристалізуються гідрати:

- при 12,3-61,8 °C – моногідрат NaOH · H₂O (сингонія ромбічна, температура плавлення 65,1°C; густина 1,829 г/см³; ΔH⁰_{утв} – 425,6 кДж/моль);
- в інтервалі від –28 до –24 °C – гептагідрат NaOH · 7H₂O;
- від –24 до –17,7 °C – пентагідрат NaOH · 5H₂O;
- від –17,7 до –5,4 °C – тетрагідрат NaOH · 4H₂O (α-модифікація);
- від –8,8 до 15,6 °C – NaOH · 3,5H₂O (температура плавлення 15,5 °C).
- від 0 °C до 12,3 °C – дигідрат NaOH · 2H₂O;

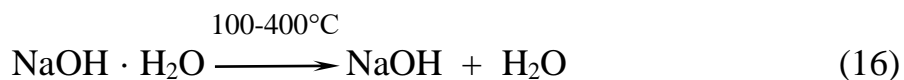
Теплоємність складає 3,24 Дж/моль · К.

Проявляє сильні лужні властивості. Значення рН 1%-го водного розчину становить 13.

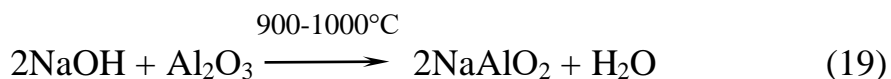
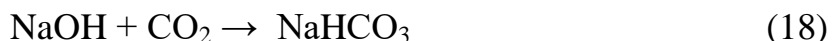
Гідроксид натрію активно поглинає вологу з повітря, утворюючи гідрати різного складу, які розкладаються при нагріванні [7]:



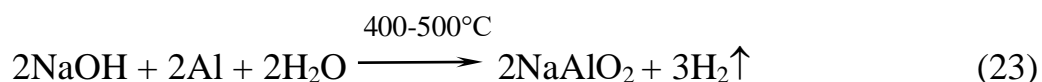
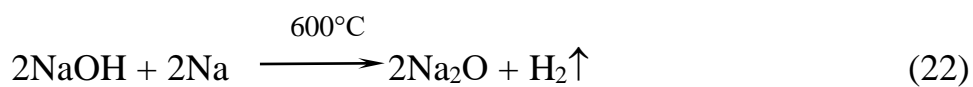
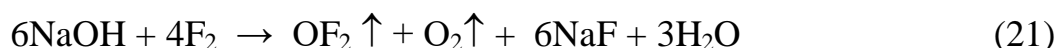
									Арк
									23
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					



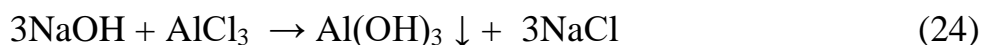
Проявляючи сильні лужні властивості, гідроксид натрію легко взаємодіє з кислотами, кислотними та амфотерними оксидами та гідроксидами [7]:



NaOH легко взаємодіє з галогенами, а за високих температур – також і з металами [7]:



При взаємодії з солями, що є похідними слабких основ, утворюються відповідні гідроксиди [7]:

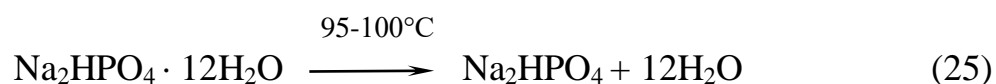


Гідрофосфат натрію Na_2HPO_4 (молярна маса – 141,959 г/моль) представляє собою безбарвні кристали, добре розчинні воді (102,4 г/ 100 г H_2O при 100°C), погано в етанолі. Утворює кристалогідрати наступного складу: дигідрат $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; гептагідрат $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; додекагідрат $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, що плавлять в кристалізаційні воді при 95, 48,1 та $35,1^\circ\text{C}$ відповідно [6].

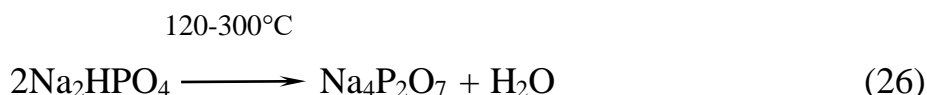
Водні розчини мають слабколужну реакцію через гідроліз по аніону.

						Арк
					ДР.09.01.ПЗ	24
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

Гідрофосфат натрію втрачає воду при нагріванні



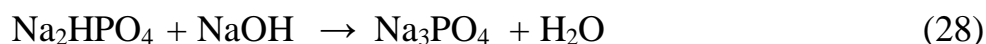
При нагріванні утворює пірофосфат натрію



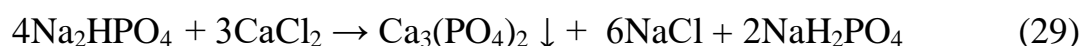
З фосфорною кислотою утворює дигідрофосфат натрію



Реагує з лугами



Вступає в обмінні реакції



Хлорид амонію NH_4Cl (молярна маса – 53,49 г/моль) представляє безбарвні або білі кубічні кристали. Розчинність (безводної речовини в безводному розчиннику): у воді – 37,2 г/ 100 г, в етанолі – 0,6 г/100 г, в метанолі – 3,3 г/100 г. Щільність складає 1,527 г/см³. Ентальпія утворення дорівнює –314,2 кДж/моль.

Водні розчини внаслідок гідролізу мають слабкокисло реакцію; добре розчинний в рідкому аміаку.

При нагріванні до 338°C повністю розкладається на NH_3 і HCl (сублімація) [6].

Хлорид амонію реагує з лугами з виділенням аміаку



						Арк
						25
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.09.01.ПЗ	

з нітратом срібла



нітритом натрію при нагріванні



3.2 Фізико-хімічні основи осадження магнійамонійфосфату

Осадження магнійамонійфосфату з розчину відбувається відповідно до реакції [5]



При осадженні магнійамонійфосфату знижується величина рН, що вказує на те, що в реакції беруть участь швидше іони HPO_4^{2-} , ніж PO_4^{3-} :



На осадження магнійамонійфосфату впливають: величина рН, пересичення, температура та домішкові іони, наприклад, кальцій. Осадження відбувається, коли добуток концентрацій іонів магнію, амонію та фосфат-іонів перевищує добуток розчинності (K_{sp}) магнійамонійфосфату:

$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{NH}_4^+] [\text{PO}_4^{3-}] \quad (35)$$

Встановлено, що pK_{sp} ($pK_{sp} = -\log K_{sp}$) магнійамонійфосфату становить 13,26, причому при такому pK_{sp} система наближається до рівноважного стану при рН 10-11.

Осадження магнійамонійфосфату досягається або шляхом зміни величини рН, або шляхом зміни концентрації, або ж і тим і іншим. Зазвичай для осадження магнійамонійфосфату використовується додавання магнію до амоній- і фосфатовмісного розчину та підтримування рН в межах 8,1-8,9. Фосфати утворюють комплексні іони або іонні асоціації майже з усіма

									Арк
									26
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

катіонами, які можуть бути присутніми в розчині, і концентраціями цих асоціатів неможна нехтувати.

Магнійамонійфосфат є відносно добре розчинним фосфатом. На рис. 3.1 наведені залежності активностей різних комплексів в розчині, що знаходиться в рівновазі з твердою фазою магнійамонійфосфату, від величини рН.

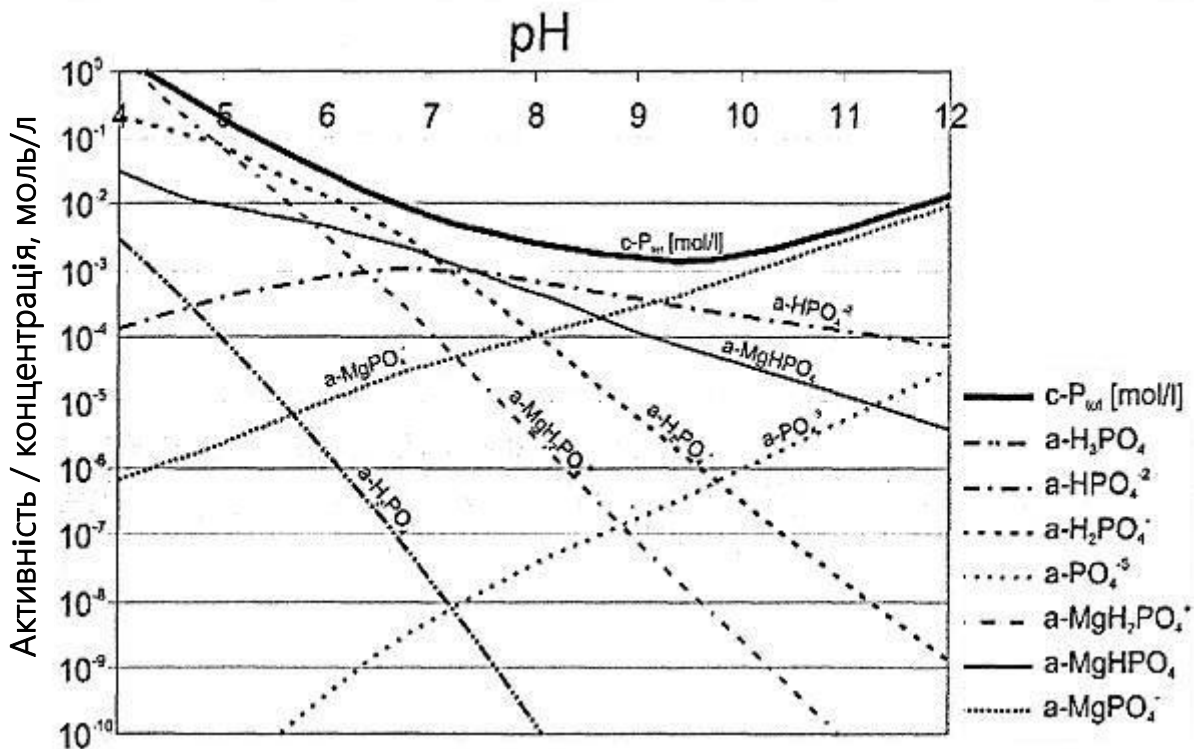


Рисунок 3.1 – Залежність активності/концентрації комплексів в розчині в рівновазі з магнійамонійфосфатом від величини рН

Як видно, мінімальна розчинність магнійамонійфосфату, що відповідає мінімальній концентрації фосфору в розчині, досягається при $\text{pH} = 9,47$. При цьому рівноважний розчин містить 1,408 ммоль/л загальної кількості фосфору, магнію та азоту (що відповідає 133,72 мг/л PO_4^{3-} , 34,25 мг/л Mg^{2+} і 25,4 мг/л NH_4^+). У табл. 3.1 наведені концентрації та активності іонних асоціацій в розчині, що знаходиться в рівновазі з твердою фазою магнійамонійфосфату при $\text{pH} = 9,47$. Як видно з наведених даних, найбільш значний негативний вплив на виділення іонів амонію шляхом осадження магнійамонійфосфату чинить утворення комплексу MgHPO_4 [5].

Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата

Таблиця 3.1 – Концентрації та активності іонних асоціацій в розчині в
рівновазі з магнійамонійфосфатом

Елемент	Асоціат	Молярність, моль/л	Активність, моль/л	Мольна частка, %
Mg _{заг.} , 1,408 ммоль/л	Mg ²⁺	$7,50 \cdot 10^{-1}$	$3,22 \cdot 10^{-1}$	53,27
	MgPO ₄ ⁻	$5,90 \cdot 10^{-1}$	$4,64 \cdot 10^{-1}$	41,90
	MgHPO ₄	$6,53 \cdot 10^{-2}$	$6,69 \cdot 10^{-2}$	4,64
	MgOH ⁺	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	0,14
	MgH ₂ PO ₄ ⁺	$2,01 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	< 0,01
N _{заг.} , 1,408 ммоль/л	NH ₃	$7,75 \cdot 10^{-1}$	$7,94 \cdot 10^{-1}$	55,04
	NH ₄ ⁺	$6,33 \cdot 10^{-1}$	$4,69 \cdot 10^{-1}$	44,96
P _{заг.} , 1,408 ммоль/л	HPO ₄ ²⁻	$7,47 \cdot 10^{-1}$	$2,78 \cdot 10^{-1}$	53,05
	MgPO ₄ ⁻	$5,90 \cdot 10^{-1}$	$4,64 \cdot 10^{-1}$	41,90
	MgHPO ₄	$6,53 \cdot 10^{-2}$	$6,69 \cdot 10^{-2}$	4,64
	PO ₄ ³⁻	$3,43 \cdot 10^{-3}$	$3,72 \cdot 10^{-4}$	0,24
	H ₂ PO ₄ ⁻	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	0,14
	MgH ₂ PO ₄ ⁺	$2,01 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	< 0,01
	H ₃ PO ₄	$6,97 \cdot 10^{-11}$	$7,14 \cdot 10^{-11}$	< 0,01

Таким чином, величина рН є одним з найбільш важливих факторів при визначенні розчинності магнійамонійфосфату – зменшується при збільшенні величини рН до певних меж. Оптимальна величина рН при осадженні магнійамонійфосфату також залежить від співвідношення P : Mg : N в рівноважному розчині.

Кінетика, на відміну від рівноваги, ще недостатньо вивчена щодо несамовільного осадження магнійамонійфосфату, особливо стосовно його осадження з метою виділення іонів амонію, а не для рекуперації фосфатів.

Осадження магнійамонійфосфату може бути розділене на дві стадії: зародкоутворення та зростання. Зародкоутворення відбувається, коли складові іони об'єднуються для утворення зародків кристалів. Зростання кристалів триває до досягнення рівноваги. Утворення кристалів (тобто зародкоутворення) зазвичай відбувається спонтанно (гомогенне зародкоутворення) або може бути викликане присутністю центрів нуклеації,

які можуть представляти собою або тверді домішки в суспензії, або ділянки технологічного обладнання (гетерогенне зародкоутворення).

Встановлено, що на індукційний період значно впливає пересичення. Гомогенне зародкоутворення відбувається при коефіцієнті пересичення більше 2. Індукційний період при цьому складає менше 1 хв. Коефіцієнт пересичення визначається наступним чином [5]:

$$\Omega = \left[\frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}]}{\hat{E}_{\text{sp}}} \right]^{1/3} \quad (36)$$

Також вивчено вплив температури та величини рН на індукційний період – збільшення рН і температури призводить до його зниження. В системах, де величина рН нижче 8 осадження магнійамонійфосфату відбувається дуже повільно і може тривати кілька днів. Показано також, що при збільшенні рН з 7 до 8,5 індукційний період осадження магнійамонійфосфату зменшується з кількох днів до менш ніж 1 годину.

Лімітуючою стадією процесу утворення осаду магнійамонійфосфату є зародкоутворення, яке в свою чергу лімітується хімічною реакцією. Індукційний період в процесі нуклеації в першу чергу залежить від рівня пересичення в розчині, при цьому інтенсивність перемішування надає лише незначний ефект. Однак інтенсивність перемішування значно впливає на зростання кристалів. Зі збільшенням інтенсивності перемішування збільшується швидкість росту кристалів, що пов'язано з інтенсифікацією процесу масопередачі. Однак занадто інтенсивне перемішування може призводити до руйнування вже утворених великих кристалів [5].

Кінетика осадження магнійамонійфосфату стосовно рекуперації фосфатів також вивчалася дослідниками. Ними було показано зменшення вмісту фосфатів на 90% вже через 20 хв. після початку процесу.

Швидкість осадження фосфатів може бути описана загальним кінетичним рівнянням:

									Арк
									29
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

$$r = -\frac{dc}{dt} = kc^n, \quad (37)$$

де $r = -\frac{dc}{dt}$ – швидкість осадження фосфатів, мг/л · хв;

k – константа швидкості;

n – порядок реакції;

c – концентрація фосфатів, мг / л;

або в логарифмічній формі

$$\ln r = \ln k + n \ln C \quad (38)$$

Ґрунтуючись на отриманих результатах, була отримана залежність $\ln r$ від $\ln C$, при аналізі якої порядок реакції був оцінений близько 2,5. Однак порядок реакції 2,0 точніше описував процес. Інтегрування вищезгаданого рівняння для $n = 2$ і в межах $C_0 \rightarrow C$, і $t_0 \rightarrow t$ дало близьку до лінійної залежність зворотної концентрації від часу.

Також була оцінена константа швидкості, яка дорівнює $1,15 \cdot 10^{-2}$ л/мг · хв. Тому реакція осадження магнійамонійфосфату могла бути описана як $r = 1,15 \cdot 10^{-2} \cdot c^2$. Якщо реакція має другий порядок, як було допущено, то повнота осадження залежить строго від концентрації фосфатів. Таким чином, осадження магнійамонійфосфату протікає з високою швидкістю в розчинах з високою концентрацією фосфатів.

В одній з наукових робіт, присвяченій осадження магнійамонійфосфату з метою очистки стічних вод від іонів амонію, було вивчено час, необхідний для встановлення рівноваги. Концентрація іонів амонію досягала рівноважного значення миттєво після змішування з фосфат-іонами і джерелом іонів магнію – $MgCl_2$ або MgO й лишалася незмінною протягом всього часу.

Тривалість реакції 40 хв. була прийнята як надійний час для того, щоб реакція досягла рівноваги. При цьому залишкова концентрація амонію була в два рази менше при використанні в якості джерела магнію $MgCl_2$ [5].

						Арк
						30
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

4.1 Мета експерименту

Метою наукової роботи є розробка ефективної та економічної технології очистки стічних вод від іонів амонію з можливістю отримувати магнійамонійфосфат, який представляє собою мінеральне добриво. Досягнення поставленої мети включає в себе дослідження фізико-хімічних основ процесу хімічного осадження (кристалізації) магнійамонійфосфату з одержанням кристалів з певною дисперсністю при високому ступені очистки стічних вод.

4.2 Методика експерименту та опис експериментальної установки

З метою дослідження фізико-хімічних основ процесу очистки стічної води від іонів амонію проведені експерименти з вивчення процесу осадження магнійамонійфосфату за допомогою гідрофосфату натрію, гідроксиду натрію та хлориду магнію. Осадження відбувалося відповідно до реакції:

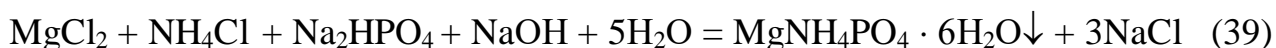
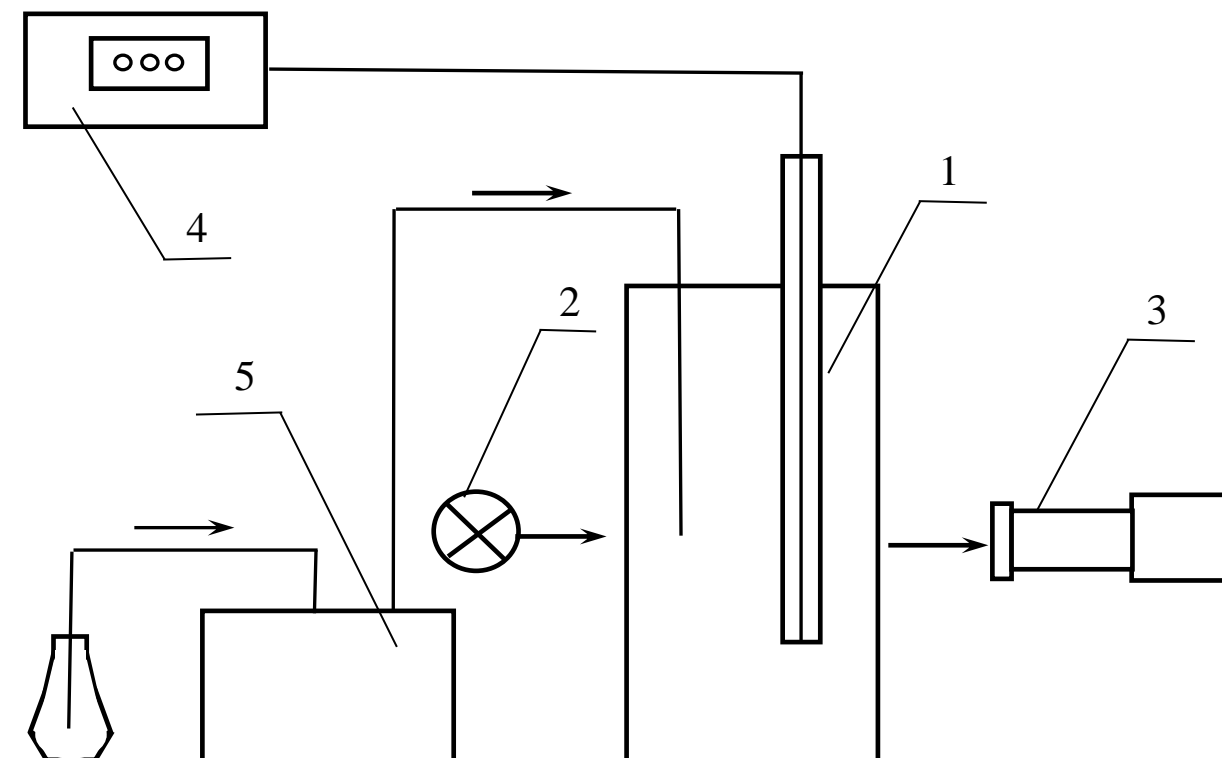


Схема експериментальної установки представлена на рис. 4.1.

До певної кількості модельного розчину стічної води з концентрацією NH_4^+ -іонів 2 г/л в прозорому реакторі, що розміщений в нефелометрі, при перемішуванні добавляли стехіометричну кількість еквімолярного розчину гідрофосфату натрію з концентрацією 15,778 г/л, певну кількість 1%-вого розчину гідроксиду натрію, а потім стехіометричну кількість еквімолярного розчину хлориду магнію з концентрацією 10,589 г/л. Отриману суспензію витримували протягом 20 хв. при постійному перемішуванні.

					<i>ДР.09.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>		<i>Саєнко В.П.</i>			<i>Експериментальна частина</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>		<i>Кравченко І.В.</i>					31	89
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н. Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>		<i>Суворін О.В.</i>						



1 – реактор з мішалкою; 2 – освітлювач; 3 – фотоелемент нефелометра з мікроамперметром; 4 – лабораторний рН-метр; 5 – мікронасос

Рисунок 4.1 – Схема експериментальної установки

В ході процесу реєструвалася величина рН і величина пропускання світлового потоку через прозорий реактор. Оскільки в відповідності з рівнянням реакції (39) величина рН у ході утворення осаду магнійамонійфосфату зменшується, то за зміною величини рН у часі судили про швидкість протікання реакції. За величиною світлопропускання через реактор оцінювали зміну швидкості утворення часток осаду магнійамонійфосфату на початковій стадії протягом певного часу.

Ступінь хімічного осадження (утворення (кристалізації) часток осаду магнійамонійфосфату) розраховано за формулою:

$$\tilde{\delta}_e = \frac{Y_0 - Y_\tau}{Y_0 - Y_{e\tau}} \cdot 100\%, \quad (40)$$

де Y_0 – початкова величина світлопропускання;

Y_τ – величина світлопропускання в момент часу τ ;

$Y_{\text{кін}}$ – кінцева величина світлопропускання.

Про завершення хімічної реакції та процесу утворення частинок осаду судили за характером залежностей відповідно від величини рН і ступеня кристалізації від часу: за час закінчення процесу приймався час, після закінчення якого відповідно величина рН і ступінь кристалізації практично не змінювалися. Після витримування суспензії здійснювалося вимірювання швидкість седиментації отриманого осаду шляхом відстоювання в градуйованому циліндрі. Ступінь седиментації суспензії магнійамонійфосфату розрахований за формулою:

$$\tilde{\sigma}_{\text{п}} = \frac{I_0 - I_\tau}{I_0 - I_{\text{эф}}} \cdot 100\%, \quad (41)$$

де H_0 – початкова висота шару суспензії;

H_τ – висота шару суспензії в момент часу τ ;

$H_{\text{кін}}$ – кінцева висота шару суспензії.

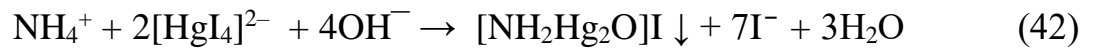
Суспензія після відстоювання фільтрується, фільтрат аналізується на вміст іонів амонію NH_4^+ фотометричним методом.

4.3 Методика аналізів

4.3.1 Визначення вмісту іонів амонію в стічній воді фотометричним методом з реактивом Несслера

Сутність методу: метод вимірювання масової концентрації іонів амонію полягає в утворенні в лужному середовищі з реактивом Несслера жовтої сполуки йодиду меркурамонію за наступним рівнянням реакції:

						Арк.
					ДР.09.01.ПЗ	33
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



При низьких концентраціях іонів амонію ця сполука знаходиться в стійкому колоїдному стані, придатному для колориметрування. При великому вмісті іонів амонію випадає бурий осад – в цьому випадку визначення необхідно проводити після розбавлення проби.

Масова концентрація іонів амонію розраховується зі застосуванням градуювальної характеристики, що описує залежність оптичної щільності від вмісту амонію в градуювальному розчині [8].

4.3.1.1 Підготовка до виконання вимірювань

Підготовка фотоелектроколориметра до роботи проводиться відповідно до інструкції з експлуатації приладу.

Безаміачну воду готують наступним чином: двічі перегнану воду пропускають через колонку з катіонітом КУ-2 або СБС.

Основний градуювальний розчин з масовою концентрацією іонів амонію 1 мг/см³ готується з хлористого амонію, підготовленого за ГОСТ 4212-76: 2,9650 г хлористого амонію розчиняють в мірній колбі місткістю 1000 см³ в невеликій кількості безаміачної води, а потім доводять до мітки безаміачною водою.

Робочий градуювальний розчин з масовою концентрацією іонів амонію 0,005 мг/см³ готують наступним чином: 1 см³ основного розчину доводять до мітки безаміачною водою в мірній колбі місткістю 200 см³.

Калій-натрій виннокислий, водний розчин з масовою концентрацією 500 г/дм³ готується наступним чином: розчиняють 50 г солі в безаміачній воді, доводять об'єм тією ж водою до 100 см³. Отриманий розчин кип'ятять до зникнення реакції на аміак. Потім охолоджують і доводять до 100 см³ безаміачною водою.

									Арк.
									34
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

Реактив Несслера готується таким чином: 1,0 г йодиду ртуті (II) і 5,0 г броміду калію розчиняють в 10 см³ води. До отриманого розчину додають розчин, що містить 2,5 г гідроксиду натрію в 20 см³ води, потім 70 см³ води. На наступний день прозорий розчин відокремлюють від осаду шляхом декантації. Розчин реактиву зберігають в темному місці в склянці з гумовою пробкою [8].

4.3.1.2 Побудова градуувального графіку

В ряд мірних колб місткістю 50 см³ вносять 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0 см³ робочого градуувального розчину іонів амонію, розбавляючи приблизно до половини колби безаміачною водою, додають 0,5 см³ розчину калію-натрію виннокислового, перемішують, потім додають 1 см³ реактиву Несслера, доводять до мітки безаміачною водою та знову перемішують. Отримують розчини з концентраціями іонів амонію 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 мг/дм³ відповідно. Одночасно готується холоста проба: у мірну колбу місткістю 50 см³, наполовину заповнену безаміачною водою, вносять 0,5 см³ розчину калію-натрію виннокислового, 1 см³ реактиву Несслера, доводять до мітки безаміачною водою, перемішують. Через 10 хвилин вимірюють оптичну щільність отриманих розчинів в кюветі з товщиною оптичного шару 2 см на фотоелектроколориметрі з синім світлофільтром. В якості розчину порівняння використовується безаміачна вода.

За результатами вимірювання будується градуувальний графік залежності: оптичної щільності (од.абс.) від масової концентрації іонів амонію (мг/дм³) [8].

4.3.1.3 Виконання вимірювань

У мірну колбу місткістю 50 см³ поміщають таку кількість фільтрованої стічної води, щоб в ній містилося не більше 0,06 мг іонів амонію, доливають

						Арк.
					ДР.09.01.ПЗ	35
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

0,5 см³ розчину калію-натрію виннокислого, перемішують, потім додають 1 см³ реактиву Несслера, доводять до мітки безаміачною водою та перемішують. Через 10 хвилин вимірюють оптичну щільність отриманих розчинів в кюветі з товщиною оптичного шару 2 см на фотоелектроколориметрі з синім світлофільтром відносно дистильованої води [8].

4.3.1.4 Розрахунки

Масова концентрація іонів амонію в пробі X (мг/дм³) розраховується за формулою [8]:

$$\tilde{O} = \frac{\tilde{O}_{\text{AA}} \cdot V_{\text{e}}}{V_{\text{пр}}}, \quad (43)$$

де $X_{\text{ГГ}}$ – масова концентрація іонів амонію, знайдена за градууювальним графіком, мг/дм³;

$V_{\text{к}} = 50$ – об'єм мірної колби, см³;

$V_{\text{пр}}$ – об'єм проби, взятої на аналіз см³.

4.4 Результати експерименту і їх обговорення

Результати експериментів з вивчення процесу осадження магнійамонійфосфату представлені в табл. 4.1.

4.4.1 Дослідження впливу величини рН на процес осадження магнійамонійфосфату

Як видно з табл. 4.1 при низькому значенні рН (5,72) величина ступеня очистки стічної води (X) була невисокою (62%). При кінцевому значенні рН = 8,5 і більше досягнуті високі значення ступеня очистки (~95%).

						ДР.09.01.ПЗ	Арк. 36
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата			

Таблиця 4.1 – Результати експериментів з переробки стічної води при різних величинах рН і реагентних режимах

№	Співвідношення об'ємів реагентів до об'єму стічної води, м ³ /м ³		рН _{поч}	рН _{кін}	τ _{х.р.} *, с	τ _{х.о.} ** , с	С _{вих} (NH ₄ ⁺), г/л	С _{кін} (NH ₄ ⁺), г/л	X, %	Примітка
	Na ₂ HPO ₄	MgCl ₂								
1			7,85	5,72	180	10	2	0,761	61,9	
2			9,73	8,52	130	10	2	0,090	95,5	Миттєва подача MgCl ₂ в розчини NH ₄ Cl і Na ₂ HPO ₄ .
3			10,42	10,26	40	2	2	0,087	95,6	Стехіометричне співвідношення реагентів.
4			10,27	10,56	–	2	2	0,14	93,1	
5			12,38	12,29	–	2	2	1,18	59	
6	1,00	1,00	10,5	8,53	50	2	2	0,176	91,2	
7			10,33	8,01	110	10	2	0,133	93,3	Дозована подача MgCl ₂ в розчини NH ₄ Cl і Na ₂ HPO ₄ . Стехіометричне співвідношення реагентів.
8			6,86	8,12	70	2	2	0,176	91,2	Миттєва подача Na ₂ HPO ₄ і NaOH в розчини NH ₄ Cl і MgCl ₂ . Стехіометричне співвідношення реагентів.
9			6,54	8,68	150	15	2	0,127	93,6	Дозована подача Na ₂ HPO ₄ і NaOH в розчини NH ₄ Cl і MgCl ₂ . Стехіометричне співвідношення реагентів.
10			10,43	8,23	–	2	2	0,106	94,7	Миттєва подача MgCl ₂ в розчини NH ₄ Cl і Na ₂ HPO ₄ . Надлишок реагентів 6,7%
11	1,07	1,07	6,62	8,1	–	2	2	0,154	92,3	Миттєва подача Na ₂ HPO ₄ і NaOH в розчини NH ₄ Cl і MgCl ₂ . Надлишок реагентів 6,7%
12	0,05	0,05	9,61	8,42	150	30	0,1	0,047	53,1	Миттєва подача MgCl ₂ в розчини NH ₄ Cl і Na ₂ HPO ₄ .
13	5,00	5,00	10,53	8,29	25	2	10	0,73	92,6	Стехіометричне співвідношення реагентів.
14	25,00	25,00	10,51	5,42	15	2	50	1,89	96,2	
15	1,00	1,00	9,5	8,0	–	–	2	0,667	66,7	Миттєва подача MgCl ₂ в розчини NH ₄ Cl і Na ₂ HPO ₄ . Стехіометричне співвідношення реагентів. Температура дослідів –81°С

τ_{х.р.}* – час закінчення реакції, що оцінюється за величиною рН;τ_{х.о.}** – час утворення часток магнійамонійфосфату, що визначається нефелометром за показником світлопропускання;С_{вих} – вихідна концентрація іонів NH₄⁺ в стічній воді;С_{кін} – кінцева концентрація іонів NH₄⁺ в стічній воді;

X – ступінь очистки стічної води

Це пов'язано зі зменшенням розчинення магнійамонійфосфату в лужному середовищі та виділенням осаду в твердій фазі. Як показав аналіз даних про швидкість хімічної реакції, що оцінюється за швидкістю зміни величини рН, реакція утворення магнійамонійфосфату закінчується менш ніж за 180 с (рис. 4.2). Причому, чим вище величина рН, обумовлена наявністю OH^- , тим швидше протікає реакція, що не суперечить закону діючих мас.

Однак досить високі значення рН негативно впливають на ефективність процесу очистки. Як видно з рис. 4.3, при кінцевій величині рН = 10,5 (дослід №4) ступінь очистки залишається досить високим (93%), тоді як при рН = 12,3 (дослід №5) спостерігається різке зниження ступеня очистки до 59%. Звідси можна припустити, що магнійамонійфосфат розчиняється в надлишку лугу. З рис. 4.3 видно, що максимальний ступінь очистки досягається при рН 8,5-10.

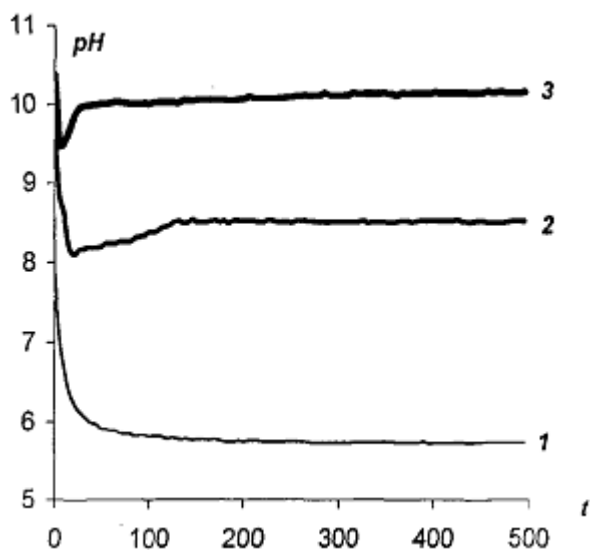


Рисунок 4.2 – Залежність величини рН від тривалості процесу t (с) при проведенні дослідів №№ 1-3

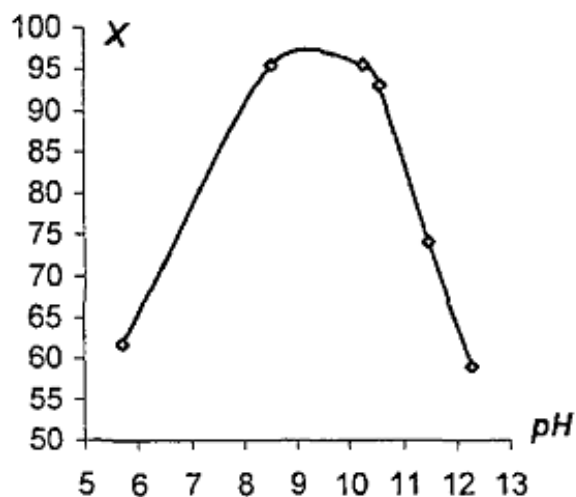
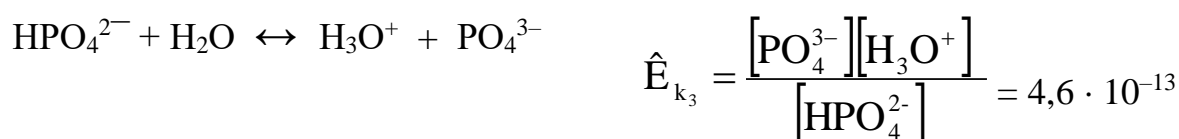
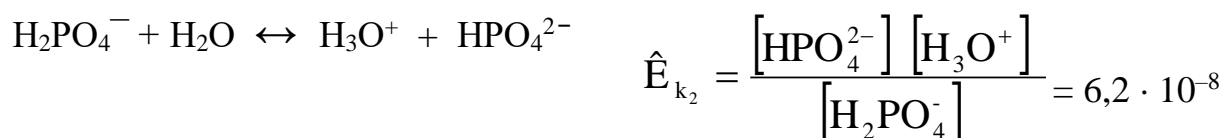
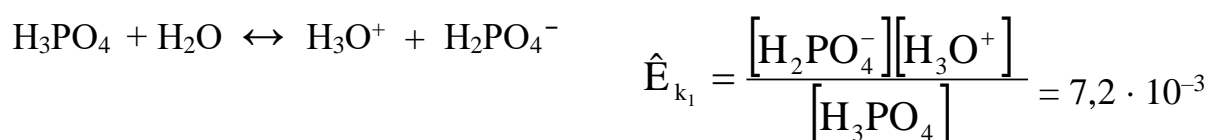
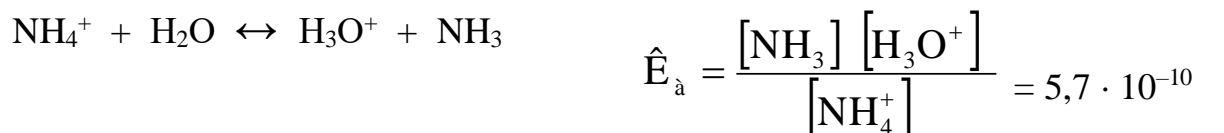


Рисунок 4.3 – Залежність ступеня очистки стічної води X(%) від кінцевої величини рН при осадженні магнійамонійфосфату

Отримані експериментальні дані вказують на те, що в залежності від величини рН реакційної суміші, при осадженні магнійамонійфосфату беруть участь різні комплекси, що знаходяться в розчині. Різні механізми

рівноважних реакцій в розчині, що містить тверду фазу магнійамонійфосфату, обумовлені наявністю різних комплексів в розчині в залежності від величини рН. Наявність подібних комплексів головним чином обумовлена дисоціацією іонів амонію і фосфат-іонів в розчині.

Точні дані про рівноважні концентрації фосфат-іонів і іонів амонію можна отримати, використовуючи в розрахунках константи дисоціації відповідних іонів. Реакції та константи дисоціації наведені нижче:



Виходячи з виразів для констант дисоціації можна вивести рівняння залежності рівноважних концентрацій кожного іона від концентрації іонів $[\text{H}_3\text{O}^+]$ тобто від величини рН:

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{\tilde{N}_0^N}{\frac{\hat{E}_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + 1} \quad (44)$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{\tilde{N}_0^N}{\frac{\hat{E}_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + 1} \quad (45)$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{\tilde{N}_0^{\text{P}}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{\hat{E}_{k_1} \cdot \hat{E}_{k_2} \cdot \hat{E}_{k_3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\hat{E}_{k_2} \cdot \hat{E}_{k_3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\hat{E}_{k_3}} + 1}, \quad (46)$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{\tilde{N}_0^{\text{P}}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\hat{E}_{k_1} \cdot \hat{E}_{k_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\hat{E}_{k_2}} + \frac{\hat{E}_{k_3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + 1}, \quad (47)$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{\tilde{N}_0^{\text{P}}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\hat{E}_{k_1}} + \frac{\hat{E}_{k_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{\hat{E}_{k_2} \cdot \hat{E}_{k_3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + 1}, \quad (48)$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{\tilde{N}_0^{\text{P}}}{\frac{\hat{E}_{k_1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{\hat{E}_{k_1} \cdot \hat{E}_{k_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + \frac{\hat{E}_{k_1} \cdot \hat{E}_{k_2} \cdot \hat{E}_{k_3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3} + 1}, \quad (49)$$

де \tilde{N}_0^{N} – загальна концентрація іонів амонію;

\tilde{N}_0^{D} – загальна концентрація фосфат-іонів.

Прийнявши, що $\tilde{N}_0^{\text{N}} = \tilde{N}_0^{\text{D}} = 1$, була побудована графічна залежність рівноважних концентрацій іонів амонію та фосфат-іонів від величини рН розчину. Дана залежність приведена на рис. 4.4, з аналізу якої можна пояснити діапазони значень рН, при яких в рівновазі знаходяться різні комплекси (табл. 4.2).

З рис. 4.4 випливає, що при низьких значеннях рН (в межах від 3 до 7.2) в розчині, що містить фосфат-іони та іони амонію, переважають іони H_2PO_4^- і NH_4^+ . Отже, осадження магнійамонійфосфату протікає у відповідності з наступною реакцією:

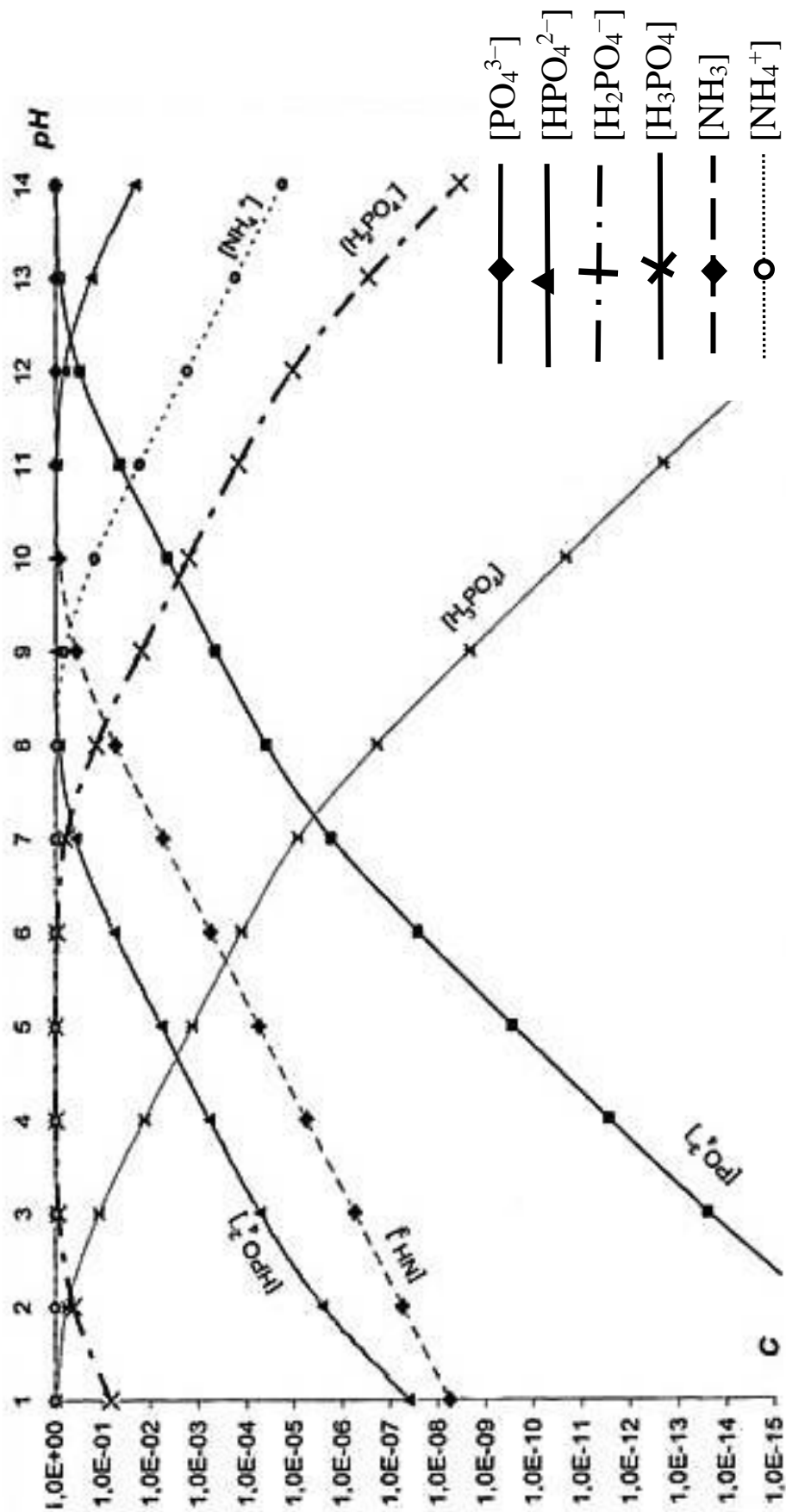


Рисунок 4.4 – Залежність рівноважних концентрацій С амонійного азоту та фосфат-іонів від величини рН

Таблиця 4.2 – Рівноважні реакції при осадженні магнійамонійфосфату в різних діапазонах рН

Хімічна реакція	Інтервал рН	К
$Mg^{2+} + NH_4^+ + H_2PO_4^- \leftrightarrow MgNH_4PO_4 + 2H^+$	< 7,2	$3,16 \cdot 10^6$
$Mg^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} \leftrightarrow MgNH_4PO_4 + H^+$	> 7,2 і < 9,2	$3,98 \cdot 10^{10}$
$Mg^{2+} + NH_3 + HPO_4^{2-} \leftrightarrow MgNH_4PO_4$	> 9,2 і < 12	$7,08 \cdot 10^9$
$Mg^{2+} + NH_3 + PO_4^{3-} + H_2O \leftrightarrow MgNH_4PO_4 + OH^-$	> 12	$7,8 \cdot 10^7$

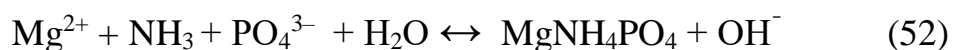
В діапазоні рН від 7,2 до 12 в розчині переважає іон HPO_4^{2-} , однак при рН вище 9,2 концентрація вільного аміаку починає перевищувати концентрацію іонів NH_4^+ , отже в діапазоні рН 7,2-9,2 в рівновазі знаходяться наступні комплекси:



а при рН 9,2-12:



З рис. 4.4 видно що, при рН > 12 в розчині переважно знаходяться NH_3 і іони PO_4^{3-} , однак неможна сказати, що в розчині присутні іони водню H^+ , оскільки реакційне середовище сильнолужне. Отже, найбільш ймовірний механізм рівноважної реакції при рН вище 12 представляється таким чином:



Використовуючи данні табл. 4.2 можна розрахувати константа рівноваги даної реакції

$$\hat{E} = \frac{[OH^-]}{[Mg^{2+}] [NH_3] [PO_4^{3-}]} \quad (53)$$

З табл. 4.2 (рівняння 4) виходить, що

$$\hat{E} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{NH}_3] [\text{PO}_4^{3-}] [\text{H}^+] = 10^{-21,85} = 1,41 \cdot 10^{-22} \quad (54)$$

Оскільки $[\text{OH}^-] [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-14}$, то

$$\hat{E} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Mg}^{2+}] [\text{NH}_3] [\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-] [\text{H}^+]}{1,41 \cdot 10^{-22}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,41 \cdot 10^{-22}} = 7,08 \cdot 10^7.$$

Рівноважній реакції при осадженні магнійамонійфосфату в різних діапазонах рН будуть протікати згідно механізмів, наведених в табл. 4.2.

При аналізі отриманих експериментальних даних, наведених на рис. 4.2, видно, що при низьких початкових значеннях рН, величина рН в ході утворення осаду магнійамонійфосфату зменшується, що свідчить про механізм протікання реакції з утворенням іонів водню H^+ . При високих початкових значеннях рН, ця величина в ході реакції збільшується, що підтверджує запропонований механізм реакції з утворенням іонів OH^- . Крім того, запропонований механізм рівноважної реакції при осадженні магнійамонійфосфату в лужному середовищі пояснює низький ступінь очистки стічної води від іонів амонію при $\text{pH} > 11$ (див. рис. 4.3). При надлишку іонів OH^- рівновага реакції зміщується в бік утворення вихідних компонентів, що супроводжується розчиненням осаду магнійамонійфосфату та виділенням іонів амонію в рідку фазу.

Аналіз даних по швидкості процесу утворення осаду магнійамонійфосфату на початковій стадії, що оцінюється за величиною світлопропускання через суспензію, показав, що утворення часток магнійамонійфосфату відбувається швидко та закінчується практично за 10 с (рис. 4.5). Чим вище величина рН в процесі реакції, тим швидше протікає процес утворення часток осаду. Це пов'язано зі зменшенням розчинності магнійамонійфосфату при збільшенні величини рН до певних меж ($\text{pH} = 10,5$). Однак високі значення рН (8,5-11) негативно впливають на швидкість процесу седиментації отриманої суспензії (рис. 4.6), оскільки лужне середовища

						Арк.
						43
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.09.01.ПЗ	

призводить до низької розчинності осаду та високого пересичення. Це сприяє високій швидкості зародкоутворення та низькій швидкості росту кристалів, що в свою чергу призводить до утворення дрібнодисперсної суспензії, яка повільно відстоюється та фільтрується.

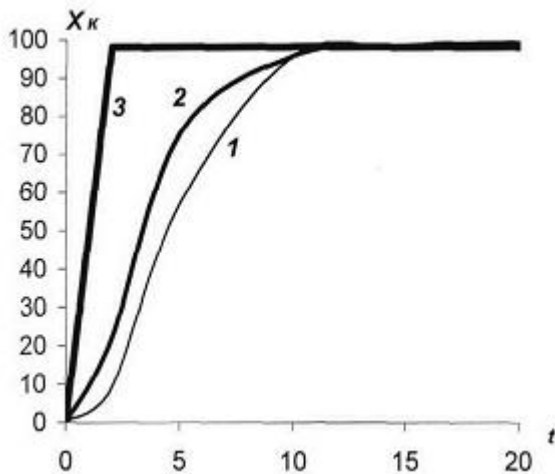


Рисунок 4.5 – Зміна ступеня хімічного осадження магнійамонійфосфату x_k (%) в часі t (с) при проведенні дослідів №№1-3

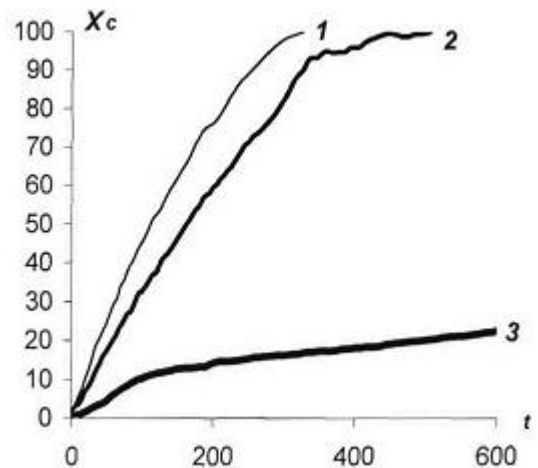
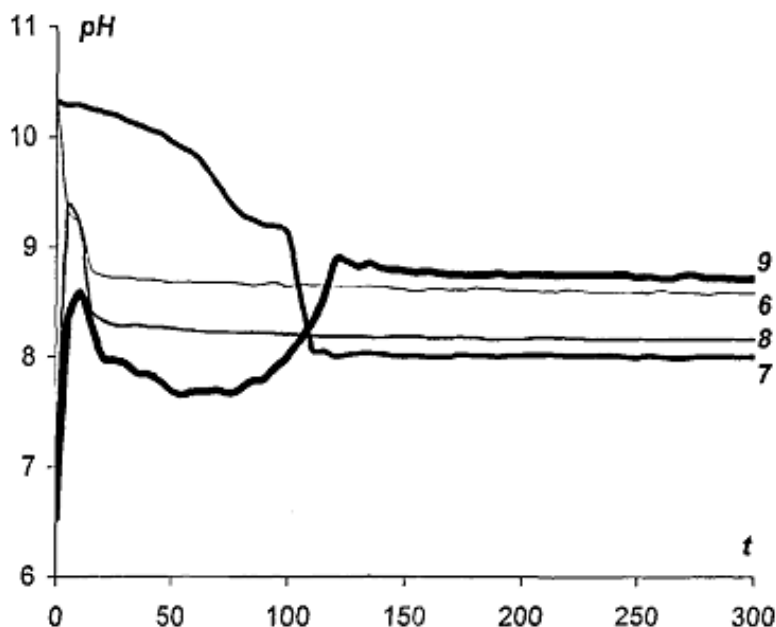


Рисунок 4.6 – Зміна ступеня седиментації магнійамонійфосфату x_c (%) в часі t (с) при проведенні дослідів №№1-3

4.4.2 Дослідження впливу режиму подачі реагентів на процес осадження магнійамонійфосфату

Для створення невеликого пересичення та одержання крупнокристалічного осаду проведені експерименти з дозованою подачею реагентів за допомогою перистальтичного насоса при оптимальній величині $pH = 8,5$, також вивчена черговість подачі реагентів. За прямим порядком подачі реагентів, до розчину, що містить іони NH_4^+ , PO_4^{3-} та луг, подавали розчин, що містить іони Mg^{2+} . При зворотному порядку подачі реагентів, до розчину, що містять іони NH_4^+ і Mg^{2+} , подавали розчин, що містить іони PO_4^{3-} та луг.

Результати експериментів з різними способами подачі реагентів (табл. 4.1) показали, що ступінь очистки від іонів амонію в усіх експериментах (дослід №6-9) був високим, причому його значення були практично однаковими (91-94%). З рис. 4.7 видно, що хімічна реакція завершилася протягом 120-180 с для всіх режимів подачі реагентів.



6 – пряма миттєва подача реагентів (розчин Mg^{2+} до розчину $NH_4^+ + PO_4^{3-} + OH^-$); 7 – пряма дозована подача реагентів; 8 – зворотна миттєва подача реагентів (розчин $PO_4^{3-} + OH^-$ до розчину $NH_4^+ + Mg^{2+}$); 9 – зворотна дозована подача реагентів

Рисунок 4.7 – Залежність величини рН від тривалості процесу t(с) при проведенні дослідів №№6-9

Різкі зміни величини рН в самому початку процесу при миттєвій подачі реагентів (досліди №6, 8) пов'язані з недостатнім масообміном в реакторі в початковий момент процесу і рівновагою, що не встановилася, при додаванні осаджувального реагенту в реактор. При прямій дозованій подачі реагентів величина рН плавно знижується за рахунок подачі розчину $MgCl_2$ до лужного розчину, який містить іони NH_4^+ і PO_4^{3-} до моменту досягнення рівноваги. При попаданні в реактор вже невеликого надлишку розчину $MgCl_2$, величина рН починала різко падати до припинення подачі розчину та встановлення

рівноваги. При зворотній дозованій подачі осаджувальних реагентів величина рН в реакторі збільшувалася з подачею лужного розчину, що містить іони NH_4^+ і PO_4^{3-} , до настання моменту насичення та початку масової кристалізації осаду (індукційний період), після чого спостерігалось зниження величини рН. При подальшій подачі лужного розчину величина рН в реакторі збільшувалася до припинення подачі розчину та встановлення рівноваги.

Процес утворення часток осаду магнійамонійфосфату протікав швидко, причому в експериментах з миттєвою подачею реагентів час досягання максимально досяжного ступеня хімічного осадження складав менше 2 с. Більш тривалий час був потрібен при поступовій подачі реагентів (10-15 с), що пояснюється невисокою швидкістю подачі осаджувальних реагентів (дослід №7 і 9). Як і передбачалося вище, при зворотній дозованій подачі осаджувальних реагентів в зв'язку з низьким початковим значенням величини рН індукційний період є найбільш тривалим у порівнянні з іншими режимами подачі та становить, як видно з рис. 4.8 (крива 9), 10-15 с. При прямій дозованій подачі реагентів утворення частинок магнійамонійфосфату відбувається практично відразу з моменту подачі розчину MgCl_2 в реактор, тобто процес масової кристалізації проходить у міру подачі розчину в реактор.

Найбільш високу швидкість седиментації (рис. 4.9) мала суспензія, отримана шляхом зворотної дозованої подачі реагентів (дослід №9). Однак така суспензія виявилася полідисперсною (містила як крупні, так і дрібні кристали). Це пов'язано з тим, що на початку подачі суміші розчинів Na_2HPO_4 та NaOH в реактор величина рН була невисокою, що сприяло утворенню крупнокристалічного осаду. В процесі подачі реагентів до реакційної суміші величина рН збільшилася, що привело до високої швидкості зародкоутворення та низької швидкості росту кристалів, а, отже, і утворення дрібнокристалічного осаду. Суспензія, отримана при прямій дозованій подачі реагентів (дослід №7), була дрібнодисперсною, представляла собою осад у вигляді пластівців і мала низьку швидкість седиментації. Це може бути

						Арк.
					ДР.09.01.ПЗ	46
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

пояснено високими початковими значеннями величини рН при осадженні. В процесі осадження при поступовій подачі розчину $MgCl_2$ в реакційну суміш зберігається лужне середовища, що сприяє низькому розчиненню осаду магнійамонійфосфату та утворенню дрібнодисперсних часток.

Як видно з рис. 4.9, суспензії, отримані при миттєвій подачі реагентів, мають високі швидкості седиментації. Оскільки при миттєвій подачі рівновага встановлюється практично відразу після введення осаджувальних реагентів в реактор і величина рН в ході процесу вже практично не змінюється та залишається в оптимальному для осадження лужному діапазоні 8-9, то утворюється крупнокристалічний монодисперсний осад. Суспензія, отримана при зворотній миттєвій подачі реагентів (дослід №8) мала трохи більшу швидкість седиментації в початковий момент часу, ніж при прямій миттєвій подачі (дослід №6). Це пов'язано з дещо меншим значенням кінцевої величини рН при осадженні в досліді №8.

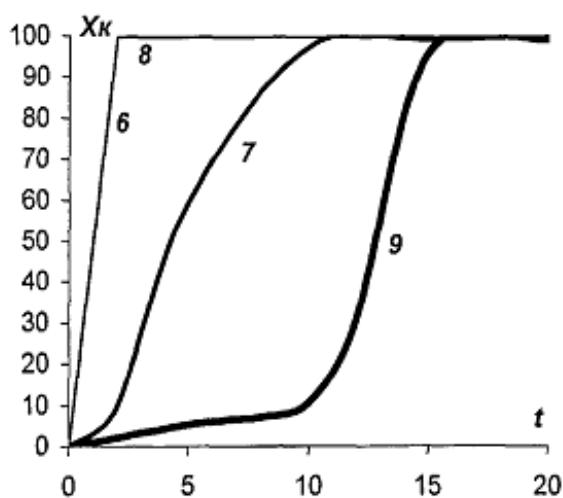


Рисунок 4.8 – Зміна ступеня хімічного осадження магнійамонійфосфату $x_k(\%)$ в часі $t(с)$ при проведенні дослідів №№6-9

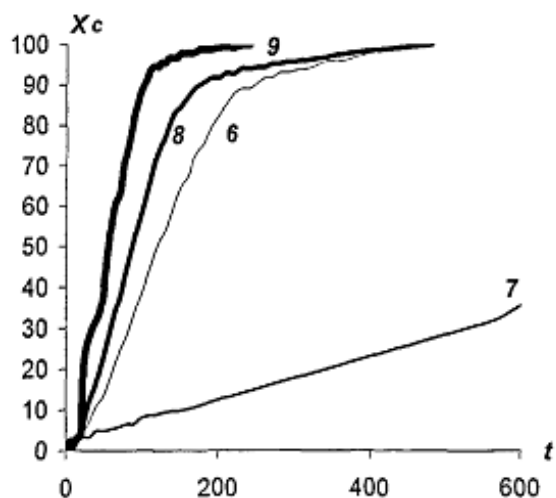


Рисунок 4.9 – Зміна ступеня седиментації магнійамонійфосфату $x_c(\%)$ в часі $t(с)$ при проведенні дослідів №№6-9

Таким чином, на дисперсність осаду магнійамонійфосфату мало впливає швидкість подачі реагентів і концентрація компонент, і істотно – рівень

Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

пересичення, що визначається, перш за все, величиною рН. Швидкості зародкоутворення та росту кристалів магнійамонійфосфату під час процесу кристалізації змінюються строго відповідно до зміни величини рН і для одержання монодисперсного осаду величина рН при осадженні повинна бути однаковою в ході всього процесу кристалізації. При цьому величина рН повинна знаходитися в такому діапазоні, котрий би забезпечував як високий ступінь очистки, так і утворення крупнокристалічного осаду.

Також проведені експерименти з вивчення впливу надлишку осаджувальних реагентів по відношенню до амонію при прямій і зворотній подачі реагентів (дослід №№ 10-11). Як видно з табл. 4.1, більш високий ступінь очистки (95%) досягається при прямій подачі реагентів з невеликим надлишком (6,7%), тобто при подачі розчину $MgCl_2$ до суміші розчинів NH_4Cl , Na_2HPO_4 та $NaOH$. Це пов'язано з різним механізмом протікання реакції в початковий момент процесу. При зворотній подачі осаджувальних реагентів величина рН в початковий момент часу є невисокою і реакція осадження магнійамонійфосфату відбувається за механізмом з утворенням іонів H^+ , що трохи збільшує розчинність осаду. При прямій подачі значення величини рН в початковий момент часу лежить в лужному діапазоні і реакція осадження протікає за механізмом без утворення іонів водню.

Таким чином, аналіз отриманих результатів по виділенню іонів амонію зі стічної води показав, що оптимальним режимом осадження магнійамонійфосфату є режим прямої миттєвої подачі реагентів-осаджувачів з невеликим надлишком по відношенню до іонів амонію. Наведений режим забезпечує як високий ступінь очистки стічної води (95%), так і високу швидкість хімічного осадження та седиментації отриманої суспензії.

4.5 Висновки

1. Досліджено процес виділення та утилізації іонів амонію зі стічних вод методом осадження магнійамонійфосфату. Вивчено закономірності процесу

						Арк.
						48
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.09.01.ПЗ	

хімічного осадження. Встановлено, що максимальний ступінь очистки стічних вод від іонів амонію методом осадження магнійамонійфосфату за допомогою гідрофосфату натрію та хлориду магнію (понад 95%) досягається в діапазоні рН 8,5-10 і при невеликому надлишку осаджувальних реагентів (5%).

2. Виявлено, що на швидкість зародкоутворення та зростання кристалів насамперед впливає не швидкість подачі та концентрація реагентів, а рівень пересичення в процесі кристалізації, який визначається перш за все величиною рН. Оптимальним режимом осадження магнійамонійфосфату є режим прямої миттєвої подачі реагентів, що полягає в додаванні до стічної води спочатку розчину Na_2HPO_4 і розчину NaOH , а потім розчину MgCl_2 . Даний спосіб подачі реагентів забезпечує високий ступінь очистки стічної води, високу швидкість хімічного осадження та седиментації отриманого осаду магнійамонійфосфату.

3. Встановлено, що проведення процесу при підвищеній температурі призводить до зниження ступеня очистки стічної води та утворення дрібнодисперсної суспензії магнійамонійфосфату.

						Арк.
						49
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.09.01.ПЗ	

5 ПРИКЛАДНА ЧАСТИНА

5.1 Рекомендації з промислової реалізації результатів експерименту

На підставі проведених досліджень розроблена технологія очистки великих потоків стічних вод з високою концентрацією в них іонів амонію методом осадження магнійамонійфосфату. Блок-схема процесу наведена на рис. 5.1.

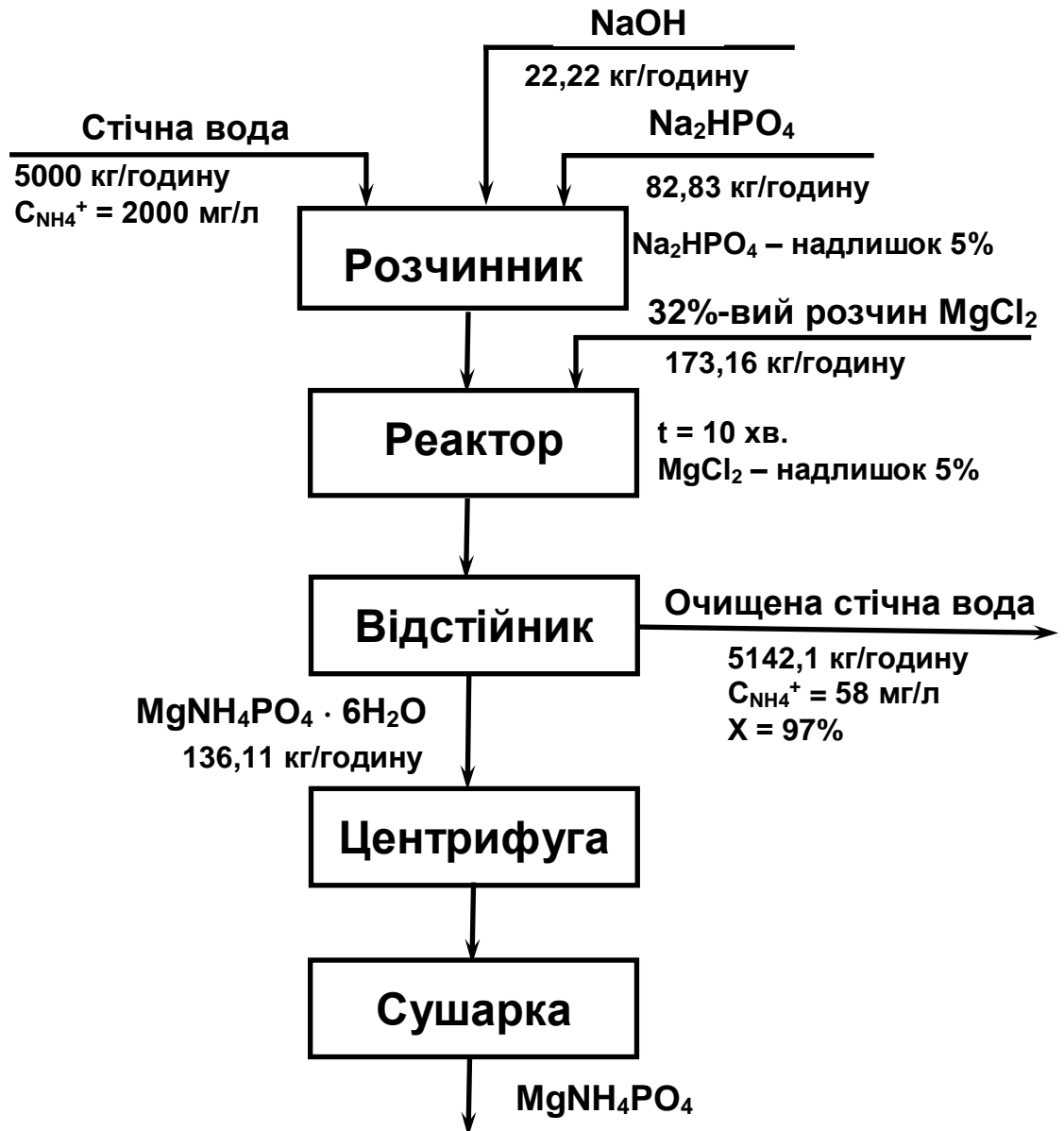


Рисунок 5.1 – Блок-схема процесу очистки стічної води з високою концентрацією іонів амонію методом осадження магнійамонійфосфату

ДР.09.01.ПЗ				
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата
Розробив		Саєнко В.П.		
Керівник		Кравченко І.В.		
Консультант				
Н. Контроль				
Зав. каф.		Суворін О.В.		
Прикладна частина				
		Літ.	Аркуш	Аркушів
		50	89	
СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм				

На підставі наведеної блок-схеми процесу обробки стічної води наведені рекомендації щодо апаратів, в яких доцільно здійснити окремі операції досліджуваного процесу.

Змішування стічної води з гідрофосфатом натрію та її підлужування рекомендується проводити в ємкісному апараті з перемішуючим пристроєм типу 12.01 – 16ЛС – 46.000.01, що має наступні характеристики:

Внутрішній діаметр корпусу, мм	2200
Номінальний об'єм, м ³	12,5
Тиск в корпусі, МПа	0,4
Робоча температура, °С	25
Частота обертання мішалки, об/хв.	120
Потужність приводу, кВт	16

Згущення утвореного в реакторі осаду магнійамонійфосфату здійснюється в вертикальному відстійника діаметром 6 м. Висота відстійника в циліндричній частині складає 4,1 м, в конусній – 2,8 м, пропускна здатність – 22,1 м³/годину [9].

Для відділення осаду магнійамонійфосфату від рідкої фази в технологічній установці пропонується застосувати фільтруючу центрифугу безперервної дії зі шнековим вивантаженням осаду ЦфШнГ-0,63, яка має наступні технічні характеристики:

Продуктивність, т/годину	10-15
Продуктивність по осаду, т/годину	8-12
Вологість осаду, %	7-9
Максимальний внутрішній діаметр ротору, мм	630
Номінальна потужність, кВт	37

Основні компоненти центрифуги, а саме барабан і шнек, виконані з високоякісної нержавіючої сталі і титанового сплаву [10].

Сушку волого осаду магнійамонійфосфату пропонується здійснювати в барабанній сушарці, що обігривається гарячим повітрям. Технічні характеристики барабанної сушарки:

Діаметр барабану, м	2
Довжина барабану, м	14
Встановлена потужність, кВт	40
Частота обертання, об/хв.	6,0
Кут нахилу корпусу барабану до горизонту, °	1
Двигун	A094-6
Редуктор	РЦД-850

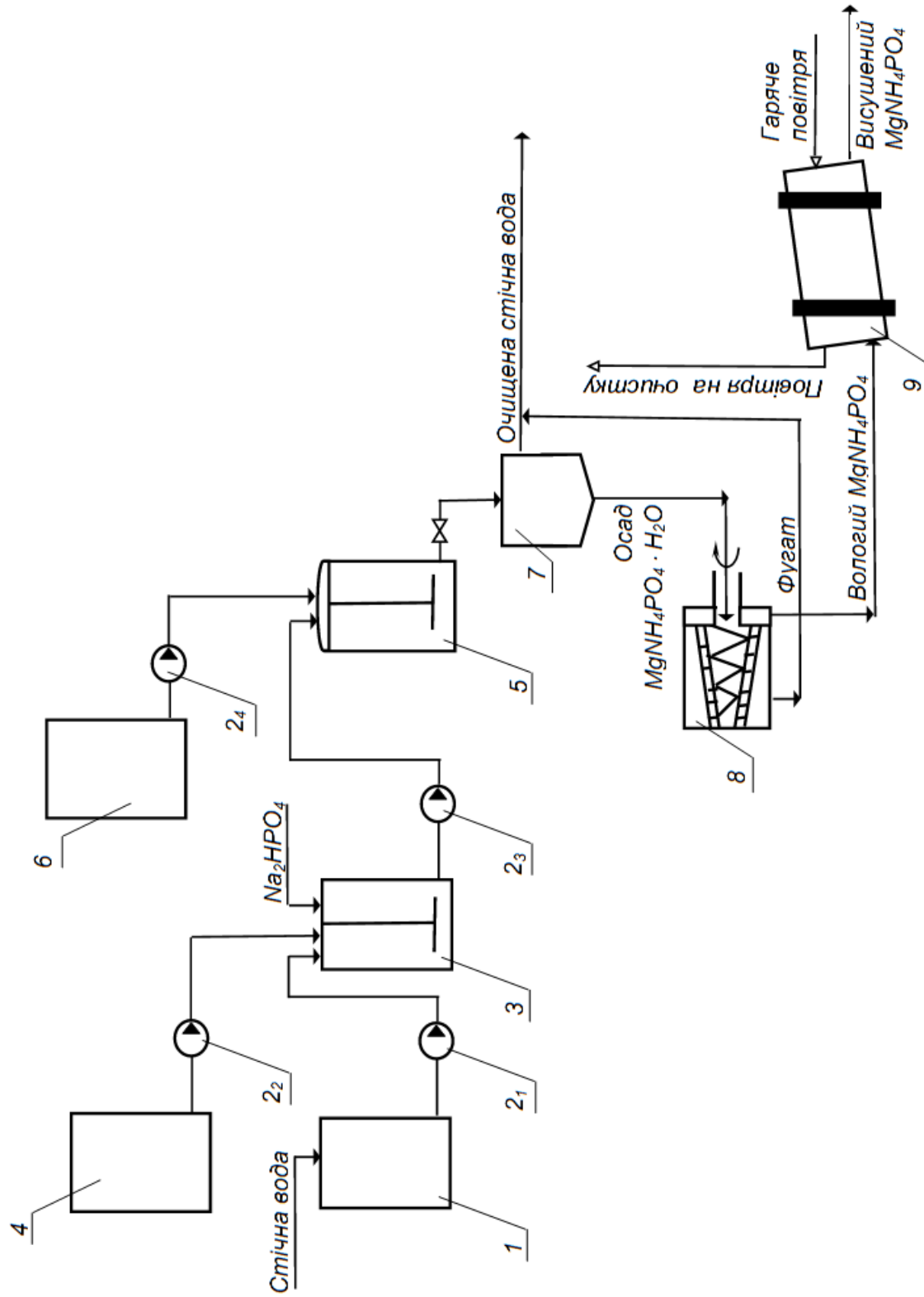
Корпус барабану та насадка виконані з Ст. 3, опорна та упорно-упорна станції – Сч18-36, бандажі – Сталь 45Л-I, ролики опорні – Ст. 5, ролики упорні – Ст. 5, зубчастий вінець – Сч21-40, підвінцева шестерня – Ст. 5 [11].

5.2 Опис рекомендованої технологічної схеми процесу

На рис. 5.1 представлена технологічна схема очистки стічної води з високою концентрацією іонів амонію методом осадження магнійамонійфосфату.

Стічна вода зі збірника (поз. 1) надходить у розчинник (поз. 2), де змішується з технічним безводним гідрофосфатом натрію до його повного розчинення та підлягує до рН = 8,5-10 розчином гідроксиду натрію, що подається насосом (поз. 2₂) зі збірника (поз. 4). Далі стічна вода поступає в реактор (поз. 5), куди зі збірника (поз. 6) також подається розчин 32%-вий розчин хлориду магнію через дозатор. При цьому в реакторі (поз. 5) починається утворення осаду магнійамонійфосфату. Утворена суспензія витримується в реакторі при інтенсивному перемішуванні протягом 10 хв.

						ДР.09.01.ПЗ	Арк. 52
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата			



1 – збірник стічної води; 2.1-4 – насос; 3 – розчинник; 4 – збірник NaOH; 5 – реактор; 6 – збірник MgCl₂; 7 – відстійник; 8 – центрифуга; 9 – барабанна сушарка; 10 – збірник фугата

Рисунок 5.1 – Технологічна схема очистки стічної води з високою концентрацією іонів амонію методом осадження магнійамонійфосфату

Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата
-----	------	----------	--------	------

З реактора (поз. 5) суспензія надходить у відстійник (поз. 7) для згущення суспензії. Осад, що осів у відстійнику, для відділення від рідкої фази надходить в центрифугу (поз. 8). Освітлена рідина виводиться з верхньої частини відстійника (поз. 7) і представляє собою очищену стічну воду.

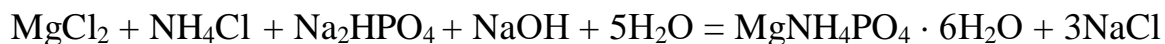
Вологий осад магнійамонійфосфату з центрифуги (поз. 8) направляється на сушку в барабанну сушарку (поз. 9), що обігривається гарячим повітрям. Висушений магнійамонійфосфат реалізується споживачам в якості мінерального добрива.

Фугат, який також представляє собою очищену стічну воду, змішується з освітленою рідиною з відстійника (поз. 7). Вміст іонів амонію в очищених стоках складає 58 мг/л. Ступінь очистки стічних вод від іонів амонію становить 97%.

5.3 Матеріальний і тепловий розрахунок

5.3.1 Матеріальний розрахунок

Матеріальний баланс процесу очистки стічної води від іонів амонію методом осадження магнійамонійфосфату буде розрахований, виходячи з наступних вихідних даних: витрата стічної води – 5 м³/годину, вміст іонів амонію в стічній воді – 2000 мг/л (або 2 кг/м³), ступінь очистки – 97% та за хімічним рівнянням



5 м³/годину стічної води містить іонів амонію в кількості

$$5 \cdot 2 = 10 \text{ кг/годину.}$$

Іони амонію, що містяться в стічній воді, осаджуються в вигляді $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в наступній кількості

						Арк.
					ДР.09.01.ПЗ	54
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

$$\frac{10 \cdot 245}{18} = 136,11 \text{ кг/год},$$

де 245 і 18 – молярна маса $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і H_2O відповідно, кг/моль.

На утворення 136,11 кг/годину $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ згідно наведеного рівняння реакції витрачається:

– Na_2HPO_4

$$\frac{136,11 \cdot 142}{245} = 78,89 \text{ кг/год},$$

де 142 – молярна маса Na_2HPO_4 , кг/моль;

– MgCl_2

$$\frac{136,11 \cdot 95}{245} = 52,77 \text{ кг/год},$$

де 95 – молярна MgCl_2 , кг/моль.

З урахування того, що для реакції осадження використовуються 5%-вий надлишок осаджувачів, кількість Na_2HPO_4 і MgCl_2 буде складати відповідно

$$78,89 \cdot 1,05 = 82,83 \text{ кг/годину},$$

$$52,77 \cdot 1,05 = 55,41 \text{ кг/годину}.$$

Оскільки для реакції осадження використовується 32%-вий розчин MgCl_2 , то кількість використовуваного хлориду магнію буде дорівнювати

$$\frac{55,41 \cdot 100}{32} = 173,16 \text{ кг/год},$$

Кількість NaOH , що використовуються під час осадження іонів амонію, для підтримування рН реакційного середовища в межах 9-10 буде складати

						Арк.
						55
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.09.01.ПЗ

$$\frac{136,11 \cdot 40}{245} = 22,22 \text{ г/л},$$

де 40 – молярна маса NaOH кг/моль.

Після осадження магнійамонійфосфату в стічній воді залишається наступна кількість іонів амонію

$$\frac{10 \cdot 3}{100} = 0,3 \text{ г/л},$$

Кількість непрореагованих реагентів, що залишається в стічній воді після очистки

– Na₂HPO₄

$$\frac{82,83 \cdot 3}{100} = 2,49 \text{ г/л},$$

– MgCl₂

$$\frac{55,41 \cdot 3}{100} = 2,3 \text{ г/л},$$

– NaOH

$$\frac{40 \cdot 3}{100} = 0,67 \text{ г/л}.$$

В результаті осадження магнійамонійфосфату утворюється хлорид натрію в кількості

$$\frac{136,11 \cdot 3 \cdot 58}{245} = 146,34 \text{ г/л},$$

де 58 – молярна маса NaCl кг/моль.

						Арк.
						56
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.09.01.ПЗ	

В табл. 5.1 наведений матеріальний баланс процесу очистки стічної води від іонів амонію методом осадження магнійамонійфосфату.

Таблиця 5.1 – Матеріальний баланс процесу очистки стічної води від іонів амонію методом осадження магнійамонійфосфату

Прихід			Витрата		
Стаття	кг/годину	%мас.	Стаття	кг/годину	%мас.
1. Стічна вода:			1. Очищена стічна вода		
NH ₄ Cl	10	0,20	NH ₄ Cl	0,3	0,01
H ₂ O + домішки	4990	99,80	Na ₂ HPO ₄	2,49	0,05
Разом:	5000	100,0	MgCl ₂	2,3	0,04
2. Розчин MgCl ₂			NaCl	146,34	2,8
MgCl ₂	55,41	32,0	NaOH	0,67	0,01
H ₂ O	117,75	68,0	H ₂ O + домішки	4990	97,04
Разом:	173,16	100,00	Разом:	5142,1	100,0
3. Na ₂ HPO ₄	82,83	100,0	2. Магнійамонійфосфат:		
4. NaOH	22,22	1000	MgNH ₄ PO ₄	76,11	55,92
			H ₂ O	60,00	44,08
			Разом:	136,11	100,00
ВСЬОГО:	5278,21		ВСЬОГО:	5278,21	

5.4 Вибір і розрахунок основного апарату

Реактор представляє собою вертикальний ємкісний апарат, що складається з корпусу (поз. 1), еліптичних кришки (поз. 2) та днища (поз. 3), мішалки (поз. 4), приводу мішалки (поз. 5). Встановлюється реактор на опори-лапи (поз. 6). Апарат виконаний з вуглецевої сталі Ст. 3.

В корпусі апарату передбачені штуцери, через які здійснюється подача стічної води, розчину хлориду магнію та відведення суспензії магнійамонійфосфату, технічне обслуговування й ремонт. В штуцери встановлюється обладнання для безпечної експлуатації апарату – запобіжний клапан, манометр, термометр.

На підставі виконаних матеріальних розрахунків для осадження іонів амонію, що міститься в стічній воді, обирається реактор з наступними характеристиками: діаметр корпусу – 1000 мм, загальна висота апарату –

						Арк.
						57
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.09.01.ПЗ

3260 мм, об'єм – 1 м³, тиск в апараті – 0,6 МПа, частота обертання мішалки – 195 об/хв, потужність приводу мішалки – 3 кВт [12].

5.4.1 Механічний розрахунок реактора

Виконавча товщина стінки обичайки визначається за формулою [13]:

$$s = \frac{pD}{2[\sigma]\phi - p} + \tilde{N}, \quad (55)$$

де $p = 0,6$ – тиск в корпусі апарату, МПа;

$D = 1000$ – діаметр апарату, мм;

$[\sigma] = 134$ – допустиме напруження для сталі Ст. 3, МПа;

$\phi = 0,9$ – коефіцієнт міцності зварного шва;

C – прибавка до розрахункової товщини, мм.

Прибавка до розрахункової товщини розраховується за виразом [13]:

$$C = c_1 + c_2 + c_3, \quad (56)$$

де c_1 – прибавка для компенсації корозії і ерозії, мм;

$c_2 = 0,5$ – прибавка для компенсації мінусового допуску, мм;

$c_3 = 0$ – прибавка технологічна, мм.

Прибавка для компенсації корозії і ерозії визначається за формулою [13]:

$$\tilde{n}_1 = \ddot{I} \cdot \tau + \tilde{n}_a, \quad (57)$$

де $\ddot{I} = 0,06$ – швидкість проникнення корозії, мм/рік;

$\tau = 20$ – строк служби апарату, рік;

$c_e = 0$ – Прибавка для компенсації ерозії, мм.

									Арк.
									58
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

$$c_1 = 0,06 \cdot 20 + 0 = 1,2 \text{ мм.}$$

$$C = 1,2 + 0,5 + 0 = 1,7 \text{ мм.}$$

$$s = \frac{0,6 \cdot 1000}{2 \cdot 134 \cdot 0,9 - 0,6} + 1,7 = 4,06 \text{ й.}$$

Розраховане значення товщини стінки обичайки округляємо до найближчого більшого значення стандартної товщини листа листового прокату, а саме $s = 5 \text{ мм}$.

Допустимий тиск в обичайці апарату визначаємо за формулою [13]:

$$[\delta] = \frac{2[\sigma] \cdot \varphi_{\delta} \cdot (s - \tilde{N})}{D + (s - \tilde{N})}, \quad (58)$$

$$[p] = \frac{2 \cdot 134 \cdot 0,9 \cdot (5 - 1,7)}{1000 + (5 - 1,7)} = 0,79 \text{ йПа} .$$

Умова міцності

$$P = 0,6 \text{ МПа} < [P] = 0,79 \text{ МПа}$$

виконується.

Перевіряємо умову застосування розрахункових формул [13]:

$$\frac{S - C}{D} < 0,1 \quad (59)$$

$$\frac{S - C}{D} = \frac{5 - 1,7}{1000} = 0,0033 < 0,1.$$

Умова виконується.

Виконаємо розрахунок виконавчої товщини еліптичного днища, навантаженого внутрішнім надлишковим тиском, за формулою [13]:

$$s = \frac{pR}{2[\sigma]\varphi - 0,5 \cdot p} + \tilde{N}, \quad (60)$$

де R – радіус кривизни еліптичного днища, мм.

									Арк.
									59
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

Для стандартних днищ $R = D = 1000$ мм. Отже, товщина еліптичного днища складає

$$s = \frac{0,6 \cdot 1000}{2 \cdot 134 \cdot 0,9 - 0,5 \cdot 0,6} + 1,7 = 4,19 \text{ мм.}$$

Розраховане значення товщини стінки еліптичного днища округляємо до найближчого більшого значення стандартної товщини листа листового прокату, а саме $s = 5$ мм.

Допустимий внутрішній надлишковий тиск визначається за формулою [13]:

$$[\delta] = \frac{2[\sigma] \cdot \varphi_{\delta} \cdot (s - \tilde{N})}{R + 0,5(s - \tilde{N})}, \quad (61)$$

$$[p] = \frac{2 \cdot 134 \cdot 0,9 \cdot (5 - 1,7)}{1000 + 0,5 \cdot (5 - 1,7)} = 0,79 \text{ МПа}.$$

Умова міцності

$$P = 0,6 \text{ МПа} < [P] = 0,79 \text{ МПа.}$$

						Арк.
						60
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.09.01.ПЗ

6 ЕКОЛОГІЯ ТА ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Одним з найбільш цінних природних багатств є вода. Без води немислиме життя. Вода – будівельний матеріал кліток, розчинник, що постачає потрібні живильні речовини організмам і виводить відходи життєдіяльності з організмів. Вона є невід’ємною частиною господарської, виробничої та сільськогосподарської діяльності людини.

Частина водокористувачів (промисловість, сільське та житлово-комунальне господарство) безповоротно забирають воду з річок, озер, водосховищ, водоносних горизонтів. Інші використовують не саму воду, а її енергію, водну поверхню або водоймище загалом (гідроенергетика, водний транспорт, рибицтво). Водотоки та водойми мають велике значення для відпочинку, туризму, спорту.

Водні ресурси України складаються з місцевого стоку, який формується в річковій мережі на території країни, та стоку, що надходить на її території з прилеглих територій по Дніпру та його притоках, Сіверському Дінцю, Дунаю й інших річках. Рівень забезпеченості України водними ресурсами є недостатнім і визначається формуванням річкового стоку, наявністю підземних і морських вод. Потенційні ресурси річкового стоку оцінюються у 209,8 куб. км, з яких місцевий стік на території України становить в середньому 52,4 куб. км, приток – 157,4 куб. км.

Територіальний розподіл водних ресурсів України є нерівномірним і не відповідає розміщенню водомістких господарських комплексів. Найменша кількість водних ресурсів формується у місцях зосередження потужних споживачів – Донбас, Криворіжжя, південні області України. Щонайбільше свіжої води (48 % загального споживання) споживає промисловість, 40 % води витрачається на потреби сільського господарства, 12 % припадає на житлово-комунальне господарство міст та інших населених пунктів.

					<i>ДР.09.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>		<i>Саєнко В.П.</i>			<i>Екологія та охорона навколишнього середовища</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>		<i>Кравченко І.В.</i>					61	89
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н. Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>		<i>Суворін О.В.</i>						

Водні ресурси України у сучасних умовах – один з головних лімітуючих факторів розвитку і розміщення продуктивних сил. Вони також у повній мірі визначають рівень життя і здоров'я населення. У цілому небезпечна екологічна ситуація, що склалася в Україні, особливо у галузі водного господарства, пов'язана з недоліками господарського планування, екстенсивним веденням господарства залишковим принципом виділення коштів на водоохоронні (і загалом на природоохоронні) цілі, низьким рівнем використання у водогосподарській практиці товарно-грошових відносин, недостатнім рівнем фінансування наукових досліджень у галузі водокористування, безконтрольним і без урахування місцевих умов розвитком енергетики, хімічної та металургійної промисловості.

Для підтримання природно-екологічної рівноваги в навколишньому природному середовищі і забезпечення сталого розвитку держави необхідне удосконалення управління використанням, охороною і відновленням водних ресурсів та беззастережне виконання екологічних вимог [14].

Використання та охорона водних ресурсів в нашій країні регламентується низкою законів та інших правових нормативних документів, серед яких “Водний кодекс України” (1995 р.), Закон України “Про меліорацію земель” (2000 р.), Закон України “Про питну воду та питне водопостачання” (2002 р.), Закон України "Про охорону навколишнього природного середовища" (1264-ХІІ) тощо.

Водний кодекс України регулює правові відносини з метою забезпечення збереження, наукового обґрунтування, раціонального використання вод для потреб населення і галузей економіки, відтворення водних ресурсів, охорони вод від забруднення, засмічення та вичерпання, запобігання шкідливим діям вод та ліквідації їхніх наслідків, поліпшення стану водних об'єктів, а також охорони прав підприємств, установ, організацій і громадян на водовикористання.

						Арк.
					ДР.09.01.ПЗ	62
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

Закон України “Про питну воду та питне водопостачання” визначає правові, економічні та організаційні засади функціонування системи питного водопостачання, спрямовані на гарантоване забезпечення населення якісною та безпечною для здоров'я людини питною водою.

Закон України “Про меліорацію земель” визначає засади правового регулювання суспільних відносин, що виникають у процесі проведення меліорації земель, використання меліорованих земель і меліоративних систем.

Усі спори з питань використання та охорони вод і відтворення водних ресурсів розглядаються державними органами охорони навколишнього природного середовища, водного господарства, геології, місцевими радами народних депутатів, судом, арбітражним судом або третейським судом у порядку, встановленому законодавством.

Порушення водного законодавства тягне за собою дисциплінарну, адміністративну, цивільно-правову чи кримінальну відповідальність згідно з законодавством України [15].

Технологічна схема очистки стічної води з високою концентрацією іонів амонію методом осадження магнійамонійфосфату, що була розроблена згідно мети даної наукової роботи, не має газоподібних викидів та твердих відходів.

									Арк.
									63
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.09.01.ПЗ				

7 ОХОРОНА ПРАЦІ

Закон України «Про охорону праці» є основоположним документом в галузі охорони праці, що визначає основні положення щодо реалізації конституційного права працівників на охорону їх життя і здоров'я у процесі трудової діяльності, на належні, безпечні і здорові умови праці, регулює за участю відповідних державних органів відносини між роботодавцем і працівником з питань безпеки, гігієни праці та виробничого середовища і встановлює єдиний порядок організації охорони праці в Україні. Інші нормативні акти мають відповідати не тільки Конституції та іншим законам України, але, насамперед, цьому Закону.

Організація охорони праці на підприємстві покладається на роботодавця. Останній зобов'язаний створити на робочому місці в кожному структурному підрозділі умови праці відповідно до нормативно-правових актів, а також забезпечити додержання вимог законодавства щодо прав працівників у галузі охорони праці [16].

7.1 Основні фізико-хімічні властивості, токсичність, вибухо- і пожежонебезпечність речовин, що використовуються та одержуються в виробництві

Основні фізико-хімічні властивості та характеристика токсичності хімічних речовин, які використовуються та одержують у процесі очистки стічної води з високою концентрацією іонів амонію методом осадження магнійамонійфосфату, представлені в табл. 7.1, 7.2 [17, 18].

					ДР.09.01.ПЗ			
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата				
Розробив		Саєнко В.П.			Охорона праці	Літ.	Аркуш	Аркушів
Керівник		Кравченко І.В.					64	89
Консультант						СНУ ім. В. Даля		
Н. Контроль						каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм		
Зав. каф.		Суворін О.В.						

Таблиця 7.1 – Основні фізико-хімічні властивості речовин

Назва речовини		Емпірична формула	Структурна формула	Агрегатний стан	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С
Раціональна номенклатура	Систематична номенклатура					
Магній хлорид	Хлорид магнію	MgCl ₂	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \backslash \quad / \\ \text{Mg} \end{array}$	тверда речовина	718	1412
Натрій гідроксид	Гідроксид натрію	NaOH	Na — OH	тверда речовина	323	1403
Динатрій гідроген ортофосфат	Гідрофосфат натрію	Na ₂ HPO ₄	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{Na} \\ \\ \text{O}-\text{Na} \end{array}$	тверда речовина	40	—
Магній амоній ортофосфат	Магній-амоній-фосфат	MgNH ₄ PO ₄	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{NH}_4 \\ \quad \\ \text{Mg} \quad \text{O} \end{array}$	тверда речовина	—	—

Таблиця 7.2 – Характеристики застосовуваних і одержаних речовин

Речовина	Клас шкідливості	Характер дії на організм людини	Граничнодопустима концентрація				Засоби індивідуального захисту	
			у повітрі, мг/м ³		у воді, мг/л			
			робочої зони	населеного пункту				
1	2	3	4	С _{мр} *	С _{сд} **	6	7	8
Хлорид магнію	4	При тривалому впливі на шкіру подразнює шкірні покрови (свербіння, почервоніння, сухість). При потраплянні в очі викликає подразнення слизових оболонок очей, слезотечу, почервоніння, невеликий набряк). При вдиханні – слабкість, головний біль, кашель, чхання, біль в горлі та області груді, ускладнене дихання)	2	—	0,3	350	Респіратор «Пельюстка-200», РПА-1, РУ-60М	

Продовження табл. 7.2

1	2	3	4	5	6	7	8
Гідроксид натрію	2	<p>При потраплянні на шкіру викликає опікові ураження з явищами некрозу, поширенням в глибину тканини, незагойні виразки призводять до рубцювання.</p> <p>При потраплянні в очі – різь і печіння, сльозотеча, сильний набряк і кон'юнктивіт очей, помутніння рогівки, ураження райдужної оболонки.</p> <p>При попаданні в очі розчинів або твердого луку - хімічний опік, можлива сліпота.</p> <p>При вдиханні – кашель, стиснення в грудях, нежить, сльозотеча.</p> <p>При ковтанні – опіки губ, слизової порожнини рота, стравоходу, шлунка, слинотеча, нудота, блювота, часто з кров'ю, болі в роті, за грудиною і в області живота, болючість при ковтанні, явище колапсу.</p>	0,5	–	–	–	<p>Герметичні захисні окуляри Г1, пилозахисна маска, гумові чоботи та рукавички, спецодяг з бавовни.</p> <p>Респіратор «Пелюстка-200», РУ-60М, Ф-62, У-2К</p>
Гідрофосфат натрію	–	<p>При тривалому впливі викликає подразнення слизоватих оболонок і шкірних покривів</p>	–	–	–	–	<p>Захисні окуляри з бічним захистом, гумові печатки.</p> <p>Респіратор «Пелюстка-200», РПА-1, РУ-60М</p>

Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата

ДР.09.01.ПЗ

Арк

66

Продовження табл. 7.2

1	2	3	4	5	6	7	8
Магній-амоній-фосфат	–	При тривалому впливі викликає подразнення слизових оболонок і шкірних покривів	–	–	–	–	Захисні окуляри з бічним захистом, гумові печатки. Респіратор «Пельюстка-200», РПА-1, РУ-60М

7.2 Небезпечні та шкідливі виробничі фактори на виробництві

В процесі очистки стічної води з високою концентрацією іонів амонію методом осадження магнійамонійфосфату згідно з рекомендованою технологічною схемою на виробничий персонал чинять вплив наступні шкідливі та небезпечні фактори:

- підвищена запиленість повітря робочої зони;
- підвищена температура поверхонь обладнання, матеріалів;
- застосування електричного струму;
- незадовільний мікроклімат (температура, вологість, вентиляція повітря) в приміщенні;
- недостатня освітленість робочої зони;
- хімічні речовини, що проникають в організм через органи дихання, шлунково-кишковий тракт, шкірні покриви та слизові оболонки;
- рухомі апарати та елементи машин.

Рівні небезпечних і шкідливих виробничих факторів не повинні перевищувати граничнодопустимих значень, встановлених у санітарних нормах, правилах і нормативно-технічній документації.

З метою запобігання або зменшення впливу на виробничий персонал шкідливих і небезпечних виробничих чинників передбачаються засоби колективного та індивідуального захисту.

Засоби колективного захисту направлені на:

- нормалізацію повітряного середовища виробничих приміщень і робочих місць (вентиляція, кондиціонування, опалення, автоматичний контроль і сигналізація);
- нормалізацію освітлення виробничих приміщень і робочих місць (джерела світла, освітлювальні прилади);
- захист від ураження електричним струмом (різні види огороження, захисне заземлення, автоматичне відключення, дистанційне керування);
- захист від дії механічних факторів (огороження, автоматичний контроль і сигналізація, знаки безпеки);
- захист від високих температур навколишнього середовища (огороження, автоматичний контроль і сигналізація, термоізоляція, дистанційне керування);
- захист від хімічних факторів (огороження, герметизація, вентиляція та очищення повітря, дистанційне керування, знаки безпеки).

В якості засобів індивідуального захисту, залежно від призначення, використовуються:

- засоби захисту органів дихання (протигази, респіратори);
- спеціальний одяг (комбінезони, куртки, штани, костюми, фартухи);
- спеціальне взуття (чоботи, черевики);
- засоби захисту рук (рукавиці, рукавички);
- засоби захисту очей (захисні окуляри);
- засоби захисту обличчя (захисні маски) [16].

						Арк
						68
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.09.01.ПЗ	

7.3 Заходи щодо запобігання шкідливих і небезпечних виробничих факторів

7.3.1 Розрахунок вентиляції науково-дослідної лабораторії

Вихідні данні:

Розміри приміщення:

довжина, м	7
ширина, м	6
висота, м	4
Кількість працівників	2
Кратність повітрообміну	5

В лабораторії передбачається припливно-витяжна вентиляція з механічним спонуканням.

Кількість повітря, що подається в приміщення лабораторії, визначається за формулою [19]:

$$W = K \cdot V, \quad (62)$$

де K – кратність повітрообміну, година⁻¹;

V – об'єм робочого приміщення, м³.

$$W = 5 \cdot 168 = 840 \text{ м}^3/\text{годину}.$$

Для видалення шкідливих виділень хімічні лабораторії обладнуються витяжними шафами. Кількість витяжних шаф (робочих місць) встановлюється залежно від штатного розкладу робітників лабораторії (з розрахунку на одного працівника одна шафа).

Кількість повітря, що видаляється від кожної витяжної шафи визначається за формулою:

$$W_{ш} = F_{ш} \cdot v_{ш} \cdot 3600, \quad (63)$$

де $F_{ш} = 0,7$ – площа робочого отвору витяжної шафи, м²;

$v_{ш} = 0,5$ – швидкість руху повітря, що видаляється через отвір витяжної шафи, м/с.

$$W_{ш} = 0,7 \cdot 0,5 \cdot 3600 = 1260 \text{ м}^3/\text{годину}.$$

Продуктивність вентилятора для витяжної шафи визначається за формулою [19]:

$$L = W_{ш} \cdot k, \quad (64)$$

де $k = 1,15$ – коефіцієнт підсмоктування повітря через нещільності витяжної шафи.

$$L = 1260 \cdot 1,15 = 1449 \text{ м}^3/\text{годину}.$$

За розрахованими об'ємами повітря вибирається тип стандартного промислового вентилятору.

Вибирається вентилятор типа В-06-300, що має наступні технічні характеристики:

Продуктивність	2500 м ³ /годину
Номер вентилятора	4
Напір	7 мм. вод. ст.
Частота обертання	2500 об/хв.
Тип електродвигуна	4AA56 A4
Потужність	0,12 кВт
Частота обертання	1375 об/хв.

7.3.2 Розрахунок опалення науково-дослідної лабораторії

Опалювання приміщення лабораторії здійснюється від пункту тепlopостачання. В якості опалювальних пристроїв використовуються радіатори.

Розрахункова витрата тепла на опалювання приміщення лабораторії визначається за формулою [19]:

$$Q = q \cdot F \cdot (1 + K), \quad (65)$$

де $q = 152$ – укрупнений показник максимальної витрати теплоти на опалювання 1 м^2 площі приміщення, $\text{Вт}/\text{м}^2$;

$F = 42$ – площа приміщення, м^2 ;

$K = 0,34$ – коефіцієнт, який враховує витрату теплоти на опалювання.

Отже витрата теплоти на опалювання:

$$Q_0 = 152 \cdot 42 \cdot (1 + 0,34) \approx 8555 \text{ Вт}.$$

Площа поверхні опалювальних приладів визначається за формулою [19]:

$$H = \frac{Q}{506}, \quad (66)$$

$$H = \frac{8555}{506} = 16,9 \text{ м}^2 \quad \text{або} \quad 16,9 \cdot 0,82 = 13,9 \text{ м}^2.$$

$H_{\text{екм}}$ – еквівалентний квадратний метр – площа поверхні нагріву приладу, що віддає 506 Вт теплоти при різниці середньої температури теплоносія і температури повітря в приміщенні, що дорівнює $64,5^\circ\text{C}$.
 $1 H_{\text{екм}} = 0,82 \text{ м}^2$.

Вибирається радіатор типа М-140 АО, у якого площа поверхні нагріву однієї секції $0,299 \text{ м}^2$, об'єм $4,1 \text{ м}^3$. Для забезпечення необхідної площі поверхні нагрівання встановлюється 4 радіатори по 12 секцій у кожному.

									Арк
									71
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

7.3.3 Розрахунок освітлення науково-дослідної лабораторії

Приміщення лабораторії за зоровими умовами робіт відноситься до III (точні роботи) розряду в підрозряді.

7.3.3.1 Розрахунок природного освітлення

Розрахунок природного освітлення зводиться до визначення кількості віконних отворів.

Сумарна площа віконних отворів приблизно розраховується, як добуток площі приміщення на світловий коефіцієнт приміщення та визначається за формулою [19]:

$$S_{\text{вік}} = \left(\frac{1}{5} \div \frac{1}{6} \right) \cdot S_{\text{п}}, \quad (67)$$

де $S_{\text{вік}}$ – загальна площа віконних отворів, м²;

$S_{\text{п}}$ – площа виробничого приміщення, м²;

$1/6 \div 1/5$ – світловий коефіцієнт для приміщень хімічних виробництв.

$$S_{\text{вік}} = \frac{42}{5} = 8,4 \text{ м}^2.$$

Приймається бічне одностороннє освітлення через два віконні отвори розміром $1,76 \times 2,37$ м.

7.3.3.2 Розрахунок загального штучного освітлення

Для освітлення приміщення лабораторії вибирається світильник типу ОД – відкритий люмінесцентний з лампами денного світла (ЛД).

									Арк
									72
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

Кількість рядів світильників у приміщенні лабораторії визначається за формулою [19]:

$$N_{\delta} = \frac{\hat{A}}{(\hat{l} - h_{\delta}) \cdot [L/h]}, \quad (68)$$

- де $B = 6$ – ширина приміщення, м;
 $H = 4$ – висота приміщення, м;
 $h_p = 0,8$ – висота робочої поверхні, м;
 $[L/h] = 1,5$ – числове значення коефіцієнта світильника.

$$N_{\delta} = \frac{6}{(4 - 0,8) \cdot 1,5} \approx 2 \text{ ряди.}$$

Максимально припустима відстань між рядами світильників визначається з виразу формулою [19]:

$$L_{\max} = \frac{\hat{A}}{N_p}, \quad (69)$$

$$L_{\max} = \frac{6}{2} = 3 \text{ м.}$$

Висота підвісу світильника над робочою поверхнею визначається за формулою [19]:

$$h = \frac{L_{\max}}{[L/h]}, \quad (70)$$

$$h = \frac{3}{1,5} = 2 \text{ м.}$$

Висота звисання світильників від стелі визначається за формулою [19]:

$$h_3 = H - h_p - h \quad (71)$$

$$h_3 = 4 - 0,8 - 2 = 1,2 \text{ м.}$$

						ДР.09.01.ПЗ	Арк 73
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата			

Для розрахунку штучного освітлення використовується метод світлового потоку, при цьому кількість світильників, необхідна для освітлення приміщення, розраховується за формулою [19]:

$$n = \frac{E \cdot S \cdot K}{F \cdot U \cdot Z}, \quad (72)$$

- де $E = 400$ – мінімально допустима освітленість робочих поверхонь, лк;
 $S = 42$ – освітлювана площа, м²;
 $F = 3260$ – світловий потік однієї люмінесцентної лампи потужністю 80 Вт, лм;
 $K = 1,5$ – коефіцієнт запасу для люмінесцентних ламп у приміщеннях з малим виділенням забруднень;
 $Z = 1$ поправочний коефіцієнт, що залежить від конструкції світильника, тип світильника люмінесцентний;
 $U = 1$ – коефіцієнт використання освітлювальної установки, який залежить від конструкції світильника, коефіцієнта відбиття стелі і стін, а також показника приміщення i .

Кількість світильників складає:

$$n = \frac{400 \cdot 42 \cdot 1,5}{3260 \cdot 1 \cdot 1} \approx 8 \text{ \textcircled{0}}.$$

Кожен світильник типу ОД комплектується двома лампами. Тобто необхідно використовувати 4 світильники з 8 працюючими лампами в них. Схема розташування світильників зображена на рис. 7.1.

Загальна потужність електроосвітлювальної установки визнається за формулою [19]:

					ДР.09.01.ПЗ	Арк
						74
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

$$N = \frac{n \cdot W + (0,1 \div 0,2) \cdot n \cdot W}{1000}, \quad (73)$$

де $n = 8$ – розрахункова кількість ламп, шт;

$W = 80$ – потужність однієї лампи, Вт.

$$N = \frac{8 \cdot 80 + 0,2 \cdot 8 \cdot 80}{1000} = 0,77 \hat{A} \hat{d}.$$

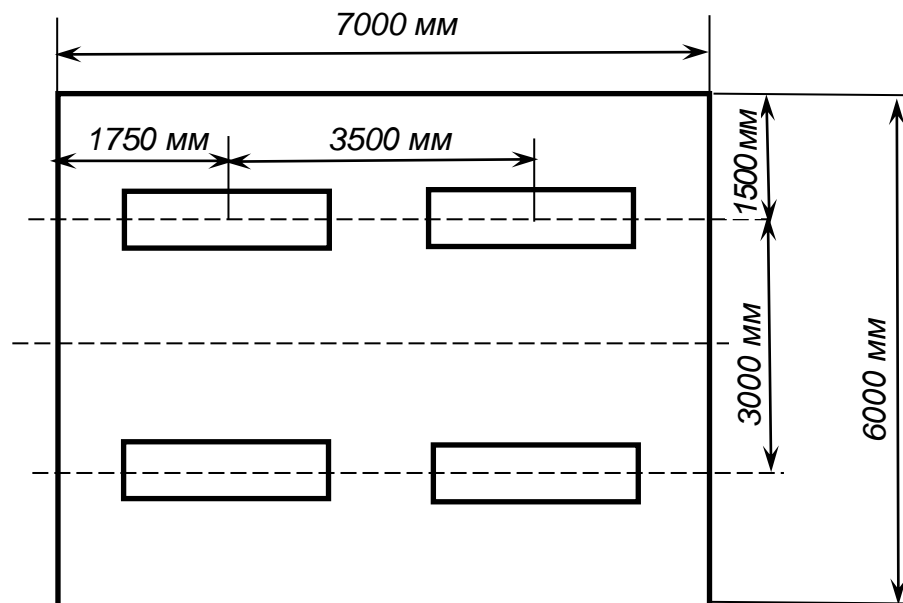


Рисунок 7.1 – Схема розміщення світильників

7.3.4. Розрахунок заземлення науково-дослідної лабораторії

Розрахунок заземлюючого контуру здійснюється, виходячи з умови, що загальний опір заземлюючого контуру $R_{зп}$ повинен бути меншим за 4 Ом.

Загальний опір захисного заземлюючого пристрою визначається за формулою [19]:

$$R_{\zeta\zeta i} = \frac{R_{\zeta} \cdot R_{\tilde{n}i}}{R_{\tilde{n}i} \cdot n \cdot \eta_{\zeta} + R_{\zeta} \cdot \eta_{\tilde{n}i}}, \quad (74)$$

- де R_3 – опір заземлювача, в якості якого використовується металевий стрижень, Ом;
- $R_{см}$ – опір металевої смуги, що з'єднує заземлювачі, Ом;
- n – кількість заземлювачів;
- $\eta_3 = 0,4$ – коефіцієнт екранування заземлювача;
- $\eta_{см} = 0,6$ – коефіцієнт екранування з'єднуючої смуги

Опір заземлювача визначається за формулою [19]:

$$R_{\zeta} = \frac{\rho}{2\pi \cdot \ell} \left(\ln \frac{2 \cdot \ell}{d} + \frac{1}{2} \ln \frac{4 \cdot t + \ell}{4 \cdot t - \ell} \right), \quad (75)$$

- де $\rho = 110$ – питомий електричний опір суглинку, Ом·м;
- $\ell = 5$ – довжина заземлювача, м;
- $d = 0,016$ – діаметр заземлювача, м;
- $t = 3,3$ – відстань від середини розташованого в ґрунті заземлювача до рівня землі, м.

Опір смуги, що з'єднує заземлювачі, визначається за формулою [19]:

$$R_{\tilde{n}i} = \frac{\rho}{2\pi \cdot L} \cdot \ln \frac{2 \cdot L^2}{b \cdot t'}, \quad (76)$$

- де $L = 26$ – довжина смуги, що з'єднує заземлювачі, м;
- $b = 0,03$ – ширина смуги, м;
- $t' = 0,5$ – відстань від верхнього кінця заземлювача до поверхні землі, м.

Кількість заземлювачів захисного заземлюючого пристрою визначається за формулою [19]:

									Арк
									76
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

$$n = \frac{\Psi \cdot R_{\zeta}}{4 \cdot \eta_{\zeta}}, \quad (77)$$

- де $\Psi = 2$ – коефіцієнт сезонності, який залежить від кліматичної зони території;
- R_{ζ} – опір заземлювача, Ом;
- 4 – припустимий загальний опір, Ом;
- $\eta_{\zeta} = 0,4$ – коефіцієнт екранування заземлювача.

$$R_{\zeta} = \frac{110}{2 \cdot 3,14 \cdot 5} \cdot \left(\ln \frac{2 \cdot 5}{0,016} + \frac{1}{2} \ln \frac{4 \cdot 3,3 + 5}{4 \cdot 3,3 - 5} \right) = 23,9 \hat{\Omega};$$

$$n = \frac{2 \cdot 23,9}{4 \cdot 0,4} = 30 \text{ \textcircled{0}};$$

$$R_{\hat{\Omega}} = \frac{110}{2 \cdot 3,14 \cdot 26} \cdot \ln \frac{2 \cdot 26^2}{0,03 \cdot 0,5} = 11,4 \text{ Ом};$$

$$R_{\zeta\hat{\Omega}} = \frac{23,9 \cdot 11,4}{11,4 \cdot 30 \cdot 0,4 + 23,9 \cdot 0,6} = 0,8 \text{ Ом}.$$

Оскільки $R_{\text{зп}} = 0,8 \leq 4 \text{ Ом}$, то можна зробити висновок, що захисний заземляючий пристрій зможе забезпечити електробезпеку лабораторії.

7.4 Заходи пожежної безпеки

Причиною пожеж в лабораторії є недотримання правил пожежної безпеки, а також неуважність і недбалість, що допущені в роботі. Пожежну небезпеку може створювати електричний струм при іскрінні, короткому замиканні. На випадок виникнення пожежі в лабораторії повинні бути

						Арк
						77
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

первинні засоби пожежогасіння. До первинних засобів пожежогасіння належать вогнегасники, пожежний інвентар (покривала з негорючого теплоізолювального полотна або повсті, ящики з піском, бочки з водою, пожежні відра, совкові лопати) та переносний пожежний інструмент.

У разі виявлення пожежі (ознак горіння) необхідно діяти відповідно до протипожежної інструкції:

- негайно перекрити газ, виключити вентиляцію та електроприлади;
- винести з приміщення вогнєбезпечні, вибухові речовини та балони з газами;
- застосувати найбільш ефективні засоби пожежогасіння;
- організувати евакуацію людей;
- повідомити про пожежу оперативно-рятувальну службу за номером 101 вказати при цьому адресу, кількість поверхів, місце виникнення пожежі наявність людей а також своє прізвище [20].

					<i>ДР.09.01.ПЗ</i>	Арк
						78
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

8 ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

Екологічний збиток навколишньому природному середовищу означає фактичні екологічні, економічні або соціальні втрати, що виникли в результаті порушення природоохоронного законодавства, господарської діяльності людини, стихійних екологічних бід, катастроф. Збиток виявляється у вигляді втрат природних, трудових, матеріальних, фінансових ресурсів в народному господарстві, а також погіршення соціально-гігієнічних умов мешкання для населення.

Під збитком від забруднення водного середовища та водного фонду територій розуміються матеріальні та фінансові втрати й збитки (прямі і непрямі), в результаті зниження біопродуктивності водних екосистем, погіршення споживчих властивостей води як природного ресурсу, додаткових витрат на ліквідацію наслідків забруднення вод і відновлення їх якості, а також виражена у вартісній формі шкода здоров'ю населення.

Економічна оцінка величини запобігання шкоди від забруднення навколишнього природного середовища є оцінка в грошовій формі можливих негативних наслідків від забруднення природного середовища, які вдалося уникнути в результаті природоохоронної діяльності територіальних природоохоронних органів, здійснення природоохоронних заходів і програм, направлених на збереження або поліпшення якісних і кількісних параметрів, що визначають екологічну якість (стан) навколишнього природного середовища в цілому і її окремих еколого-ресурсних компонентів [21].

Розрахунок економічної оцінки відверненого річного збитку в результаті зниження скидання підприємством забруднюючих домішок у водойму виконується згідно з методикою розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів на основі регіональних

					<i>ДР.09.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>	<i>Саєнко В.П.</i>				<i>Економічна частина</i>	<i>Літ.</i>	<i>Арк</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>	<i>Кравченко І.В.</i>						79	89
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

показників питомої шкоди, що представляють собою питомі вартісні оцінки збитку на одиницю (умовну тонну) наведеної маси забруднюючих речовин в усіх напрямках діяльності природоохоронних органів за формулою [22]

$$З = K_c \cdot K_{кат} \cdot K_p \cdot K_з \cdot M \cdot \gamma_e, \quad (78)$$

де $K_c = 1,5$ – коефіцієнт, що враховує збільшення шкоди водній екосистемі при самовільному або аварійному скиді;

$K_{кат} = 1$ – коефіцієнт, що враховує категорію водного об'єкту (господарсько-побутового використання);

$K_p = 1,1$ – регіональний коефіцієнт дефіцитності водних ресурсів поверхневих вод (для Луганської області);

$K_з = 1,5$ – коефіцієнт ураженості водної екосистеми;

M – маса наднормативного скиду забруднюючої речовини в водний об'єкт зі стічними водами, т;

γ_e – питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів, віднесений до 1 т умовної забруднюючої речовини, грн./т.

Маса наднормативного скиду забруднюючої речовини розраховується за формулою [22]:

$$M = (C_\phi - ГДК) \cdot Q_\phi \cdot 10^{-6}, \quad (79)$$

де $C_\phi = 2000$ – фактична концентрація забруднюючої речовини, г/м³;

$ГДК = 2$ – граничнодопустима концентрація забруднюючої речовини в воді водного об'єкта відповідної категорії (господарсько-побутового використання);

Q_ϕ – річний об'єм стічних вод, в яких міститься забруднююча речовина, м³/рік;

Питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів, віднесений до 1 т умовної забруднюючої речовини визначається за формулою [22]:

$$\gamma_{\epsilon} = \gamma \cdot A, \quad (80)$$

де γ – проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів в поточному році, грн./т;

A – безрозмірний показник відносної небезпечності забруднюючої речовини.

Проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів в поточному році розраховується за формулою [22]:

$$\gamma = \gamma_{\text{п}} \cdot \frac{I}{100}, \quad (81)$$

де $\gamma_{\text{п}} = 2129,11$ – проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів в попередньому році (2019 р.), грн./т.

$I = 104,1$ – рівень інфляції, середньорічний по Україні за попередній (2019 р.), %.

Безрозмірний показник відносної небезпечності забруднюючої речовини визначається з виразу [22]:

$$\hat{A} = \frac{1}{\tilde{A}\hat{E}} \quad (82)$$

$$M = (2000 - 2) \cdot 5 \cdot 24 \cdot 360 \cdot 10^{-6} = 86,3 \text{ т};$$

$$\gamma = 2129,11 \cdot \frac{104,1}{100} = 2216,40 \text{ грн./т};$$

						ДР.09.01.ПЗ	Арк
							81
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата			

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\Delta}} = \frac{1}{2} = 0,5;$$

$$\gamma_e = 2216,40 \cdot 0,5 = 1108,2 \text{ грн./т.}$$

Таким чином, розмір відверненого річного збитку в результаті зниження скидання підприємством забруднюючих домішок у водойму складатиме

$$З = 1,5 \cdot 1 \cdot 1,8 \cdot 1,5 \cdot 86,3 \cdot 1108,2 = 387332,52 \text{ грн.}$$

Впровадження на хімічному підприємстві запропонованої технології очистки стічної води з високою концентрацією іонів амонію методом осадження магнійамонійфосфату потребує додаткових капітальних вкладень і поточних витрат, однак дозволить утилізувати амонійний азот і значно знизити екологічний збиток навколишньому середовищу.

						Арк
						82
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.09.01.ПЗ	

ВИСНОВКИ

При виконанні магістерської роботи на тему «Дослідження фізико-хімічних основ технології очистки стічних вод від іонів амонію методом осадження» зроблені наступні висновки:

1. Огляд науково-технічної та патентної літератури показав, що для великих потоків стічних вод з високою концентрацією в них NH_4^+ найбільш ефективним методом виділення іонів амонію є спосіб хімічного осадження в вигляді магнійамонійфосфату, який може бути використаний в якості комплексного добрива.

2. З аналізу літературних даних виявлено, що на сьогоднішній день недостатньо повно вивчені закономірності процесу кристалізації магнійамонійфосфату та впливу на цей процес різних факторів. Дані дослідження необхідні для управління процесом кристалізації та отримання осаду з заданими характеристиками.

3. Досліджено процес виділення та утилізації іонів амонію зі стічних вод методом осадження магнійамонійфосфату. Вивчено закономірності процесу хімічного осадження. Встановлено, що максимальний ступінь очищення стічних вод від іонів амонію методом осадження магнійамонійфосфату за допомогою гідрофосфату натрію та хлориду магнію (понад 95%) досягається в діапазоні $\text{pH} = 8,5-10$ і при невеликому надлишку осаджувальних реагентів (5%).

4. Виявлено, що на швидкість зародкоутворення та зростання кристалів насамперед впливає не швидкість подачі та концентрація реагентів, а рівень пересичення в процесі кристалізації, який визначається перш за все величиною pH . Оптимальним режимом осадження магнійамонійфосфату є режим прямої миттєвої подачі реагентів, що полягає в додаванні до стічної води спочатку розчину Na_2HPO_4 і розчину NaOH , а потім розчину MgCl_2 .

					<i>ДР.09.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>		<i>Саєнко В.П.</i>			<i>Висновки</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>		<i>Креченко І.В.</i>					83	89
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>		<i>Суворін О.В.</i>						

Даний спосіб подачі реагентів забезпечує високий ступінь очищення стічної води, високу швидкість хімічного осадження та седиментації отриманого осаду магнійамонійфосфату.

5. Встановлено, що проведення процесу при підвищеній температурі призводить до зниження ступеня очищення стічної води та утворення дрібнодисперсної суспензії магнійамонійфосфату.

6. На підставі проведених експериментальних досліджень розроблено спосіб виділення та утилізації іонів амонію зі стічних вод, що містять підвищену кількість NH_4^+ . В результаті обробки стічної води іони амонію заміщуються на нетоксичні іони натрію та осаджуються в вигляді нерозчинної сполуки – магнійамонійфосфату. Спосіб відрізняється простотою технології, дозволяє досягнути високого ступеня очистки при обробці великих потоків стічної води, а також утилізувати аміак, оскільки магнійамонійфосфат є цінним продуктом і може використовуватися як добриво, що компенсує економічні витрати на сировину.

7. Впровадження запропонованої технології очистки стічної води від іонів амонію дозволить утилізувати амонійний азот і значно знизити екологічний збиток навколишньому середовищу.

					ПД.09.01.ПЗ	Арк
						84
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		