

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Экобиотехнология

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Разработка технологии очистки промышленных сточных вод
металлургического производства

Студент

А.Е. Усольцева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.т.н., доцент, В.С. Гончаров

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

Тольятти 2021

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Методы очистки сточных вод металлургической промышленности, в частности гальванического производства, от тяжелых металлов.....	7
1.1 Загрязнение окружающей среды сточными водами металлургической промышленности	7
1.2 Загрязнение сточных вод взвешенными частицами.....	8
1.3 Методы очистки сточных вод предприятий металлургической промышленности от тяжелых металлов	8
1.3.1 Механическая очистка.....	9
1.3.2 Химические методы очистки	11
1.3.3 Электрохимические методы очистки.....	12
1.3.4 Физико-химические методы очистки	13
1.3.5 Метод ионного обмена	14
1.3.6 Мембранные методы очистки.....	15
1.3.6.1 Материалы, из которых изготавливаются мембраны	16
1.4 Состояние водоемов на территории городского округа Тольятти и города Жигулевска.....	17
1.5 Анализ сточных вод на металлургических предприятиях городского округа Тольятти и города Жигулевска	18
1.6 Санитарные требования к промышленным стокам.....	19
1.6.1 Нормативно-правовая база в области очистки сточных вод	20
1.7 Патентный поиск способов очистки сточных вод от тяжелых металлов	21

1.8 Наилучшие доступные технологии в области очистке сточных вод от тяжелых металлов	23
1.9 Технологическая схема очистки сточных вод от тяжелых металлов с использованием НДТ	25
1.10 Исследование селективности нанофильтрационных и обратноосмотических мембран при очистке сточных вод от тяжелых металлов	26
Глава 2 Предлагаемая технология очистки промышленных сточных вод металлургического производства от тяжелых металлов.....	32
2.1 Расчет материального баланса электрофлотатора.....	35
2.2 Расчет материального баланса стадии нанофильтрации	40
2.3 Расчет материального баланса стадии обратного осмоса.....	43
2.4 Расчет мембранной установки нанофильтрации	48
2.5 Предложение использования методов математического моделирования	49
2.6 Подбор оборудования.....	59
2.7 Экономический расчет	62
Заключение	71
Список используемой литературы и используемых источников.....	73

Введение

Водопотребление металлургии составляет примерно 15 – 20 % от общего потребления воды промышленными предприятиями.

К производствам, которые сильнее всего загрязняют водные объекты тяжелыми металлами, относятся гальванические, металлургические и горнодобывающие.

Тяжелые металлы, которые содержатся в сточных водах, накапливаются в донных отложениях и аккумулируются в трофических цепях.

Одним из способов решения поставленной задачи очистки сточных вод от тяжелых металлов, относятся баромембранные способы очистки, такие как, обратный осмос и ультрафильтрация. Но ещё есть один баромембранный процесс, который набирает популярность в очистке сточных вод от тяжелых металлов. Это процесс нанофильтрации.

Актуальность темы исследования обусловлена:

- необходимостью понижения антропогенного воздействия тяжелых металлов, содержащихся в сточных водах, на водные объекты и окружающую среду;
- повышением качества и эффективности очистки сточных вод для организации оборотного водоснабжения.

Объект исследования: система очистки сточных вод металлургического производства от тяжелых металлов.

Предмет исследования: технология очистки сточных вод металлургической промышленности от тяжелых металлов.

Цель исследования: повышение качества очистки сточных вод металлургического производства с применением технологии оборотного водоснабжения на производстве.

Гипотеза исследования состоит в том, что технология оборотного водоснабжения на металлургическом производстве позволит снизить содержание тяжелых металлов в сточных водах и, тем самым, уменьшить антропогенное воздействие на окружающую среду.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

- проанализировать методы очистки сточных вод на металлургическом производстве;
- провести анализ качественного состава сточных вод металлургической промышленности;
- представить предложение по технологии оборотного водоснабжения на металлургическом предприятии.

Методы исследования: аналитический метод, расчетные методы.

Теоретико-методологическую основу исследования составили: научные труды отечественных ученых Лин М.М., Голованева Н.В., Голованчиков А.А. и зарубежных ученых Chareerntanyarak L., Macingova E., Santhy K. и других в области очистки сточных вод от тяжелых металлов.

Опытно-экспериментальная база исследования: использовались работы Лин М.М. и Голованевой Н.В. в области мембранной и электрохимической очистки сточных вод, Технопарк РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Научная новизна исследования заключается в: составлении математической модели для формирования качества очистки сточных вод от тяжелых металлов совместным использованием электрохимического метода очистки и таких мембранных методов очистки, как нанофильтрация и обратный осмос.

Теоретическая значимость исследования заключается в поиске и систематизации патентной и научной литературы в области очистки сточных вод от тяжелых металлов и составление математической модели.

Практическая значимость исследования заключается в том, что в ней предложена схема очистки сточных вод от тяжелых металлов, которая приведет к повышению качества очистки и сокращению водопотребления за счет применения оборотного водоснабжения.

Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечивались соблюдением использованных источников, использованием современных методов расчета.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в поиске и анализе научной и патентной литературы, выборе и обосновании способа очистки сточных вод от тяжелых металлов, обработке полученных данных, расчете материального баланса, выборе оборудования для технологии очистки сточных вод, предложении использования метода математического моделирования.

Апробация работы: основные положения работы изложены в публикации научного журнала «Интернаука» № 20(149) в июне 2020 г. со статьей «Методы очистки сточных вод предприятий металлургической промышленности».

На защиту выносятся: технология очистки сточных вод металлургического предприятия от тяжелых металлов и предложение возможности использования методов математического моделирования для прогнозирования качества очистки сточных вод от тяжелых металлов.

Структура магистерской диссертации. Работа состоит из введения, двух глав, выводов по главам, заключения, библиографии из 65 источников. Общий объем работы 80 страниц машинописного текста, включая 31 рисунок, 18 таблиц.

Глава 1 Методы очистки сточных вод металлургической промышленности, в частности гальванического производства, от тяжелых металлов

В процессе использования, вода, взятая из источника, перестает отвечать своим первоначальным характеристикам. Такая вода называется сточной. Образовавшуюся воду нельзя сбрасывать в водоемы без очистки, ведь сточные воды имеют в своем составе много вредных и загрязняющих водоемы вещества [26].

Очень часто в составе сточной воды концентрация допустимых веществ гораздо выше предельно допустимого значения, а значит, при поступлении такой воды в водоемы, водоем утратит возможность самоочищаться [21].

1.1 Загрязнение окружающей среды сточными водами металлургической промышленности

Металлургическая отрасль Российской Федерации занимает одно из первых мест по объему сбрасываемых сточных вод.

Водопотребление металлургии составляет примерно 15-20% от общего потребления воды промышленными предприятиями.

Тяжелые металлы, которые содержатся в сточных водах цветной металлургии, накапливаются в донных отложениях и аккумулируются в трофических цепях [8].

Около 65 % тяжелых металлов, образованных в сточных водах металлургических и металлообрабатывающих предприятий, относятся к стокам гальванических производств. Эти выводы позволили сделать исследования состава сточных вод [47].

Широкое использование получила система оборотного водоснабжения, на металлургических производствах, но, несмотря на это количество сточных вод достаточно велико [3].

1.2 Загрязнение сточных вод взвешенными частицами

Большая часть взвешенных частиц, которая сбрасывается в водоемы вместе со сточными водами с металлургических производств, осаждаются вблизи места спуска. Это приводит к повышению температуры воды в водоеме, к ухудшению кислородного режима и образованию маслянистой пленки на поверхности водоема [20].

Отличительной особенностью общезаводских стоков является наличие большого объема взвешенных частиц. В основном это руда, окалина, которые окрашивают стоки в красновато-бурый оттенок [53].

1.3 Методы очистки сточных вод предприятий металлургической промышленности от тяжелых металлов

Основные методы очистки сточных вод подразделяются на физические, химические, электрохимические и физико-химические.

- Физические методы очистки: механическое фильтрование и седиментация.
- Химические методы очистки: реагентное осаждение и нейтрализация.
- Электрохимические методы очистки: метод электрофлотации и электроосаждение.
- Физико-химические методы очистки.

К последней группе методов относят выпаривание, адсорбцию, ионный обмен и баромембранные процессы [53].

На металлургическом производстве могут действовать несколько видов водоснабжения и водоотведения:

- Прямоточная система.
- Обратное водоотведение и водоснабжение.

При прямоточной системе использованная свежая вода отправляется на очистку, после чего сбрасывается в водные объекты [55].

При обратном водоснабжении часть воды всегда находится в обороте. Если при обратном водоотведении никакая сточная вода не попадает в водоемы, то это считается замкнутой системой [14].

1.3.1 Механическая очистка

1. Седиментация

Седиментация применяется при осаждении механических загрязнений. При седиментации частицы загрязнений опускаются на дно и образуют осадок под действием электрических потенциалов и гравитационных сил [65].

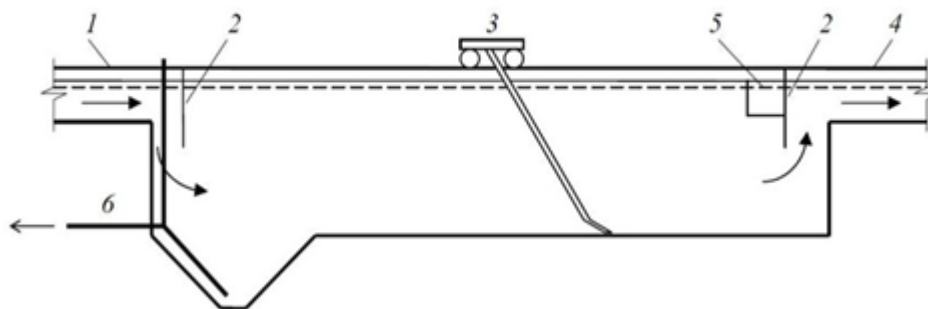
Основным недостатком седиментационного метода очистки является то, что задерживаются лишь крупные взвешенные вещества, работают в режиме песколовок и не дают достаточный эффект осветления сточных вод.

2. Механическое фильтрование

Суть метода отстаивания состоит в том, что одни примеси оседают на дно, а другие поднимаются на поверхность, это зависит от плотности примеси в сравнении с плотностью воды.

Как правило, отстаивание сточных вод в течение 6 – 24 часов позволяет удалить из сточных вод до 95 % легко отделимых видов загрязнений и небольшую часть трудноотделяемых примесей.

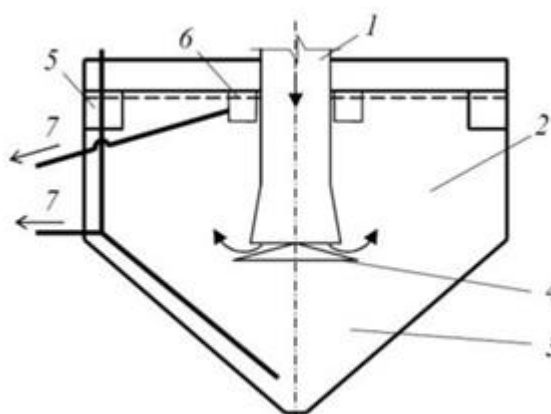
Отстойники бывают горизонтальные и вертикальные [16]. В горизонтальных отстойниках поток сточных вод движется горизонтально, а в вертикальном отстойнике вертикально—снизу вверх [52]. Горизонтальный отстойник представлен на рисунке 1.



1 – подводящий лоток, 2 – полупогружная доска, 3 – скребковая тележка, 4 – отводящий лоток, 5 – сборный лоток, 6 – удаление осадка

Рисунок 1 – Горизонтальный отстойник

Вертикальный отстойник представлен на рисунке 2.



1 – центральная труба, 2 – зона отстаивания, 3 – осадочная часть, 4 – отражательный щит, 5 – периферийный сборный лоток, 6 – кольцевой лоток, 7 – удаление осадка

Рисунок 2 – Вертикальный отстойник

Преимуществами механического фильтрования являются простота аппаратного оформления, эффективная очистка от взвешенных частиц.

Недостатком механического фильтрования является то, что при механической фильтрации их сточных вод не удаляются растворенные примеси [24].

1.3.2 Химические методы очистки

1. Реагентное осаждение

Достаточно часто удалить необходимое загрязнение только безреагентными способами очистки нельзя. Поэтому необходимо использовать химическую реагентную очистку. Суть химической реагентной очистки заключается в протекании химической реакции между примесью и реагентом [64].

В основном, при помощи химической реагентной очистке, проводят окисление, нейтрализацию, удаляют соли металлов, щелочей и кислот.

В работе [56] показаны данные эффективной очистки сточных вод от таких тяжелых металлов, как Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} . Концентрация модельных растворов составила 150 мг/л, 450 мг/л и 1085 мг/л. Степень очистки сточных вод от тяжелых металлов в работе [56] составила 99,3-99,7 %.

В работе [61] удаляются тяжелые металлы из кислых стоков методом последовательного осаждения. Эффективность очистки составила 97-99 %.

К достоинствам реагентного осаждения относятся: простота эксплуатации, широкий диапазон концентрации тяжелых металлов, не нужно разделять промывные воды и концентрат.

К недостаткам реагентного осаждения относится то, что данный способ очистки требует больших расходов реагентов, невозможность возврата очищенной воды в систему оборотного водоснабжения и концентрация тяжелых металлов в очищенных сточных водах не всегда достигает норм предельно допустимых концентраций (ПДК).

2. Нейтрализация

Методом нейтрализации применяется при очистке кислых сточных вод, которые содержат тяжелые металлы, методом добавления щелочных реагентов для образования осадков.

К достоинствам нейтрализации относится то, что нейтрализация может быть предварительным этапом очистке сточных вод, если необходимо увеличить эффективности процесса очистки в целом.

Основным недостатком нейтрализации является то, что в процессе нейтрализации происходит образование таких вторичных химических отходов, как кристаллический кальцит, кварц.

1.3.3 Электрохимические методы очистки

1. Электрофлотация

За счет адгезии на пузырьках водорода и кислорода, которые образуются на катоде и аноде, происходит удаление загрязнений из сточных вод. В сравнении с обычной флотацией, газовые пузырьки при электролизе имеют гораздо меньший размер, и их распределение происходит более равномерно.

С помощью электрофлотации из сточных вод удаляются тяжелые металлы, нефтепродукты и взвешенные вещества. К тяжелым металлам, которые можно удалить методом электрофлотации относятся Cu, Zn, Ni, Fe, Al, Cd и Pb.

Преимуществами электрофлотации являются: простота эксплуатации, высокая степень очистки, малое потребление химических реагентов [2].

Недостатки: энергопотребление растет с ростом концентрации тяжелых металлов в сточных водах. В таблице 1 представлено сравнение эффективности методов отстаивания, электрофлотации и электрокоагуляции.

Таблица 1 – Сравнение эффективности методов отстаивания, электрофлотации и электрокоагуляции.

Параметр	Отстаивание	Электрокоагуляция	Электрофлотация
1	2	3	4
Степень очистки, %	70-80	80-90	96-98
Энергозатраты, кВт ч/м ³	-	1-1,5	0,25–0,5
Вторичное загрязнение воды	-	Fe 1 мг/л Al 0,5-1 мг/л	-

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Вторичное загрязнение твердых отходов	-	До 30 % (Fe, Al, Cr ⁶⁺)	-
Режим эксплуатации	Непрерывный	Периодический	Непрерывный
Сменные элементы	-	Fe и/или Al анод (10-20 дней)	Ti-анод (5-10 лет)
Твердый отход	Пульпа 99 % влажности	Пульпа 99 % влажности	Флотоконцентрат 94-96 % влажности

2. Электроосаждение

При электроосаждении происходит осаждение металлов Me^0 на катодах, что дает возможность в дальнейшем их использовать, то есть восстановить.

К достоинствам метода электроосаждения относятся: возможность очистки от соединений хрома до норм ПДК, высокая производительность, простота эксплуатации.

Недостатки метода электроосаждения:

- высокое энергопотребление;
- необходима дополнительная доочистка сточных вод от тяжелых металлов;
- очищенные сточные воды нельзя направлять на оборотное водоснабжение из-за повышенного солесодержания.

1.3.4 Физико-химические методы очистки

1. Выпаривание

Метод выпаривания, как метод очистки сточных вод, основан на воздействии высоких температур на очищаемые сточные воды [19].

Выпаривание обычно используется при небольшом количестве сточных вод.

Преимущества: Не требуются химические реагенты.

Недостатки: Большое энергопотребление, громоздкая аппаратура.

2. Адсорбция

Адсорбция – это самопроизвольное явление, при котором увеличивается концентрация растворенного вещества у поверхности адсорбента в результате межмолекулярного взаимодействия [19], [51].

Активированный уголь активно используется при очистке сточных вод от тяжелых металлов [60], [62]. Эффективность очистки достаточно высокая (до 99 %), но активированный уголь необходимо регенерировать.

В работе [63] была изучена зависимость степени адсорбции Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} от pH раствора. При pH=3, эффективность очистки составила от 55 до 67 %, а при pH=6 – от 67 до 87 %.

Преимущества адсорбции: высокая эффективность удаления растворенных веществ, хлора, высокая производительность.

Метод адсорбции имеет высокие затраты, а также необходимость регенерации и утилизации адсорбента.

1.3.5 Метод ионного обмена

В процессе метода ионного обмена происходит взаимодействие компонентов между жидкостью и ионообменной смолой. Ионы заряженных функциональных групп задерживаются на поверхности ионита с помощью электростатических сил.

В статье [6] было проведено исследование сорбции ионов меди и никеля полиамфолитом АНКБ-35. В результате проведенного исследования, был сделан вывод о том, что макропористые гранулированные сорбенты, с высокой обменной емкостью, имеют хорошие кинетические характеристики при сорбции ионов тяжелых металлов.

Преимущества ионного обмена: рекуперация ценных веществ при высокой степени очистки сточных вод.

Недостатки: затраты на замену химических реагентов, утилизация отработанных реагентов, невысокая скорость очистки.

1.3.6 Мембранные методы очистки

К мембранной очистке относятся микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос [39].

Мембраны изготавливаются различными способами: из ацетатов целлюлозы, из полиамида, фторпласта, полимеров, оксидов различных металлов и графита.

При помощи мембранных методов разделения из сточной воды получают ценные вещества. Так же мембранные процессы позволяют регенерировать отработанные составы, а значит, сточную воду можно отправлять на повторное использование [17].

Мембранные методы очистки используются для: обессоливания воды, получения ультрачистой воды, обработки промышленных сточных вод, обеззараживания [23]. В таблице 2 представлены сравнения методов фильтрации.

Таблица 2 – Сравнение методов фильтрации

Тип фильтрации	Размер пор	Стандартный рабочий диапазон, $\mu\text{м}$	Фильтрат после использования мембраны	Стандартные загрязнения, удаляемые мембраной
1	2	3	4	5
Микрофильтрация	Макропоры (> 50 нм)	0,08-2,0	Вода + растворенные частицы	ВВ, мутность, некоторые бактерии и вирусы
Ультрафильтрация	Мезопоры (2-50 нм)	0,005-0,2	Вода + низкомолекулярные частицы	Макромолекулы, коллоидные частицы, большинство бактерий, некоторые вирусы и протеины
Нанофильтрация	Микропоры (< 2 нм)	0,001-0,01	Вода + ионные растворы	Малые молекулы, жесткость, вирусы

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
Обратный осмос	Плотный (< 2 нм)	0,0001-0,001	Вода + ионные растворы	Микромолекулы, цветность, жесткость, сульфаты, нитраты, соли, другие ионы

Нанофильтрация используется для очистки предварительно отфильтрованных сточных вод при оборотном водоснабжении

1.3.6.1 Материалы, из которых изготавливаются мембраны

Для изготовления мембраны могут использоваться как органические (полимерные), так и неорганические (керамические) материалы.

Полимерные мембраны изготавливаются из ПВДФ (поливинилиденфторид), ПЭ (полиэтилен), полисульфона, полипропилена и другие.

Преимущества:

- механическая прочность;
- химическая устойчивость;
- стоимость;
- большой выбор.

Недостатки:

- невысокая биологическая стойкость;
- ограничения по температуре.

Керамические мембраны изготавливаются из оксида алюминия (Al_2O_3), оксида титана (IV) (TiO_2), оксида циркония (ZrO_2) [48], [18], [22].

Преимущества:

- механическая прочность;
- химическая стабильность;

- термическая стабильность;
- биологическая стойкость;
- срок эксплуатации.

Недостатки:

- стоимость;
- хрупкий материал.

Микрофльтрационные мембраны чаще всего изготавливаются из ацетата целлюлозы, полипропилена, полисульфона, поливинилиденфторида, полиэтилена, керамики.

Мембраны для ультрафльтрации чаще всего изготавливаются из таких же материалов, что и микрофльтрационные мембраны, а так же из композитных материалов.

Мембраны для нанофльтрации – из ацетата целлюлозы и пиперазинамида.

Для обратного осмоса – ацетат целлюлозы и полиамид.

1.4 Состояние водоемов на территории городского округа Тольятти и города Жигулевска

В Самарской области проводится мониторинг загрязнений поверхностных вод Куйбышевского и Саратовского водохранилищ.

Качество воды в Куйбышевском водохранилище формируется под влиянием переноса загрязняющих веществ с верховий реки Волги и загрязнений, поступающих со сточными водами предприятий. Вода в Куйбышевском водохранилище относится к умеренно-загрязненной.

Постоянные промышленные сбросы привели к высокой степени распространения сине-зеленых водорослей. Сине-зеленые водоросли часто становятся причиной гибели рыб и птиц. Общая загрязненность Куйбышевского водохранилища приписывают к 3 классу из 6.

На пляжах городского округа Тольятти загрязненность воды относится к 5-6 классу. А у зоны при плотине водохранилища ПДК превышаются по марганцу в 8, по меди и фенолам в 30 и более.

1.5 Анализ сточных вод на металлургических предприятиях городского округа Тольятти и города Жигулевска

В таблице 3 представлены данные по загрязняющим веществам на различных предприятиях.

Таблица 3 – Данные по загрязняющим веществам на предприятиях

Наименование	ПДК, мг/л утв. приказом Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20	Цех по промывке деталей ОАО «Автоваз»	АО «Радио- завод»	ЗАО «АКОМ»	ООО «ВМК»	ООО «Тольят- тинский трансфор- матор»
рН	6,0-9,0	-	8,61	7,39	8,97	8,071
Взвешенные вещества	10	799 ± 80	309	40	32	80,7
Железо общее, мг/л	0,1	23,0 ± 0,3 мг/л	<0,05	0,6	<0,05	1,67
Медь, мг/л	0,001	0,13 ± 0,3	0,55	<0,001	0,008	0,117
Цинк, мг/л	0,01		<0,01	<0,01	<0,005	0,49
Никель, мг/л	0,01	0,23 ± 0,04	0,048	0,048	0,27	0,017
Кадмий, мг/л	0,005	-	<0,005	0,015	<0,005	-
Свинец, мг/л	0,006	0,016 ± 0,003	0,013	0,26	0,005	0,009

Проведенный анализ состава поступающих загрязняющих веществ вместе со сточными водами позволил выявить ряд имеющихся превышений допустимых значений концентраций.

Любое загрязнение оказывает на экосистему водоема антропогенное воздействие. В таблице 4 описано, какое влияние на человека и окружающую среду оказывают загрязнений.

Таблица 4 – Влияние тяжелых металлов на человека и окружающую среду

Загрязнение	Воздействие на человека	Воздействие на окружающую среду	Класс опасности
Железо общее	Железо вызывает воспалительные процессы в организме человека и нарушает работу желудочно-кишечного тракта.	Окрашивает воду в желто-бурый цвет за счет того, что происходит процесс окисления железа при контакте с кислородом.	4
Ионы меди	Ионы меди нарушают работу печени и мозга.	Ионы меди являются токсичным элементом для всех видов рыб и водных растений.	3
Никель	Нарушение биохимических процессов, рак легких, рак желудка	Никель приводит к гибели водорослей, дафний, рыб, вызывает изменения микробных биоценозов в почве.	3
Свинец	Свинец накапливается в поверхностных тканях и костях, оказывая негативное действие на печень, почки, ЦНС	Свиней накапливается в растениях и организмах животных, вызывая множество негативных последствий	2

1.6 Санитарные требования к промышленным стокам

Для того чтобы стоки было разрешено сбрасывать в водоемы, сточная вода должна соответствовать определенному ряду требований:

- в первую очередь это биохимический коэффициент потребления кислорода. Этот коэффициент должен быть меньше предельно допустимого значения, которое зависит от очистной установки, используемой в канализации.
- максимально допустимая температура для стоков, сбрасываемых в централизованную канализационную систему, составляет 40°C;
- жесткость воды должна быть в пределах от 6,5 до 9.
- сбрасывание сточной воды, которая может засорить или разрушить канализационную систему так же запрещено.

- в составе сточной воды не должно быть патогенных, вирусных, радиационных и других каких-либо опасных для жизни и здоровья примесей.
- коэффициент химического потребления кислорода должен быть не более чем в 2,5 раза больше коэффициента биохимического потребления кислорода [44].

1.6.1 Нормативно-правовая база в области очистки сточных вод

В «Водном кодексе РФ» и Федеральных законах РФ от 10.01.02 №7 – ФЗ «Об охране окружающей среды» [50] и № 416 – ФЗ от 07.12.11 «О водоснабжении и водоотведении» [49] указаны основные принципы государственной политики в области контроля качества воды в Российской Федерации.

Для строящихся и реконструируемых систем – СНиП 2.04.03-85 [43].

В Приказе Государственного комитета РФ по рыболовству № 96 от 28.04.1999 г. указано, что к водным объектам рыбохозяйственного значения относятся все водные объекты [42].

Оценка качества воды производится по «Перечню рыбохозяйственных нормативов предельно допустимых концентрация (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение». Нормативы указаны в «СанПиН 2.1.5.980-00» [45], «СанПиН 3.2.569-96» [46], «ГН 2.1.5.689-98» [9], «ГН 2.1.5.690-98» [10].

Контроль качества воды в водоемах производится согласно Водному кодексу Российской Федерации ст. 30. Так же согласно этому кодексу контролируется состояние, разработки, и реализация мер по предотвращению последствий негативных процессов [7].

В ГОСТ 17.1.3.07-82 указаны правила контроля качества воды по различным показателям в водоемах, водотоках, устьевых участках рек [11].

В постановление Правительства Российской Федерации «Об утверждении Положения об осуществлении государственного мониторинга

водных объектов» указан порядок и правила осуществления контроля водных объектов [40].

В Декларации Организации Объединенных Наций «Об окружающей среде» [15] указано, что любое вещество является загрязнителем, если оно встречается в ненадлежащем месте, в ненадлежащем количестве и в ненадлежащее время. Конкретного утверждения о том, что является токсичным веществом не существует, есть токсические концентрации.

1.7 Патентный поиск способов очистки сточных вод от тяжелых металлов

Патентный поиск представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты патентного поиска

Номер документа и дата публикации	Название	Недостатки
1	2	3
РФ №2216392	«Мембранная установка» [31]	Телескопический сдвиг мембранного элемента приводит к ограничению ресурсов мембранного модуля. Телескопический сдвиг возникает из-за включения центробежного очистителя, а так же приводит к механической деформации мембранного элемента.
РФ №95108784	«Мембранная установка» [38]	При увеличении времени работы предлагаемой установки резко возрастает концентрация загрязнений в очищаемой жидкости. Увеличение концентраций загрязнений ухудшает качество очистки жидкости и уменьшает производительность мембранной установки. Недостатками данного способа является длительное время обработки, не менее 120 мин, громоздкость оборудования.

Продолжение таблицы 5

1	2	3
РФ №2698887	«Пилотная установка очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, сульфат- и нитрит-ионов» [37]	Высокая мутность очищенных вод, маленькая производительность
РФ №138578	«Устройство для электрохимической очистки сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов» [27]	Данную установку можно использовать в совокупности с другими способами очистки, но в качестве единственной установки для очистки сточных вод металлургического предприятия этого недостаточно
РФ №2310496	«Напорный фильтр» [32]	Данный фильтр имеет невысокую эффективности при очистке природных и сточных вод.
РФ №2399425	«Фильтр для очистки воды» [34]	Сложная конструкция, сложная регенерация загрузочных материалов, необходимы дополнительные затраты электроэнергии на поляризацию электродов.
РФ 2397795	«Фильтр для очистки воды» [33]	Сложность и недостаточная надежность конструкции распределительной дренажной системы используемого фильтра приводит к необходимому размещению щелевых колпачков на промежуточном днище в количестве от 35 до 50 на 1 м ² .
№2122525	«Способ очистки сточных вод от цветных и тяжелых металлов» [29]	Может использоваться не во всех сферах промышленности. Очистка сточных вод на предприятиях электронной и химической промышленности, черной и цветной металлургии, тяжелого машиностроения.
№2480420	«Очистка сточных вод от тяжелых металлов» [35].	Данная технология очистки имеет ограниченность в применении.
RU 2553890C1	«Способ очистки сточных вод от ионов аммония и тяжелых металлов» [36]	Длительное время отстаивания (до 48 часов).
RU №2129531	«Способ электрокоагуляционной очистки сточных вод» [30]	Более высокий расход электроэнергии из-за высокой плотности тока (от 50 до 200 А/м ²).

Изучение патентов позволяет сделать вывод, что предлагаемые способы очистки сточных вод от тяжелых металлов являются либо

недостаточно эффективными, либо недостаточно надежными, либо могут использоваться только в совокупности с другими методами очистки.

1.8 Наилучшие доступные технологии в области очистке сточных вод от тяжелых металлов

Наилучшая доступная технология (НДТ) – это технология производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, определяемая на основе современных достижений науки и техники и, наилучшего сочетания критериев достижения целей охраны окружающей среды, при условии наличия технической возможности её применения.

На данный момент в Российской Федерации не решена задача в обеспечении комплексных подходов в области внедрения НДТ, в рамках экологической и промышленной политики.

Согласно Правилам определения технологии в качестве наилучше доступной, а так же в качестве разработки, актуализации и публикации информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям, утвержденными постановлением Правительства Российской Федерации от 23 декабря 2014 г. №1458 [41].

В качестве документов национальной системы стандартизации разработаны справочники НДТ.

Для изучения НДТ для очистки сточных вод от тяжелых металлов был взят информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 8-2015.

В ИТС 8-2015 указано, что:

На большинстве рассмотренных для написания ИТС 8-2015 предприятий самыми распространенными методами очистки сточных вод от тяжелых металлов являются ионообменные и сорбционные процессы.

Многие предприятия применяют неуглеродные сорбенты как естественного, так и искусственного происхождения, например, глинистые породы, цеолиты.

Для повышения сорбционных свойств часто используют кислотную активацию минеральных сорбентов.

На отдельных предприятиях применяется высокоэффективный метод сорбционной очистки гальванических сточных вод от тяжелых металлов с использованием керамического фильтрующего гранулированного материала. Механизм удаления тяжелых металлов при таком методе аналогичен методу реагентной очистки. В щелочной среде металлы переводятся в гидроксиды. Гидроксиды металлов закрепляются и удерживаются на поверхности гранул. При ухудшении сорбции, проводится регенерация фильтрующего гранулированного материала.

Достоинствами данной технологии очистки являются низкие капитальные затраты, низкие эксплуатационные расходы, возможность очистки гальванических стоков от тяжелых металлов до установленных норм ПДК, а так же возможность организации оборотного водоснабжения на предприятии.

Снижение содержания тяжелых металлов в сточных водах достигается при использовании щелочных реагентов, однако, при прямом сбросе таких сточных вод в рыбохозяйственные водоемы не дает необходимого эффекта, а значит, требуется более глубокая доочистка.

Для извлечения металлов из сточных вод на многих предприятиях применяется ионообменная очистка. Ионообменная очистка сточных вод позволяет осуществлять рекуперацию ценных веществ при достаточной высокой эффективности [4].

Для очистки сточных вод от тяжелых металлов в качестве наилучшей доступной технологии Росстандарт указывает НДТ В-8 - Очистка сточных вод, содержащих тяжелые металлы [5].

1.9 Технологическая схема очистки сточных вод от тяжелых металлов с использованием НДТ

На основе НДТ технопарк РХТУ им. Д.И. Менделеева разработал и спроектировал установку по очистке сточных вод гальванического производства от тяжелых металлов (рис. 3).

Цель технопарка РХТУ им. Д.И. Менделеева – внедрение на промышленных предприятиях очистных сооружений, а так же систем оборотного водоснабжения на основе наилучших доступных технологий.



Рисунок 3 – Блок-схема очистки сточных вод от тяжелых металлов технопарка РХТУ им. Д.И. Менделеева

Результаты очистки сточных вод методом электрофлотации с последующей ультрафильтрацией по схеме технопарка РХТУ им. Д.И. Менделеева представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты очистки сточных вод по схеме технопарка РХТУ им. Д.И.Менделеева

	Концентрация, мг/л		
	Сточные воды	После ЭФ	После УФ РХТУ
Медь	1-10	0,3-0,8	0,03-0,11
Никель	1-10	0,2-0,7	0,04-0,07
Цинк	1-10	0,3-0,7	0,03-0,07
Хром	1-10	0,5-1,2	0,01
Железо	1-10	< 0,1	< 0,1
Свинец	1-10	1-2	0,01-0,05
Кадмий	1-10	1-2	0,05-0,1

Так как в НДТ В-8 указано, что наилучшей доступной технологией является не ультрафильтрация, а нанофильтрация, в данной работе предлагается заменить ультрафильтрационную очистку, на нанофильтрационную.

1.10 Исследование селективности нанофильтрационных и обратноосмотических мембран при очистке сточных вод от тяжелых металлов

Для того чтобы подтвердить эффективность и преимущества нанофильтрационной очистки по сравнению с ультрафильтрационной, были изучены работы, в которых исследовалась селективность нанофильтрационных мембран при очистке сточных вод от тяжелых металлов, а также селективность обратноосмотических мембран, так как обратный осмос так же является одним из этапов очистки сточных вод от тяжелых металлов на основе НДТ.

В работе [25] изучалась зависимость селективности нанофильтрационной и обратноосмотической мембран в зависимости от pH исходного раствора (рисунки 4-6).

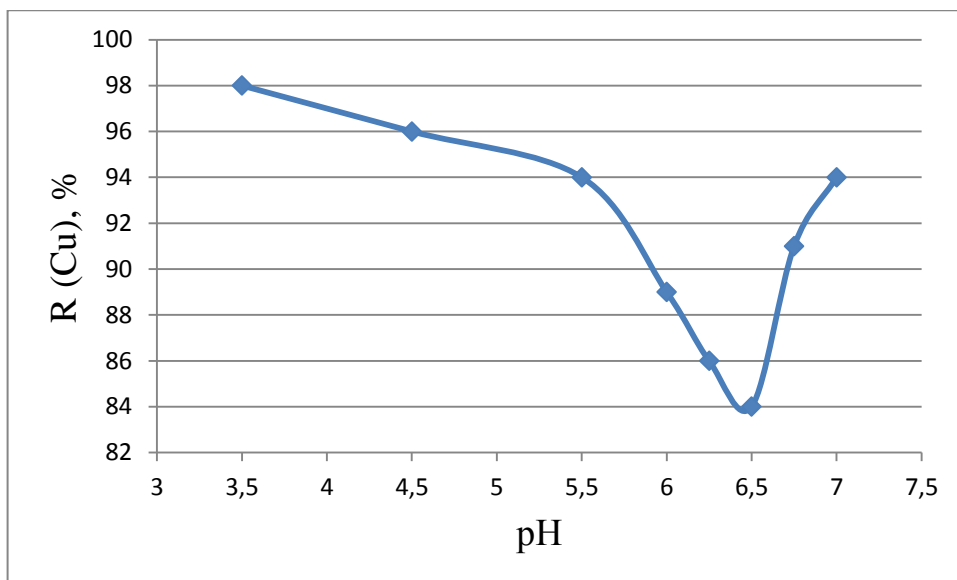


Рисунок 4 – Селективность наночелювчатрационной мембраны по меди в зависимости от рН воды

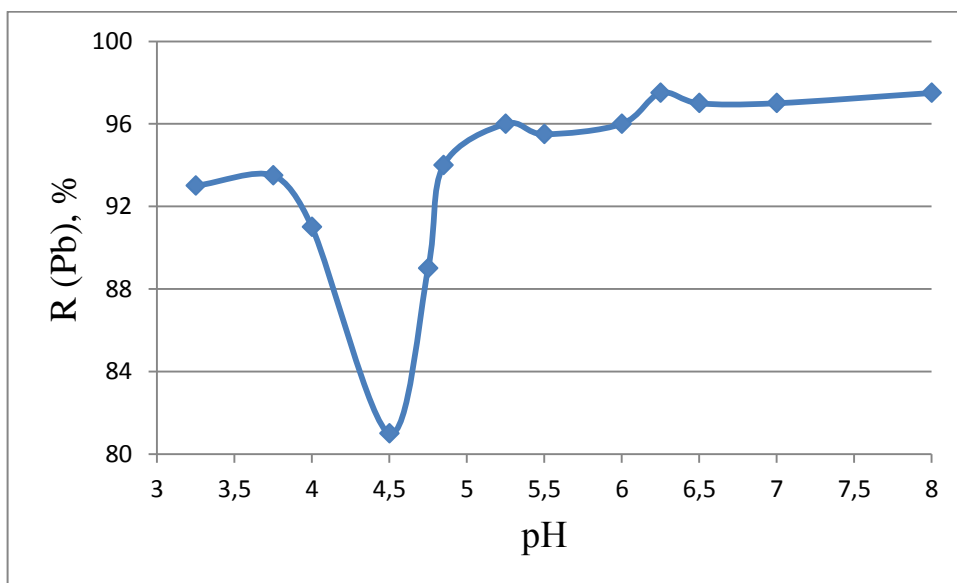


Рисунок 5 – Селективность наночелювчатрационной мембраны по свинцу в зависимости от рН воды

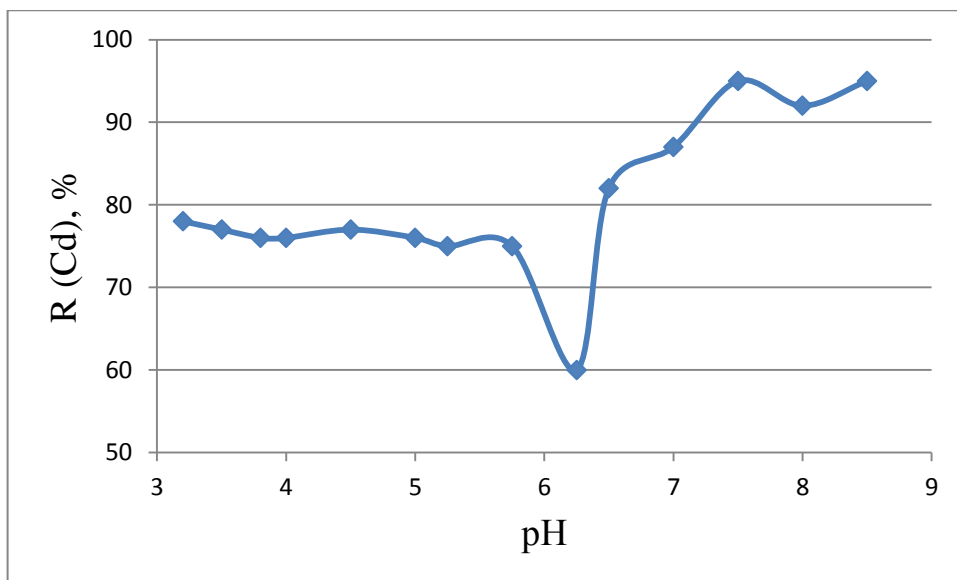


Рисунок 6 – Селективность нанофильтрационной мембраны по кадмию в зависимости от рН воды

В работе [12] было изучено влияние величины рН на селективность обратноосмотической мембраны. Графики зависимостей представлены на рисунках 7 и 8.

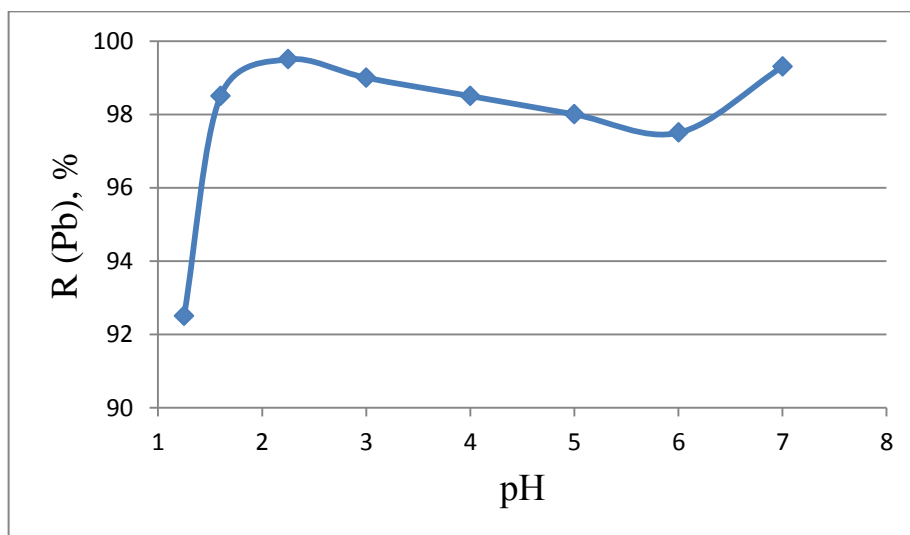


Рисунок 7 – Селективность обратноосмотической мембраны по свинцу в зависимости от рН воды

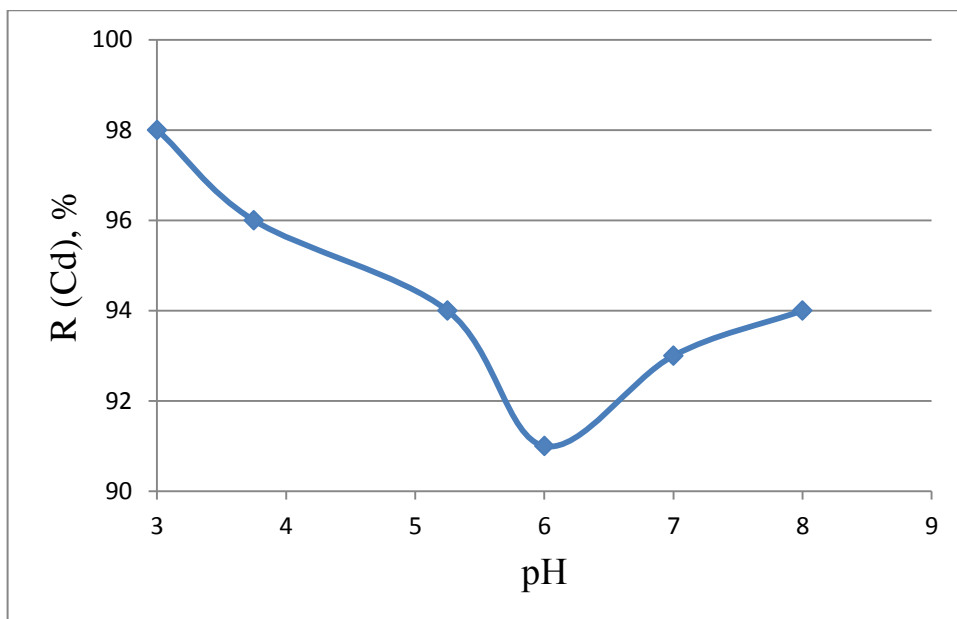


Рисунок 8 – Селективность обратноосмотической мембраны по кадмию в зависимости от рН воды

А так же селективность нанофильтрационных и обратноосмотических мембран от давления (рисунки 9-11).

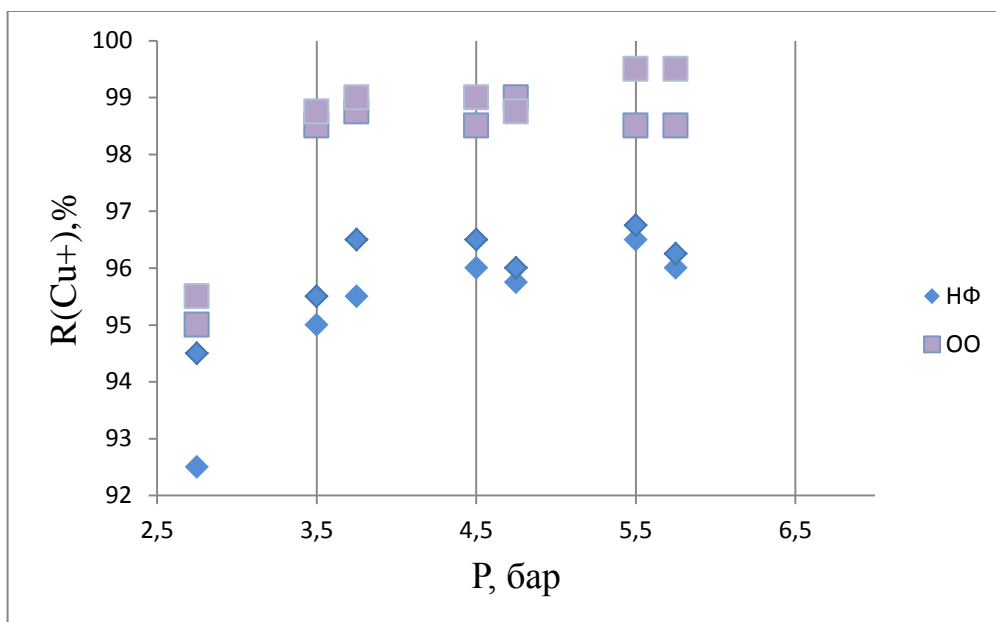


Рисунок 9 – Селективность нанофильтрационной и обратноосмотической мембраны по меди в зависимости от давления

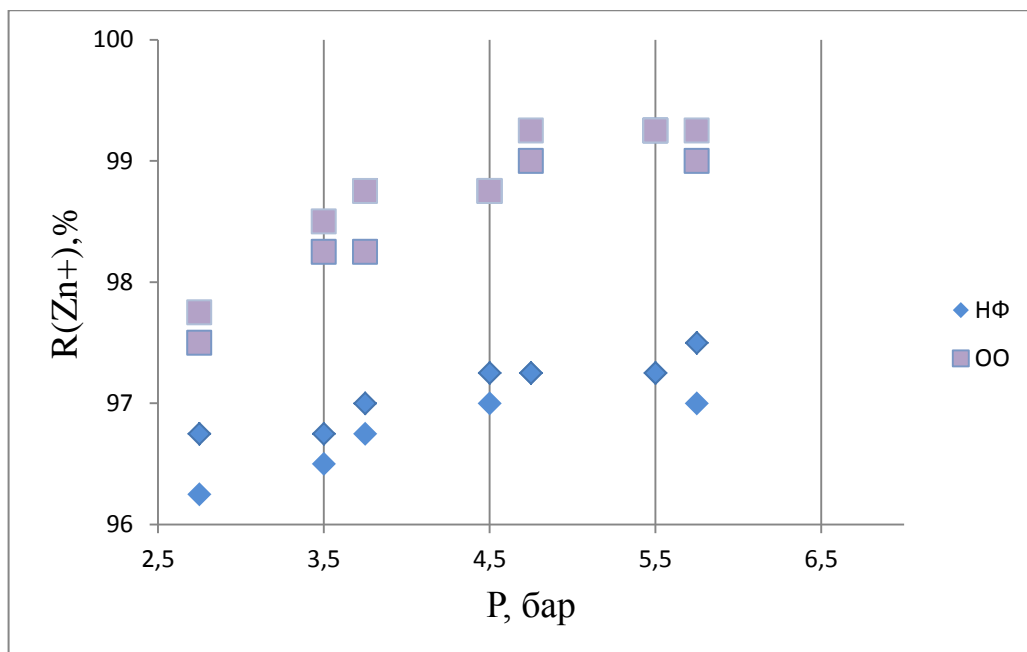


Рисунок 10 – Селективность нанофильтрационной и обратноосмотической мембраны по цинку в зависимости от давления

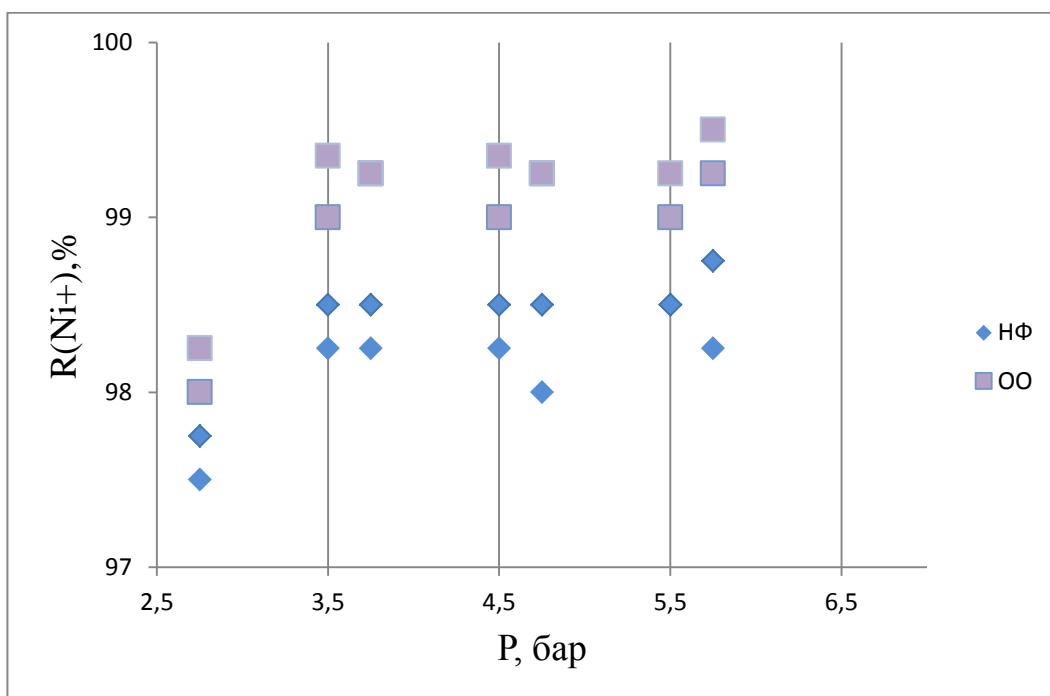


Рисунок 11 – Селективность нанофильтрационной и обратноосмотической мембраны по никелю в зависимости от давления

Рисунки 9-11 показывают, что селективность обратноосмотических и нанофильтрационных мембран при рабочем давлении ≥ 4 бар достигает

около 96 % и выше по катионам Cu, Zn и Ni, сохраняя высокую удельную производительность.

Выводы к главе 1: к основным источникам загрязнения водоемов тяжелыми металлами относятся гальванические производства.

Удаление тяжелых металлов и взвешенных веществ из сточных вод позволит вторично использовать сточные воды в основной технологии, обеспечив, тем самым, энерго- и ресурсосбережение.

Для решения технологических и экологических задач при очистке сточных вод металлургического производства от тяжелых металлов рациональнее всего использовать сочетание нескольких методов очистки, таких как электрофлотация, нанофильтрация и обратный осмос.

Оборотное водоснабжение на металлургическом предприятии позволит снизить антропогенное воздействие на окружающую среду.

На селективность нанофильтрационных и обратноосмотических мембран при очистке сточных вод от тяжелых металлов большое влияние оказывает давление и мера активности ионов водорода (рН).

Использование метода наилучших доступных технологий позволит очистить сточные воды до уровня ПДК и организовать оборотное водоснабжение на металлургическом производстве.

Глава 2 Предлагаемая технология очистки промышленных сточных вод металлургического производства от тяжелых металлов

На рисунках 12 и 13 представлена предлагаемая технология очистки сточных вод металлургического производства.



Рисунок 12 – Блок-схема технологии очистки сточных вод металлургического производства

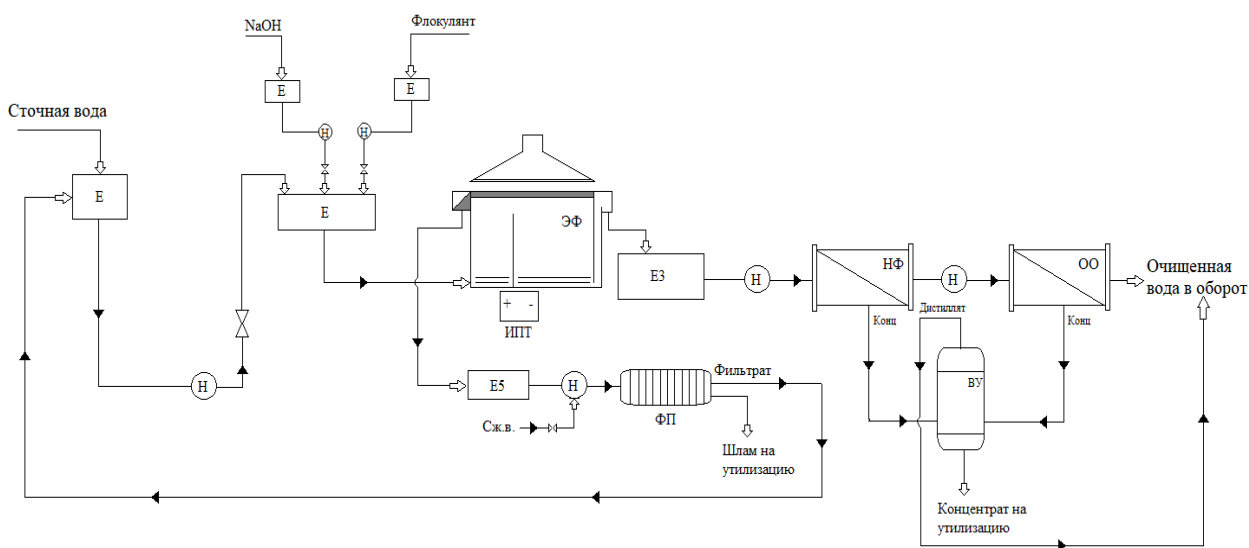


Рисунок 13 – Предлагаемая технология очистки сточных вод металлургического производства

Сточные воды поступают в накопительную емкость Е, далее стоки под давлением поступают в накопительную емкость Е где добавляется NaOH и флокулянт для перевода катионов металлов в труднорастворимые соединения, то есть образование твердой фазы. После сточные воды поступают в электрофлотатор ЭФ для извлечения дисперсной фазы. После электрофлотатора флотоконцентрат поступает на фильтр-пресс, где происходит прессование и обезвоживание флотоконцентрата. Фильтр-пресс не только отфильтровывает, но и отжимает, промывает и просушивает осадок без дополнительного оборудования. Использование фильтр-пресса снижает капитальные вложения и сокращает площади для размещения оборудования. После прессования твердые отходы отправляются на утилизацию, например с помощью фирмы «Контракт Ъ». Далее через накопительную емкость ЕЗ сточные воды под давлением подаются на установку нанофильтрации и далее под давлением в обратноосмотическую установку. На стадии нанофильтрации и обратного осмоса происходит коррекция анионного состава (обессоливания). Так же на стадии обратного осмоса удаляется следовая концентрация ионов тяжелых металлов до ПДК. После обратного осмоса очищенные сточные воды возвращаются на линию производства. Концентрат со стадий нанофильтрации и обратного осмоса направляется в вакуумную выпарную установку ВУ, откуда дистиллят направляется на обратное водоснабжение, а концентрат на утилизацию.

В предлагаемой мной схеме очистки сточных вод металлургического производства ультрафильтрация заменяется на нанофильтрацию на основе НДТ.

На основании данных работ [25] и [12] был проведен сопоставительный анализ сравнения эффективности методов нанофильтрации и ультрафильтрации (таблица 7).

Таблица 7 – Сравнение ультрафильтрационной и нанофильтрационной мембран

Химический элемент	Концентрация, мг/л			
	Сточные воды	После ЭФ	После УФ РХТУ	После НФ
Медь	10	0,8	0,11	0,07
Никель	10	0,7	0,07	0,083
Цинк	10	0,7	0,07	0,083
Железо	10	0,1	<0,1	0,01
Свинец	10	2	0,05	0,06
Кадмий	10	2	0,1	0,1

Исходя из полученных данных был сделан вывод, что селективность нанофильтрационной мембраны по меди выше чем по ультрафильтрационной. Селективность по остальным металлам для обеих мембран примерно одинаковая.

Результаты очистки сточных вод представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты очистки сточных вод металлургического производства от тяжелых металлов

Химический элемент	Концентрация, мг/л			
	Сточные воды	После ЭФ	После НФ	После ОО
Медь	10	0,8	0,07	0,00089
Никель	10	0,7	0,083	0,0013
Цинк	10	0,7	0,083	0,0023
Железо	10	0,1	0,01	0,00078
Свинец	10	2	0,06	0,0018
Кадмий	10	2	0,1	0,0047

В таблице 9 представлена эффективность очистки сточных вод от тяжелых металлов.

Таблица 9 – Эффективность очистки сточных вод от тяжелых металлов

Приход Сточная вода:	мг/л	Получено, мг/л	Степень очистки, %
Медь	10	0,00089	99,99
Никель	10	0,0013	99,98
Цинк	10	0,0023	99,97
Железо	10	0,00078	99,99
Свинец	10	0,0018	99,98
Кадмий	10	0,0047	99,95

Технология очистки сточных вод металлургического производства от тяжелых металлов, с использованием НДТ снижает количество тяжелых металлов в стоках до уровня ПДК и ниже, а так же позволяет организовать оборотное водоснабжение на предприятие, тем самым оказывая ресурсосбережение и снижение антропогенного воздействия на окружающую среду.

Таким образом, применение нанофильтрационной мембраны с использованием НДТ является наиболее лучшим решением, в том числе, для организации оборотного водоснабжения на предприятии.

Предлагаемую технологию очистки сточных вод от тяжелых металлов можно использовать на таких предприятиях как: ООО «Рускат», ОАО «Автоваз», АО «Радиозавод», ЗАО «Аком», ООО «ВМК», ООО «Гольяттинский трансформатор».

2.1 Расчет материального баланса электрофлотатора

Исходные данные:

Количество поступающих сточных вод – 8,75 м³/ч;

Концентрация взвешенных веществ – 200 мг/л;

Концентрация тяжелых металлов – 10 мг/л;

Эффективность очистки – 97 %.

Расчет материального баланса в единицах массы.

Расчет массы сточных вод (формула (1)).

$$m_{\text{CB}} = V_{\text{CB}} \cdot \rho_{\text{CB}} \quad (1)$$

где V_{CB} – объем сточных вод, поступающих на очистку, $\text{м}^3/\text{ч}$;

ρ_{CB} – плотность сточных вод, к расчету принимаем $\rho_{\text{CB}} = 1000 \text{ кг}/\text{м}^3$.

$$m_{\text{CB}} = 8,75 \cdot 1000 = 8750 \text{ кг}/\text{ч}$$

Расчет массы взвешенных веществ, содержащихся в сточных водах рассчитываем по формуле (2).

$$C_{\text{ВЗВ}}^{\text{CB}} = 200 \frac{\text{МГ}}{\text{Л}} = 200 \frac{\text{Г}}{\text{М}^3} = 0,2 \text{ кг}/\text{М}^3$$
$$m_{\text{ВЗВ}}^{\text{CB}} = C_{\text{ВЗВ}}^{\text{CB}} \cdot V_{\text{CB}} \quad (2)$$

где $C_{\text{ВЗВ}}^{\text{CB}}$ – концентрация взвешенных веществ, $\text{кг}/\text{М}^3$.

$$m_{\text{ВЗВ}}^{\text{CB}} = 0,2 \cdot 8,75 = 1,75 \text{ кг}/\text{ч}$$

Расчет массы тяжелых металлов, содержащихся в сточных водах рассчитываем по формуле (3).

$$m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{CB}} = C_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{CB}} \cdot V_{\text{CB}} \quad (3)$$
$$C_{\text{ВЗВ}}^{\text{CB}} = 10 \frac{\text{МГ}}{\text{Л}} = 10 \frac{\text{Г}}{\text{М}^3} = 0,01 \text{ кг}/\text{М}^3$$
$$m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{CB}} = 0,01 \cdot 8,75 = 0,0875 \text{ кг}/\text{ч}$$

Расчет массы взвешенных веществ и тяжелых металлов, задержанных на электрофлотаторе (формула (4)).

$$m_{\text{ВЗВ}}^{\text{УЛ}} = m_{\text{ВЗВ}}^{\text{CB}} \cdot \varphi \quad (4)$$

$$m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{УЛ}} = m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{СВ}} \cdot \varphi$$

где φ – эффективность работы фильтра, %.

$$m_{\text{ВЗВ}}^{\text{УЛ}} = 1,75 \cdot \frac{97}{100} = 1,7 \text{ кг/ч}$$

Для меди $\varphi=92$ %; для никеля $\varphi=93$ %; для цинка $\varphi=93$ %; для железа $\varphi=99$ %; для свинца $\varphi=80$ %; для кадмия $\varphi=80$ %.

$$m_{\text{Cu}}^{\text{УЛ}} = 0,0875 \cdot \frac{92}{100} = 0,0805 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Ni}}^{\text{УЛ}} = 0,0875 \cdot \frac{93}{100} = 0,081375 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Zn}}^{\text{УЛ}} = 0,0875 \cdot \frac{93}{100} = 0,081375 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Fe}}^{\text{УЛ}} = 0,0875 \cdot \frac{99}{100} = 0,086625 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Pb}}^{\text{УЛ}} = 0,0875 \cdot \frac{80}{100} = 0,07 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Cd}}^{\text{УЛ}} = 0,0875 \cdot \frac{80}{100} = 0,07 \text{ кг/ч}$$

Массу осветленной воды рассчитываем по формуле (6).

$$m_{\text{ОСВ}} = m_{\text{СВ}} - m_{\text{ВЗВ}}^{\text{УЛ}} - \sum m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{УЛ}} - m_{\text{ПР}} \quad (6)$$

где $m_{\text{ПР}}$ – масса промывных вод.

$$m_{\text{ОСВ}} = 8750 - 1,7 - (0,08 + 0,08 + 0,08 + 0,0866 + 0,07 + 0,07) = 8747,833 \text{ кг/ч} = 8,74 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Расчет концентрации взвешенных веществ и тяжелых металлов в осветленной воде по формуле (7).

$$C_{\text{ВЗВ}}^{\text{ОСВ}} = \frac{m_{\text{ВЗВ}}^{\text{ОСВ}}}{V_{\text{ОСВ}}} \quad (7)$$

$$C_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{ОСВ}} = \frac{m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{ОСВ}}}{V_{\text{ОСВ}}}$$

где $V_{\text{ОСВ}}$ – объем осветленных вод, м³/ч;

$m_{\text{ОСВ}}^{\text{ВЗВ}}$ – масса взвешенных веществ в осветленных водах, кг/ч;

$m_{\text{ОСВ}}^{\text{ТЯЖ.МЕТ}}$ – масса тяжелых металлов в осветленных водах, кг/ч.

Массу взвешенных веществ в осветленной воде рассчитываем по формуле (8).

$$m_{\text{ВЗВ}}^{\text{ОСВ}} = m_{\text{ВЗВ}}^{\text{СВ}} - m_{\text{ВЗВ}}^{\text{УЛ}} \quad (8)$$

$$m_{\text{ВЗВ}}^{\text{ОСВ}} = 1,75 - 1,7 = 0,05 \text{ кг/ч}$$

$$C_{\text{ВЗВ}}^{\text{ОСВ}} = \frac{0,05}{8,74} = 0,0058 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3} = 5,8 \text{ мг/л}$$

Массу и концентрацию тяжелых металлов в осветленной воде рассчитываем по формуле (9).

$$m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{ОСВ}} = m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{СВ}} - m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{УЛ}} \quad (9)$$

$$m_{\text{Cu}}^{\text{ОСВ}} = 0,0875 - 0,0805 = 0,007 \text{ кг/ч}$$

$$C_{\text{Cu}}^{\text{ОСВ}} = \frac{0,007}{8,74} = 0,0008 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3} = 0,8 \text{ мг/л}$$

$$m_{\text{Ni}}^{\text{ОСВ}} = 0,0875 - 0,081 = 0,0065 \text{ кг/ч}$$

$$C_{\text{Ni}}^{\text{ОСВ}} = \frac{0,0065}{8,74} = 0,0007 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3} = 0,7 \text{ мг/л}$$

$$m_{Zn}^{OCB} = 0,0875 - 0,081 = 0,0065 \text{ кг/ч}$$

$$C_{Zn}^{OCB} = \frac{0,0065}{8,74} = 0,0007 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 0,7 \text{ мг/л}$$

$$m_{Fe}^{OCB} = 0,0875 - 0,0866 = 0,0009 \text{ кг/ч}$$

$$C_{Fe}^{OCB} = \frac{0,0009}{8,74} = 0,001 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 0,1 \text{ мг/л}$$

$$m_{Pb}^{OCB} = 0,0875 - 0,07 = 0,0175 \text{ кг/ч}$$

$$C_{Pb}^{OCB} = \frac{0,0175}{8,74} = 0,002 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 2 \text{ мг/л}$$

$$m_{Cd}^{OCB} = 0,0875 - 0,07 = 0,0175 \text{ кг/ч}$$

$$C_{Cd}^{OCB} = \frac{0,0175}{8,74} = 0,002 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 2 \text{ мг/л}$$

Полученные данные заносим в таблицу 10.

Таблица 10 – Расчет материального баланса

Приход	кг/ч	мг/л	Расход	кг/ч	мг/л
Сточная вода:	8750	-	Осветленная вода:	8747,833	-
– взвешенные вещества	1,75	200	– взвешенные вещества	0,05	5,8
– медь	0,0875	10	– медь	0,007	0,8
– никель	0,0875	10	– никель	0,0065	0,7
– цинк	0,0875	10	– цинк	0,0065	0,7
– железо	0,0875	10	– железо	0,0009	0,1
– свинец	0,0875	10	– свинец	0,0175	2
– кадмий	0,0875	10	– кадмий	0,0175	2
– вода	8747,725	-	-	8572,7271	-
-	-	-	Задержанные вещества:	-	-
-	-	-	– взвешенные вещества	1,7	-
-	-	-	– медь	0,08	-
-	-	-	– никель	0,08	-
-	-	-	– цинк	0,08	-
-	-	-	– железо	0,0866	-
-	-	-	– свинец	0,07	-
-	-	-	– кадмий	0,07	-
Итого	8750	-	-	8750	-

2.2 Расчет материального баланса стадии нанофильтрации

Исходные данные представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Исходные данные

Количество поступающих сточных вод			8747,833 кг/ч = 8,74 м ³ /ч
Концентрация взвешенных веществ – 5,8 мг/л			Эффективность очистки – 90 %
Концентрация тяжелых металлов	мг/л	кг/ч	Эффективность очистки, %
Медь	0,8	0,007	92,5
Никель	0,7	0,0065	90
Цинк	0,7	0,0065	90
Железо	0,1	0,0009	90
Свинец	2	0,0175	97,5
Кадмий	2	0,0175	95

Расчет материального баланса в единицах массы.

Расчет массы взвешенных веществ и тяжелых металлов, задержанных на установки нанофильтрации по формуле (11)

$$m_{\text{ВЗВ}}^{\text{ул}} = m_{\text{ВЗВ}}^{\text{св}} \cdot \varphi \quad (11)$$

$$m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{ул}} = m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{св}} \cdot \varphi$$

где φ – эффективность работы фильтра, %.

$$m_{\text{ВЗВ}}^{\text{ул}} = 0,05 \cdot \frac{90}{100} = 0,045 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Cu}}^{\text{ул}} = 0,007 \cdot \frac{92,5}{100} = 0,006475 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Ni}}^{\text{ул}} = 0,0065 \cdot \frac{90}{100} = 0,00585 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Zn}}^{\text{ул}} = 0,0065 \cdot \frac{90}{100} = 0,00585 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Fe}}^{\text{ул}} = 0,0009 \cdot \frac{90}{100} = 0,00081 \text{ кг/ч}$$

$$m_{Pb}^{ул} = 0,0175 \cdot \frac{97,5}{100} = 0,01706 \text{ кг/ч}$$

$$m_{Cd}^{ул} = 0,0175 \cdot \frac{95}{100} = 0,016625 \text{ кг/ч}$$

Рассчитываем пермеат и концентрат по формуле (12).

$$m_{пер} = m_{св} \cdot 0,85 \quad (12)$$

$$m_{пер} = 8747,833 \cdot 0,85 = 7435,65 \text{ кг/ч}$$

Значит, $m_{конц} = 1313,175 \text{ кг/ч}$.

Рассчитываем массу осветленной воды по формуле (13).

$$m_{осв} = m_{св} - m_{взв}^{ул} - \sum m_{тяж.мет}^{ул} - m_{конц} \quad (13)$$

$$m_{осв} = 8747,833 - 0,045 - (0,006475 + 0,00585 + 0,00585 + 0,00081 + 0,01706 + 0,016625) - 1313,175 = 7434,56 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 7,43 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Расчет концентрации взвешенных веществ и тяжелых металлов в осветленной воде рассчитываем по формуле (14).

$$C_{взв}^{осв} = \frac{m_{взв}^{осв}}{V_{осв}} \quad (14)$$

$$C_{тяж.мет}^{осв} = \frac{m_{тяж.мет}^{осв}}{V_{осв}}$$

где $V_{осв}$ – объем осветленных вод, $\text{м}^3/\text{ч}$;

$m_{осв}^{взв}$ – масса взвешенных веществ в осветленных водах, кг/ч ;

$m_{осв}^{тяж.мет}$ – масса тяжелых металлов в осветленных водах, кг/ч .

Массу взвешенных веществ в осветленной воде рассчитываем по формуле (15).

$$m_{\text{ВЗВ}}^{\text{ОСВ}} = m_{\text{ВЗВ}}^{\text{СВ}} - m_{\text{ВЗВ}}^{\text{УЛ}} \quad (15)$$

$$m_{\text{ВЗВ}}^{\text{ОСВ}} = 0,049 - 0,045 = 0,004 \text{ кг/ч}$$

Массу и концентрацию тяжелых металлов в осветленной воде рассчитываем по формуле (16) и (17).

$$m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{ОСВ}} = m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{СВ}} - m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{УЛ}} \quad (16)$$

$$C_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{ОСВ}} = \frac{m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{ОСВ}}}{V_{\text{ОСВ}}} \quad (17)$$

Полученные данные заносим в таблицу 12.

Таблица 12 – Расчет материального баланса стадии нанофильтрации

Приход	кг/ч	мг/л	Расход	кг/ч	мг/л
1	2	3	4	5	6
Сточная вода после электрофлотатора	8747,833	-	Осветленная вода:	7434,56	-
– взвешенные вещества	0,05	5,8	– взвешенные вещества	0,005	0,67
– медь	0,007	0,8	– медь	0,00051	0,07
– никель	0,0065	0,7	– никель	0,000609	0,083
– цинк	0,0065	0,7	– цинк	0,000609	0,083
– железо	0,0009	0,1	– железо	0,000857	0,01
– свинец	0,0175	2	– свинец	0,00043	0,06
– кадмий	0,0175	2	– кадмий	0,00086	0,1
– вода	8747,4271	-		7434,5511	
-	-	-	Задержанные вещества:	-	-
-	-	-	– концентрат	1313,175	-

Продолжение таблицы 12

1	2	3	4	5	6
-	-	-	- взвешенные вещества	0,0441	-
-	-	-	- медь	0,00634	-
-	-	-	- никель	0,00539	-
-	-	-	- цинк	0,00539	-
-	-	-	- железо	0,007713	-
-	-	-	- свинец	0,01671	-
-	-	-	- кадмий	0,01628	-
Итого	8572,833	-	-	8572,833	-

2.3 Расчет материального баланса стадии обратного осмоса

Исходные данные:

Количество поступающих сточных вод – 7434,56 кг/ч = 7,43 м³/ч;

Доля отбора пермеата – 75 %.

$$C_{\text{ВЗВ}}^{\text{CB}} = 0,67 \frac{\text{МГ}}{\text{Л}}, m_{\text{ВЗВ}}^{\text{CB}} = 0,0049 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}, \varphi = 90 \%;$$

$$C_{\text{Cu}}^{\text{CB}} = 0,07 \frac{\text{МГ}}{\text{Л}}, m_{\text{Cu}}^{\text{CB}} = 0,00051 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}, \varphi = 99 \%;$$

$$C_{\text{Ni}}^{\text{CB}} = 0,083 \frac{\text{МГ}}{\text{Л}}, m_{\text{Ni}}^{\text{CB}} = 0,000609 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}, \varphi = 99 \%;$$

$$C_{\text{Zn}}^{\text{CB}} = 0,083 \frac{\text{МГ}}{\text{Л}}, m_{\text{Zn}}^{\text{CB}} = 0,000609 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}, \varphi = 98 \%;$$

$$C_{\text{Fe}}^{\text{CB}} = 0,01 \frac{\text{МГ}}{\text{Л}}, m_{\text{Fe}}^{\text{CB}} = 0,000857 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}, \varphi = 95 \%;$$

$$C_{\text{Pb}}^{\text{CB}} = 0,06 \frac{\text{МГ}}{\text{Л}}, m_{\text{Pb}}^{\text{CB}} = 0,00043 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}, \varphi = 99 \%;$$

$$C_{\text{Cd}}^{\text{CB}} = 0,1 \frac{\text{МГ}}{\text{Л}}, m_{\text{Cd}}^{\text{CB}} = 0,00086 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}, \varphi = 97 \%;$$

Расчет материального баланса в единицах массы.

Расчет массы взвешенных веществ и тяжелых металлов, задержанных на установке обратного осмоса рассчитываем по формуле (18).

$$m_{\text{ВЗВ}}^{\text{ул}} = m_{\text{ВЗВ}}^{\text{св}} \cdot \varphi \quad (18)$$

$$m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{ул}} = m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{св}} \cdot \varphi$$

где φ – эффективность работы фильтра, %.

$$m_{\text{ВЗВ}}^{\text{ул}} = 0,0049 \cdot \frac{90}{100} = 0,00441 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Cu}}^{\text{ул}} = 0,00051 \cdot \frac{99}{100} = 0,000505 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Ni}}^{\text{ул}} = 0,000609 \cdot \frac{99}{100} = 0,000602 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Zn}}^{\text{ул}} = 0,000609 \cdot \frac{98}{100} = 0,000596 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Fe}}^{\text{ул}} = 0,000857 \cdot \frac{95}{100} = 0,000814 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Pb}}^{\text{ул}} = 0,00043 \cdot \frac{99}{100} = 0,00042 \text{ кг/ч}$$

$$m_{\text{Cd}}^{\text{ул}} = 0,00086 \cdot \frac{97}{100} = 0,000834 \text{ кг/ч}$$

Рассчитываем пермеат и концентрат по формуле (19).

$$m_{\text{пер}} = m_{\text{св}} \cdot 0,75 \quad (19)$$

$$m_{\text{пер}} = 7434,56 \cdot 0,75 = 5575,92 \text{ кг/ч}$$

Значит, $m_{\text{конц}} = 1858,64 \text{ кг/ч}$

Расчет массы осветленной воды (формула (20)).

$$m_{\text{осв}} = m_{\text{св}} - m_{\text{ВЗВ}}^{\text{ул}} - \sum m_{\text{ТЯЖ.МЕТ}}^{\text{ул}} - m_{\text{конц}} \quad (20)$$

$$m_{\text{осв}} = 7434,56 - 0,00439 - (0,000441 + 0,000505 + 0,000602 + 0,000596 + 0,00042 + 0,00834) - 1858,64 = 5575,92 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 5,58 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Расчет концентрации взвешенных веществ и тяжелых металлов в осветленной воде рассчитываем по формуле (21).

$$C_{\text{взв}}^{\text{осв}} = \frac{m_{\text{взв}}^{\text{осв}}}{V_{\text{осв}}} \quad (21)$$

$$C_{\text{тяж.мет}}^{\text{осв}} = \frac{m_{\text{тяж.мет}}^{\text{осв}}}{V_{\text{осв}}}$$

где $V_{\text{осв}}$ – объем осветленных вод, $\text{м}^3/\text{ч}$;

$m_{\text{осв}}^{\text{взв}}$ – масса взвешенных веществ в осветленных водах, $\text{кг}/\text{ч}$;

$m_{\text{осв}}^{\text{тяж.мет}}$ – масса тяжелых металлов в осветленных водах, $\text{кг}/\text{ч}$.

Массу взвешенных веществ в осветленной воде рассчитываем по формуле (22).

$$m_{\text{взв}}^{\text{осв}} = m_{\text{взв}}^{\text{св}} - m_{\text{взв}}^{\text{ул}} \quad (22)$$

$$m_{\text{взв}}^{\text{осв}} = 0,0049 - 0,00441 = 0,00049 \text{ кг}/\text{ч}$$

$$C_{\text{взв}}^{\text{осв}} = \frac{0,00049}{5,58} = 8,96 \cdot 10^{-5} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 0,089 \text{ мг}/\text{л}$$

Массу и концентрацию тяжелых металлов в осветленной воде рассчитываем по формуле (23).

$$m_{\text{тяж.мет}}^{\text{осв}} = m_{\text{тяж.мет}}^{\text{св}} - m_{\text{тяж.мет}}^{\text{ул}} \quad (23)$$

$$m_{\text{Cu}}^{\text{осв}} = 0,00051 - 0,000505 = 5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$C_{\text{Cu}}^{\text{осв}} = \frac{5 \cdot 10^{-6}}{5,58} = 8,96 \cdot 10^{-7} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 0,00089 \text{ мг}/\text{л}$$

$$m_{Ni}^{OCB} = 0,000609 - 0,000602 = 7 \cdot 10^{-6} \text{ кг/ч}$$

$$C_{Ni}^{OCB} = \frac{7 \cdot 10^{-6}}{5,58} = 1,25 \cdot 10^{-6} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 0,0013 \text{ мг/л}$$

$$m_{Zn}^{OCB} = 0,000609 - 0,000596 = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ кг/ч}$$

$$C_{Zn}^{OCB} = \frac{1,3 \cdot 10^{-5}}{5,58} = 2,33 \cdot 10^{-6} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 0,0023 \text{ мг/л}$$

$$m_{Fe}^{OCB} = 0,000857 - 0,000814 = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ кг/ч}$$

$$C_{Fe}^{OCB} = \frac{4,3 \cdot 10^{-5}}{5,58} = 7,86 \cdot 10^{-7} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 0,00078 \text{ мг/л}$$

$$m_{Pb}^{OCB} = 0,00043 - 0,00042 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ кг/ч}$$

$$C_{Pb}^{OCB} = \frac{1 \cdot 10^{-5}}{5,58} = 1,79 \cdot 10^{-6} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 0,0018 \text{ мг/л}$$

$$m_{Cd}^{OCB} = 0,00086 - 0,000834 = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ кг/ч}$$

$$C_{Cd}^{OCB} = \frac{2,6 \cdot 10^{-5}}{5,58} = 4,75 \cdot 10^{-6} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 0,0047 \text{ мг/л}$$

Полученные данные заносим в таблицу 13.

Таблица 13 – Расчет материального баланса стадии обратного осмоса

Приход	кг/ч	мг/л	Расход	кг/ч	мг/л
1	2	3	4	5	6
Сточная вода после нанофильтрации	7434,56	-	Осветленная вода:	5575,92	-
– взвешенные вещества	0,049	5,7	– взвешенные вещества	0,00049	0,089
– медь	0,00051	0,07	– медь	$8,96 \cdot 10^{-7}$	0,00089
– никель	0,00609	0,083	– никель	$7 \cdot 10^{-6}$	0,0013
– цинк	0,00609	0,083	– цинк	$2,33 \cdot 10^{-6}$	0,0023
– железо	0,000857	0,01	– железо	$4,3 \cdot 10^{-5}$	0,00078
– свинец	0,00043	0,06	– свинец	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0018
– кадмий	0,00086	0,1	– кадмий	$2,6 \cdot 10^{-5}$	0,0047
– вода	7434,48	-	-	5465,47	-
-	-	-	Задержанные вещества:	-	-
-	-	-	– концентрат	1858,64	-
-	-	-	– взвешенные вещества	0,00441	-

Продолжение таблицы 13

1	2	3	4	5	6
-	-	-	- медь	0,000505	-
-	-	-	- никель	0,000602	-
-	-	-	- цинк	0,000596	-
-	-	-	- железо	0,000814	-
-	-	-	- свинец	0,00042	-
-	-	-	- кадмий	0,00834	-
Итого	7434,56	-	-	7434,56	-

В таблице 14 представлен общий материальный баланс.

Таблица 14 – Материальный баланс общий

Приход	кг/ч	мг/л	Расход	кг/ч	мг/л
Сточная вода:	8750		Осветленная вода:	5575,92	
- взвешенные вещества	1,75	200	- взвешенные вещества	0,00049	0,089
- медь	0,0875	10	- медь	$8,96 \cdot 10^{-7}$	0,00089
- никель	0,0875	10	- никель	$7 \cdot 10^{-6}$	0,0013
- цинк	0,0875	10	- цинк	$2,33 \cdot 10^{-6}$	0,0023
- железо	0,0875	10	- железо	$4,3 \cdot 10^{-5}$	0,00078
- свинец	0,0875	10	- свинец	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0018
- кадмий	0,0875	10	- кадмий	$2,6 \cdot 10^{-5}$	0,0047
- вода	8747,725		Задержанные вещества:	5465,47	
			- концентрат	3171,815	
			- взвешенные вещества	1,75	
			- медь	0,087	
			- никель	0,086	
			- цинк	0,086	
			- железо	0,095	
			- свинец	0,087	
			- кадмий	0,095	
Итого	8750			8750	

2.4 Расчет мембранной установки нанофильтрации

В таблице 15 представлены технические характеристики мембраны нанофильтрации.

Таблица 15 – Технические характеристики мембраны нанофильтрации NanoNF-8040 [25].

Параметр	Значение
Производительность, м ³ /ч	1,0
Доля отбора пермеата (с аппарата), %	85
Рабочая температура, °С	20–25
Рабочее давление, бар	5–10
Величина рН	6–6,5

При доле отбора 85% объем пермеата Q_p составляет (формула (24)).

$$Q_p = Q_{\text{исх}} \cdot 0,85 = 8,75 \cdot 0,85 = 7,4375 \approx 7,44 \text{ м}^3/\text{ч} \quad (24)$$

где Q_p – объемный расход сточных вод.

Требуемое количество мембранных модулей рассчитываем по формуле (25).

$$n = \frac{Q_p}{Q_{\text{мод}}} \quad (25)$$
$$n = \frac{7,44}{1} = 7,44 \text{ шт}$$

где $Q_{\text{мод}}$ – производительность 1 нанофильтрационного модуля.

Эксплуатационные характеристики могут снижаться, поэтому, для расчета будем брать количество нанофильтрационных модулей равным 10.

Мембраны размещаются в пятиместном корпусе. Необходимо 2 мембранных корпуса, которые работают параллельно.

Стоимость одного нанофильтрационного мембранного модуля NanoNF-8040 - 48000 руб. Общая стоимость модулей – 480000 руб. Срок службы – 3 года. Тогда, затраты на мембранные модули – 160000 руб/год.

Годовой объем очищенной воды, методом нанофльтрации рассчитываем по формуле (26).

$$Q_{\text{общ}} = Q_p \cdot 24 \frac{\text{ч}}{\text{сут}} \cdot 365 \text{ сут} \quad (26)$$
$$Q_{\text{общ}} = 7,44 \cdot 24 \frac{\text{ч}}{\text{сут}} \cdot 365 \text{ сут} = 65174 \text{ м}^3/\text{год}$$

Себестоимость очищенной воды методом нанофльтрации составляет:

$$\frac{160000 \text{ руб/год}}{65174 \text{ м}^3/\text{год}} = 2,45 \text{ руб/м}^3$$

2.5 Предложение использования методов математического моделирования

Для составления математической модели предлагаемой технологии очистки сточных вод от тяжелых металлов нужно составить математическую модель электрофлотации и математическую модель мембранных методов очистки.

1. Математическая модель электрофлотатора.

В работе [13] было представлено исследование зависимости относительной концентрации частиц от среднего времени пребывания при разных структурах потоков в электрофлотационной установке. Данные работы [13] показали возможность рассматривать электрофлотационную установку как модель идеального смешения. Модель идеального смешения представлена на рисунке 14.

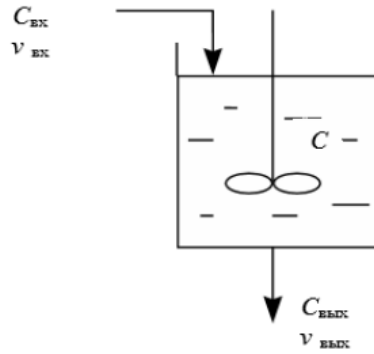


Рисунок 14 – Модель идеального смешения

$C_{\text{вх}}=C_0$, $v_{\text{вх}}=v_0$, при постоянном объеме ($V=\text{const}$)

Уравнение материального баланса потоков на входе и выходе из аппарата представлено формулой (27).

$$I_{\text{вх}} = vC_{\text{вх}} \quad (27)$$

$$I_{\text{вых}} = vC_{\text{вых}}$$

где I – поток вещества, моль/с;

v – объемный расход потока, $\text{м}^3/\text{с}$;

$C_{\text{вх}}, C_{\text{вых}}, C$ – концентрация вещества в потоке на входе в аппарат, на выходе из аппарата и в любой точке объема аппарата соответственно, моль/ м^3 .

Процесс изменения концентрации в аппарате идеального смешения в зависимости от времени описан в уравнение (28), время контакта (τ) $\tau=V/v$.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (C_0 - C_1) \quad (28)$$

Начальные условия: при $t=0$, $C(0)=C_0$

Данная модель со сосредоточенными параметрами представляет собой гидродинамическую модель идеального смешения. Это связано с тем, что концентрация изменяется только с течением времени.

2. Математическая модель мембранных методов очистки.

В работе [54] предпочтение было отдано модели, которую предлагает компания Dow Chemical [57], учитывая предъявляемые требования, а также исследования моделей в работах [58] и [59] (формулы 29-37).

$$Q_p = N_e S_e A(\pi) TCF \cdot FF \cdot P_f - \frac{\Delta P_{fc}}{2} P_p - \pi \left(\frac{C_{fc}}{C_f} - (1 - R) \right) \quad (29)$$

$$A(\bar{\pi}) = \begin{cases} 0,125, & \bar{\pi} \leq 25 \\ 0,125 - 0,011 \left(\frac{\bar{\pi} - 25}{35} \right), & 25 \leq \bar{\pi} \leq 200 \\ 0,070 - 0,0001(\bar{\pi} - 200), & 200 \leq \bar{\pi} \leq 400 \end{cases} \quad (30)$$

$$TCF = \begin{cases} \exp \left(2640 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273 + T} \right) \right), & T \geq 25^\circ C \\ \exp \left(3020 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273 + T} \right) \right), & T \leq 25^\circ C \end{cases} \quad (31)$$

$$\Delta p_{fc} = 0,01 \cdot q_{fc}, q_{fc} = \frac{Q_f - Q_c}{2} \quad (32)$$

Точный расчет указан в формуле (33).

$$\frac{C_{fc}}{C_f} = \frac{-R \cdot \ln \left(1 - \frac{Y}{Y_L} \right)}{Y - (1 - Y_L) \ln \left(1 - \frac{Y}{Y_L} \right)} \quad (33)$$

Принимаем, что $Y_L=1$, $R=1$, тогда приближенный расчет указан в формуле (34).

$$\frac{C_{fc}}{C_f} = \frac{\ln(1 - Y)}{Y} \quad (34)$$

$$Y_L = 1 - \frac{\pi_f pf \cdot R}{P_f - \Delta P_{fc} - P_p}, pf = \exp(0,7Y) \quad (35)$$

$$\bar{\pi} = \pi_f \frac{C_{fc}}{C_f} pf, \pi_f = 1,12(273 + T) \sum_{i=1}^n m_i \quad (36)$$

$$C_p = B \cdot C_f \cdot pf \cdot TFC \frac{N_e S_e}{Q_p} \quad (37)$$

где Q_f, Q_p, Q_c – расход исходной воды, пермеата и концентрата, кг/с;

C_f, C_p, C_c – концентрация веществ для исходной воды, пермеата и концентрата, мг/л;

N_e – количество параллельно соединенных элементов;

S_e – эффективная площадь поверхности мембраны, м²;

$A(\pi)$ – показатель проницаемости растворителя через мембрану (указанная зависимость верна только для мембранных элементов серии BW), час/м;

B – показатель проницаемости, кг/(м²·с);

TFC – температурный поправочный коэффициент (равен 1 при $T=25^\circ\text{C}$);

FF – коэффициент засорения мембраны;

π – осмотическое давление, Па;

pf – коэффициент концентрационной поляризации;

m_i – мольная концентрация i -го иона.

Таким образом, математическая модель уравнения для изменения концентрации dC_p от времени dt преобразуется в формулу (38).

$$\frac{dC_p}{dt} = B \cdot (C_f - C_p) \cdot pf \cdot TFC \frac{N_e S_e}{Q_p} \quad (38)$$

На ниже представленных рисунках 15-26 описан ход работы в программе Mathcad. Изначально вводятся исходные параметры, с учетом материального баланса и технических характеристик оборудования.

1. Математическая модель стадии электрофлотации

Исходные данные:

ORIGIN := 1

C := 0 X := (10)

τ := 3600 j := 1..100

$$\frac{d}{dt} C := \left[\frac{1}{\tau} \cdot (C_0 - C_1) \right] \quad D(x, X) := \left[\frac{1}{\tau} \cdot (C - X_1) \right]$$

Рисунок 15 – Внесенные данные и алгоритм вычислений

$z := \text{rkfixed}(X, 0, 10000, 100, D) =$

	1	2
1	0	10
2	100	9.726
3	200	9.46
4	300	9.2
5	400	8.948
6	500	8.703
7	600	8.465
8	700	8.233
9	800	8.007
10	900	7.788
11	1·10 ³	7.575
12	1.1·10 ³	7.367
13	1.2·10 ³	7.165
14	1.3·10 ³	6.969
15	1.4·10 ³	6.778
16	1.5·10 ³	...

Рисунок 16 – Результаты вычислений с данными для построения графика в Mathcad

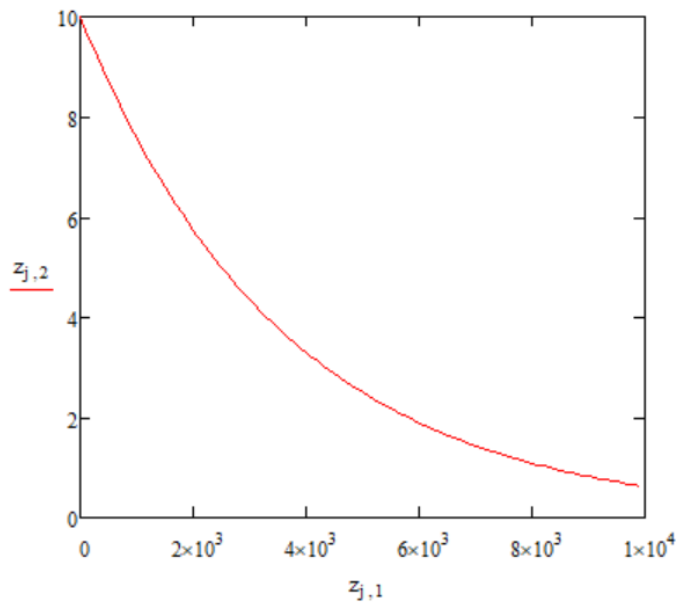


Рисунок 17 – Изменение концентрации тяжелых металлов в сточных водах в единицу времени на стадии электрофлотации

2. Математическая модель стадии нанофльтрации

Исходные данные:

$\text{ORIGIN} := 1$

$B_w := 0.002$ $C_w := 0$

$\text{pf}_w := 1.2$ $X_w := (0.8)$

$\text{TFC}_w := 1$ $Q_1 := 2.0241$

$Ne_1 := 30$

$Se_1 := 10$ +

$j := 1..100$

$$\frac{dC}{dt} := \left[(C_1 - C_0) \cdot B \cdot \text{pf} \cdot \text{TFC} \cdot \frac{Ne_1 \cdot Se_1}{Q_1} \right]$$

$$D(x, X) := \left[(C - X_1) \cdot B \cdot \text{pf} \cdot \text{TFC} \cdot \frac{Ne_1 \cdot Se_1}{Q_1} \right]$$

Рисунок 18 – Внесенные данные и алгоритм вычислений

	1	2
1	0	0.8
2	0.1	0.772
3	0.2	0.745
4	0.3	0.719
5	0.4	0.694
6	0.5	0.67
7	0.6	0.646
8	0.7	0.624
9	0.8	0.602
10	0.9	0.581
11	1	0.561
12	1.1	0.541
13	1.2	0.522
14	1.3	0.504
15	1.4	0.486
16	1.5	...

$z := \text{rkfixed}(X, 0, 10, 100, D) =$

Рисунок 19 – Результаты вычислений с данными для построения графика в Mathcad

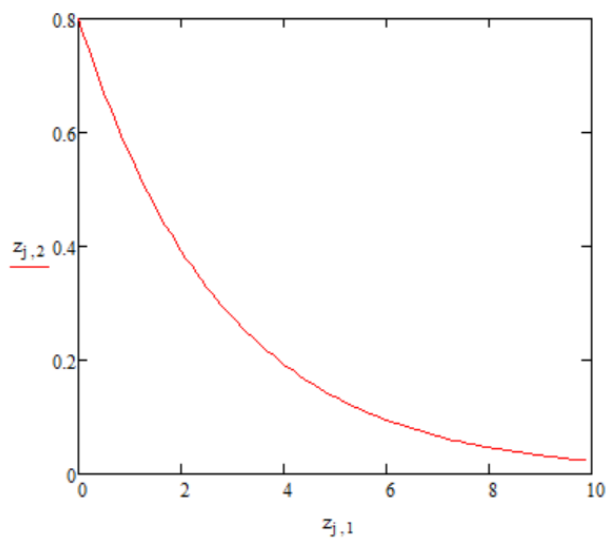


Рисунок 20 – Изменение концентрации тяжелых металлов в сточных водах в единицу времени на стадии наночистоты

3. Математическая модель стадии обратного осмоса

Исходные данные:

$\text{ORIGIN} := 1$

$B := 0.002$ $C := 0$ $X := (0.07)$

$\text{pf} := 1.2$ $\text{Ne}_2 := 41$

$\text{TFC} := 1$ $\text{Se}_2 := 6$

$j := 1..100$ $Q_2 := 1.518$

$$\frac{dC}{dt} := \left[(C_1 - C_0) \cdot B \cdot \text{pf} \cdot \text{TFC} \cdot \frac{\text{Ne}_2 \cdot \text{Se}_2}{Q_2} \right] \quad D(x, X) := \left[(C - X_1) \cdot B \cdot \text{pf} \cdot \text{TFC} \cdot \frac{\text{Ne}_2 \cdot \text{Se}_2}{Q_2} \right]$$

Рисунок 21 – Внесенные данные и алгоритм вычислений

$z := \text{rkfixed}(X, 0, 10, 100, D) =$

	1	2
1	0	0.07
2	0.1	0.067
3	0.2	0.065
4	0.3	0.062
5	0.4	0.06
6	0.5	0.058
7	0.6	0.055
8	0.7	0.053
9	0.8	0.051
10	0.9	0.049
11	1	0.047
12	1.1	0.046
13	1.2	0.044
14	1.3	0.042
15	1.4	0.041
16	1.5	...

Рисунок 22 – Результаты вычислений с данными для построения графика в Mathcad

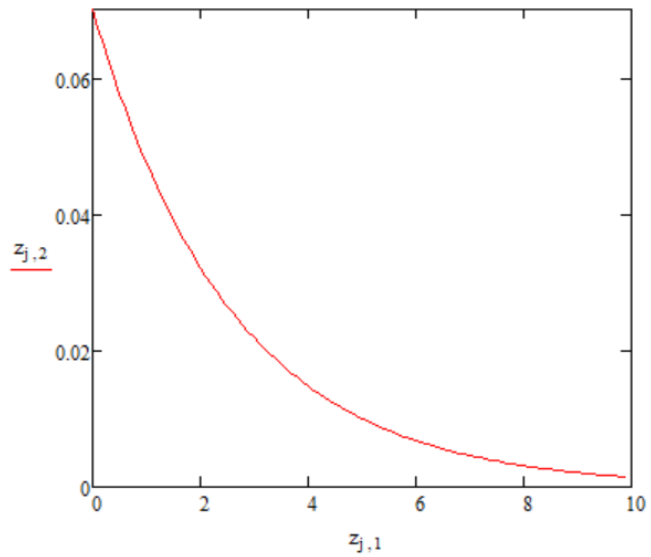


Рисунок 23 – Изменение концентрации тяжелых металлов в сточных водах в единицу времени на стадии обратного осмоса

4. Математическая модель технологии очистки

Исходные данные:

$\underline{\text{ORIGIN}} := 1$

$\underline{B} := 0.002$ $\underline{C} := 0$ $\underline{X} := (10)$

$\underline{\text{pf}} := 1.2$ $\underline{Ne}_2 := 41$

$\underline{\text{TFC}} := 1$ $\underline{Se}_2 := 6$

$\underline{Ne}_1 := 30$ $\underline{Q}_2 := 1.518$ $j := 1..100$

$\underline{Se}_1 := 10$ $\underline{\tau} := 3600$

$\underline{Q}_1 := 2.024$

$$\frac{d}{dt}C = B \cdot \left(\frac{X_1 - C}{\tau} \right) \cdot \text{pf} \cdot \text{TFC} \cdot \frac{Ne_1 \cdot Se_1 \cdot B \cdot \text{pf} \cdot \text{TFC} \cdot Ne_2 \cdot Se_2}{Q_1 \cdot Q_2}$$

$$D(x, X) := \left[B \cdot \left(\frac{C - X_1}{\tau} \right) \cdot \text{pf} \cdot \text{TFC} \cdot \frac{Ne_1 \cdot Se_1 \cdot B \cdot \text{pf} \cdot \text{TFC} \cdot Ne_2 \cdot Se_2}{Q_1 \cdot Q_2} \right]$$

Рисунок 24 – Внесенные данные и алгоритм вычислений

	1	2
1	0	10
2	$1 \cdot 10^3$	9.623
3	$2 \cdot 10^3$	9.26
4	$3 \cdot 10^3$	8.911
5	$4 \cdot 10^3$	8.575
6	$5 \cdot 10^3$	8.252
7	$6 \cdot 10^3$	7.941
8	$7 \cdot 10^3$	7.641
9	$8 \cdot 10^3$	7.353
10	$9 \cdot 10^3$	7.076
11	$1 \cdot 10^4$	6.809
12	$1.1 \cdot 10^4$	6.552
13	$1.2 \cdot 10^4$	6.305
14	$1.3 \cdot 10^4$	6.068
15	$1.4 \cdot 10^4$	5.839
16	$1.5 \cdot 10^4$...

$z := \text{rkfixed}(X, 0, 100000, 100, D) =$

Рисунок 25 – Результаты вычислений с данными для построения графика в Mathcad

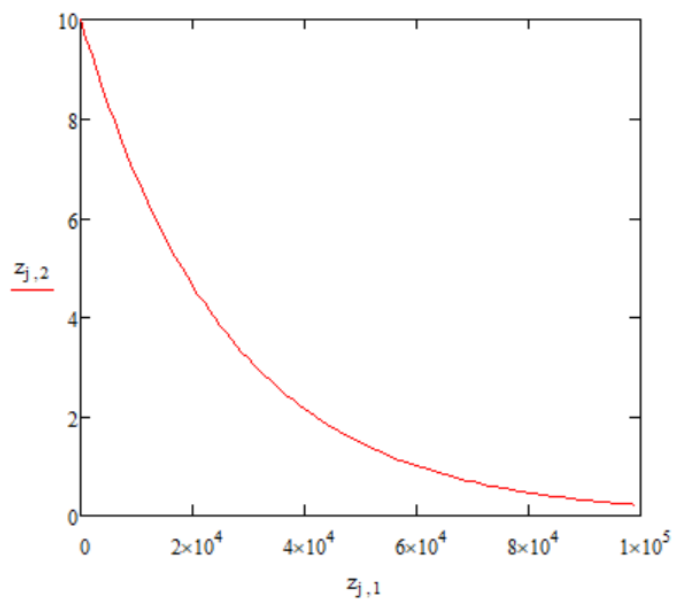


Рисунок 26 – Изменение концентрации тяжелых металлов в сточных водах в единицу времени

2.6 Подбор оборудования

1. Электрофлотатор МУОВ-М4.

Электрофлотатор МУОВ-М4 представлен на рисунке 27.



Рисунок 27 – Электрофлотатор МУОВ-М4

Производительность электрофлотатора МУОВ-М4-10 – 10 м³/ч.

Электрофлотация хорошо взаимодействует с другими методами очистки, такими как, методы предварительной очистки, а так же с мембранными методами обессоливания как метод предварительного удаления нефтепродуктов, взвешенных веществ, тяжелых металлов.

Метод электрофлотации позволяет извлечь из сточных вод такие ионы как Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и другие.

Срок службы электродов на МУОВ – более 10 лет.

Преимущества электрофлотатора МУОВ:

- высокая эффективность извлечения дисперсной фазы (для суммы ионов тяжелых металлов степень $\alpha=99,9\%$);
- высокая степень извлечения нефтепродуктов и эмульсий (более 90 %);
- высокая производительность оборудования (на 1 м² – 4 м³/ч);

- эффективность извлечения сложных смесей (например, ионы тяжелых металлов + масла + катионы кальция, магния, железа + нефтепродукты);
- отсутствует вторичное загрязнение воды;
- низкая себестоимость очистки;
- отсутствие дополнительных расходов для очистки воды (например, фильтры, сорбенты);
- простота эксплуатации;
- автоматический режим работы;
- не высокая влажность флотошлама (94 – 96%);
- флотошлам достаточно легко обезвоживается.

Электрофлотационная установка МУОВ прошла промышленные испытания в России, более чем на 60-ти предприятиях. Поставка пилотных установок была осуществлена в США, Канаду, Италию.

Данная электрофлотационная установка запатентована. Патенты РФ №2067555 [28]; №2122525 [33].

Стоимость – 409000 руб.

2. Наночисточные мембраны NanoNF-8040.

Наночисточная мембрана NanoNF-8040 представлена на рисунке 28.



Рисунок 28 – NanoNF-8040

Стоимость – 48000 руб/шт. Необходимо 10 шт.

3. Фильтр-пресс В9-ВФС/423-56/Э4.

Фильтр-пресс В9-ВФС/423-56/Э4 представлен на рисунке 29.



Рисунок 29 – В9-ВФС/423-56/Э4

Стоимость – 390000 руб.

4. Вакуумно-выпарная установка

Стоимость от 1200000 руб.

5. Обратный осмос

Мембрана для обратного осмоса ВW30-440i представлена на рисунке 30.



Рисунок 31 – Мембраны для обратного осмоса BW30-440i

Стоимость – от 100000 руб/шт, необходимо 6 шт.

2.7 Экономический расчет

Количество сточных вод, поступающих на очистку – 210 м³/сут.

Количество рабочих дней в году – 365.

Цену оборудования рассчитываем по формуле (39).

$$Ц = C_m + C_p + C_k \quad (39)$$

где Ц – цена оборудования, руб.;

C_m – стоимость материала, руб.;

C_p – стоимость строительно-монтажных работ, руб.;

C_k – стоимость конструктивных особенностей, руб.

1. Расчет стоимости электрофлотатора.

$C_m = 409\,000$ руб.

Стоимость строительно-монтажных работ:

$C_p = 20\,000$ руб.

$C_d = 5\,000$ руб.

$C_1 = 409\,000 + 20\,000 + 5\,000 = 434\,000$ руб.

2. Расчет стоимости нанофильтрационной установки.

Стоимость одного модуля – 48000 руб, необходимо 10 модулей.

$$C_m = 480000 \text{ руб.}$$

Строительно-монтажные работы:

$$C_p = 25\ 000 \text{ руб.}$$

$$C_d = 10\ 000 \text{ руб.}$$

$$Ц_2 = 480000 + 25\ 000 + 10\ 000 = 515000 \text{ руб.}$$

3. Расчет стоимости обратноосмотической установки.

Стоимость одного модуля – 100000 руб, необходимо 6 штук.

$$C_m = 600000 \text{ руб.}$$

Стоимость строительно-монтажных работ составит:

$$C_p = 25\ 000 \text{ руб.}$$

$$C_d = 10\ 000 \text{ руб.}$$

$$Ц_2 = 600000 + 25\ 000 + 10\ 000 = 635000 \text{ руб.}$$

4. Расчет стоимости установки фильтр-пресса.

$$C_m = 390000 \text{ руб.}$$

Стоимость строительно-монтажных работ:

$$C_p = 25000 \text{ руб.}$$

$$C_d = 10000 \text{ руб.}$$

$$Ц_1 = 390000 + 25000 + 10000 = 425000 \text{ руб.}$$

5. Расчет стоимости вакуумно-выпарной установки.

$$C_m = 1290000 \text{ руб.}$$

Стоимость строительно-монтажных работ составит:

$$C_p = 25000 \text{ руб.}$$

$$C_d = 10000 \text{ руб.}$$

$$Ц_1 = 1290000 + 25000 + 10000 = 1325000 \text{ руб.}$$

Общие капитальные вложения представлены в таблице 16.

Таблица 16 - Капитальные вложения в ОПФ (К)

№ п/п	Группа ОПФ	Количество, шт	Сумма, руб
1	Электрофлотационный аппарат	1	409 000
2	Наночелювтрационная установка	1	480000
3	Обратноосмотическая установка	1	600000
4	Фильтр-пресс	1	390000
5	Вакуумно-выпарная установка	1	1290000
Вспомогательное оборудование			
6	Насос	6	15000
7	Баки-накопители	4	25000
Всего			3359000

По формуле (40) произведем расчет эффективного фонда работы установки.

$$T_{\text{эф}} = T_{\text{н}} - T_{\text{рем}} \quad (40)$$

где $T_{\text{эф}}$ – эффективный фонд времени работы оборудования, ч;

$T_{\text{н}}$ – номинальный фонд времени работы оборудования, ч;

$T_{\text{э}}$ – фонд времени, на возможный ремонт установки.

Номинальный фонд времени работы оборудования составляет 8760 ч.

При дальнейшем расчете учитываем возможный ремонт оборудования 52 раза в год, то есть 52 часа.

$$T_{\text{эф}} = 8760 - 52 = 8708 \text{ ч}$$

По формуле (41) рассчитаем производственную мощность.

$$\text{ПМ} = q \cdot T_{\text{эф}} \quad (41)$$

где q – пропускная способность установки, м³/час.

Пропускная способность установки (q) рассчитывается по формуле (42).

$$q = V_{\text{ст.вод}}/T_{\text{эф}} \cdot 1,11 \quad (42)$$

где $V_{\text{ст.вод}}$ – объем сточных вод поступающих на очистку, м³/год.

$$q = \frac{76650}{8708} \cdot 1,11 = 9,78 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$\text{ПМ} = 9,78 \cdot 8708 = 85164,24 \text{ м}^3/\text{год}$$

Определяем коэффициент использования по формуле (43), для определения степени загрузки установки.

$$K_{\text{исп}} = V_{\text{ст.вод}}/\text{ПМ} \quad (43)$$

$$K_{\text{исп}} = \frac{76650}{85164,24} = 0,9$$

6. Затраты на содержание и эксплуатацию оборудования.

По формуле (44) рассчитываем сумму отчислений в амортизационный фонд.

$$A = (C_{\text{п}} \cdot H_{\text{а}})/100 \quad (44)$$

где A – амортизационный фонд;

$C_{\text{п}}$ – стоимость оборудования, руб.;

$H_{\text{а}}$ – норма амортизации, %.

Норма амортизации ($H_{\text{а}}$) рассчитывается по формуле (45).

$$H_a = 100 \% / c_3 \quad (45)$$

где c_3 – срок эксплуатации оборудования, лет.

Амортизация электрофлотационной установки:

$$H_a = \frac{100}{50} = 2 \%$$

$$A = \frac{409000 \cdot 2}{100} = 8180 \text{ руб}$$

Амортизация нанофльтрационной установки:

$$H_a = \frac{100}{5} = 20 \%$$

$$A = \frac{480000 \cdot 20}{100} = 96000 \text{ руб}$$

Амортизация фильтр-пресса:

$$H_a = \frac{100}{20} = 5 \%$$

$$A = \frac{390000 \cdot 5}{100} = 19500 \text{ руб}$$

Амортизация обратноосмотической установки:

$$H_a = \frac{100}{5} = 20 \%$$

$$A = \frac{600000 \cdot 20}{100} = 120000 \text{ руб}$$

Амортизация вакуумно-выпарной установки:

$$H_a = \frac{100}{10} = 10 \%$$

$$A = \frac{1290000 \cdot 10}{100} = 129000 \text{ руб}$$

Амортизация вспомогательного оборудования:

$$H_a = \frac{100}{20} = 5 \%$$

$$A = \frac{190000 \cdot 5}{100} = 9500 \text{ руб}$$

Полученные данные заносим в таблицу 17.

Таблица 17 - Затраты на содержание и эксплуатацию оборудования

Наименование	Сумма, руб.
Амортизация оборудования:	
Электрофлотационной установки	8180
Обратноосмотическая установка	120000
Нанопольтрационная установка	96000
Фильтр-пресс	19500
Вакуумно-выпарная установка	129000
Вспомогательные оборудования	9500
Текущий ремонт оборудования (3,5% от стоимости оборудования)	110915
Итого	493095

Капитальные вложения и затраты на содержания и эксплуатацию оборудования (Ц) составляют:

$$Ц = 3359000 + 493095 = 3852095 \text{ руб.}$$

6. Затраты на электроэнергию.

Затраты на электроэнергию рассчитываем по формуле (46).

$$Z_{эл} = V \cdot H_{эл} \cdot Ц_{эл} \cdot T_{эф} \quad (46)$$

где V – объем сточных вод поступающих на очистку, $m^3/ч$;

$N_{эл}$ – норма расходы электроэнергии, кВт·ч;

$C_{эл}$ – цена электроэнергии (для заводов около 74,37 коп/кВт·ч);

$T_{эф}$ – количество рабочих часов.

Электрофлотационный аппарат расходует 1 кВт·ч/м³ очищаемой воды, тогда затраты на электроэнергию для электрофлотатора составят:

$$Z_{эл} = 8,75 \cdot 1 \cdot 0,74 \cdot 8708 = 56834,3 \text{ руб}$$

Нанофильтрационный модуль расходует 1,5 кВт·ч/м³ очищаемой воды, тогда затраты на электроэнергию для стадии нанофильтрации составят:

$$Z_{эл} = 8,75 \cdot 1,5 \cdot 0,74 \cdot 8708 = 84576,45 \text{ руб}$$

Обратноосмотическая установка расходует 2 кВт·ч/м³ очищаемой воды, тогда затраты на электроэнергию на стадии обратного осмоса составят:

$$Z_{эл} = 7,44 \cdot 2 \cdot 0,74 \cdot 8708 = 95885,53 \text{ руб}$$

Фильтр-пресс расходует 3 кВт·ч/м³, учитывая, что объем поступающих сточных вод на фильтр-пресс составляет около 20 % от общего объема, тогда $3 \cdot 0,2 = 0,6$ кВт·ч/м³ очищаемой воды, тогда затраты на электроэнергию составят:

$$Z_{эл} = 8,75 \cdot 0,6 \cdot 0,74 \cdot 8708 = 33830,58 \text{ руб}$$

Вакуумно-выпарная установка расходует 5 кВт·ч/м³ очищаемой воды, тогда затраты на электроэнергию составят:

$$Z_{\text{эл}} = 3,17 \cdot 5 \cdot 0,74 \cdot 8708 = 102136,13 \text{ руб}$$

$$S Z_{\text{эл}} = 56384,3 + 84576,45 + 95885,53 + 33830,58 + 102136,13 = 372812,99 \text{ руб.}$$

Суммарные затраты на эксплуатацию оборудования, с учетом амортизации и капитальных вложений указаны в таблице 18.

Таблица 18 - Затраты на очистку сточной воды

Показатели	Сумма, руб.
Капитальные вложения	3359000
Суммарная амортизация	493095
Затраты на электроэнергию	372812,99
Итого	4224907,99

Организуя систему оборотного водоснабжения, сокращается плата за сдачу сточных вод на 90-95 %, к расчету принимаем ставку платы за водоотведение 13 руб/м³.

Расчет прибыли составит: $13 \cdot 76750 = 997750$ руб.

Срок окупаемости предлагаемой установки составляет 4,2 г.

Начальные затраты на внедрение предлагаемой технологии очистки сточных вод от тяжелых металлов составят 3359000 руб.

Выводы к главе 2: для достижения наибольшей степени очистки сточных вод от тяжелых металлов необходимо использовать совокупность различных методов очистки.

Предложенная технология очистки на основе наилучших доступных технология (НДТ) позволит снизить антропогенное воздействие на окружающую среду, повысить качество очистки сточных вод металлургического производства и организовать оборотное водоснабжение на предприятие.

В качестве первого этапа очистки используется метод электрофлотации. Электрофлотатор очищает сточные воды от тяжелых металлов и взвешенных веществ. Электрофлотация является лучшим решением первичной очистки стоков по сравнению с электрокоагуляцией и отстаиванием.

Электрофлотация хорошо взаимодействует с другими методами очистки, такими как, методы предварительной очистки, а так же с мембранными методами обессоливания, как метод предварительного удаления нефтепродуктов, взвешенных веществ, тяжелых металлов.

Применение нанопористой мембраны на основе НДТ является наиболее лучшим решением при очистке сточных вод от тяжелых металлов, в том числе, для организации оборотного водоснабжения на предприятии.

Применение обратного осмоса позволит сократить количество тяжелых металлов в очищаемых сточных водах (ниже ПДК), таким образом, будут отсутствовать платы за превышение ПДК при сбросах в водоемы.

Преимущества предлагаемой технологии очистки:

- высокое качество оборотной воды;
- сокращение водопотребления;
- отсутствие платы за превышение ПДК при сбросах в водоемы.

Была оставлена математическая модель установки очистки сточных вод металлургических производств от тяжелых металлов.

Составленную математическую модель можно использовать для проведения технологических расчетов и оптимизации предлагаемой технологии очистки.

Математическое моделирование используется для регулирования качества сточных вод, поступающих на очистку, при проектировании и реконструкции очистных сооружений путем разработки алгоритма прогнозирования и анализа эффективности системы. Использование методов математического моделирования необходимо для прогнозирования функционирования системы.

Заключение

Сточные воды, сбрасываемые в водоемы, должны быть не только экологически безопасными, но и иметь возможность идти на повторное использование.

Удаление тяжелых металлов и взвешенных веществ из сточных вод позволит вторично использовать сточные воды в основной технологии, обеспечив, тем самым, энерго- и ресурсосбережение.

Для решения технологических и экологических задач при очистке сточных вод металлургического производства от тяжелых металлов рациональнее всего использовать сочетание нескольких методов очистки, таких как электрофотация, нанофильтрация и обратный осмос.

В работе были проанализированы способы очистки сточных вод металлургической промышленности от тяжелых металлов. Были изучены литературные данные о применяемых способах очистки сточных вод и их эффективность, были проанализированы уже известные данные и результаты различных методов очистки.

На основе полученных данных была предложена схема очистки сточных вод металлургического производства на основе наилучших доступных технологий.

Предложенная технология очистки сточных вод на основе наилучших доступных технологий (НДТ) позволит снизить антропогенное воздействие на окружающую среду, повысить качество очистки сточных вод металлургического производства и организовать оборотное водоснабжение на предприятие.

Очистка сточных вод от тяжелых металлов по представленной технологии позволит получить сточные воды с содержанием тяжелых металлов в очищенной воде ниже норм ПДК в:

- 1,12 раз для меди;
- 7,69 раз для никеля;

- 4,34 раза для цинка;
- 3,33 раза для свинца;
- 1,07 раз для кадмия.

В качестве первого этапа очистки используется метод электрофлотации. Электрофлотатор очищает сточные воды от тяжелых металлов и взвешенных веществ. Электрофлотация является лучшим решением первичной очистки стоков по сравнению с электрокоагуляцией и отстаиванием.

Применение нанопористой мембраны на основе НДТ является перспективным решением при очистке сточных вод от тяжелых металлов, в том числе, для организации оборотного водоснабжения на предприятии.

Применение обратного осмоса позволит сократить количество тяжелых металлов в очищаемых сточных водах (ниже ПДК), таким образом, будут отсутствовать платы за превышение ПДК при сбросах в водоемы.

Эффективность очистки сточных вод от тяжелых металлов по предлагаемой технологии очистки составляет 99,9 %.

Преимущества предлагаемой технологии очистки:

- высокое качество оборотной воды;
- сокращение водопотребления;
- отсутствие платы за превышение ПДК при сбросах в водоемы.

В работе была составлена математическая модель установки очистки сточных вод металлургических производств от тяжелых металлов.

Составленную математическую модель можно использовать для проведения технологических расчетов и оптимизации предлагаемой технологии очистки.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Балакирев В.Ф. Обработка агрессивных промышленных стоков / В.Ф. Балакирев, В.И. Аксенов, И.И. Ничкова, В.В Крымский. Москва: РАН, 2019. – 115 с.
2. Бахир В. М. Современные технические электрохимические системы для обеззараживания, очистки и активирования воды. М.: ВНИИИМТ, 1999. – 84 с.
3. Большина Е.П. Экология металлургического производства // Курс лекций, Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2012. – 155 с.
4. ИТС 3-2015 «Производство меди». [Электронный ресурс] URL: <http://burondt.ru/index/its-ndt.html> (дата обращения: 30.09.2020).
5. Вербич С.В. Сорбция ионов меди и никеля из разбавленных растворов ионитом АНКБ – 35 / С.В. Вербич, В.Д. Гребенюк // Химия и технология воды, 1994. – Т. 16, №2. – С. 11-13.
6. Водный кодекс Российской Федерации ст. 30 «Государственный мониторинг водных объектов». [Электронный ресурс] URL: <https://docs.cntd.ru/document/901982862> (дата обращения: 20.04.2020).
7. Воскобойников В. Г. Общая металлургия / В.Г. Воскобойников, В.А. Кудрин. М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. – 768 с.
8. ГН 2.1.5.689-98 «Предельно допустимые концентрации (пдк) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования». [Электронный ресурс] URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200004636> (дата обращения: 14.04.2020).
9. ГН 2.1.5.690-98 «Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового пользования». [Электронный ресурс] URL: <https://files.stroyinf.ru/Data1/5/5748/index.htm> (дата обращения: 15.04.2020).

10. ГОСТ 17.1.3.07-82: Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков. [Электронный ресурс] URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200012472> (дата обращения: 14.04.2020).
11. Голованева Н.В. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук «Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрационных мембран». – Москва, 2015.
12. Голованчиков А.А. Моделирование промышленных электрофлотаторов с учетом структуры потоков // Известия Волгоградского государственного технического университета, 2007. №9 (35) – С.15-17.
13. Гудков А.Г. Механическая очистка сточных вод // Учебное пособие, Москва. Изд-во Инфра-Инженерия, 2019. – 188 с.
14. Декларация Организации Объединенных Наций «Об окружающей среде». [Электронный ресурс] URL: <http://www.prometeus.nsc.ru/koptyug/ideas/unrio92/unrio92.pdf> (дата обращения: 14.04.2019).
15. Долина Л. Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов. Дн-вск.: Континент, 2008. – 254 с.
16. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы: теория и расчет. М.: Химия, 1986. – 272 с.
17. Дытнерский Ю.И. Моделирование процесса фильтрации с помощью керамических мембран / Ю.И. Дытнерский, Г.Г. Каграманов // Рос. хим-технол. университет им. Д.И. Менделеева, 2001. – 52 с.
18. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии / Ю.И. Дытнерский, Г.С. Борисов // Пособие по проектированию. 2008. – 496 с.
19. Ивчатов А.Л. Химия воды и микробиология. М.: ИНФРА-М, 2006. – 218 с.
20. Игнатьева Л.П. Санитарная охрана водных объектов / Л.П. Игнатьева, М.О. Потапова // Иркутск: учебное пособие, 2016. – 97 с.

21. Каграманов Г.Г. Научные основы технологии применения керамических мембран // Дис. на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.17.18. М.: 2002. – 403 с.
22. Кочаров Р.Г. Теоретические основы обратного осмоса. Учебное пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. – 143 с.
23. Кочетов О.С. Расчет горизонтальных отстойников / О.С. Кочетов, Л.Н. Скребенкова, С.М. Кривенцов // В сборнике: теоретические и практические вопросы науки XXI века: сборник статей международной научно-практической конференции. 2014. – С. 54-56.
24. Лин Маунг Маунг Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук «Разработка технологии очистки сточных вод от тяжелых металлов методами нанофильтрации и ионного обмена» – Москва, 2018.
25. Мураков А.П. Очистка сильнозагрязненных сточных вод химических производств / А. П. Мураков, Е.Н. Гребенчиков // Экология и промышленность России. 2000. – С. 9-12.
26. НДТ В-8 «Очистка сточных вод, содержащих тяжёлые металлы». [Электронный ресурс] URL: <http://burondt.ru/index/its-ndt.html> (дата обращения: 20.04.2020).
27. Патент РФ №138578 Устройство для электрохимической очистки сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов. Опубл.: 20.03.2014. Автор(ы): Ильин В.А. [Электронный ресурс] URL: https://rusneb.ru/catalog/000224_000128_0000138578_20140320_U1_RU/ (дата обращения: 10.01.2020).

28. Патент РФ №206755 Способ очистки сточных вод производства печатных плат, содержащих водощелочной фоторезист типа СПФ-ВЩ, и устройство для его осуществления. Оpubл.: 10.10.1996. Автор(ы): Вараксин С.О., Камынин Л.Л., Колесников В.А. [Электронный ресурс] URL: <https://patenton.ru/patent/RU2067555C1> (дата обращения: 10.01.2020).

29. Патент РФ №2122525 Способ очистки сточных вод от цветных и тяжелых металлов. Оpubл.: 27.11.1998. Автор(ы): Ильин В.И., Колесников В.А. [Электронный ресурс] URL: <https://patenton.ru/patent/RU2122525C1> (дата обращения: 10.01.2020).

30. Патент РФ №2129531 Способ электрокоагуляционной очистки сточных вод. Оpubл.: 27.04.1999. Автор(ы): Фомичев В.Т., Дырова Е.А., Рыгалова Н.И. [Электронный ресурс] URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2129531C1_19990427 (дата обращения: 15.01.2020).

31. Патент РФ №2216392 Мембранная установка. Оpubл.: 20.11.2003. Автор(ы): Скиданов Е.В. [Электронный ресурс] URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2216392C2_20031120 (дата обращения: 03.02.2021).

32. Патент РФ №2310496 Напорный фильтр. Оpubл.: 20.11.2007. Автор(ы): Дзюбо В.В., Алферова Л.И. [Электронный ресурс] URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2310496C1_20071120 (дата обращения: 01.02.2021).

33. Патент РФ №2397795 Фильтр для очистки воды. Оpubл.: 27.08.2010. Автор(ы): Ботштейн В.А., Ерохин А.В., Мантула В.Д., Пирогов А.Ю., Семенов Д.В., Сталинский Д.В., Стасевский С.Л. [Электронный ресурс] URL: <http://allpatents.ru/patent/2397795.html> (дата обращения: 03.02.2021).

34. Патент РФ №2399425 Фильтр для очистки воды. Оpubл.: 20.09.2010. Автор(ы): Мухаметзянов А.Р., Назаров В.Д., Назаров М.В. [Электронный ресурс] URL.: <http://allpatents.ru/patent/2399425.html> (дата обращения 03.02.2021).

35. Патент РФ №2480420 Очистка сточных вод от тяжелых металлов. Оpubл.: 27.04.2013. Автор(ы): Татаева С.Д., Атаева Н.И. [Электронный ресурс] URL.: https://yandex.ru/patents/doc/RU2480420C1_20130427 (дата обращения: 16.01.2020).

36. Патент РФ №2553890 Способ очистки сточных вод от ионов аммония и тяжелых металлов. Оpubл.: 20.06.2015. Автор(ы): Овчинников А.С., Денисова М.А., Козинская О.В. [Электронный ресурс] URL.: https://yandex.ru/patents/doc/RU2553890C1_20150620 (дата обращения: 25.11.2019).

37. Патент РФ №269887 Пилотная установка очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, сульфат- и нитрит-ионов. Оpubл.: 30.08.2019. Автор(ы): Гришин В.П., Тихонова Г.Г., Тарасова А.С., Десятков Д.Ю. [Электронный ресурс] URL.: https://rusneb.ru/catalog/000224_000128_0002698887_20190830_C1_RU/ (дата обращения: 25.11.2019).

38. Патент РФ №95108784 Мембранная установка. Оpubл.: 27.02.1998. Автор(ы): Артемов Н.С., Симаненков Э.И., Артемов В.Н., Ильин В.П., Кочетыгов С.М. [Электронный ресурс] URL.: https://yandex.ru/patents/doc/RU95108784A_19980227 (дата обращения: 03.02.2020).

39. Первов А.Г. Мембраны: новые перспективы освоения рынка питьевой воды // Водоснабжение и сан. техника, 2002. №10. – С. 26-29.

40. Постановление Правительства Российской Федерации «Об утверждении Положения об осуществлении государственного мониторинга водных объектов». [Электронный ресурс] URL.: <https://docs.cntd.ru/document/902037173> (дата обращения: 15.04.2020).

41. Постановление Правительства Российской Федерации от 23 декабря 2014 г. №1458. О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а так же разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям. [Электронный ресурс] URL.: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201412260036> (дата обращения: 20.04.2021).

42. Приказ Государственного комитета РФ по рыболовству № 96 от 28.04.1999 г. О рыбохозяйственных нормативах. [Электронный ресурс] URL.: <https://docs.cntd.ru/document/901864704> (дата обращения: 15.04.2020).

43. СНиП 2.04.03-85 Канализация. Наружные сети и сооружения. [Электронный ресурс] URL.: <https://docs.cntd.ru/document/5200017> (дата обращения: 14.04.2020).

44. СанПиН 2.1.5.980-00 Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. [Электронный ресурс] URL.: <https://legalacts.ru/doc/sanpin-215980-00-215-vodootvedenie-naselennykh-mest-sanitarnaja/> (дата обращения: 14.04.2020).

45. СанПиН 2.1.5.980-00 Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. [Электронный ресурс] URL.: <https://legalacts.ru/doc/sanpin-215980-00-215-vodootvedenie-naselennykh-mest-sanitarnaja/> (дата обращения: 14.04.2020).

46. СанПиН 3.2.569-96 Профилактика паразитарных болезней на территории Российской Федерации. [Электронный ресурс] URL.: <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/94a/4293852449.pdf> (дата обращения: 15.04.2020).

47. Смирнов Д.Н. Очистка сточных вод в процессе обработки металлов / Д.Н. Смирнов, В.С. Генкин. М.: Metallurgy, 1989. – 224 с.
48. Томилина Е.М. Пористая прочная керамика на основе оксида алюминия / Е.М. Томилина, О.В. Пронина, Е.С. Лукин, Г.Г. Каграманов // Стекло и керамика, 2000. № 6. – С. 23 – 24.
49. Федеральный закон РФ № 416 – ФЗ от 07.12.11 «О водоснабжении и водоотведении». [Электронный ресурс] URL.: <https://tabor-kids.ru/zhkh/holodnoe-vodosnabzhenie-i-vodootvedenie.html> (дата обращения: 30.03.2020).
50. Федеральный закон РФ от 10.01.02 №7 – ФЗ «Об охране окружающей среды». [Электронный ресурс] URL.: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34823/ (дата обращения: 30.03.2020).
51. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. – 464 с.
52. Халтурина Т.И. Очистка сточных вод промышленных предприятий. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014. – 164 с.
53. Шевцов М.Н. Водоснабжение промышленных предприятий // Учебное пособие для ВУЗов, Хабаровск. Изд-во ТОГУ, 2010. – 127 с.
54. Шоботов С.С. Математическое моделирование процесса обратнo-осмотической деминерализации воды//Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і стадій розвиток. –С. – 55-57.
55. Яковлев С.В Водоотведение и очистка сточных вод / С.В. Яковлев, Ю.В. Воронов // Учебник для вузов. М.: АСВ, 2004. – 704 с.
56. Charerntanyarak L. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. // Water Science and Technology. 1999. – Vol. 39 (10/11). – P. 135 – 138.
57. FILMTEC Reverse osmosis membranes // Technical Manual / Dow Liquid Separations. – USA, 2004. – 179 с. – С. 91-95.

58. Kahdim A.S. Modeling of reverse osmosis systems / A.S. Kadhim, I. Saleh, Jassim A.A. // *Desalination*, 2003. – Vol. 158 – C. 323-329.
59. Kim S. Modeling concentration polarization in reverse osmosis processes / S. Kim, E.M.V. Hoek // *Desalination*. – 2005. – Vol. 186 – P. 111-128.
60. Leyva-Ramos R. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto activated carbon / R. Leyva-Ramos, J.R. Rangel-Mendez, J. Mendoza-Barron, L. Fuentes-Rubio, R.M. Guerrero-Coronado // *Water Science Technology*. 1997. – Vol. 35 (7). – P. 205 – 211.
61. Macingova E. Recovery of Metals from Acid Mine Drainage / E. Macingova, A. Luptakova // *Chemical Engineering Transactions*. 2012. – Vol. 28. – P. 109 – 114.
62. Monser L. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium, and cyanide from wastewater / L. Monser, N. Adhoum // *Separation and Purification Technology*, 2002. – Vol. 26. – P. 137 – 146.
63. Santhy K. Removal of Heavy Metals from Wastewater by Adsorption on Coir Pith Activated Carbon / K. Santhy, P. Selvapathy // *Separation Science and Technology*, 2004. – Vol. 39. – P. 3331 – 3351.
64. Stasinakis A. S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment - A mini review// *Global NEST Journal*. 2008. 10 (3). 376-385.
65. Sugasawa H. Estimation of particle size distribution using the sedimentation method enhanced by electrical potential / H. Sugasawa, H. Yoshida // *Separation and Purification Technology*. – 2017. – Vol. 187. – P. 193 – 198.