Форма № Н-9.02.1

СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

імені Володимира Даля

Факультет \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_інженерії\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

(повне найменування факультету)

# Кафедра\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_хімічної інженерії та екології\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

(повна назва кафедри)

**ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА**

до дипломного проекту (роботи)

освітнього ступеня **\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**бакалавр**\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**

(бакалавр, магістр)

спеціальності 6.040106 – Екологія, охорона навколишнього середовища

та збалансоване природокористування

(шифр і назва спеціальності)

спеціалізація **\_\_\_\_\_\_\_\_**

на тему: Очищення Cr6+-вмісних стічних вод промислових підприємств

Виконав: здобувач вищої освіти групи \_\_\_ ПЕО-14д\_\_

\_\_\_\_\_\_\_\_\_ \_ Григоренко Ю.Ю.\_\_\_\_\_\_\_\_\_ ……………………….

(прізвище, та ініціали) (підпис)

Керівник \_\_\_ Суворін О.В.\_\_\_\_\_ ……………………….

(прізвище та ініціали) (підпис)

Завідувач кафедрою \_\_\_Суворін О.В.\_\_ ……………………….

(прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент\_\_ Мохонько В.І.\_\_\_\_ ……………………….

(прізвище та ініціали) (підпис)

Сєвєродонецьк - 2018 р.

**ВСТУП**

Мета: ознайомлення зі способами і методами очищення промислових стічних вод від з’єднань хрому.

В останні роки істотно загострилися проблеми, пов'язані із забрудненням води. Скидання неочищених або погано очищених стічних вод в різні водойми тільки через бракування кисню може привести до зникнення всякого життя у водних об’єктах.

Кардинальне вирішення проблеми охорони навколишнього середовища полягає в розробці та впровадженні екологічно безпечних технологічних процесів, а саме у розробці маловідходних та безвідходних технологій, модернізації діючих підприємств, підвищенні якості очищення стічних вод та в впровадженні замкнутих виробничих циклів «Зворотна вода».

В даний час в оборотних системах циркулює приблизно 215 км3 Н2О, які становлять дві третини всього обсягу, що використовується промисловістю. Сучасний рівень технології очищення стічних вод дозволяє отримати воду практично будь-якого ступеня чистоти.

Таким чином, в дипломному проекті проведено SWAT-аналіз методів очищення хромвмісних стічних вод різних підприємств. На основі матриць даного аналізу обраний, як найефективніший спосіб очищення стічної води, реагентний метод.

1 Загальна характеристика Cr6+-вмісних стічних вод промислових підприємств

1.1Формування складу стічних вод

У поняття «стічні води» входять різні за походженням, складом і фізико-хімічними властивостями води, які використовувалися людиною для побутових і технологічних потреб. При цьому вода отримала забруднення, і її фізико-хімічні властивості змінилися. Стічні води різноманітні за складом і, отже, за властивостями.

За своєю природою забруднення стічних вод підрозділяються на органічні, мінеральні, біологічні. Органічні забруднення - це домішки рослинного і тваринного походження. Мінеральні забруднення - це кварцовий пісок, глина, луги, мінеральні кислоти і їх солі, мінеральні масла та інше. Біологічні та бактеріальні забруднення - це різні мікроорганізми.

Всі домішки стічних вод, незалежно від їх походження, поділяють на чотири групи відповідно до розміру часток.

До першої групи домішок відносять нерозчинні в воді грубодисперсні домішки. Нерозчинними можуть бути домішки органічної або неорганічної природи. До цієї групи відносять мікроорганізми (найпростіші, водорості, гриби), бактерії і яйця гельмінтів. Ці домішки утворюють з водою нестійкі системи. При певних умовах вони можуть випадати в осад або спливати на поверхню води. Значна частина забруднень цієї групи може бути виділена з води в результаті гравітаційного осадження.

Другу групу домішок становлять речовини колоїдного ступеню дисперсності з розміром частинок менше 10-6 см. Гідрофільні і гідрофобні колоїдні домішки цієї групи утворюють з водою системи з особливими молекулярно-кінетичними властивостями. До цієї групи належать і високомолекулярні сполуки.

Залежно від фізичних умов, домішки цієї групи здатні змінювати

свій агрегатний стан. Малий розмір часток ускладнює осадження під дією сил тяжіння. При руйнуванні агрегативної стійкості домішки випадають в осад.

До третьої групи відносять домішки з розміром часток менше 10-7 см. Вони мають молекулярну ступінь дисперсності. При їх взаємодії з водою утворюються розчини. Для очищення стічних вод від домішок третьої групи застосовують біологічні і фізико-хімічні методи.

Домішки четвертої групи мають розмір частинок менше 10-8 см, що відповідає іонному ступеню дисперсності. Це розчини кислот, солей і підстав. Деякі з них, зокрема, амонійні солі і фосфати частково видаляються з води в процесі біологічного очищення. Для зниження концентрації солей використовують фізико-хімічні методи очищення.

За своїм складом стічні води поділяються на три види: виробничі стічні води, господарсько-побутові та атмосферні.

Виробничі стічні води утворюються в результаті використання води в різних технологічних процесах. Їх кількість, а також склад і концентрація забруднюючих речовин визначаються наступними факторами:

1. видом промислового виробництва і характером технологічного процесу;
2. складом вихідної сировини і продукції, що випускається;
3. складом вихідної свіжої води і режимами технологічних процесів.

Нерівномірність припливу стічних вод погіршує роботу очисних споруд і ускладнює їх експлуатацію.

Залежно від ступеня забруднення виробничі стічні води можна розділити на три основні категорії:

1. умовно-чисті, які не призводять до змін фізико-хімічного складу води водоймища і не вимагають очищення. Ці води звичайно надходять від теплообмінних апаратів, а також утворюються при охолодженні обладнання та продуктів виробництва;
2. нормативно очищені - води, що пройшли очищення до ГДК;
3. забруднюючих речовин, скидання яких не призводить до зміни якості

води у водоймі;

1. забруднені - води, що скидаються без очищення або недостатньо очищені, з концентраціями забруднюючих речовин, що перевищують ГДК, в розрахунку на процеси розведення і самоочищення в водному об'єкті.

Господарсько-побутові стічні води утворюються при експлуатації на території підприємства санвузлів, душових, пральнь і столових. У складі таких вод розрізняють фекальні, забруднені в основному фізіологічними виділеннями людей, і господарські, забруднені різними господарськими відходами, миючими засобами. Відмінною особливістю господарсько-побутових вод є відносна сталість їх складу і висока ступінь забрудненості. Основну масу забруднень складають органічні речовини рослинного і тваринного походження, вони завжди містять велику кількість мікроорганізмів, які є продуктами життєдіяльності людини. Це найбільш небезпечна в епідеміологічному відношенні частина забруднень. Для очищення господарсько-побутових стічних вод, як правило, застосовують біологічні методи. Підприємства не відповідають за якість даних вод і направляють їх на міські очисні споруди.

Атмосферні стічні води (поверхневий стік з територій підприємств) утворюються в результаті змиву домішок, які накопичуються на території, а також дощової і талої води. Відмінною особливістю зливового стоку є різко виражена нерівномірність по витраті і концентрацій забруднень. Поверхневий стік містить в основному мінеральні забруднення - тверді (зважені) частки, а також нафтопродукти.

На забрудненість поверхневого стоку впливає багато факторів: рівень благоустрою території, щільність населення, інтенсивність руху транспорту. Підприємства ведуть облік обсягу вод даного типу. Поверхневий стік з промислових майданчиків має, як правило, більш складний склад, і концентрація забруднень в ньому вище, ніж в міському стоці.

1.2Застосування з’єднань хрому в галузях промисловості

Однією з найбільш актуальних для України екологічних проблем є запобігання забруднення водних об'єктів, в першу чергу - поверхневих водойм, промисловими стічними водами, що містять токсичні метали. Як відомо, металовмісні стічні води утворюються на промислових підприємствах в результаті технологічної обробки різної сировини, матеріалів і виробів з них.

Якою б довершеною не була очистка стічних вод, але значна кількість важких металів потрапляє в природне середовище. Серед іонів важких металів найбільш поширеними є іони хрому.

Широке використання металевого хрому в різних галузях промисловості засновано на таких його властивостях як жаростійкість, твердість і стійкість його до корозії. Як легуюча добавка хром використовується при виплавці різноманітних сортів сталі, збільшуючи її твердість, здатність до високотемпературного окислення і механічного стирання.

Дуже широко використовуються в машинобудівній, авіаційній, космічній галузях сплави хрому, які включають в себе залізо, кобальт, молібден - ферохром, ніхром.

Окис хрому є сировиною для отримання карбіду хрому, шліфувальних паст і фарб для скла та кераміки.

Хромат натрію, хромат калію і хромат амонію застосовуються у виробництві пігментів, як протрава - при фарбуванні у виробництві текстилю, як окиснювач - в органічному синтезі, в фотографії.

Біхромат натрію, біхромат калію і біхромат амонію широко застосовуються в металообробній, шкіряній, текстильній, хімічній, лакофарбовій промисловості.

Хромвмісні стоки утворюються в результаті промивання деталей після хромування, електрохімічного полірування та видалення неякісних покриттів на гальванічних виробництвах. Щорічно при промиванні виробів втрачається понад 0,5 тис. тонн хрому і обмежена кількість води - 3,2 км3/рік.

У табл. 1.1 наведені основні джерела утворення Cr6+-вмісних стічних вод промислових підприємств і дана їх загальна характеристика[1].

Таблиця 1.1 – Основні джерела утворення Cr6+-вмісних стічних вод

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Джерела утворення  стічних вод | Найменування виробництва | Галузь промисловості |
| 1 | 2 | 3 |
| Хімічне або електрохімічне полірування сталевих виробів і деталей | Підготовка поверхні перед гальванічним, хімічним, лакофарбовим покриттям | Машино- та приладобудування, електротехнічна промисловість, електроніка |
| Травлення, сенсибілізація, активація пластмас | Підготовка поверхні при металізації пластмас, нанесення на неї хімічного покриття | Приладобудування, електроніка |
| Хромування | Гальванічні і хімічні покриття | Машино- та приладобудування, електротехнічна промисловість, електроніка, чорна металургія |
| Дублення шкіри | Вироблення шкур домашніх і диких тварин | Шкіряна промисловість |
| Додання водостійкості брезенту | Обробка лляних тканин | Текстильна промисловість |
| Поділ суспензій, обробка та промивка пігментів | Виробництво мінеральних пігментів | Лакофарбова промисловість |

Попадаючи у ґрунт і воду, токсичні метали, у тому числі і з’єднання хрому, викликають антропогенні геохімічні аномалії в атмосфері, гідросфері, призводять до ослаблення життєдіяльності ґрунтових бактерій, що визначають родючість ґрунту, та негативно впливають на живі організми рослинного і тваринного світу [1].

1.3Джерела надходження з’єднань Cr6+ у стічні води гальванічних підприємств

Стічні води гальванічного виробництва становлять від 30 до 50% загальної кількості стічних вод, які утворюються на підприємствах. Середній обсяг гальванічних стічних вод, що утворюються на одному гальванічному виробництві, становить 600-800 м3/добу. Гальванічне виробництво відноситься до числа найбільш неекономічних, відрізняється шкідливими умовами праці, великою кількістю відходів. Щорічно скидається до 1 км3 токсичних стічних вод, що містять до 50 тис. тонн важких металів, 25-30% цих стічних вод потрапляє у водні басейни.

Відходи в гальванотехніці утворюються внаслідок виносу висококонцентрованих (порядку 100 г/л) розчинів. З відходами тісно пов'язана і проблема знешкодження - очищення двох допоміжних потоків: промивної води (2 м3/м2) і повітря (100 м3/м2). Необхідність застосування води і повітря в таких значних кількостях пов'язана з недосконалістю застосовуваного обладнання [1].

Стічні води гальванічного виробництва часто містять в своєму складі з'єднання трьох-і шестивалентного хрому [1-2].

Джерелом надходження Cr (VI) служать промивні води ванн хромування, хроматування, травлення міді та латуні, анодування алюмінію [2,3]. З'єднання Cr (III) рідше зустрічаються в промивних водах гальванотехніки і в основному є продуктом відновлення Cr (VI) іонами Fe (II), органічними відновниками або при травленні міді. Останнім часом в практику хромування стали впроваджувати електроліти на основі сполук Cr (III) [4,5].

Основним завданням знешкодження стічних вод, що містять сполуки шестивалентного хрому, є відновлення до тривалентного стану. Сполуки Cr3+

більш ніж в 100 разів менш токсичні і схильні до гідролізу в лужному середовищі, що дозволяє видаляти їх у вигляді гідроксиду при подальшому очищенні. Відомі способи відновлення шестивалентного хрому можна умовно поділити на ті, що протікають в рідкій фазі (в кислотному, лужному і

нейтральному середовищах) і гетерофазні (відновлювальні, сорбційно-відновлювальні та електрохімічні).

Відновлення хрому в кислому середовищі можна здійснювати за будь-яких об'ємних витратах води в досить широкому діапазоні концентрацій. [23

Щорічно при промиванні виробів втрачається понад 3,3 тис. тонн цинку, 2,4 тис. тонн нікелю, 0,5 тис. тонн хрому і обмежена кількість води - 3,2 км3/рік [3].

Наведені дані показують, що стічні води гальванічного виробництва, що містять іони важких металів, завдають величезної екологічної шкоди. Вони пов'язані з втратою дефіцитних матеріалів, руйнуванням навколишнього середовища і погіршенням здоров'я людини.

1.4Хромвмісні стічні води заводів машинобудівельної промисловості

Машинобудівні підприємства мають досить широку номенклатуру по галузях. До них відносяться авіаційні, автомобільні, транспортні, верстатобудівні, електромеханічні та інші заводи. Для всіх цих підприємств, незалежно від виробів, що випускаються, загальним є основні технологічні процеси і цехи: механічні, інструментальні, ковальсько-пресові, складальні.

В таких виробництвах значний обсяг води використовується в операціях

промивки виробів, при яких вода забруднюється механічними домішками, маслами і емульсією.

Кількість виробничих стічних вод на машинобудівних заводах коливається в значних межах залежно від характеру виробництва і їх потужності.

Стічні води більшості заводів машинобудівної промисловості можна розділити на наступні основні категорії:

I - чисті від охолодження технологічного обладнання (50-80% загальної кількості);

II - забруднені механічними домішками і маслами (10-15%);

III - забруднені кислотами, лугами, солями, сполуками хрому, ціану та іншими хімічними речовинами (5-10%);

IV - відпрацьовані мастильно-охолодні рідини (МОР) або емульсії (до 1%);

V - забруднені пилом вентиляційних систем (10-20%);

VI - поверхневі (дощові, талі, поливально-мийні).

Концентрація шестивалентного хрому у стічних водах машинобудівних підприємств складає в промивних водах 0,01-0,08 г/л, у відпрацьованих розчинах - 50-250 г/л.

Для знешкодження хромвмісних стічних вод використовують сірчану кислоту і бісульфіт або сульфат натрію. Кількість сірчаної кислоти має забезпечувати підтримку рН стічних вод в межах 2,5-3. Дозу бісульфіт натрію при концентрації шестивалентного хрому до 100 мг/л приймають рівною 7,5 частин по масі на 1 частина хрому; при концентрації хрому понад 100 мг/л - 5,5 частин по масі на 1 частина хрому. Потім в хромвмісні води для осадження гідроксидів перед відстійниками подають вапняне молоко до досягнення стоками рН = 8,5-9. Для очищення стічних вод від шестивалентного хрому можливе застосування залізовмісних реагентів (залізного купоросу, відпрацьованих травильних розчинів, залізної стружки).

Для очищення стічних вод від шестивалентного хрому можливе

застосування біохімічного методу, що полягає в перекладі шестивалентного хрому в тривалентний і далі в гідроокис, який легко осаджується під дією мікроорганізмів, що знаходяться в побутових стічних водах. Процес очищення відбувається в спеціальних спорудах - біовідновниках при відсутності кисню повітря і при змішуванні в певних пропорціях стічних вод, забруднених шестивалентним хромом.

Забруднені стоки не повинні містити зважених речовин, масел, нафтопродуктів, катіонів міді і нікелю більше 5 мг/л для кожного катіона окремо або в сумі. Концентрація шестивалентного хрому в стоці не обмежується, рН стоку повинен бути в межах 6, емульсію можна спрямувати для подальшого очищення і доочищення в потік стічних вод II категорії.

1.5 З’єднання Cr6+ у стічних водах шкіряного виробництва

Для збереження структури і запобігання гниття шкіру піддають обробці різними дубильними речовинами. Для цієї мети широко використовують тривалентний хром, зазвичай гідрат основного сульфату хрому. Тривалентний хром часто готують на шкіряній фабриці відновленням шестивалентного хрому цукром і сірчаною кислотою.

Втрати розчинних з'єднань в стоках шкіряного виробництва поступово

зростають, оскільки дешевше купувати хромвмісні речовини заново, ніж проводити виділення хрому. Бажання збільшити швидкість дублення за рахунок посилення проникнення хромових солей в шкіру при використанні більш високих концентрацій хрому сприяє значному збільшенню концентрації даного елементу в стічних водах. Навіть на найбільш ефективних шкіряних підприємствах близько 1/3 закуповуваної кількості з'єднань хрому викидається зі стічними водами: на деяких виробництвах допускається викид навіть половини всього закуповуваного хрому.

Великі кількості хрому викидаються також разом з відходами шкіри, що утворюються на стадіях обрізки та лощіння. Такі втрати можуть досягати 2/3 від загальної кількості хрому, введеного в процес. Це становить значну

небезпеку для навколишнього середовища, оскільки іони хрому, особливо шестивалентного, отруйні. Середня шкіряна фабрика щодня скидає близько 1000 кг хрому в розрахунку на Cr2O3. З цієї кількості 50-60% видаляються зі стічними водами і 40-50% з відходами шкіри.

Безперервний процес виділення хрому зі стічних вод шкіряних виробництв включає безперервне перемішування хромвмісного осаду з безперервною фільтрацією і проходженням через послідовно розташовані зони фільтрування. Метод є економічно ефективним і привабливим з точки зору екології. Сполуки хрому, які виділяються при використанні даного методу, можуть бути використані для приготування свіжих дубильних розчинів.

1.6Методи утилізації Cr6+-вмісних стічних вод промислових підприємств

Для очищення водних розчинів від сполук Cr6+ пропонується використовувати велику кількість методів. До них відносять хімічні, фізико-хімічні, механічні та біологічні. Хімічні методи поділяються на нейтралізацію, окислення, відновлення та реагентні методи; фізико-хімічні поділяються на коагуляцію, флокуляцію, сорбцію, іонний обмін, екстракцію, мембранні методи (зворотний осмос, ультрафільтрацію), методи перетворення (деструкцію, електрокоагуляцію), методи поділу (електродіаліз, електрофлотацію) та комбіновані.

На сьогодні для порівняння ефективності очищення і чіткого уявлення про наслідки очищення виробничих стічних вод запропоновано використовувати SWOT-аналіз [4]. Він являє собою метод стратегічного планування, що полягає у виявленні факторів впливу внутрішнього і зовнішнього середовища організації і поділі їх на категорії, які складають матрицю SWOT-аналізу.

Акронім SWOT був вперше введений в 1963 році в Гарварді на конференції з проблем бізнес-політики професором Кеннетом Ендрюсом (англ. Kenneth Andrews).

У 1965 році чотири професора Гарвардського університету - Леранед (англ. Leraned), Крістенсен (англ. Christensen), Ендрюс (англ. Andrews) і Гут (англ. Guth) - запропонували технологію використання SWOT-моделі для розробки стратегії поведінки фірми. Була запропонована схема LCAG (за початковими літерами прізвищ авторів), яка заснована на послідовності кроків, що призводять до вибору стратегії.

В даний час, SWOT-аналіз використовується в різних галузях, як в даному випадку, наприклад, для порівняння ефективності очищення промислових стічних вод.

Матриця SWOT-аналізу зазвичай складається з 4 основних полів: Strengths (сильні сторони), Weaknesses (слабкі сторони), Opportunities (можливості) і Threats (загрози). Сильні (S) і слабкі (W) сторони є факторами впливу внутрішнього середовища об'єкта аналізу (на що сам об'єкт здатний реагувати); можливості (O) і загрози (T) є факторами зовнішнього впливу середовища (які можуть впливати ззовні і при цьому не можуть контролюються самим об'єктом).

На основі SWOT-аналізу здійснено оцінку методів очищення виробничих стічних вод від Cr6+ , а саме, методи іонного обміну, адсорбції та електродіалізу. Кожен із методів має свої переваги, недоліки, загрози, що виникають у зовнішньому середовищі та можливості процесу, використання яких створює нові переваги.

Метод іонного обміну заснований на обміні між іонами, що знаходяться в розчині, і іонами, присутніми на поверхні іонообмінної смоли. Процес іонного обміну є періодичним і складається з декількох стадій: очищення води або розчину, промивка іоніта, регенерація іоніта, остаточне відмивання іонообмінника. Оскільки Cr6+ знаходиться в розчиненому стані, іони зв'язуються зі смолою і витісняють раніше пов'язані іони (зазвичай Cl- або OH- іони).

Після того, як смоли акумулювали хром в достатній кількості обмінних

реакцій, відбувається прорив порогового значення зв'язків і його відновлення до Cr3+ [6]. Результати SWOT-аналізу очищення промислових стічних вод від Cr6+ методом іонного обміну наведені в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4 - Аналіз очищення промислових стічних вод від Cr6+ методом іонного обміну

|  |  |
| --- | --- |
| Сильні сторони (переваги процесу) | Слабкі сторони (недоліки процесу) |
| очищення до вимог ГДК;  повернення очищеної води до 95% в оборот. | велика витрата реагентів для регенерації іонітів та обробки смол;  періодичність процесу;  громіздкість обладнання. |
| Можливості процесу | Загрози |
| можливість утилізації важких металів;  можливість очищення в присутності ефективних лігандів. | утворення вторинних відходів - елюатів, що вимагають додаткової переробки;  необхідність попереднього очищення стічних вод від масел, ПАР, розчинників, органіки, зважених часток;  необхідність попереднього поділу промивних вод від концентратів;  висока вартість смол. |

Метод адсорбції полягає в поглинанні речовини поверхневим шаром сорбенту, в якості яких використовують синтетичні сорбенти, деякі відходи виробництва (золу, шлаки), мінеральні сорбенти (глини, силікагелі, алюмогелі, гідрати оксидів) та активоване вугілля. Процес адсорбційного вилучення Cr6+ проводиться при інтенсивному перемішуванні адсорбенту з розчином, відстоюванні і подальшій фільтрації розчину. Шестивалентний хром адсорбується на активованому вугіллі у вигляді аніонів, таких як HCrO4- і CrO42- [7]. Результати SWOT-аналізу очищення промислових стічних вод від Cr6+ адсорбційним методом наведені в таблиці 1.5.

Таблиця 1.5 - Аналіз очищення промислових стічних вод від Cr6+ методом адсорбційного очищення

|  |  |
| --- | --- |
| Сильні сторони (переваги процесу) | Слабкі сторони (недоліки процесу) |
| Залишкові концентрації хрому складають 0,5-4 мг/л;  очищення до вимог ГДК;  відсутність вторинного забруднення вод, які пройшли очищення;  можливість використання як адсорбентів відходів виробництв | висока вартість і дефіцитність сорбентів;  велика витрата реагентів для регенерації сорбентів;  короткий період експлуатації сорбентів. |
| Можливості процесу | Загрози |
| можливість спільного видалення різних за своєю природою домішок;  можливість рекуперації (повернення) сорбованих речовин. | утворення вторинних відходів, що потребують додаткової переробки;  неможливість здійснення процесу обробки забруднених вод без їх вилучення. |

Реагентний метод нейтралізації хромвмісних стоків полягає в перекладі хрому в тривалентний стан і осадженні його у вигляді нерозчинного продукту. Метод порівняно простий в реалізації і працює у великому діапазоні параметрів стоків (якісний і кількісний склад, рН і т.д.), що в умовах реального виробництва вельми зручно, так як на більшості вітчизняних виробництвах не відбувається поділу стоків від різних процесів за типом іонів-забруднювачів.

 Для відновлення шестивалентного хрому в стоках пропонуються різні реагенти, як неорганічної (сірчистий газ, сульфід, сульфіт, бісульфіт і тіосульфат натрію, суміш алюмінію з залізом), так і органічної природи (гідразин, гідроксиламін, клітковина деревини, рослинні відходи).

Залишкові концентрації хрому в розчині при перекладі його в гідроксид складають 0.1-0.05 мг/л при рН = 8,5-9,0. Однак присутність великої кількості сульфатів перешкоджає осадженню гідроксиду хрому (III) через утворення комплексних форм сульфатів металу. Тому досягнення ГДК по хрому при реагентному методі утилізації хромвмісних стоків часто утруднено.

Таблиця 1.6 - Аналіз очищення промислових стічних вод від Cr6+ методом реагентного очищення

|  |  |
| --- | --- |
| Сильні сторони (переваги процесу) | Слабкі сторони (недоліки процесу) |
| Залишкові концентрації хрому складають 0,1-0,05 мг/л;  універсальність;  простота експлуатації. | не забезпечується ГДК для рибогосподарських водойм;  громіздкість обладнання;  значні витрати реагентів;  неможливість повернення в оборотний цикл очищеної води через підвищений солевмісту;  утрудненість вилучення з шламу важких металів для утилізації;  потреба в значних площах для шламовідвалів. |
| Можливості процесу | Загрози |
| Не має потреби в поділі промивних вод  і концентратів;  широкий інтервал початкових концентрацій. | утворення вторинних відходів, що потребують додаткової переробки;  додаткове забруднення стічних вод.; |

Зворотнім осмосом і ультрафільтрацією називають процеси фільтрування розчинів через напівпроникні мембрани під тиском, що перевищує осмотичний тиск. Мембрани пропускають молекули розчинника, затримуючи розчинені речовини. При зворотного осмосу виділяються частки (молекули, гідратовані іони), розміри яких не перевищують розмірів молекул розчинника. При ультрафільтрації розмір окремих частинок на порядок більше.

Від фільтрації такі процеси відрізняються відділенням частинок менших розмірів. Тиск, необхідний для проведення процесу зворотного осмосу (6-10 МПа) значно більше, ніж для проведення процесу ультрафільтрації (0,1-0,5 МПа).

При зворотному осмосі ступінь вилучення хрому дорівнює 94-95%. Відзначено, що з ростом рН швидкість фільтрування зменшується в 3 - 4 рази, а при більш низьких рН термін служби мембран зменшується.

Остаточний вміст хрому при очищенні стічних вод методом зворотного осмосу становить 0,5 мг/л.

Таблиця 1.7 - Аналіз очищення промислових стічних вод від Cr6+ методом зворотного осмосу

|  |  |
| --- | --- |
| Сильні сторони (переваги процесу) | Слабкі сторони (недоліки процесу) |
| Залишкова концентрація хрому складає  0,5 мг/л;  повернення очищеної води до 60% в оборотний цикл;  утворюють міцні комплексні сполуки. | Необхідність попереднього очищення стічних вод від масел, ПАР, розчинників, органіки, зважених речовин;  дефіцитність і дорожнеча мембран;  складність експлуатації,  великі площі, високі капітальні витрати. |
| Можливості процесу | Загрози |
| Можливість очищення до вимог ГДК;  можливість утилізації важких металів;  можливість очищення у присутності лігандів. | Високі вимоги до  герметичності установок;  відсутність селективності;  чутливість мембран до зміни параметрів стоків, що підлягають очищенню. |

Висновок:

Приведений аналіз свідчить, що саме метод реагентного очищення промислових стічних вод від з’єднань хрому є найефективнішим. Залишкові концентрації хрому з використанням реагентного методу складають 0,1-0,05 мг/л, що менше за остаточні концентрації при інших методах.

2 Оцінка впливу хрому і його сполук на навколишнє середовище

2.1 Механізми загальнотоксичного і специфічного впливу хрому і його сполук на живий організм

Як відомо, до важких металів, куди входить і хром, відносяться елементи, що володіють металевими властивостями і мають високу щільність. До цієї групи відносять 40 елементів з щільністю вище 6 г/см3 і 5 г/см3.

Важкі метали, в тому числі і хром, небезпечні для довкілля і людини тим, що вони мають здатність накопичуватися в організмах і втручатися в метаболічний цикл. Вони здатні швидко змінювати свою хімічну форму при переході з одного середовища в інше, не піддаючись біохімічному розкладу, а також вступають в численні хімічні реакції один з одним і з біологічно важливими неметаллами. Ці елементи каталізують численні хімічні реакції, що протікають в будь-якій сфері і, в залежності від ряду умов, можуть надавати токсичний вплив на живі організми [82, 142, 143, 144]. Токсичні процеси, що розвиваються в результаті дії важких металів на організм, в залежності від властивостей металів і умов реалізації їх загальнотоксичної і специфічної дії, проявляються у формі гострих, підгострих і хронічних інтоксикацій, спеціальних токсичних процесів (мутагенезу, канцерогенезу та ін.).

Токсичність хрому визначається численними внутрішніми і зовнішніми чинниками. Ступінь токсичного ефекту хімічної речовини залежить від біологічних особливостей організму, віку, статі та індивідуальної чутливості, хімічної структури металу а також факторів зовнішнього середовища (температури, вологості, атмосферного тиску).

Сполуки хрому можуть призводити до тяжких опіків шкіри і супроводжуватися гострою інтоксикацією, пов'язаної зі всмоктуванням цих сполук. Хромові опіки шкіри, незважаючи на їх незначну глибину і обмежену поверхню, протікають важко, супроводжуються симптомами гострого отруєння і дають високу летальність. Вони призводять до морфологічних та гістохімічних порушень у внутрішніх органах.

У працюючих із з'єднаннями шестивалентного хрому (хромової кислоти, хроматів і біхроматів) можливий розвиток круглих виразок шкіри з твердими і крутими краями. Хромові виразки і ерозії, а також гострі дерматити, виникають особливо часто в перші 6 місяців роботи. Серед всіх професійних захворювань шкіри, викликаних хромом, 71,1% складають дерматити і 27,3% - екземи.

Надходження сполук хрому з питною водою протягом 20 діб призводить до утворення в слизовій шлунку дрібноточкових крововиливів і розвиток ерозивного гастриту [241]. Надходження солей хрому з питною водою (в дозі 0,5 мг/кг) має виражений вплив на імунну систему, що проявляється в зниженні кількості клітин в органах.

Надходження хромових з'єднань з їжею в дозі 5 мг/кг викликає суттєві порушення функції ендокринних залоз. У залозах виникають зміни, що свідчать про підвищення фолікулярного епітелію щитовидної залози, клітин кори надниркових залоз і β-клітин інсулярного апарату підшлункової залози. Стимулюється гормональна активність.

Вплив шестивалентного хрому на організм людини і тварин супроводжується широким спектром токсичних ефектів і, залежно від способу надходження (інгаляційний, через травний тракт або шкіру), призводить до пошкодження внутрішніх органів (легені, шлунок, нирки, печінка) та шкірних захворювань (виразки, екзема, алергічний контактний дерматит).

Глибина метаболічних порушень залежить від тривалості впливу Cr(VI) на організм. За тривалим надходженням Cr(VI) з повітрям відбувається порушення функцій дихальної, травної, видільної, кістково-м’язової, нервової та імунної систем, збільшується ризик розвитку злоякісних пухлин.

Наявні випадків смертельного отруєння людей сполуками шестивалентного хрому базується в дозах 4,1 та 29 мг/кг маси. Летальна доза (LD50) для щурів у разі перорального введення Cr(VI) становить 16,0 мг/кг маси тіла у самок і 24,5 мг/кг маси у самців.

На сьогодні доведена канцерогенна дія шестивалентного хрому за

надходженням через дихальну систему і легені. Проблема щодо канцерогенного впливу Cr(VI) в разі перорального надходження остаточно не з’ясована. Загалом, вважають, що надходження Cr(VI) в низьких або помірних дозах через травну систему не спричиняє канцерогенного ефекту, тому що в шлунку Cr(VI) відновлюється до Cr(III). Показано, що не лише шлунковий сік, а й продукти секреції слинних залоз здатні відновлювати шестивалентний хром до тривалентного. Це забезпечує захист від токсичних ефектів металу, введеного через шлунково-кишковий тракт.

На сьогодні наявно багато даних щодо канцерогенних ефектів шестивалентного хрому за умов надходження з питною водою. Тому важливою проблемою є забруднення хромом питної води, яке часто трапляється в системах водопостачання [8].

2.2 Екотоксикологія хрому та його сполук

Вплив хрому і його сполук на найрізноманітніші організми в навколишньому середовищі становить значний інтерес, так як прояснюються багато питань екотоксикології хрому, що дозволяє деталізувати особливості загальнотоксичного і специфічного впливу цієї хімічної речовини як на людину, так і на інші теплокровні особини.

Вплив на мікроорганізми різних хімічних, фізичних факторів часто за своєю інтенсивністю перевищує компенсаторні можливості екологічної системи тваринного організму, найважливішою складовою частиною якої є його мікрофлора.

Надходження хрому і його сполук в живий організм прямо або побічно зачіпає складну мікроекологічну систему. У порівнянні з тривалентним хромом токсичний ефект шестивалентного хрому на морфологічні властивості різних мікроорганізмів більш виражений [147, 148].

Мікроорганізми, як і будь-яка жива субстанція, мають комплекс захисних механізмів, що забезпечують запобігання токсичних впливів.

У промисловій мікробіології, в зазначеному напрямку, зроблені важливі кроки, коли було виділено культури мікроорганізмів, які відновлюють шестивалентний хром в тривалентний [149]. Це дозволило з успіхом використовувати ці бактерії для біологічної очистки стічних вод хромового виробництва.

Дана властивість притаманна, головним чином, грамнегативним, гетеротрофним рухомим паличкам, факультативним анаеробам.

Літературні дані про токсичність сполук хрому для бактерій досить суперечливі. Мінімальна переважна концентрація Cr(VI) для ешерихій колі дорівнює 2\*107 м [150], а за іншими даними - 0,5\*102м [151].

Екотоксикологія, як відомо, охоплює широке коло самостійних наукових напрямків, серед яких важливе місце займають дослідження, спрямовані на вивчення наслідків забруднення водного середовища. При цьому спостереження ведуться не тільки за рівнем забруднення абіотичних компонентів водного середовища (вода, донні опади та ін.), а й живими організмами, що населяють водне середовище. Використання організмів-моніторів (організми-індикатори, тест-організми) дає можливість оцінити вплив присутніх у водному середовищі металів на біоту даної водойми. Метали, присутні у водному середовищі, можуть надходити в організми безпосередньо з розчину, з їжею і зваженими частинками.

Токсичність металів підвищується зі зростанням температури, дефіцитом кисню, зниженням pH і жорсткості води.

Кількісна здатність металів накопичуватися в тканинах характеризується рядом коефіцієнтів. Коефіцієнт концентрування і накопичення (КК, КН) являє собою відношення вмісту металу в організмі або окремої тканини до концентрації в воді. Коефіцієнт розподілу (КР) являє собою відношення вмісту металів в тканинах до змісту (концентрації) в крові. Важливим екотоксикологічним показником є ​​коефіцієнт біопосилення (КБ), що представляє собою співвідношення металів в тканинах хижаків і жертви, згідно

екологічного трофічного ланцюжка.

При визначенні концентрації токсичних металів, які надають той чи інший ефект на гідробіонти, виділяють діючі концентрації (ДК), ефективні концентрації (ЕК) і летальні концентрації (ЛК).

Шкідливий вплив хрому на водойми залежить від валентності його сполук, якісного складу води (вміст кисню, аміаку, нітритів і нітратів), виду водних організмів, що мешкають в ньому [41]. Сполуки хрому мають шкідливий вплив на самоочищення водойм, гальмують або зовсім припиняють біохімічні процеси, що сприяють мінералізації води.

Значною токсичністю для водних організмів мають хромова кислота, триокис хрому, біхромати, які згубно діють, починаючи з концентрації 0,1 мг/л [17].

Для риб LD50 шестивалентного хрому становить 30-50 мг/л, а концентрація хрому у воді, починаючи з 5 мг/л, вважається токсичною. У той же час для лососевих риб небезпечна навіть концентрація 0,02 мг/л. Форель акумулює хром у вигляді хромату при його концентраціях у воді вище 0,001 мг/л. У зв'язку з кращою розчинністю тривалентного хрому у воді для риб більш токсичні сполуки Cr(III).

Також, поблизу підприємств, де хром застосовується в процесі виробництва, його сполуки можуть потрапляти в атмосферне повітря і забруднювати його.

На заводах в ході технологічного процесу утворюються пил хроміта при його випалюванні, біхромати і хромовий ангідрид при упарюванні. При виробленні хромового ангідриду в повітря надходять гази хлористого хрому.

Внаслідок неповного уловлювання скруберами даного елементу в атмосферу щодня викидається 700 кг його сполук в перерахунку на хромовий ангідрид.

Надходження хрому в атмосферу призводить до того, що в повітрі заводського майданчику міститься 0,06-0,11 мг хромового ангідриду на 1 м3.

Враховуючи, що разова гранично допустима концентрація становить 0,0015 мг/м3 [57].

Досить важливим є також відомості токсичного впливу хрому і його сполук на рослинні угруповання. Збільшення вмісту металів в ґрунті відбивається на її біологічній активності та зростанні і розвитку рослин. Хром, внесений в ґрунт з розрахунку 1 мг/кг, пригнічує нітрифікацію органічних речовин. Зрошення ґрунтів стічними водами, що містять хром, супроводжується збільшенням його накопичення в овочах в порівнянні з цими культурами, вирощеними з використанням звичайної води [17,35].

Додавання тривалентного хрому з водою в ґрунт в концентраціях від 3,4 до 17,3 мг/л надає невелику токсичну дію на посіви. Хромат натрію, внесений в ґрунт з водою в концентрації 0,1 мг/л, шкідливо впливає на зростання пшениці, жита, кукурудзи і гороху. Явища хлорозу у вівса виникають при використанні біхромату калію в концентрації 5 мг/л; при його концентрації 10 мг/л явища хлорозу носять виражений характер, а при концентрації 10-50 мг/л зростання цієї культури затримується [17, 35].

Отже, дія хрому на рослинний організм залежить від природи елемента, його змісту в навколишньому середовищі, характеру ґрунту, форми хімічної сполуки, часу від моменту забруднення.

Таким чином, екотоксикологічна оцінка хрому пов'язана з його впливом на мікроорганізми (бактерії, фаги), гідробіонти (дафнії, мідії, водорості, риби), рослинні угруповання. Ці відомості, поряд з порушенням темпів і інтенсивності процесів біопродуціювання і деструкції органічної речовини у водному середовищі, аномалій в динаміці вмісту розчиненого кисню в умовах хромової інтоксикації, служать вихідними фактичними матеріалами для подальшого аналізу загальнотоксичної і специфічної дії досліджуваних хімічних речовин на живі організми.

4 Експериментальна частина

4.1 Методика визначення змісту Cr6+ в промислових стічних водах

4.1.1 Визначення масової частки хрому в перерахунку на CrO3 об’ємним методом

Об’ємний метод заснований на окисленні тривалентного хрому до шестивалентного хлорною кислотою в сірчанокислому середовищі з подальшим титруванням хромової кислоти розчином солі Мора в присутності індикатора фенілантранілової кислоти.

В ході аналізу було відібрано 5 мл модельного розчину промивної води. Дану наважку помістили в конічну колбу (місткістю 250 мл), додали 10 мл 20%-го розчину сірчаної кислоти і 1 мл ортофосфорної. Розчин розбавили водою до 150 мл, додали 3 краплі фенілантранілової кислоти, перемішали і титрували розчином солі Мора до переходу вишневого фарбування в смарагдово-зелене.

Після чого була проведена обробка результатів. Виконавши обчислення концентрації CrO3 за формулою (1), знайшли масову частку хрому в перерахунку на CrO3 у 200 мл розчину промивної води за формулою (2):

(1)

де V – об’єм 0,2 н. розчину солі Мора, витрачений на титрування, мл;

0,003855 – маса окису хрому, що відповідає 1 мл 0,2 н. розчину солі Мора, г;

К – поправочний коефіцієнт до титру 0,2 н. розчину солі Мора, який дорівнює 0,81;

m – кількість аналізованого розчину промивної води, мл.

(2)

де 0,2– кількість модельного розчину промивної води, л.

4.1.2 Визначення масової частки хрому в перерахунку на H2CrO4 у розчині хромату цинку об’ємним методом з урахуванням стехіометрії

ZnSO4 + H2CrO4 → ZnCrO4 + H2SO4

Знаючи кількість CrO3 у 200 мл модельного розчину промивної води, була визначена кількість хрому в перерахунку на H2CrO4 у розчині хромату цинку за формулою (3):

(3)

де - молярна маса H2CrO4 , яка дорівнює 118, г/моль;

- молярна маса CrO3 , яка дорівнює 100, г/моль.

Використавши розрахункове значення та молярні маси кожного із з'єднань, знайшли кількість ZnSO4,  ZnCrO4 таH2SO4 відповідно:

4.1.2 Методика проведення експерименту:

для проведення даного експерименту був приготований модельний розчин промивної води після розведення води відпрацьованого електроліту хромування.

Склад електроліту хромування (г/л):

* ангідрид хромовий CrO3 – 200;
* кислота сірчана H2SO4 –2,0;
* кислота борна H3BO3 – 20;
* домішки: окис хрому – 7, залізо – 8, мідь – 5, нітрати (сліди).

Таблиця 4.1 - Кількість ZnSO4 з урахуванням стехіометрії

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | ZnSO4 | |
| мг | мл |
| 50%(недоліку) | 11,06 | 0,05 |
| 100%(стехіом.) | 22,12 | 0,1 |
| 20% | 26,54 | 0,12 |
| 50% | 33,18 | 0,15 |
| 200% | 44,24 | 0,21 |

Після розрахунку кількості сульфату цинку, зробили 5 розчинів з додаванням 200 мл модельного розчину промивної води та з додаванням ZnSO4 відповідно до 50%(недоліку); 100%(стехіом.); 20%; 50%; 200%. Далі визначили залишковий вміст H2CrO4. Експериментальні дані за часом відстоювання представили в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Експериментальні значення залежності висоти осідання осаду від часу для кожного із розчинів

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 50%(недоліку) | | 100%(стехіом.) | | 20% | | 50% | | 200% | |
| Н,  см | τ,  хв. | Н,  см | τ,  хв. | Н,  см | τ,  хв. | Н,  см | τ,  хв. | Н,  см | τ,  хв. |
| 0,6 | 3,20 | 0,3 | 4,10 | 1,0 | 3,20 | 0,5 | 2,45 | 0,5 | 2,30 |
| 1,5 | 6,18 | 0,7 | 7,13 | 1,7 | 12,05 | 1,1 | 4,10 | 1,5 | 4,03 |
| 2,0 | 7,25 | 1,2 | 9,45 | 2,1 | 16,30 | 1,5 | 4,50 | 3,2 | 5,10 |
| 3,2 | 10,05 | 2,9 | 14,35 | 3,2 | 20,23 | 2,4 | 5,40 | 4,8 | 5,50 |
| 3,5 | 12,00 | 3,7 | 17,03 | 4,0 | 22,58 | 3,3 | 7,06 | 5,3 | 6,15 |

Далі за формулою (4) розрахували об’єм освітленої рідини:

(4)

де - висота освітленої рідини в залежності від часу, см;

(5)

де d – діаметр склянки, в якій знаходиться аналізований розчин, см.

Таблиця 4.3 – Розрахункові значення площі для кожного із розчинів

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 50%(недоліку) | 100%(стехіом.) | 20% | 50% | 200% |
| , см2 | 46,54 | 46,54 | 28,26 | 7,07 | 34,20 |

Таблиця 4.4 – Об’єм освітленої рідини кожної із проб аналізу

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 50%(недоліку) | | 100%(стехіом.) | | 20% | | 50% | | 200% | |
| V, мл | τ, хв. | V, мл | τ, хв. | V, мл | τ, хв. | V, мл | τ, хв. | V, мл | τ, хв. |
| 209,43 | 0 | 218,75 | 0 | 192,17 | 0 | 30,38 | 0 | 205,17 | 0 |
| 27,92 | 3,2 | 13,96 | 4,1 | 28,26 | 3,2 | 3,54 | 2,45 | 17,1 | 2,3 |
| 69,81 | 6,18 | 32,58 | 7,13 | 48,04 | 12,05 | 7,78 | 4,1 | 51,29 | 4,03 |
| 93,08 | 7,25 | 55,85 | 9,45 | 59,35 | 16,3 | 10,61 | 4,5 | 109,42 | 5,1 |
| 148,93 | 10,05 | 134,97 | 14,35 | 90,43 | 20,23 | 16,97 | 5,4 | 164,14 | 5,5 |
| 162,89 | 12 | 172,2 | 17,03 | 113,04 | 22,58 | 23,33 | 7,06 | 181,23 | 6,15 |

а) б)

в) г)

д)

Рис. 1 Залежність ступеня освітлення розчину від часу:

а) з урахуванням 100% стехіометричного співвідношення, б) з урахуванням 50% недоліку, в) 20% надлишку, г) 50% надлишку, д) 100% надлишку

Таблиця 4.5 – Початкова висота знаходження осаду та діаметр склянки кожного із розчинів

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 50%(недоліку) | 100%(стехіом.) | 20% | 50% | 200% |
| , см | 4,5 | 4,7 | 6,8 | 4,3 | 6,0 |
| , см | 7,8 | 7,7 | 6,0 | 3,0 | 6,6 |

Таблиця 4.6 – Об’єм кожного із розчинів та об’єм 0,2 н. розчину солі Мора, витраченого на титрування

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 50%(недоліку) | 100%(стехіом.) | 20% | 50% | 200% |
| , л | 0,20005 | 0,2001 | 0,20012 | 0,20015 | 0,20021 |
| , мл | 2,0 | 1,9 | 1,8 | 2,0 | 2,1 |

а) б)

в) г)

д)

Рис. 2 Залежність висоти осідання осаду від часу кожної із проб:

а) з урахуванням 100% стехіометричного співвідношення, б) з урахуванням 50% недоліку, в) 20% надлишку, г) 50% надлишку, д) 100% надлишку

Після, визначили масову частку хрому в перерахунку на H2CrO4 у розчині хромату цинку за об’ємним методом та розрахували ступінь витягу H2CrO4 за формулою (4):

(4)

де – початкова кількість H2CrO4, мг;

– залишкова кількість H2CrO4, мг.

*50% недоліку:*

*100% стехіометричного співвідношення:*

*20% надлишку:*

*50% надлишку:*

*100% надлишку:*

Рис. 3 Залежність ступеня витягу H2CrO4 від надлишку

Розрахували кількість H2CrO4, що було осаджено. Використавши розрахункове значення та молярні маси кожного із з'єднань, за пропорцією знайшли кількість ZnSO4,  ZnCrO4 таH2SO4 відповідно.

Таблиця 4.7 – Кількість ZnSO4, H2CrO4,  ZnCrO4 таH2SO4 після осадження (теоретичні) та рН кожного із аналізованих розчинів

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| з урахуванням | ZnSO4 | H2CrO4 | ZnCrO4 | H2SO4 | № розчину | рН |
| мг | | | |
| 50 %(недоліку) | 5,08 | 3,72 | 5,71 | 3,09 | 1 | 6 |
| 100%(стехіом.) | 5,92 | 4,34 | 6,66 | 3,6 | 2 | 6 |
| 20% | 6,77 | 4,96 | 7,61 | 4,12 | 3 | 5 |
| 50% | 5,06 | 3,71 | 5,69 | 3,08 | 4 | 6 |
| 200% | 4,20 | 3,08 | 4,72 | 2,56 | 5 | 6 |

Рис. 3 Значення рН кожного із аналізованих розчинів

Висновки: в результаті виконання експериментальної частини, проведено осадження хрому об’ємним методом. Визначено масову частку хрому в перерахунку на CrO3 та в перерахунку на H2CrO4 у розчині хромату цинку

об’ємним методом з урахуванням стехіометрії.

Встановлено залежність ступеню освітлення аналізованих розчинів від часу, що свідчить про збільшення ступеня освітлення зі збільшенням часового інтервалу.

Визначено час розшарування суспензії при різній кількості доданого сульфату цинку. Найбільшу швидкість і повноту осадження хрому має проба з урахуванням 20% надлишку.

Розроблені розрахунки, за розрахунковими даними побудовані графіки та визначено значення рН кожного із аналізованих розчинів.

5 Практична частина

5.1 Розрахунки матеріального балансу очищення Cr6+-вмісних промислових стічних вод об’ємним методом

Для оцінки ефективності очищення хромвмісних стічних вод і аналізу раціональності вибору даного методу необхідно провести матеріальний баланс.

Перед проведенням розрахунку матеріального балансу для тих компонентів, які піддаються очищенню, вкажемо рівняння хімічної реакції, що описує метод осадження аналізованого модельного розчину промивної води:

ZnSO4 + H2CrO4 = ZnCrO4 + H2SO4

При визначенні маси забруднюючих речовин, що надходять на очистку, знайдемо масовий вміст H2CrO4 в 1000 кг досліджуваного розчину.

Розраховуємо процентний вміст H2CrO4 в розчині під час приходу за формулою (5.1):

(5.1)

де - маса H2CrO4 у 200 мл базового розчину промивної води, мг;

ρ – густина H2CrO4, яка дорівнює0,958 г/мл;

V – об’єм базового розчину промивної води, мл.

В перерахунку на 1000 кг розчину H2CrO4 маса H2CrO4 в ньому складає 0,085 кг, а маса H2SO4 – 0,0024 кг. Відповідно, масовий вміст Н2О під час приходу в цьому розчині дорівнює:

1000-(0,085+0,0024)=999,9 кг.

Знаючи молярні маси кожного із компонентів, а саме

М(H2CrO4)=118 г/моль;

М(ZnSO4)=161 г/моль;

М(ZnCrO4)=181 г/моль;

М(H2SO4)=98 г/моль;

знаходимо масовий вміст речовин з урахуванням стехіометрії:

В результаті проведення експерименту, найбільша ступінь очищення розчину склала при 20% надлишку, а найбільша швидкість розшарування суспензії - при 100% надлишку. Тому для розрахунку вибираємо суспензію, отриману при 50% надлишку.

Тоді маса ZnSO4 в 1000 кг розчину ZnSO4 під час приходу складатиме:

0,116∙1,5=0,174кг.

Відповідно, масовий вміст Н2О в розчині ZnSO4 дорівнює:

1000-0,174=999,826 кг.

Кількість H2CrO4 з урахуванням витягу 50% надлишку, який складає 22,89%, становить 0,0195 кг.

Розраховуємо маси речовин даної реакції:

Враховуючи розрахункові дані масового вмісту ZnSO4 з урахуванням стехіометрії та його вміст з урахуванням витягу 50% надлишку, знаходимо витрачену кількість рідкого ZnSO4:

0,116-0,027=0,089 кг.

Витрачена кількість рідкого H2CrO4 дорівнює 0,0655 кг, а H2SO4  - 0,0186 кг. Тоді кількість води у 2000 кг суспензії складатиме:

2000-(0,0299+0,089+0,0655+0,0186)=1999,797 кг.

Результати розрахунків матеріального балансу методу очищення хромвмісних промислових стічних вод представлені у вигляді таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Результати розрахунків матеріального балансу методу очищення хромвмісних промислових стічних вод

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Прихід | кг | % | Витрата | кг | % |
| Речовина |  |  | Суспензія: | 2000 | 100 |
| 1.Розчин H2CrO4 в т. ч.:  H2CrO4  H2SO4  H2О | 1000  0.0850  0.0024  999.9126 | 100  0.00850  0.00024  99.99126 | ZnCrO4(тв.)  ZnSO4(ж.)  H2CrO4(ж.)  H2SO4(ж.)  H2O | 0.0299  0.0890  0.0655  0,0186  1999,7260 | 0,0015  0,0040  0,0030  0,0009  99,9726 |
| 2.Розчин ZnSO4 в т. ч.:  ZnSO4  H2O | 1000  0,1740  999,8260 | 100  0,01740  99,98260 |
| Всього: | 2000 | 200 |  | 2000 | 100 |

Висновок: з результатів матеріального балансу виходить, що використаний об’ємний метод забезпечує очистку промислових стічних вод від з’єднань хрому. Отже, вибір саме цього методу є раціональним.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дипломного проекту складено матрицю SWOT-аналізу для чіткого уявлення про кожен із методів очищення виробничих стічних вод від Cr6+. Приведений аналіз свідчить, що саме метод реагентного очищення промислових стічних вод від з’єднань хрому є найефективнішим. Залишкові концентрації хрому з використанням реагентного методу складають 0,1-0,05 мг/л, що менше за остаточні концентрації при інших методах.

Розглянуто механізми загальнотоксичного і специфічного впливу хрому і його сполук на живий організм та на навколишнє середовище. Переважна більшість з’єднань Cr6+ мають яскраво виражену токсикологічну та канцерогенну дію.

Проведено осадження хрому та визначено масову частку хрому в перерахунку на CrO3 та в перерахунку на H2CrO4 у розчині хромату цинку об’ємним методом з урахуванням стехіометрії.

Встановлено залежність ступеню освітлення аналізованих розчинів від часу. Ступінь освітлення збільшується зі збільшенням часового інтервалу.

Визначено час розшарування суспензії при різній кількості доданого сульфату цинку. Найбільшу швидкість і повноту осадження хрому має проба з урахуванням 20% надлишку.

Визначено значення рН кожного із аналізованих розчинів. В середньому рН складає 6, крім аналізованого розчину з урахуванням 20% надлишку, де рН дорівнює 5.

Проведено розрахунок матеріального балансу методу очищення хромвмісних промислових стічних вод. З отриманих результатів виходить, що використаний об’ємний метод забезпечує очистку промислових стічних вод від з’єднань хрому. Отже, вибір саме цього методу є раціональним.

Для зниження кількості солей хрому в стічних водах до гранично допустимих концентрацій необхідно використовувати замкнуту систему

водопостачання, тобто промивні води, які зазнали очищення від домішок, повертати в технологічний процес, а витягнуті домішки - на поховання або переробку.

Це не тільки запобіжить забрудненню природних вод і ґрунтів сполуками важких металів, а й дозволить утилізувати продукти переробки.