

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

«Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет)»

Институт естественных и точных наук

Факультет «Химический»

Кафедра «Экология и химическая технология»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н.

\_\_\_\_\_ В.В. Авдин

\_\_\_\_\_ 2019 г.

Очистка сточных вод гальванического производства от цианидов

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ  
ЮУрГУ–18.03.01.2019.709.02.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, доцент  
кафедры, к.х.н.

\_\_\_\_\_ К.Р. Смолякова

\_\_\_\_\_ 2019 г.

Автор работы,  
студент группы ЕТ-433

\_\_\_\_\_ Е.А. Артемьева

\_\_\_\_\_ 2019 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,  
к.х.н.

\_\_\_\_\_ К.Р. Смолякова

\_\_\_\_\_ 2019 г.

Челябинск 2019

## АННОТАЦИЯ

Артемьева Е.А. Очистка сточных вод гальванического производства от цианидов. – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-433, 2019. – 74 с., 5 ил., 12 табл., – библиогр. список – 33наим.

Выпускная квалификационная работа выполнена с целью разработки нового метода очистки сточных вод от цианидов в гальваническом производстве.

В выпускной квалификационной работе изучены методы, используемые для очистки сточных вод, их преимущества и недостатки. Исследован реагентный метод, используемый на предприятиях. Исследован метод осаждения цианидов этиловым спиртом, выявлены его плюсы и минусы. В результате работы разработан комбинированный метод очистки сточных вод от цианидов. Обосновано использование электрохимического метода очистки сточных вод от цианидов, осуществлен расчет и подбор оборудования. Предложено использование скруббера для улавливания аммиака и производства сульфата аммония.

Рассчитаны доход предприятия от данного метода и время его окупаемости. Рассмотрены положения по охране труда и составлен сетевой график.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	7
1.1 Общие сведения процесса гальванотехники.....	7
1.2 Гальваническое производство .....	8
1.3 Основной процесс цинкования на стационарных водах и отходы.....	8
1.4 Вред цианидов и существующая технология очистки от цианидов .....	11
1.4.1 Получение, свойства и использование цианидов .....	12
1.4.2 Вред цианидов .....	13
1.4.3 Существующая технология очистки сточных вод от цианида.....	15
1.5 Методы очистки от цианидов.....	19
1.5.1 Ионный метод.....	20
1.5.2 Обратный осмос .....	23
1.5.3 Биохимический метод.....	24
1.5.4 Метод осаждения.....	26
1.5.5 Электрохимическое окисление .....	27
1.6 Постановка цели и задач работы.....	29
2 СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	31
2.1 Характеристика сточных вод процесса цинкования, объем, примеси .....	31
2.2 Методика определения цианидов в растворах (титрование).....	32
2.3 Методика осаждения цианидов этиловым спиртом .....	34
2.4 Результаты исследования сточных вод на содержание цианидов (в сточной воде, после осаждения в фильтре и в осадке) .....	34
2.5 Разработанная схема очистки сточных вод методом осаждения этиловым спиртом.....	37
2.6 Выбор оптимального метода очистки сточных вод от цианидов .....	38
3 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	50
3.1 Сетевое планирование .....	50
3.2 Расчет затрат на проведение работ.....	56

4 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ .....	61
4.1 Охрана труда при работе с цианидами .....	61
4.2 Охрана труда при работе с электростановками .....	62
4.3 Охрана труда при работе с кислотами .....	63
4.4 Вентиляция.....	66
4.5 Освещенность .....	66
4.6 Шум .....	69
4.7 Пожарная безопасность .....	69
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	71
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	72

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время общество все больше внимания уделяет экологии – дому, в котором мы все живем. Современные производства разрабатывают новые методы для очистки выбросов. Ведь это позволит не только сохранить в целостности окружающую среду, но так же получить выгоду с полученных веществ.

На гальванических предприятиях для более длительной эксплуатации или декорации детали покрывают различными металлами, в некоторых процессах используют цианиды. Цианиды – соли синильной кислоты, токсичные и опасные для человека. Смертельная доза равна 1,5 мг/кг массы тела. В гальваническом производстве используют цианид натрия, он похож по свойствам на цианид калия, но дешевле. Это бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, но не растворимые в спиртах и органических растворителях. В водных растворах на воздухе гидролизуется на синильную кислоту и гидроксид натрия. Синильная кислота – бесцветная, легколетучая жидкость, с характерным запахом горького миндаля.

Один из распространенных методов обезвреживания цианидов является реагентный метод, в котором к цианидам добавляется активный хлор, который содержится, к примеру, в гипохлорите кальция. В ходе данной реакции цианиды окисляются до цианатов, безвредных и неустойчивых веществ. В воде на открытом воздухе цианаты окисляются до аммиака и карбонатов.

Данный метод удобный, легкий, но при этом есть риск возникновения комплексных соединений, попадание большого количества остаточного хлора в сточные воды, которые выбрасываются в близлежащий водоем.

Другие производства используют иные методы очистки сточных вод от цианидов. В итоге были поставлены задачи:

- подробное исследование цианидов и их свойств;
- изучение иных процессов очистки сточных вод от солей синильной кислоты;

- разработка метода очистки сточных вод от цианидов методом осаждения этиловым спиртом;
- основываясь на достоинствах и недостатках методов, составить новую и прогрессивную схему очистки сточных вод;
- рассчитать прибыль предприятия и время окупаемости новой установки;
- изучение правил безопасности при работе с данной установкой.

Результаты данной работы рекомендуется рассмотреть предприятием для исследования более прогрессивных методов очистки сточных вод.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Общие сведения процесса гальванотехники

Гальванотехника – электрохимический процесс, происходящий при осаждении катионов металла на каком-либо виде катода путем электролиза. Гальванотехника подразделяется на гальванопластику – процесс осаждения металла на форме, позволяющий создавать идеальные копии исходного предмета и гальваностегию – электролитическое осаждение тонкого слоя металла на поверхность какого-либо металлического предмета.[6]

Впервые гальванопластику открыл немецкий и русский физик-изобретатель Борис Якоби в 1837 году. Вскоре Джон Райт из Великобритании обнаружил, что при помощи цианистого калия, как проводника, можно делать гальванопокртия из серебра и золота. А первые патенты в нанесении гальванического покрытия на металл были вручены уже в 1840 году. В 1876 году начал работать первый гальванический завод NorddeutscheAffinerie, открытый в Гамбурге. [2,3]

Гальваностегия (гальваника) широко используется в промышленности, так как при помощи такой техники возможно:

- защитить поверхность металла от коррозии;
- защитить поверхность металла от коррозии и так же предать декоративный вид;
- предать детали декоративный вид;
- для придания изделию дополнительных свойств, например диэлектрических, износостойких, электропроводных и др.

В зависимости от исходных условий процесса, такие как плотность тока, температурный режим, можно получить разнообразные виды покрытия. [4]

## **1.2 Гальваническое производство**

С каждым годом процесс гальваностегии совершенствуется, свойства изделий в процессе электролиза совершенствуется. Изучаются воздействия силы тока, температуры, времени, влияние вспомогательных веществ.

В Гальваническом цехе осуществляется покрытие одного металла каким-либо другим путем электролиза. Гальванизируют поверхности в декоративных целях (например, посеребрение) или же для укрепления промышленных изделий и их защиты от воздействия внешней среды (например, коррозии). Обычно гальванизируют цинком, медью, хромом.

Защитные покрытия:

- Гальваническое оцинкование;
- Гальваническое кадмирование;
- Гальванические и химические защитные покрытия на алюминий и его сплавы с пропиткой и без;
- Оксидирование;
- Фосфатирование;
- Оловянирование (лужение);
- Омеднение;
- Электроизоляционные покрытия.[4]

## **1.3 Основной процесс цинкования на стационарных водах и отходы**

Процессы гальваники похожи между собой в общих чертах, но некоторые из них обладают опасными веществами для более прочного слоя покрытия. Рассмотрим процесс цинкования на стационарных ваннах, в котором используется цианистый натрий.

Предварительно, по мере необходимости, поверхность подготавливают к гальванизации – используют пескоочистку и травление для снятия окалины, ржавчины, так же деталь обезжиривают.

Чистку анодных штанг и контактов анодов производят ежедневно.



Технологический режим соблюдают по формуле

$$I=i_k \times S \times n,$$

где  $I$  – сила тока на загрузку, А;

$i_k$  – плотность тока, А/дм<sup>2</sup>;

$S$  – площадь покрываемой поверхности, дм<sup>2</sup>

$n$  – количество загруженных деталей.

Процесс осуществляется в строгой последовательности:

1) Монтаж детали на приспособление;

2) Обезжиривание электрохимическое. Детали опускаются в стальную ванну с подогревом с раствором NaOH (20-40 г/л), Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>×12H<sub>2</sub>O (20-40 г/л), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>×10H<sub>2</sub>O (20-40 г/л). Температура раствора должна быть 60 – 80 °С;  $i=2-10$  А/дм<sup>2</sup>. Время погружения 5-10 мин;

3) Промывка в теплой воде. Используется стальная ванна с подогревом. Температура должна быть 40 – 50 °С;

4) Промывка в холодной воде. Используется проточная вода и стальная ванна, температура – 15 – 30 °С;

5) Активация химическая. Проводится в стальной ванне, футерованной винипластом с вентиляцией с раствором, состоящим из H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50-100 г/л), HCl<sub>конц.</sub> Температура должна быть 15 – 30 °С, время – 2-3 с;

6) Промывка в холодной воде в стальной ванне, температура 15 – 30 °С, время 0,5-1 мин;

7) Промывка в холодной воде в стальной ванне, температура 15 – 30 °С, время 0,5-1 мин;

8) Цинкование. Данный процесс протекает в стальной ванне, футерованной винипластом, с вентиляцией. Детали опускаются в раствор, содержащий белила цинковые (40-45 г/л), NaCN (80-95 г/л), NaOH (75-90 г/л), Na<sub>2</sub>S (5-10 г/л), глицерин (1-2 г/л). Используются цинковые аноды, температура процесса 15-40 °С,  $i=2-5$  А/дм<sup>2</sup>, отношения плотностей анодной и катодной 1:1.

При плотности тока  $i=3$  А/дм<sup>2</sup> скорость осаждения 0,6 мкм/мин.

При обработке детали в колоколе при плотности тока  $i=0,5 \text{ А/дм}^2$  скорость осаждения  $0,1 \text{ мкм/мин}$ .

При повышенном содержании цинка в электролите, часть цинковых электродов заменить на стальные.

9) Контроль рабочий при помощи геометрических параметров Константа К5. Таким образом определяется толщина покрытия на изделиях.

10) Промывка в холодной воде в стальной ванне. Используется непроточная вода, температура  $15 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , время  $0,5 \text{ мин}$ ;

11) Промывка в холодной воде в стальной ванне. Используется проточная вода, температура  $15 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , время  $0,5-1 \text{ мин}$ ;

12) Промывка в холодной воде в стальной ванне. Используется проточная вода, температура  $15 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , время  $0,5-1 \text{ мин}$ ;

13) Осветление. Проводится в стальной ванне, футерованной винипластом в растворе  $\text{HNO}_3$  ( $20-30 \text{ г/л}$ ) при температуре  $15-30 \text{ }^\circ\text{C}$ , время осветления  $2-5 \text{ с}$ ;

14) Промывка в холодной воде в стальной ванне. Используется проточная вода, температура  $15 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , время  $0,5-1 \text{ мин}$ ;

15) Хроматирование. Проводится в стальной ванне, футерованной винипластом. В растворе содержится  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $8-12 \text{ г/л}$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,5-2,0 \text{ мг/л}$ ),  $\text{HNO}_3$  ( $1-2 \text{ мг/л}$ ). Процесс проводится при температуре не ниже  $16 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1,7-2,2$ , время  $5-15 \text{ с}$ . Допускается использовать вместо бихромата натрия бихромат калия;

16) Промывка в холодной воде в стальной ванне. Используется проточная вода, температура  $15 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , время  $0,5-1 \text{ мин}$ ;

17) Промывка в холодной воде в стальной ванне. Используется проточная вода, температура  $15 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , время  $0,5-1 \text{ мин}$ ;

18) Сушка. Детали сушатся в калорифере сжатым воздухом до удаления видимых следов влаги.

19) Демонтаж детали с подвески;

20) Обезводороживание. Проводится в сушильном шкафу при температуре 180-200 °С, время 120-180 мин;

21) Контроль рабочих.

В ходе рабочего контроля проверяют толщину покрытия, осматривают деталь невооруженным глазом в помещении с освещенностью не менее 300 лк. Смотрят на цвет покрытия, цвет побежалости. Осматривают на отсутствие шелушений, трещин, сколов, вздутий, растрескивания.

22) Проверка прочности сцепления покрытия с металлом. Для этого детали нагревают до 180-200°С, выдерживают в течение 1 часа, а затем охлаждают на воздухе. На детали не должно появиться вздутий и отслаивания покрытия.

В результате после данного процесса мы получаем сточную воду с большим количеством веществ, опасных для окружающей среды. Среди них есть цианид натрия – яд второго класса опасности, очень токсичный. Помимо цинкования, цианиды используются в гальваническом цехе в процессах меднения, кадмирования, хромирования, серебрения. Цианиды обладают большой рассеивающей способностью, таким образом, облегчая нанесения покрытия на детали сложной формы.[23]

#### **1.4 Вред цианидов и существующая технология очистки от цианидов**

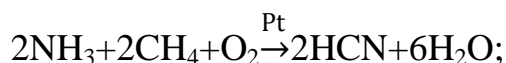
Цианиды – соли синильной или цианистоводородной кислоты (HCN). В номенклатуре IUPAC к цианидам относят и нитрилы – C-производные сильной кислоты. Нитрилы имеют общую формулу - R—C≡N. Синильная кислота была открыта в 1782 году шведским химиком-фармацевтом Карлом Шееле, а ее состав в 1786 году французским химиком Клодом Луи Бертолле. В 1810 году Гей-Люссак и Тенар изучили цианид водорода и доказали, что данное вещество является кислотой, хотя в то время многие ученые полагали, что во всех кислотах присутствует атом кислорода. Это бесцветная летучая жидкость, имеющая характерный запах горького миндаля. [7]

В России изучением HCN занимался Генрих Васильевич Струве(1822-1904). Работая в Дерптском университете, он усовершенствовал методы обнаружения цианидов при помощи образования берлинской лазури. Берлинская лазурь так же имеет названия парижская лазурь, железная лазурь, гамбургская синь, нейблау, милори – это пигмент синего цвета, смесь гексацианоферратов (II) от  $KFe[Fe(CN)_6]$  до  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ . Она была получена в 1706 году в Берлине красильщиком Иоганном Якобом Дисбахом.[1]

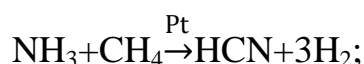
#### 1.4.1 Получение, свойства и использование цианидов

В настоящее время используются 3 метода получения циановодородной кислоты:

- Метод Андрусова – синтез аммиака с метаном на воздухе с платиновым катализатором при высокой температуре



- Метод BlausäureausMethanundAmmoniak (ВМА), отличающийся от метода Андрусова более высокими температурами и отсутствием кислорода



- Так же при окислительном аммоннолизе пропилена образуется акрилонитрил и побочный продукт – синильная кислота.

Но в промышленности чаще используются цианиды щелочных металлов, именно они используются в промышленности для получения золота и серебра из руд. Вследствие образования комплексных солей, металлы растворяются в цианистых растворах. Происходит выщелачивание. Так же соли цианидов используют в гальванике как комплексообразователь для более качественного

покрытия металлов. Их используют в органическом синтезе, в аналитической химии для разделения металлов.

В прошлом использовали как яд для крыс, в военных действиях, использовали при проявлении фотографий, для азотирования стали.

Цианиды хорошо растворяются в воде, не растворяются в спирте и органических растворителях.

При помощи синильной кислоты, в промышленности можно получить такие вещества, как акрилонитрил (для производства каучука), метилметакрилат (получение акриловых полимеров), адиподинитрил (для производства синтетического волокна нейлона-66) и другие. Так же помогает в добывании благородных металлов и руд, в гальванике, при производстве гербицидов, ароматических веществ, пластмасс, органического стекла.[31]

#### **1.4.2 Вред цианидов**

С каждым годом способы нахождения и обезвреживания синильной кислоты совершенствуются, так как данное вещество хоть и является полезным в промышленности, но так же это и сильный яд. Она способна вызывать кислородное голодание в тканях органов, появляется отдышка, кровь становится ярко алой от избытка кислорода, не поглощенного телом. В зависимости от количества синильной кислоты наблюдается нарушение центральной нервной системы и от больших доз может наступить смерть.

Вследствие таких опасных факторов, необходимо строго соблюдать правила безопасности в период использования синильной кислоты и ее солей, а именно иметь при себе средства индивидуальной безопасности, работать в проветриваемом помещении, приготовление растворов необходимо проводить под вытяжкой. Запрещено питаться в лаборатории.

В случае нарушения правил безопасности и, как следствие, отравления, можно наблюдать следующие симптомы:

- Замедленное дыхание;

- Стеснение в груди, раздражение глотки;
- Изо рта чувствуется запах горького миндаля;
- Судороги, головокружение, потеря сознания;
- Смерть. [18]

Таким образом, следует быть предельно осторожными с цианидами и не допускать их попадание в окружающую среду.

В соответствии с ГОСТ 12.1.007-76(99) «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» по степени опасности на человека, Аварийно химически опасные вещества (АХОВ) разделили на 4 класса.[22]

Таблица 1.1 – Классы опасности АХОВ

Наименование показателя	Норма для класса опасности			
	1-го	2-го	3-го	4-го
Предельно допустимая концентрация (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup>	Менее 0,1	0,1-1,0	1,1-10,0	Более 10,0
Средняя смертельная доза при введении в желудок, мг/кг	Менее 15	15-150	151-5000	Более 5000
Средняя смертельная доза при нанесении на кожу, мг/кг	Менее 100	100-500	501-2500	Более 2500
Средняя смертельная концентрация в воздухе, мг/м <sup>3</sup>	Менее 500	500-5000	5000-50000	Более 50000
Коэффициент возможности ингаляционного отравления (КВИО)	Более 300	300-30	29-3	Менее 3
Зона острого действия	Менее 6,0	6,0-18,0	18,1-54,0	Более 54,0
Зона хронического действия	Более 10,0	10,0-5,0	4,9-2,5	Менее 2,5

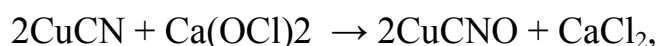
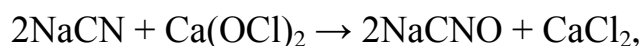
Сильная кислота является сильно действующим ядовитым веществом второго класса. Смертельная доза – 1,5 мг/кг тела человека. После получения такого смертельного количества, смерть наступает в течение 5 – 15 минут. Как отравляющее вещество, она впервые была использована в 1916 году французской армией на реке Сомме. Во времена Второй мировой войны немцы использовали данное вещество для создания препарата «Циклон Б», который при комнатной температуре выделял газ синильной кислоты в течении двух часов и использовалось для уничтожения людей в концентрационных лагерях.[11]

### **1.4.3 Существующая технология очистки сточных вод от цианида**

Один из самых действенных и рабочих методов с цианидами является реагентный метод с использованием «активного» хлора, который присутствует, к примеру, в хлорной извести. Это самый легкий, доступный и экономный метод, для него не требуется специального оборудования и условий. Помимо активного хлора можно использовать марганцевоокислый калий, и перекиси водорода.

Реагентный метод обезвреживания сточных вод от цианидов основан на химическом превращении опасных циан-ионов в нетоксичные, легко удаляемые цианаты, которые при гидролизе распадаются на карбонаты и азот при гидролизе. В качестве реагентов окислителей используются вещества, содержащие «активный» хлор: хлорная известь, гипохлорит кальция, гипохлорит натрия, жидкий хлор.

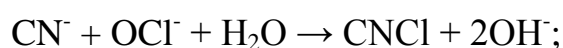
При обработке цианосодержащих стоков гипохлоритом кальция протекают следующие реакции:





Обезвреживание происходит в 2 стадии:

I Образование хлорциана



II Гидролиз хлорциана до цианата



Скорость протекания второй реакции должна быть выше первой. Чтобы достичь данного условия pH повышают выше 8,5, обычно обезвреживание производят при pH~12, корректировка проводится раствором NaCl на участке предварительной нейтрализации.[14]

Чтобы рассчитать необходимое количество NaCl для подщелачивания сточной воды и гипохлорита кальция для обезвреживания, используют данные химического анализа поступившей в реактор сточной воды. Вначале определяется содержание  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ , щелочность воды. Затем происходит обезвреживание циана, после  $\text{Cr}^{6+}$  обезвреживают с помощью железного купороса.

Количество кальцинированной соды для подщелачивания воды в реакторе определяют по формуле:

$$Q = \frac{(0,4-d)V}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}, \text{ л},$$

где 0,4 – количество щелочи, необходимое для подщелачивания нейтральной среды до pH=12, г/л;



$d$  – установленное количество щелочи в сточной воде рассчитанное на NaOH, г/л;

$[Na_2CO_2]$ - концентрация раствора кальцинированной соды, г/л;

$V$  – объем реактора, л.

Расчет количества гипохлорита натрия производится по формуле:

$$Q = \frac{[CN^-] * k * V}{[Cl]}, \text{ л,}$$

где  $V$  – объем реактора, л;

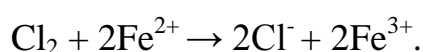
$[CN^-]$  – концентрация цианидов, мг/л;

$k$  – расходный коэффициент, зависящий от концентрации вредных компонентов и учитывающий расход гипохлорита натрия на побочные реакции. Первоначально принимать  $k=1,5$ , обезвреживание производить в 2-3 стадии. Максимальное значение расходного коэффициента  $k=5$ .

После добавления растворов кальцинированной соды и гипохлорита кальция обезвреживание необходимо проводить при постоянном перемешивании 20-30 минут.

После обезвреживания, проводят анализ на содержание остаточных цианидов и хрома. В случае их наличия, рассчитывают новую формулу обезвреживания, в которой расходный коэффициент принимают равным 2. При этом важно следить, чтобы «активный хлор» не превышал 5-25 мг/л. В противном случае в помещении возникнет загазованность помещения хлором и окисление  $Cr^{3+}$  в  $Cr^{6+}$  в камере реакции.

Если «активного» хлора более 25 мг/л его необходимо погасить железным купоросом. Данная реакция:



Расчет необходимого количества железного купороса произвести по формуле:

$$Q = \frac{[Cl] * k * V}{[Fe^{2+}]}, \text{ л,}$$

где V – объем реактора, л;

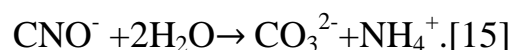
[Cl] – концентрация избытка остаточного «активного» хлора, мг/л;

k – расходный коэффициент принимается равным 3. В случае обнаружения  $Cr^{6+}$ , после обезвреживания циана производят обезвреживание хрома железным купоросом. Для этого рассчитывают необходимое количество железного купороса по приведенной выше формуле, с учетом концентраций «активного хлора» и  $Cr^{6+}$ .

В конечном итоге воду отправляют в отстойники, затем по водостоку выбрасывают в озеро. При этом предельно допустимая концентрация цианидов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,07 мг/л, так и рыбохозяйственного значения - 0,05 мг/л.

При сравнительно легком обслуживании, использовании и недорогом методе, такой метод все же устарел и имеет ряд минусов: хлор при окислении обладает весьма высокой степенью мутагенности, токсичности, канцерогенности. Даже следующая за этим очистка воды при помощи активированного угля не удаляет полностью образованные в процессе хлорирования соединения. Они обладают довольно высокой стойкостью и сильно загрязняют воду.

Так же рекомендуется увеличивать кислотность перед отстойниками, чтобы цианаты более легко гидрировали до карбонатов и аммиака. Перед отстойниками в сточных водах  $pH \sim 12$ , необходимо подкислять до  $pH = 7-8,5$ . Далее гидролиз проходит по формуле:



## 1.5 Методы очистки от цианидов

Самый легкодоступный метод очистки сточных вод от цианидов является очистка с помощью хлорной извести. Это самый легкий, доступный и экономный метод, для него не требуется специального оборудования и условий. Помимо активного хлора можно использовать марганцевокислый калий, и перекиси водорода.

Однако в химической промышленности данный метод устарел, существуют другие методы – более новые и перспективные. Например, физико-химические методы, такие как ионный обмен и обратный осмос. В ионном обмене простые и комплексные цианиды извлекают на анионитах. Сточные воды со щелочной реакцией обрабатывают анионитами в соляной форме, а с кислой реакцией обрабатывают ионитами в гидроксильной и солевой форме. При использовании обратного осмоса на мембранах задерживается 85-90% цианистых соединений. При использовании электрохимического окисления на аноде происходит образование окислителей  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ , которые так же способствуют очищению сточных вод от фенолов, цианид-ионов и др. Анод часто делают из графита, титана, покрытого оксидами свинца, рутения и т.д., так же он является индифферентным. На катоде удаляются ионы металлов, такие как  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ , восстанавливаются соединения  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  и др. [8]

В коксохимических производствах очистку от цианидов и роданидов производят на биохимической двухступенчатой установке. На первой установке воду очищают от органических соединений, на второй ступени роданразрушающие бактерии очищают сточные воды от цианидов и роданидов.

Существуют и иные методы в очистке сточных вод. Например, помимо окисления от цианидов до цианатов, можно превращать цианиды в относительно нетоксичные ферри- и ферроцианиды. Так же можно улавливать методом осаждения или фильтрования нерастворимых комплексов, таких как, к примеру, берлинская лазурь.[10]

### 1.5.1 Ионный метод

Метод ионного обмена – наиболее распространенный способ очистки воды.

Его применяют:

- в растворе небольшие концентрации загрязняющих веществ;
- к воде предъявлены повышенные требования;
- для получения воды высокой степени чистоты (установки ионообменного обессоливания воды), которую в дальнейшем используют для работы котлов высоких параметров на тепловых и атомных электростанциях.

Ионный обмен (ионообменная сорбция) – процесс обмена в растворе между ионами, находящимися в нем, и ионами, присутствующими на поверхности твердой фазы (ионита). Этот процесс протекает на поверхности ионообменных материалов. Удаление из сточных вод загрязнений происходит при помощи ионитовых фильтров.

Метод помогает извлекать из сточных вод ценные примеси, такие как соединения мышьяка, фосфора, цианиды, хром, ПАВ, радиоактивные вещества, тяжелые цветные металлы. Метод применяется на предприятиях различных отраслей промышленности для очистки сточных вод: металлургической, химической, машиностроительной и других.

Иониты подразделяются на синтетические (искусственные) и природные. Природные иониты делятся на неорганические (цеолиты, глинистые материалы, полевые шпаты) и органические. Природные неорганические иониты обладают катионообменными свойствами.

Природные органические иониты обладают слабокислотными свойствами, к ним относятся гуминовые кислоты углей и почв. Для увеличения кислотных свойств и обменной емкости угли обрабатывают концентрированной серной кислотой. После обработки образуются катиониты – сульфоугли.

В настоящее время наибольшее значение для очистки сточных вод и процессов водоподготовки играют синтетические иониты, например к ним относят ионообменные смолы.

Ионы, которые присутствуют в растворе, подходят к поверхности ионообменного материала, в структуре которого имеются легкоподвижные ионы. Ионы, присутствующие в растворе, заменяются на ионную группу, находящуюся в составе ионообменной смолы. Ионные группы, входящие в состав смолы, переходят в раствор, а ионы, присутствующие в растворе, хемосорбируются на поверхности полимерного материала.

Существует два вида ионообменных смол: одни смолы обмениваются катионами, другие –анионами.

Смолы, способные к обмену катионами – катионообменные смолы. Процесс, протекающий с их участием, называется катионированием. Сточные воды, содержащие катионы металлов, проходят через фильтры, при этом происходит обмен ионами, находящимися в растворе и на поверхности твердой фазы. Металлы улавливаются фильтром.

Различают два вида катионообменных процессов:

- Н-катионирование (катионы, находящиеся в растворе, при помощи смолы меняются на ионы водорода);

- Na-катионирование (катионы меняются на ионы натрия в таком же процессе).

Так, процесс ионного обмена работает, как извлечение из раствора ионов-примесей и замена их на другие ионы ( $H^+$  или  $Na^+$ ), не влияющее на качество воды.

Имеются две разновидности анионообменных смол:

- обмениваются с анионами сильных кислот (соляной, серной, азотной), в процессе работы они улавливают на своей поверхности  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , в раствор переходят ионы  $OH^-$ ;

- хемосорбируют анионы слабых кислот - кремниевой и угольной.

В обоих разновидностях в раствор поступают ионы  $OH^-$ .

Первыми ионообменными материалами были неорганические алюмосиликаты натрия, получаемые такими путями, как переработка природного глауконитового песка – материала, известного под названием цеолит, либо алюмосиликат натрия производился синтетическим путем.

В настоящее время в качестве ионитов применяют синтетические высокомолекулярные вещества. Ионообменные смолы, которые применяют в промышленности – это, в основном, синтетические материалы.

Структура ионообменной смолы – пористая и проницаемая гранула, размером 0,3 – 0,8 мм, таким образом, площадь всего ионита участвует в процессе ионного обмена. Поглотительная способность ионита является его важнейшим свойством. Обратимость (возможность проведения реакции в обратном направлении) – характерная особенность ионитов, таким образом они обладают регенерацией.

В целях удаления механических примесей производится промывка ионитов. Часто перед промывкой происходит операция взрыхления смолы воздухом. Регенерацию смолы проводят для удаления сорбированных ионов и подготовки к новому рабочему циклу.

От типа ионообменника зависит выбор регенерационного раствора:

- при Na-катионировании используют NaCl – раствор поваренной соли ;
- при H-катионировании – минеральные кислоты (наиболее дешевым является раствор серной кислоты).

Регенерацию анионитов осуществляют раствором щелочи NaOH.

Плюсы данного метода:

- эффективность;
- экологичность;
- возможность получения на выходе чистой воды с очень низкими остаточными концентрациями примесей (в отдельных случаях остаточная концентрация ионов не превышает нескольких мг/л).

Минусы метода:

- дефицит ионообменных смол;
- необходимость регенерации ионитов;
- большой расход реагентов на регенерацию;
- получение значительного количества отходящих регенерационных растворов.[16]

### **1.5.2 Обратный осмос**

Осмоз – процесс односторонней диффузии через полупроницаемую мембрану молекул растворителя в сторону большей концентрации растворенного вещества из объема с меньшей концентрацией растворенного вещества. Данный процесс основан на принципе Ле-Шателье – Брауна: если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий равновесия (температура, давление, концентрация, внешнее электромагнитное поле), то в системе усиливаются процессы, направленные на компенсацию внешнего воздействия.

Обратный осмос основан на процессе, при котором при определенном давлении растворитель (например, вода) проходит через полупроницаемую мембрану из более концентрированного раствора в менее концентрированный.

Данный процесс применяют с 1970-х годов и способен очищать воду от частиц, размером до 0,0001 мкм, в данный диапазон входят соли жесткости, нитраты, сульфаты, цианиды, ионы натрия, красители.

При помощи данного метода производят опреснение морской воды. Для получения результата используют давление 10 – 12 атм. Так же очищают сточные воды в промышленности, на круизных лайнерах, в пищевой промышленности для повышения концентраций пищевых жидкостей, например соков, в медицине для полной стерилизации воды.

Такая система имеет ряд достоинств:

- высокое качество воды;
- возможность вторичного использования воды в промышленности.

Недостатки данной системы:

- габаритность установки;
- стоимость;
- высокие эксплуатационные расходы на содержание установки;
- неспособность очищать воду от газов;
- необходимость механической очистки перед процессом.[17]

### **1.5.3 Биохимический метод**

Данный метод применяют для очистки сточных вод от органических веществ, например, нефтепродуктов.

Процесс биологической очистки основан на способности микроорганизмов питаться растворенными органическими веществами в процессе своей жизнедеятельности. Данный процесс называется биохимическим окислением, в процессе которого микроорганизмы частично разрушают органические вещества на воду, диоксид углерода и сульфат- и нитрит-ионы.

Известны аэробные и анаэробные методы биохимической очистки сточных вод. Аэробный метод основан на использовании аэробных групп организмов, которые живут только в присутствии постоянного притока кислорода и температуры 20-40°C. При аэробной очистке микроорганизмы культивируются в активном иле, состоящим из живых организмов и твердого субстрата.

Живые организмы представляют собой скопления бактерий и одиночных бактерий, простейших, червей, плесневелых грибов, дрожжей и редко - личинок насекомых, рачков, водорослей. Это сообщество называется биоценозом. Биоценоз активного ила представлен в основном двенадцатью видами микроорганизмов и простейших.

Анаэробные методы очистки протекают без доступа кислорода, их используют главным образом для обезвреживания осадков.

Для более эффективного процесса необходимым условием является проведения процесса в мелких, взвешенных хлопьях ила, так как при этом



ускоряется диффузия во внутриклеточном пространстве организмов. Для достижения таких условий ил регулярно перемешивается.

Биохимическая активность – показатель, который характеризует биохимическую деятельность биоценоза. Этот биохимический показатель зависит от состава примесей в сточной воде, и является параметром, необходимым для расчета и эксплуатации очистных сооружений при биологической очистке. По биохимическому показателю производственные сточные воды делятся на четыре группы. Первая группа имеет самый высокий биохимический показатель выше. Именно эту группу составляют сточные воды пищевой промышленности. Чем больше в сточной воде минеральных примесей в сравнении с органическими, тем ниже биохимический показатель, и тем соответственно ниже биоразлагаемость сточных вод.

На эффективность биохимической очистки влияют ряд факторов:

- температура (20-30°C);
- аэрация кислорода (количество растворенного в воде кислорода);
- присутствие в сточной воде биохимических элементов и их соединений (таких как N, P, K, Ca и другие).

В искусственных условиях очистку проводят в аэротенках или в биофильтрах.

Аэротенками называют железобетонные аэрируемые резервуары, в которых биохимическое окисление проходит по мере протекания через них смеси сточной воды и активного ила. Аэрация необходима для насыщения воды кислородом и поддержания ила во взвешенном состоянии.

Преимущества биохимического метода:

- способность очищать низкоконцентрированные растворы;
- не требует большого расхода коагулянтов;
- обезвоживание большого количества осадков.

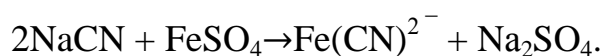
Недостатки:

- большие колебания времени при небольших изменениях температуры очистки.[27]

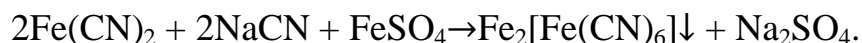
#### 1.5.4 Метод осаждения

Данный метод основан на превращении токсичных ионов циана в малотоксичные комплексные ионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  в слабощелочной среде и дальнейшее образование берлинской лазури в осадке. Так же этот метод называется железно-сульфатным.

При  $\text{pH}=7$  и без подогрева образуется значительное количество токсичного осадка простого цианида железа:



При избытке  $\text{FeSO}_4$  цианид железа взаимодействует с непрореагировавшими цианидами с образованием нетоксичной берлинской лазури:



Расход  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  составляет 5,36 мг на каждый 1 мг циана. Однако, для того, чтобы реакция протекала в нужном направлении, необходимо увеличить количество вводимого  $\text{FeSO}_4$  в 4 и более раз. При этом остаточная концентрация циана 2 мг/л.

Количество образующегося осадка при обработке стоков железным купоросом составляет 20...25 % от первоначального объёма стока. Осадок может обладать токсичными свойствами из-за наличия в нем захваченной части сточной воды с остаточными цианидами.

Этот метод мало распространен. Используется в случаях обработки отработанных растворов и электролитов. Можно обезвреживать цианосодержащие шламы, тару и отходы производства.

Достоинства метода:

-не требует особых условий.

Недостатки данного метода:

-остаточная концентрация не достигает ПДК и находится в пределах 0,5...20 мг/л;

-длительное время очистки – 2 часа. [32]

### **1.5.5 Электрохимическое окисление**

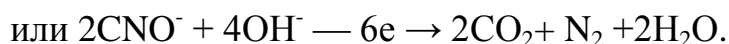
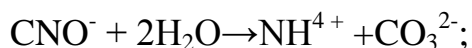
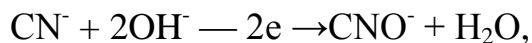
Анодное окисление и катодное восстановление составляют основу процесса электролиза, происходящего в электролизере. Данный метод применяют при очистке концентрированных органических и неорганических загрязнений и при небольших расходах сточных вод. При этом из воды могут быть удалены цианиды, роданида, амины, спирты, альдегиды, нитросоединения, сульфиды, меркаптаны, ионы тяжелых металлов  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $As^{2+}$  и др. В процессе электрохимического окисления цианиды полностью распадаются с образованием  $CO_2$ ,  $NH_3$  и воды. Ак же на катоде могут быть восстановлены металлы.

В качестве анодов используются различные материалы: графит, магнетит, диоксиды свинца, марганца и рутения, которые наносятся на титановую основу. Их преимущество состоит в том, что они электролитически нерастворимые. Катоды обычно делают из легированной стали, сплавов вольфрама с железом или никелем, цинком, свинцом. На аноде протекает реакция электрохимического окисления, на катоде идет реакция восстановления. Кроме основных процессов электроокисления и восстановления, одновременно могут протекать электрофлотация, электрофорез, электрокоагуляция.

Часто в процессе электролиза разделяют катодное и анодное пространство керамическими, полиэтиленовыми, асбестовыми и стеклянными диафрагмами, чтобы предотвратить смешение продуктов электролиза, особенно газов, которые могут образовывать взрывоопасные смеси (водорода и кислорода).

Процесс анодного окисления осуществляется в электрлитических ваннах, разделенных на несколько отсеков, в которых обрабатываемые воды

перемешиваются сжатым воздухом. При электролизе щелочных вод, содержащих цианиды, на аноде происходит окисление цианид-ионов с образованием цианат-ионов и дальнейшим их электрохимическим окислением до конечных продуктов:

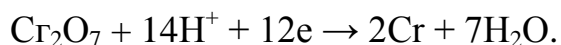


В целях повышения электропроводности сточных вод, снижения расхода электроэнергии и интенсификации процесса окисления в сточные воды добавляют минеральные соли.

Катодное восстановление металлов происходит по схеме:



При этом металлы осаждаются на катоде и могут быть рекуперированы. Реакция восстановления хрома протекает следующим образом:



Частицы металла отрываются от катода под действием сил тяжести и оседают в нижнюю часть аппарата.

На процесс электролиза влияет анодная плотность тока, межэлектродное пространство (3 см для анодного окисления), скорость движения воды, pH, конструкция электродов. Различают плоские и объемные электроды. Последние имеют преимущество при проведении процессов извлечения металлов из сильно разбавленных по ионам металла растворов. Объемные электроды бывают

пластинчатыми, объемно-пористыми и псевдооживленными. В электродах первых двух типов раствор проходит через каналы электродов из блока пластин или камеры, заполненной электропроводным материалом. Электроды третьего типа представляют собой подвижные слои электропроводного дисперсного материала (графита, металла), контактирующие с расположенными в объеме слоя токосборниками.

Эффект очистки рассмотренными методами составляет 80-100 %. Локальные установки по электрохимическому окислений и восстановлению применяются на предприятиях машиностроительной, приборостроительной, химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной и других отраслей промышленности.[26]

## **1.6 Постановка цели и задач работы**

Цель – разработка системы очистки сточных вод гальванического производства от цианидов.

Задачи:

- 1) изучить процесс образования сточных вод гальванического производства;
- 2) изучить существующую технологию очистки сточных вод от цианидов;
- 3) изучить и освоить методику анализа сточных вод на содержание цианидов;
- 4) разработать методику осаждения сточных вод этиловым спиртом и соответствующую технологическую схему;
- 5) рассмотреть достоинства и недостатки предлагаемой технологии осаждения цианидов этиловым спиртом;
- 6) разработать технологию утилизации цианидов методом электролиза;
- 7) рассчитать экономическую эффективность и рентабельность процесса утилизации цианидов с помощью электролиза;
- 8) рассмотреть вопросы БЖД, связанные с утилизацией цианидов.

### **Выводы по разделу один**

В данном разделе представлены общие сведения процесса гальваники, рассмотрен процесс цинкования на одном из предприятий, описан вред цианидов, как веществ, используемых в процессе цинкования, способы их получения, перечислены и описаны методы обезвреживания цианидов: ионный метод, обратный осмос, биохимический метод, метод осаждения, электрохимическое окисление.

## 2 СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Характеристика сточных вод процесса цинкования, объем, примеси

В ходе процессов на гальваническом производстве в сточных водах сбрасываются некоторые химические вещества. Ниже приведены концентрации NaOH, CN<sup>-</sup> и Cr<sup>6+</sup> (средние концентрации за май 2019):

Таблица 2.1 – Средние концентрации за смену некоторых веществ в сточной воде

Дата	Концентрация в среднем за смену в мг/л		
	Щелочность	CN <sup>-</sup>	Cr <sup>6+</sup>
3.05.19	325	14	-
6.05.19	800	55	-
7.05.19	400	30	-
8.05.19	350	25	-
9.05.19	325	23	-
10.05.19	400	7	-
13.05.19	350	16	-
14.05.19	350	19	-
15.05.19	300	19	-
16.05.19	400	7	-
17.05.19	400	13	-
20.05.19	325	14	-
21.05.19	700	17	-
22.05.19	700	4	-
23.05.19	700	8	-
24.05.19	600	12	-
27.05.19	400	16	-
28.05.19	600	17	-
29.05.19	550	25	-
30.05.19	450	35	-
31.05.19	600	23	-
Среднее	477,4	19	-

В ходе процессов в сточных водах в среднем наблюдается содержание таких веществ, как:

$\text{CN}^-$  – 19 мг/л;

$\text{Cr}^{6+}$  – отсутствует;

Щелочность – 477,4 мг/л.

Данные вещества отмечаются на заводе за одну семичасовую смену 2-4 раза. За каждую семичасовую смену происходит в среднем 4-5 сбросов сточной воды в реактор объемом 16 м<sup>3</sup>. В среднем за месяц производительность реактора равна 16 м<sup>3</sup>/ч.

Так же на заводе для определения наличия цианидов в растворе используют метод микродиффузии качественную реакцию с хлорамин Т 1%-ным и барбитуровой кислотой. В исследуемый образец добавляют 1 мл 1%-ный хлорамин Т, раствор взбалтывают и оставляют на 2...3 минуты, затем добавляют 3 мл барбитуровой кислоты и оставляют на 10 минут. Появление красной окраски говорит о наличии цианидов в растворе. Точность данной реакции составляет 0,05 мг/л.

В ходе лабораторных работ была отобрана проба сточных вод с процесса цинкования и проведены анализы, в ходе которых были выявлены следующие концентрации:

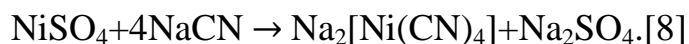
$\text{CN}^-$  – 14 мг/л;

$\text{Cr}^{6+}$  – отсутствует;

Щелочность – 300 мг/л.

## **2.2 Методика определения цианидов в растворах (титрование)**

Метод используется на заводах и основан на реакции взаимодействия цианид-ионов с ионами никеля с образованием двойной соли:





Избыток ионов никеля создает комплексное соединение диметилглиоксимата никеля, окрашенное в красный цвет.

Реактивы:

-Сульфат никеля, 0,1Н раствор. Взвешивают на аналитических весах 7,02г  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , добавляют в мерную колбу объемом 1 л, добавляют 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$  и разбавляют до 1 л дистиллированной водой

-Сульфат никеля 0,01Н раствор. В колбе на 1 л разбавляют 100 мл 0,1Н сульфата никеля дистиллированной водой до метки.

-диметилглиоксим, 1%-ный спиртовой раствор

-аммиачный буферный раствор. 54 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  разбавляют в 350 мл аммиака, получившийся раствор разбавляют в мерной колбе на 1 л дистиллированной водой до метки.

Ход определения. В коническую колбу объемом 250 мл вносят 20-50 мл (в зависимости от концентрации) мл анализируемой сточной воды, добавляют 50-80 мл дистиллированной воды, 10 мл аммиачного буферного раствора и 1 мл диметилглиоксима. Полученный раствор титруют 0,01Н раствором сульфата никеля до появления розового окрашивания.

Расчет. Содержание цианидов (Q) в мг/л определяют по формуле:

$$Q = \frac{A \cdot 0,54 \cdot 1000}{V},$$

где А – объем 0,01Н раствора сульфата никеля, израсходованного на титрование, мл

V – объем анализируемой пробы, мл,

0,54 – количество цианистого водорода, эквивалентного 1 мл 0, 01Н раствора сульфата никеля, мг.[9]

### **2.3 Методика осаждения цианидов этиловым спиртом**

В связи со свойством нерастворимости цианидов в спирте, было принято решение исследовать данный метод очистки сточных вод, как более прогрессивный, безопасный и чистый. Растворимость натриевой соли в этиловом спирте равна 6,44 г в 100 г спирта при температуре 15°C. Плотность спирта  $\rho=0,7893$  г/мл, соответственно объем 100 г спирта  $= 100/0,7893=126,7$  мл. Таким образом, 126,7 мл спирта поглощает 6,44г цианида, а остальное количество выпадает в осадок. То есть 1 мл спирта способен поглотить 50 мг цианида.

Ход работы: анализируемую сточную воду фильтруют от цинковых белил, затем наливают в колбу на 250 мл и добавляют этиловый спирт. Колбу закрывают и оставляют на сутки для осаждения осадка на стенки и дно колбы. Через сутки раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», далее фильтр помещают в колбу с остатками осадка, добавляют дистиллированную воду, хорошо перемешивают и титруют известным методом. Важно оставлять раствор в спокойном состоянии, так как 1 мл спирта способен поглотить цианид в количестве 50 мг, что соответствует его содержанию в 4,2 л сточной воды с исходной концентрацией 11,8 мг/л. [31]

### **2.4 Результаты исследования сточных вод на содержание цианидов (в сточной воде, после осаждения в фильтре и в осадке)**

В лаборатории использовался этиловый спирт и сточная вода с процесса цинкования, в ванной которого находятся вещества:

- Цинковые белила (40-45 г/л);
- NaCN (80-95 мг/л);
- NaOH (75-90 мг/л);
- Na<sub>2</sub>S (5-10 г/л);
- Глицерин (1-2 г/л).

Для начала очищаем исходную воду от белил. Для этого мы через фильтр «синяя лента» фильтруем исходный раствор, затем высушиваем фильтр и записываем вес цинковых белил в фильтре.

Для определения количества белил взяли 50 мл исходного раствора и фильтр. Измерили массу фильтра до процесса. Затем профильтровали через воронку с фильтром, далее высушили фильтр на воздухе, после поместили в эксикатор, через несколько часов измерили вес, и записали разницу.

Масса фильтра до фильтрации  $m_1=1,477$  г;

Масса фильтра после фильтрации  $m_2=1,491$ г;

Масса образовавшегося осадка  $\Delta m=m_2-m_1=1,491-1,477=0,014$ г=14мг;

Концентрация белил в исследуемом растворе  $C=15/0,05=280$  мг/л.

Затем находим изначальное количество цианида. Для реакции потребовалось 4,92 мл 0,1Н раствора сульфата никеля:

$$Q = \frac{4,92 \cdot 1 \cdot 0,54 \cdot 100}{22,5} = 11,8 \text{ мг/л.}$$

В результате в исходной воде концентрация цианидов составляет 11,8 мг/л, что очень приближенно к общей концентрации цианидов в общей сточной воде. Таким образом, можно посчитать, что в данной пробе, объемом 22,5 мл содержалось 0,2655 мг цианидов.

Затем взяли 20 мл исследуемой воды, отфильтровали от белил и по каплям добавляли этиловый спирт. По мере добавления спирта, раствор становился белого цвета, мутнел, появлялся осадок цианида натрия, но при небольшом смешивании снова становился прозрачным.

В пробу на 50 мл влили 100 мл спирта, появился осадок. По расчетам выше можно сделать вывод, что в пробе содержится 0,59 мг цианидов. Пробу оставили на сутки. Через сутки часть осадка осела на стенки и дно колбы, часть оставалась во взвешенном состоянии. Взяли чистую колбу, и через фильтр «синяя лента»

пропустили оставшийся раствор. Затем в первую колбу поместили фильтр и смешали осадок на стенках и осадок с фильтра с водой.

Объем добавленной воды равен 95 мл. Протитровали раствор по описанному выше методу, в качестве титранта использовали 0,01Н раствора сульфата никеля. Было использовано 0,93 мл титранта.

$$Q = \frac{0,93 \cdot 1 \cdot 0,54 \cdot 1000}{95} = 5,29 \text{ мг/л.}$$

Определяем массу цианидов, получаем 0,5022 мг. Соответственно, из 0,59 мг мы получили 0,50 мг цианидов. Потеряли 0,09 мг цианида или 15%. Часть цианидов осталась в этиловом спирте. Часть осталась в воде.

Иные результаты давали немного хуже результат, контрольный результат вывел 15%-ные потери в данном опыте.

Спирт можно заново вернуть в систему через перегонку, так как температура кипения этилового спирта ниже, чем у воды ( $t=78^{\circ}\text{C}$ ). Но наличие в нем цианидов делает процесс опасным и трудоемким.

Так же нужны отдельные процессы и аппаратура, позволяющие очистить воду от других загрязнителей. Данный метод подходит для очищения воды от больших концентраций, в данном случае 1 мл спирта способен поглотить количество цианидов, содержащееся в 4,2 л исходной сточной воды.

## 2.5 Разработанная схема очистки сточных вод методом осаждения этиловым спиртом

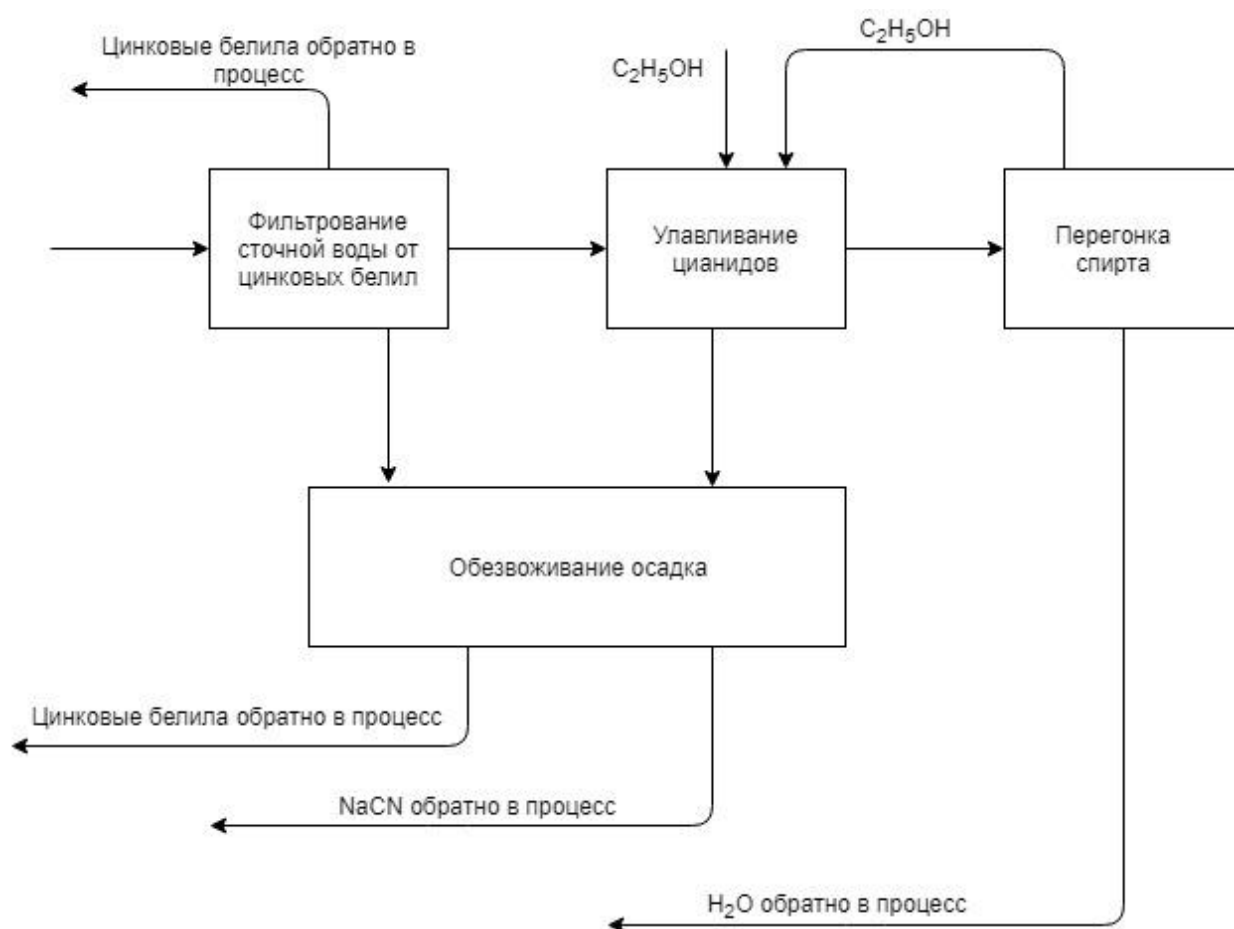


Рисунок 2.1 – схема очистки сточных вод от цианидов методом осаждения этиловым спиртом

В предложенной схеме сточная вода проходит через процесс фильтрации, где улавливаются цинковые белила, затем смешивается с этиловым спиртом. При смешивании сточной воды с этиловым спиртом образуется осадок в виде цианидов, который улавливается и отправляется на обезвоживание. Очищенная вода со спиртом отправляется на перегонку, где спирт отделяется и возвращается в процесс осаждения, а очищенная вода возвращается в процесс. Цинковые белила и  $NaCN$  так же можно вернуть в процесс.

## 2.6 Выбор оптимального метода очистки сточных вод от цианидов

Процесс очистки с помощью этилового спирта достаточно прост, но так же имеет ряд недостатков:

- При смешивании спирта с водой важно учитывать поглотительную способность спирта. 1 мл  $C_2H_5OH$  поглощает 50 мг цианидов. Такое свойство будет невыгодно в производстве, где средняя концентрация цианидов равна 19 мг/л.

- При нарушении процесса и добавления избытка спирта в процесс, часть цианида выпадает в осадок, но при небольшом воздействии на жидкость, осадок заново растворяется, таким образом, нарушается весь процесс, очищение жидкости от цианидов методом осаждения не происходит.

- Опираясь на первый недостаток, можно предположить, что перегонку такого малого количества спирта будет невыгодно осуществлять.

- Небольшое количество цианидов будет загрязнять этиловый спирт, что делает дальнейшую его перегонку небезопасной.

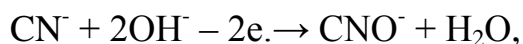
- В условиях большого производства данный метод требует большого количества времени.

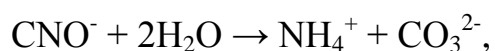
Исходя из вышеперечисленных недостатков, очевидно, что данный метод небезопасен, некачествен и экономически невыгоден.

В промышленности используются другие современные, качественные и перспективные методы, которые можно внедрить в производство и улучшить качество воды на выходе из процесса очистки.

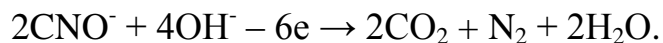
Среди разнообразных методов, метод электрохимического окисления имеет больше достоинств. Он сравнительно недорог и при этом прост в обслуживании. Один из ключевых недостатков – необходимость в большом количестве энергии.

В процесс электрохимического окисления, на аноде цианид-ионы окисляются по формуле:





Окисление может быть проведено и с образованием азота:



Чтобы уменьшить расход энергии в процессе и повысить электропроводность, электрохимический метод дополняют путем добавления NaCl в сточную воду перед началом электролиза. В процессе используется графитовый анод и стальной катод (Рисунок 2.2), покрытый молибденом, вольфрамом с железом или никелем. Такой выбор обусловлен тем, что данные электроды очень качественные и относительно устойчивы к примесям серы в растворе.

Во избежание образования смеси взрывоопасных газов, между катодом и анодом устанавливают диафрагму из полиэтилена, керамики, асбеста или стекла. Так же воду в процессе перемешивают сжатым воздухом.

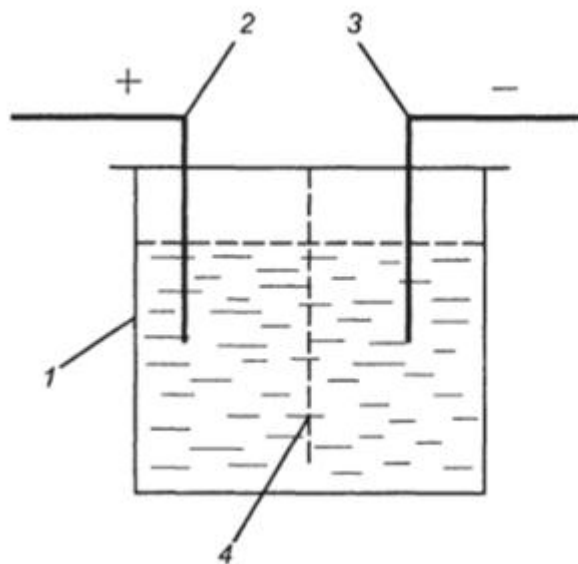


Рисунок 2.2 - Электролизер:

1 – корпус; 2 – анод; 3 – катод; 4 – диафрагма

В ходе исследований на других предприятиях выявлены оптимальные условия процесса:

- При концентрации  $\text{CN}^-$  1 г/л используют 20-30 г/л NaCl;
- плотность анодного тока 3...4 А/дм<sup>2</sup>;
- межэлектродное пространство 3 см;
- скорость воды 30 л/ч;
- напряжение 9-12 В;
- рН = 8...9;
- Время электролиза 1 ч.

При достижении заданных условий процесс степень очистки сточных вод от цианидов приближается к 100 %. Так же при таких условиях при  $8 < \text{pH} < 13,5$  сульфиды в процессе электролиза образуют серу и натрий.[28]

Для уменьшения силы тока при концентрации  $\text{CN}^-$  19 мг/л добавляют 0,38-0,57 г/л NaCl. Каждую смену через очистку проходит 112 000 л воды, соответственно, ежедневно для процесса необходимо 42,5...64 кг NaCl.

Кроме основных процессов электроокисления и восстановления, одновременно могут протекать электрофлотация, электрофорез и электрокоагуляция.

Элетрофлотация – это физико-химический метод очистки воды от нерастворимых или дисперсных веществ, в ходе которого нерастворимые загрязняющие вещества поднимаются на поверхность сточной воды микропузырьками электролитических газов.

Электрофорез – электрокинетическое явление перемещения частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием внешнего электрического поля.

Электрокоагуляция – оседание коллоидных систем вследствие действия на них постоянного электрического тока. Ток в системе вызывает электрическую диссоциацию присутствующих в системе солей, выборочное взаимодействие ионов с образованием и выпадением гелей.[27]



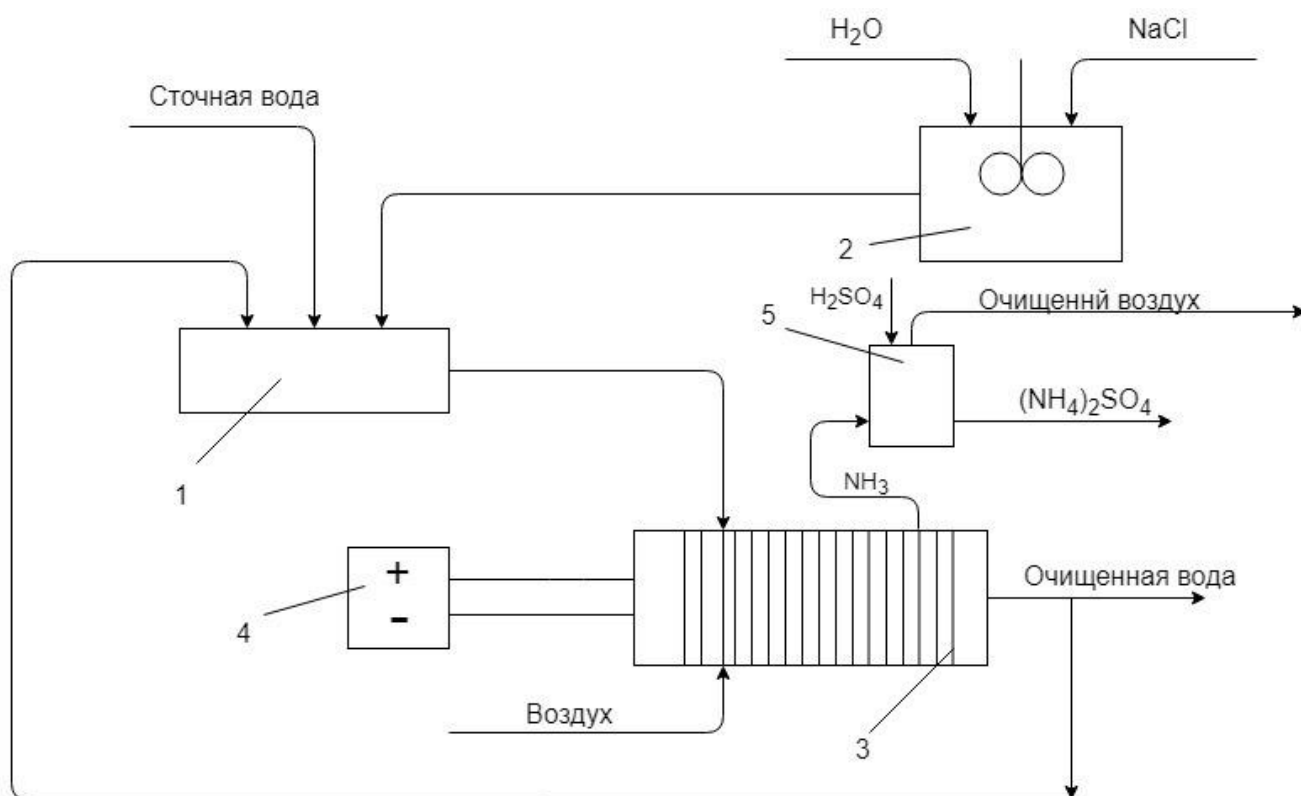
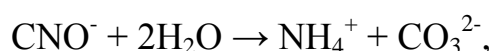
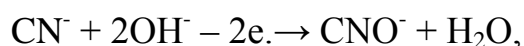
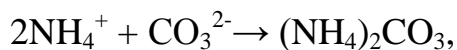


Рисунок 2.3 – Электрохимическая схема очистки сточных вод от цианидов  
 1 – усреднитель; 2 – бак для приготовления раствора хлорида натрия;  
 3 – электролизер; 4 – источник постоянного тока; 5 – скруббер

На исходной установке используют усреднитель объемом 50 м<sup>3</sup>, оставим в новой схеме такой же усреднитель.

Во результате электролиза цианидов выделяются ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и CO<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Данные вещества могут образовать соль, которая хорошо гидролизуется и распадается на NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Аммиак возможно уловить различными методами. В пример приводится скрубберы – устройство, используемое для улавливания газов при помощи кислот.





Исходя из химической реакции, количество выделившегося аммиака пропорционально количеству цианидов 1:1.

$$M(\text{NaCN}) = 49,01 \text{ г/моль},$$

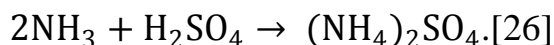
$$v(\text{NaCN}) = 304:49,01 = 6,20 \text{ моль} = v(\text{NH}_3),$$

$$V(\text{NH}_3) = v * V_m = 6,20 * 22,4 = 138,88 \text{ л}.$$

Соответственно, в 16000 л сточных вод содержится 304 г NaCN, а после электролиза выделяется около 138,88 литров аммиака.

В скруббере по норме аммиака должно быть не меньше  $0,03 \text{ г/м}^3$ , в таком случае полнота вытягивания составит 99,7...99,8%. В результате улавливания образуется сульфат аммония.

Для образования сульфата аммония за сутки, объем серной кислоты должен быть в 2 раза меньше – 69,44 литров или 303,95 г. При этом, учитывая, что полнота вытягивания аммиака в среднем составляет 99,75%, за сутки производится 69,27 л сульфата аммония:



Для оптимального процесса необходимо рассчитать параметры установки. На данном предприятии для очистки сточной воды от цианидов используется реактор объемом  $16 \text{ м}^3$ , скорость потока в среднем равна  $16 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

В процессе используются реакторы периодического действия, так как в гальваническом процессе ряд промывных ванн не используют проточную воду, а меняют ее в зависимости от условий технологических инструкций, от 1 раза в неделю до одного раза в день.

Величина рабочего тока (А) для аппаратов периодического действия вычисляется по формуле

$$I = \frac{k_y * C_{вх} * V_{эл}}{\eta_{эл} * T},$$

где  $k_y$  – коэффициент удельного расхода электроэнергии, (А·ч)/г; при очистке сточных вод от цианидов принимается равным 2,06;

$C_{вх}$  – концентрация удаляемых примесей в сточной воде, г/м<sup>3</sup>;

$V_{эл}$  – объем ванны электролизера, м<sup>3</sup>;

$T$  – время пребывания сточных вод в электролизере (0,25÷0,5 ч);

$Q$  – расход сточных вод, м<sup>3</sup>/ч;

$\eta_{эл}$  – выход электролизера по току, при обезвреживании цианидов принимаемый равным 0,6÷0,8.

Исходя из известных данных, рассчитываем силу тока:

Пусть при очистке сточных вод от цианидов их концентрация равна 19г/м<sup>3</sup>, объем ванны электролизера равен 16 м<sup>3</sup>, выход электролизера по току равен 0,7, а время электролиза 0,5 часа, тогда

$$I = \frac{2,06 * 19 * 16}{0,7 * 0,5} = 1789,26 \text{ А.}$$

Суммарная площадь анодов (м<sup>2</sup>) определяется по формуле:

$$F_{ан} = \frac{I}{i_{ан}},$$

где  $i_{\text{ан}}$  – анодная плотность тока,  $\text{А/м}^2$ , зависящая от вида удаляемых примесей, пусть он будет равна  $400 \text{ А/м}^2$ , тогда

$$F_{\text{ан}} = \frac{1789,26}{400} = 4,47 \text{ м}^2.$$

Общее число анодов вычисляется по формуле

$$N_{\text{ан}} = \frac{F_{\text{ан}}}{f_{\text{ан}}},$$

где  $f_{\text{ан}}$  – площадь поверхности одного анода,  $\text{м}^2$ .

Возьмем графитовый анод размером  $500 \times 250 \times 50$  мм. Его площадь  $0,325 \text{ м}^2$ .

$$N_{\text{ан}} = \frac{4,47}{0,325} = 13,76 \sim 14.$$

Цена анода  $100 \text{ р./кг}$ . Вес одного анода  $12 \text{ кг}$ .

Для катодов возьмем стальной катод покрытый никелем, размером  $500 \times 250 \times 50$  мм. Площадь одного катода  $0,325 \text{ м}^2$ , цена –  $420 \text{ руб./кг}$ . Вес катода  $49 \text{ кг}$ .

Площадь поверхности катодов принимается равной площади поверхности анодов.

$$N_{\text{кат}} = \frac{4,47}{0,325} = 13,76 \sim 14.$$

В процессе работы используем напряжение  $10 \text{ В}$ , соответственно, расход мощности за  $0,5 \text{ ч}$  равен:

$$P = V \cdot I = 10 \cdot 1789,26 = 17\,892,6 \text{ Вт} = 17,89 \text{ кВт}.$$

Рассмотрим характеристики выпрямительных агрегатов, рекомендуемых для очистки сточных вод. Они необходимы для питания постоянным током промышленных нагрузок. (Рисунок 2.4)

*Характеристики выпрямительных агрегатов, рекомендуемых для электрохимической очистки сточных вод*

Марка агрегата	Выходная мощность, кВт	Выпрямленное напряжение, В	Выпрямленный ток, А	Охлаждение	Размеры, мм			Масса, кг
					длина	ширина	высота	
ВАКГ-18/9-320	$\frac{5,76}{2,88}$	$\frac{12 \div 18}{3 \div 9}$	35+320	Воздушное	480	870	1662	300
ВАКГР-12/6-630	$\frac{7,56}{3,78}$	$\frac{9 \div 12}{3 \div 6}$	50+630	Воздушное	590	882	1495	380
ВАКГ-12/6-320	$\frac{7,56}{3,78}$	$\frac{9 \div 12}{3 \div 9}$	75+320	Воздушное	480	870	1662	350
ВАКГ-12/6-1600	$\frac{19,2}{9,6}$	$\frac{9 \div 12}{3 \div 6}$	375+1600	Воздушно-водяное	758	910	1717	650
ВАКГ-12/6-3200	$\frac{38,4}{19,2}$	$\frac{9 \div 12}{3 \div 6}$	750+3200	Воздушно-водяное	882	910	1717	850

Рисунок 2.4 – Характеристики выпрямительных агрегатов, рекомендуемых для электрохимической очистки сточных вод

Для установки необходим выпрямитель с выпрямленным током 1789,26 А, с напряжением 9...12 В, с воздушно водяным охлаждением. Для этих данных подходит выпрямитель ВАКГ-12/6-3200. [17]

### **Вывод по разделу два**

В ходе экспериментальной части проведены экспериментальные работы по осаждению цианидов этиловым спиртом, выявлены ряд недостатков данного метода, предложен метод очистки сточных вод от цианидов электрохимическим методом и составлена соответствующая схема.

## ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В данном разделе описано сетевое планирование выпускной квалификационной работы, произведен расчет затрат на ее проведение. Сетевое планирование предназначено для управления комплексом взаимосвязанных работ, требующих четких действий.

### 3.1 Сетевое планирование

Сшивание сетевого графика производится на основе приведенного в таблице перечня выполняемых работ.

Таблица 3.1 – Перечень работ

Код	Наименование работы	Продолжительность, дни		
		Минимальная	Максимальная	Ожидаемая
0,1	Составление графика работ	1	2	1,4
1,2	Поиск литературы	2	3	2,4
2,3	Анализ литературных данных	3	4	3,4
3,4	Подготовка рабочего места	1	2	1,8
4,5	Очистка сточных вод от цинковых белил	1	2	1,4
5,6	Титрование исходной сточной воды	1	2	1,4
6,7	Смешивание сточных вод с этилом спиртом	1	2	1,4
7,8	Ожиданиеосаждаемости	1	2	1,4

	осадка			
--	--------	--	--	--

Окончание таблицы 3.1

8,9	Фильтрация раствора	1	2	1,4
9,10	Титрование осадка	1	2	1,4
10,11	Титрование воды после фильтрации	1	2	1,4
11,12	Подведение результатов метода осаждения этиловым спиртом	1	2	1,4
12,13	Анализ иных методов очистки сточных вод от цианидов	1	2	1,4
13,14	Анализ электрохимического метода	1	2	1,4
14,15	Разработка комплексной схемы очистки сточных вод от цианидов	1	2	1,4
15,16	Обработка полученных данных	2	3	2,4
16,17	Расчет экономической части	1	2	1,4
17,18	Расчет БЖД	1	2	1,4
18,19	Оформление работы	1	2	1,4
19,20	Создание презентации	1	2	1,4

Рассчитаем параметры событий сетевого графика (Таблица 3.2). При этом:

- Исходное событие принять за нулевое;
- в качестве раннего срока свершения события ( $T_{pij}$ ) принимается максимальная из сравниваемых сумм, состоящих из длительности работы и срока предшествующего события;
- ранний срок свершения завершающего события всего сетевого графика принимается в качестве его же позднего срока свершения;
- поздний срок свершения данного промежуточного события ( $T_{pij}$ ) определяется при расчете сетевого графика в обратном направлении.

Таблица 3.2 – Параметры событий сетевого графика, в днях

Номер события	Срок времени		Резерв времени $R_{ij}$
	$T_{pij}$	$T_{pij}$	
0	0	0	0
1	2	2	0
2	5	5	0
3	9	9	0
4	11	11	0
5	13	13	0
6	15	15	0
7	17	17	0
8	19	19	0
9	21	21	0
10	23	23	0
11	25	25	0
12	27	27	0
13	29	29	0
14	31	31	0
15	33	33	0
16	36	36	0
17	38	38	0
18	40	40	0
19	42	42	0



20	44	44	0
----	----	----	---

Рассчитаем параметры работы сетевого графика (таблица 3.3). При этом:

- Ранний срок начала работы совпадает с ранним сроком свершения ее начального события;
- Поздний срок начала работы можно получить, если из позднего срока свершения ее конечного события вычесть ее ожидаемую продолжительность;
- Ранний срок окончания работы образуется прибавлением ее продолжительности к раннему сроку свершения ее начального события;
- Поздний срок окончания работы совпадает с поздним сроком свершения ее конечного события;
- Для всех работ критического пути, как не имеющих резервов времени, ранний срок начала совпадает с поздним сроком начала, а ранний срок окончания с поздним сроком окончания;
- Работы, не лежащие на критическом пути, обладают резервами времени.[33]

Таблица 3.3 – Параметры работ сетевого графика, в днях

Код работ ы	Ожидаемая продолжительность $t_{ij}$	Срок начала		Срок окончания		Резерв времени				Коэффициент напряженности $K_{nij}$
		Ранний $Tr_{ij}$	Поздний $Tp_{ij}$	Ранний $Tr_{ij}$	Поздний $Tp_{ij}$	Полный $Tp_{ij}$	Частный 1 рода $R_{ч1ij}$	Частный 2 рода $R_{ч2ij}$	Свободный $R_{сij}$	
0-1	2	0	0	2	2	0	0	0	0	1
1-2	3	2	2	5	5	0	0	0	0	1
2-3	4	5	5	9	9	0	0	0	0	1
3-4	2	9	9	11	11	0	0	0	0	1
4-5	2	11	11	13	13	0	0	0	0	1
5-6	2	13	13	15	15	0	0	0	0	1
6-7	2	15	15	17	17	0	0	0	0	1
7-8	2	17	17	19	19	0	0	0	0	1
8-9	2	19	19	21	21	0	0	0	0	1
9-10	2	21	21	23	23	0	0	0	0	1
10-11	2	23	23	25	25	0	0	0	0	1
11-12	2	25	25	27	27	0	0	0	0	1
12-13	2	27	27	29	29	0	0	0	0	1
13-14	2	29	29	31	31	0	0	0	0	1

Окончание таблицы 3.3

14-15	2	31	31	33	33	0	0	0	0	1
15-16	3	33	33	36	36	0	0	0	0	1
16-17	2	36	36	38	38	0	0	0	0	1
17-18	2	38	38	40	40	0	0	0	0	1
18-19	2	40	40	42	42	0	0	0	0	1
19-20	2	42	42	44	44	0	0	0	0	1

Сетевой график по данным из таблицы 3.3 изображен на рисунке 3.1.

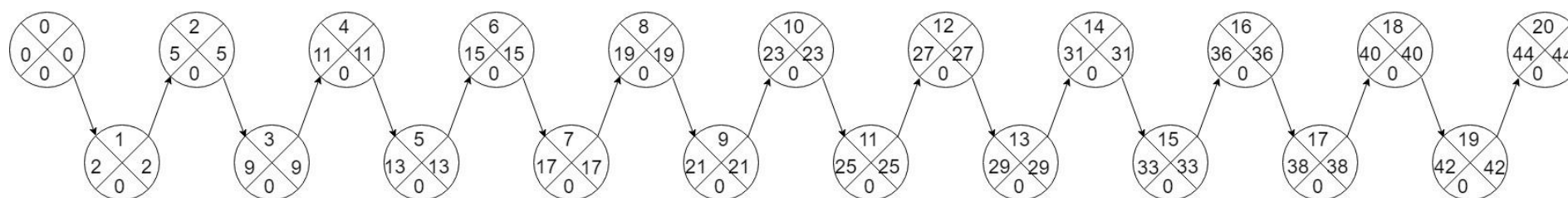


Рисунок 3.1. – Сетевой график

### 3.2 Расчет затрат на проведение работ

Расчет затрат осуществляется на период проведения экспериментальных работ включает в себя все расходы, затраченные на их выполнение. Затраты на приобретение необходимых материалов для проведения данных работ представлены в таблице 3.4.[34]

Таблица 3.4 – Расчет материальных затрат

Наименование материала	Единицы измерения	Цена за единицу, руб.	Количество материала	Стоимость материала, руб.
Этиловый спирт	л	98	0,183	17,94
Сульфат никеля	кг	208	0,001755	0,37
Диметилглиоксим	кг	6500	0,0005	3,25
Концентрированная серная кислота	л	40	0,005	0,2
Хлорид аммония	кг	25	0,0135	0,34
Раствор аммиака	л	318	0,0875	27,83
Фильтр «синяя лента»	шт	0,9	10	9
ИТОГО:				58,93

Заработная плата научно-исследовательского персонала, задействованного в процессе, приведена в таблице 3.5. При расчете учитывалось, что в месяце 25 рабочих дней. В фонд заработной платы входит территориальный уральский коэффициент, составляющий 15 % от оклада.

Таблица 3.5 – Расчет фонда заработной платы для научно-исследовательского персонала

№	Состав исполнителей	Кол., чел	Устан. должн. оклад, руб.	Доплата к окладу, %	Время работы, дн.	Заработная плата, руб
1	Руководитель от университета	1	17 000	15	44	34 408
2	Руководитель от предприятия	1	18 000	15	9	7 425
3	Лаборант	1	6 000	15	9	2 484
Итого:						44 317

Таблица 3.6 – Смета затрат на проведение исследовательской работы

Наименование	Сумма затрат, руб.	Обоснование
Материальные затраты	58,93	Таблица 5.4
Фонд заработной платы	44 317	Таблица 5.7
Страховые взносы	13 295,10	30% от заработной платы
Накладные расходы	31 021,90	70% от заработной платы
Всего:	88 692,93	

В ходе проведения работы разработана схема электрохимической очистки сточной воды. Затраты на создание установки приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Расчет затрат на установку электрохимической очистки сточных вод

Наименование материала	Цена, руб.	Количество, шт.	Стоимость, руб
Графитовый анод	1200	14	16 800
Стальной катод, покрытый никелем, Н-1	7500	14	105 000
Ванна электролизер	100 000	1	100 000
Скруббер (источник постоянного тока)	190 000	1	190 000
Выпрямитель ВАКГ-12/6-3200	119 280	1	119 280
Усреднитель	100 000	1	100 000
Бак для приготовления хлорида натрия	36 000	1	36 000
Итого			667 080

В ходе процесса очистки в схеме используются различные реагенты. Их стоимость за сутки представлена в таблице 3.8

Таблица 3.8 – Расчет материальных затрат на реактивы

Наименование материала	Цена, руб.	Объем	Стоимость, руб
Хлорид натрия	20	53,25 кг	1 065
Серная кислота	40	69,44 л	2 778
Итого			3 843

Таким образом, за смену завод тратит 3 843 рублей, в месяц тратит 96 075 рублей, учитывая, что в 1 месяце 25 смен.[5]

Оборотная схема очистки сточных вод от цианидов позволит чистить до 95% полученной воды.

Таблица 3.9 – Расчет сточных вод, возвращаемых в процесс

Промежуток времени	Количество воды, возвращаемой в процесс, м <sup>3</sup>
Сутки	106,4
Месяц	2 660
Год	31 920

Расчет затраты электроэнергии на процесс представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – расчет затраты электроэнергии на установку

Прибор	Время эксплуатации, ч		Мощность, кВт	Цена за 1 кВт/ч	Стоимость	
	за смену	за месяц			За смену	За месяц
Выравниватель тока	3	75	17,89	2,92	156,7	3 958

Так же в ходе процесса производится 69,27 л или 408,91 г сульфата аммония за сутки. Цена сульфата аммония 70руб/кг. Стоимость полученной соли за сутки составляет 28,62 рубля. За месяц производство получает 715,59рублей.

Удаляя реагентный метод, мы экономим ежедневно 122,46 г гипохлорита натрия. При цене 20 руб./кг мы получаем экономию ежедневно 2449 рублей.

Частота замены катодов и анодов в процессе определяется экспериментально и зависит от многих факторов: напряжения, рН среды, влияние реагентов и т.д. Пусть катоды и аноды заменяются 1 раз в месяц. Таким образом, производство тратит ежемесячно 121 800 рублей.[5]

В месяц происходит сокращение потребления воды на 2 660 м<sup>3</sup>/мес. Цена одного кубометра воды 18 рублей, соответственно предприятие экономит 47 880 рублей.

Полученный доход предприятию:

$715,59 + 2\,449 + 47\,880 - 3\,958 - 96\,075 - 121\,800 = -170\,788$  рублей  
ежемесячно.

В результате данная установка не окупается на предприятии, большой расход требуют аноды и реакция в скруббере. Однако процесс улавливания аммиака можно заменить более дешевым и экономически выгодным аппаратом.

Приобретение оборудования можно обосновать с точки зрения повышения экологической безопасности предприятия, то есть уменьшения воздействия на окружающую среду и здоровье человека.

### **Вывод по разделу три**

Материальные расходы на проведение научно-исследовательской работы равны 88 692,93 рублей, сумма необходимая на водоочистное сооружение 667 080 рублей, ежемесячно предприятию необходимо тратить 170 788 рублей.



## **4 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ**

В процессе очистки сточных вод от цианидов необходимо соблюдать ряд правил, так как в процессе используются смертельно опасные вещества и электричество.

В соответствии с ГОСТ 12.1.007-76(99) «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» по степени опасности на человека, Аварийно химически опасные вещества (АХОВ) разделили на 4 класса. Цианиды относятся к токсичным и опасным ядам 2 класса, смертельная доза составляет 1,5 мг/кг человека.

Так же в процессе очистки сточных вод используется электрохимический метод, в процессе улавливания аммиака используется опасная серная кислота.

Серная кислота – сильная двухосновная кислота, тяжелая маслянистая жидкость без цвета, без запаха, с кислым «медным» вкусом. Это очень едкая кислота, прожигает кожу, а при вдыхании паров вызывает затрудненное дыхание, кашель. Предельно допустимая концентрация паров серной кислоты в рабочей зоне – 1,0 мг/м<sup>3</sup>, поражающая концентрация паров – 0,008 мг/л, смертельная – 0,18 мг/л. Серная кислота относится ко второму классу опасности по ГОСТ 12.1.007-76(99).[22,27]

Ниже приведены общие положения по работе в различных опасных условиях труда.

### **4.1 Охрана труда при работе с цианидами**

Работа с цианидами относится к работе повышенной опасности, при которой работники подвергаются повышенному риску. Выполнение работ требует строго соблюдения мер безопасности.

Требования по охране труда:

1. К работе допускаются работники, прошедшие специальное обучение и инструктаж по безопасным методам работы и обеспеченные средствами индивидуальной защиты.

2. Приступать к работе следует только после получения наряда-допуска на опасные работы.

3. Перед началом работы работники должны осмотреть и привести в порядок предусмотренную инструкцией И-039-2012 спецодежду, спецобувь и средства индивидуальной защиты, надеть их.

4. Не позднее, чем за 30 минут до начала работы включить вытяжную вентиляцию. Проверить и убедиться в исправности приточно-вытяжной вентиляции.

5. Проверить состояние рабочего места, подготовить необходимый инструмент, приспособления, проверить безопасное состояние оборудования.

6. Проверить целостность и герметичность оборудования.

7. О выявленных неисправностях следует доложить мастеру участка корректировки гальванического участка.

8. Все остальные требования по охране труда необходимо соблюдать, согласно инструкции И-039-2012.[27]

#### **4.2 Охрана труда при работе с электроустановками**

При работе с электроустановками работник должен выполнять ряд правил по безопасности.

1. Работники обязаны проходить обучение безопасным методам и приемам выполнения работ в электроустановках.

2. Работники, занятые на тяжелых работах и на работах с вредными и (или) опасными условиями труда должны проходить обязательные предварительные (при поступлении на работу) и периодические (для лиц в возрасте до 21 года - ежегодные) медицинские осмотры для определения пригодности этих работников

для выполнения поручаемой работы и предупреждения профессиональных заболеваний.

3. Работники должны проходить обучение по оказанию первой помощи пострадавшему на производстве до допуска к самостоятельной работе.

4. Работники, относящиеся к электротехническому и электротехнологическому персоналу должны пройти проверку знаний требований Правил и других требований безопасности, предъявляемых к организации и выполнению работ в электроустановках в пределах требований, предъявляемых к соответствующей должности или профессии, и иметь соответствующую группу по электробезопасности.

5. Работник обязан соблюдать требования правил, инструкций по охране труда, указания, полученные при целевом инструктаже.

6. Стажировка, дублирование проводятся под контролем опытного работника, назначенного организационно-распорядительным документом (далее - ОРД).

7. Работник, в случае если он не имеет права принять меры по устранению нарушений требований Правил, представляющих опасность для людей, неисправностей обязан сообщить об этом своему непосредственному руководителю.[32]

#### **4.3 Охрана труда при работе с кислотами**

1. К работам с кислотами и щелочами допускаются лица не моложе 18 лет, имеющие профессиональную подготовку, прошедшие медицинское освидетельствование и признанные годными для выполнения данного вида работ, прошедшие инструктаж, обучение безопасным методам труда и стажировку на рабочем месте, проверку знаний по охране труда и пожарной безопасности, оказанию первой доврачебной помощи и имеющие удостоверение по основной профессии.

2. Лица, допущенные к самостоятельной работе с кислотами и щелочами должны знать правила внутреннего распорядка предприятия. Режимы труда и

отдыха - установлена 40-часовая рабочая неделя с двумя выходными днями; рабочий день с 8-00 час. до 17-00 час.; перерыв на обед с 12-00 час. до 13-00 час.; два перерыва продолжительностью 15 мин. на отдых и личные надобности до и после обеденного перерыва.

3. При работе с кислотами и щелочами на работника воздействуют опасный и вредный производственный фактор – это действием кислот и щелочей на организм человека, а именно:

- кислоты и щелочи при попадании на кожу человека вызывают тяжелые химические ожоги, вплоть до обугливания кожи. Степень ожога зависит от их же концентрации, токсичности, продолжительности воздействия и от чувствительности кожи;

- в жидком и газообразном состоянии кислоты могут проникать под одежду и поражать больные участки тела;

- при вдыхании паров раздражаются слизистые оболочки верхних дыхательных путей, появляются кашель, хрипота;

- наиболее уязвимы глаза: если в них попали брызги кислоты или щелочи, то возможна потеря зрения.

4. Вредность работы с кислотами и щелочами резко снижается при нормальной работе приточно-вытяжной вентиляции, использовании при работе спецодежды, спецобуви и средств индивидуальной защиты для обслуживающего персонала. Лица, работающие с кислотами и щелочами, кроме основных средств защиты по профессии, должны быть обеспечены спецодеждой, средствами индивидуальной защиты и измерительными приборами, а именно:

- сапоги резиновые защитные;
- фартук резиновый с цельнокроеным нагрудником;
- очки закрытые, герметичные;
- головным убором - при дроблении твердых щелочей.

5. При работе с кислотой и щелочью и их растворами необходимо соблюдать правила личной гигиены:

- перед посещением туалета, приемом пищи, курением следует мыть руки с мылом;
- не хранить и не употреблять в рабочем помещении пищу и питьевую воду, во избежание попадания в них вредных веществ из воздуха;
- для питья использовать только воду из системы питьевого водоснабжения;
- для защиты кожи рук применять специально предназначенные защитные мази.

6. Работник должен изучить правила пользования средствами пожаротушения. Не допускается использование пожарного инвентаря не по назначению.

7. При несчастном случае необходимо оказать пострадавшему первую (доврачебную) помощь (при отсутствии людей на месте происшествия – самопомощь) и сообщить руководителю работ о несчастном случае

8. О неисправностях, возникших в процессе работы, необходимо сообщить начальнику службы.

9. Работник, нарушивший требования инструкции, может быть привлечен к дисциплинарной ответственности за исключением случаев, когда нарушение требований влечет уголовную ответственность. Если нарушение требований инструкции связано с причинением имущественного ущерба предприятию, работник несет материальную ответственность в установленном порядке. [30]

#### **4.4 Вентиляция**

Необходимые характеристики микроклимата воздуха рабочей зоны обеспечиваются вентиляцией.

В лаборатории применяется вытяжная местная вентиляция – вытяжные шкафы. Местная вытяжная вентиляция используется для удаления вредных веществ. Она не только более экономична, но и наиболее эффективна.

Вытяжные шкафы позволяют производить работы при концентрациях вредных веществ внутри шкафа, во много раз превышающие предельно допустимые концентрации.[32]

#### **4.5 Освещенность**

Безопасность и здоровье условия труда в большой степени зависят от освещенности рабочих мест. Пользуются естественным, искусственным и совмещенным освещением. Нормирование освещения внутри зданий производится по СНиП 23–05–95 «Естественное и искусственное освещение».

Освещение является одним из важнейших условий нормальной жизнедеятельности. Правильно устроенное освещение обеспечивает хорошую видимость и создает благоприятные условия труда ГОСТ 12.003–74 (1993). «ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация».

Существует раздельное нормирование естественного, искусственного и совмещенного освещения.

Естественное освещение нормируется коэффициентом естественного освещения, % в зависимости от характеристики зрительной работы, разряда зрительной работы и системы освещения. Данный разряд работы относится к четвертому.

Нормируемыми параметрами искусственного освещения являются: величина освещенности и сочетание показателя ослепленности и коэффициента пульсации.

Коэффициент естественного освещения:

$$KEO = S_{ок} \cdot t_{общ} \cdot r \cdot 100\% / S_{П} \cdot N_{О} \cdot K_{з} \cdot K_{зд},$$

где  $S_{ок}$  – суммарная площадь оконных проемов,  $m^2$ ;

$t_{общ}$  – общий коэффициент светопропускания;

$S_{П}$  – площадь пола,  $m^2$ ;

$K_{зд}$  – коэффициент, учитывающий затемнение окон противостоящими зданиями;

$K_{з}$  – коэффициент запаса, учитывающий эксплуатационное снижение освещенности вследствие загрязнения светильников и ламп, а также уменьшение светового потока ламп, в процессе их эксплуатации;

$r$  – коэффициент, учитывающий повышение КЕО при боковом освещении благодаря свету, отраженному от поверхностей помещения и подстилающего слоя, прилегающего к зданию;

$N_{О}$  – коэффициент световой активности проема.

$$t_{общ} = t_1 \cdot t_2 \cdot t_3 \cdot t_4 \cdot t_5,$$

где  $t_1$  – коэффициент светопропускания материала (принимаем 0,87);

$t_2$  – коэффициент, учитывающий потери света в переплетах световых проемов (принимает 0,5);

$t_3$  – коэффициент, учитывающий потери света в несущих конструкциях (принимаем 1);

$t_4$  – коэффициент, учитывающий потери света в солнцезащитных устройствах (принимаем 1);

$t_5$  – коэффициент, учитывающий потери света в защитной сетке, установленной под фонарями (принимаем 0,9).

$$KEO = 9 \cdot 0,392 \cdot 3 \cdot 100\% / 50 \cdot 8,5 \cdot 1 \cdot 1,2 = 2,1 \text{ \%}.$$

В светлое время суток КЕО на рабочем месте должен составлять 1,5%, получили 2,1 %, что удовлетворяет требуемым условиям.

Искусственное освещение вычисляется из формулы коэффициента использования светового потока:

$$E = \Phi \cdot N \cdot n / K_3 \cdot S \cdot Z,$$

где  $\Phi$  – световой поток светильника, лм;

$N$  – число светильников;

$S$  – освещаемая площадь, м<sup>2</sup>;

$Z$  – коэффициент неравномерности освещения;

$n$  – коэффициент использования системы освещения. Зависящий от типа светильника. Коэффициентов отражения потолка и стен, а также индекса помещения;

$K_3$  – коэффициент запаса, учитывающий эксплуатационное снижение освещенности вследствие загрязнения светильников и ламп, а также уменьшение светового потока ламп (лампы накаливания), в процессе их эксплуатации:

$$E = 2550 \cdot 6 \cdot 1 / 1,2 \cdot 50 \cdot 1,15 = 212,5 \text{ лк.}$$

Норма искусственного освещения должна быть не меньше 200 лк. По результатам проделанного анализа освещения лаборатории можно сделать вывод, что и естественное и искусственное освещение соответствует нормам освещения химических лабораторий.[32]



## **4.6 Шум**

При проведении научно-исследовательской работы возникают механические шумы источниками, которых являются: приточно-вытяжная вентиляция, сушильный шкаф, компрессор.

Допустимые шумовые характеристики рабочих зон регламентируются ГОСТ 12.1.003-83 (1999) ССБТ «Шум. Общие требования безопасности» и ГОСТ 12.1.012-90 (2001) ССБТ «Вибрационная безопасность. Общие требования».

Действие шума на организм человека вызывает утомление, резкое снижение работоспособности, головные боли.[33]

## **4.7 Пожарная безопасность**

Исходя из пожарных свойств веществ и условий их применения, помещение лаборатории относится к пожароопасной категории «В4» в соответствии с федеральным законом №123 - ФЗ от 22.07.2008 «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» (принят 2009г). В4 – Пожароопасные помещения (горючие и трудно-горючие жидкости, твердые и трудно-горючие вещества, способные только гореть при условии, что эти помещения не относятся к А и Б) В цехе находится медицинская аптечка со средствами для оказания первой помощи при несчастных случаях и следующие средства пожаротушения: огнетушитель ОП-5 – 1шт; песок; асбестовое волокно.

Для обеспечения пожарной безопасности приняты следующие меры:

1. Ограничение массы и объема горючих веществ;
2. Применение оборудования, не образующего источник зажигания;
3. Поддержание в исправном состоянии оборудования, измерительных электроприборов, электропроводки, вытяжной вентиляции;
4. Пожарная сигнализация – 2 датчик, реагирующий на повышение температуры, 2 датчик, реагирующий на задымление;
5. Пожарный инвентарь (ящики с песком, огнетушитель, ведра);
6. Проведен инструктаж по технике пожарной безопасности.[29]

### **Выводы по разделу четыре**

1) С целью предотвращения травм работа с химическими реагентами требует осторожности и повышенного внимания. В связи с этим, прежде всего, необходимо:

при работе с цианидом натрия и серной кислотой надеть резиновые перчатки, исключить попадание на кожу, в глаза (защитные очки), защитить органы дыхания (респиратор), защитить органы дыхания (респиратор).

2) Помещение лаборатории оборудовано в соответствии требованиями безопасности в области:

- пожарной безопасности;
- охраны труда;
- электробезопасности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы изучен процесс цинкования, рассмотрены соли синильной кислоты и методы их утилизации. Изучен метод очистки методом осаждения этиловым спиртом, проведены соответствующие опыты, составлена схема и сделаны выводы о достоинствах и недостатках данного метода. С целью оптимизации очистки сточных вод от цианидов рассмотрены иные методы очистки сточных вод от цианидов.

В результате разработана схема комплексного метода для данного предприятия, в котором присутствует электрохимический метод очистки сточных вод и реагентный метод улавливания аммиака. Рассчитаны затраты на создание данного метода и прибыль предприятия от внедрения нового метода в производство. Рассчитан срок окупаемости.

Рассмотрены общие правила техники безопасности при работе спроектированной установкой.

Результаты работы рекомендуется рассмотреть предприятиям для изучения более прогрессивных методов очистки сточных вод.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Фукс, Г. Биографии великих химиков. Перевод с нем. под редакцией Г.В. Быкова./ Г. Фукс, К.Хайниг— М.: Мир, 1981,. — 320 с.
- 2 Шееле, К.-В. Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: в 86 т. (82 т. и 4 доп.)./ К.-В.Шееле— СПб., 1890—1907.
- 3 Бертоле, К. Л. Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона : в 86 т. (82 т. и 4 доп.)./ К. Л. Бертоле— СПб., 1890—1907.
- 4 Хилл, Р. Волокна из синтетических полимеров, пер. с англ. А.В. Волохиной, З.З. Высоцкого./Р. М. Хилл – М.: 1957. – 505 с.
- 5<https://tiu.ru/>.
- 6 Милков, Л.Е., Синильная кислота. Большая медицинская энциклопедия : в 30 т. гл. ред. Б.В. Петровский./ Л.Е.Милков, А.И Точилкив., К.И. Хижнякова— 3 изд. — Москва : Советская энциклопедия, 1984. — Т. 23.— 544 с.
- 7 Азимов, А. Краткая история химии. Развитие идей и представлений в химии. Пер. с англ./ А. Азимов—М.: Мир, 1983.— 187 с.
- 8 <https://www.chem-astu.ru/chair/study/engmet-ooc/>
- 9 Руководящий документ РД 52.24.520 2011 Массовая концентрация цианидов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с никотинамидом. Ростов-на-Дону 2011 — <https://docplan.ru/Data2/1/4293792/4293792664.htm>
- 10 Милованов, Л.В. Очистка и использование сточных вод предприятий цветной металлургии./ Л.В. Милованов— М.: Металлургия, 1971. – 384 с.
- 11 Андреева, Т.А. Экология в вопросах и ответах: учеб. Пособие./ Т.А Андреева—М.:Прспект, 2006. – 184 с.
- 12 Губонина, З.И. Промышленная экология. Проблемы питьевой воды: учеб.пособ./ З.И.Губонина,С.Н. Владимиров— М.: МГОУ, 2010. – 100 с.

- 13 Шевцов, М.Н. Водоснабжение промышленных предприятий: учеб.пособ. для вузов./ М.Н.Шевцов – Хабаровск: ТОГУ, 2010. – 127 с.
- 14 Туровский, И.С. Обработка осадков сточных вод./И.С. Туровский– М.: Стройиздат, 2009. – 256 с
- 15 Хенце, М. Очистка сточных вод: Пер. с англ./ Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. – М.: Мир, 2006. – 480 с.
- 16 Пугачев, Е.А. Процессы и аппараты обработки осадков сточных вод./ Е.А. Пугачев –М.: 2010. – 208 с.
- 17 Самыгин, В.Д. Процессы и аппараты очистки сточных вод. Учебное пособие./ В.Д. Самыгин, В.А. Игнаткина– М: 2009. – 223 с.
- 18 <https://farmf.ru/lekcii/sinilnaya-kislota-obnaruzhenie-i-opredelenie/>
- 19 Проектирование сооружений для очистки сточных вод: Справочное пособие к СНиП/ВНИИ ВОДГЕО. – М.: Стройиздат, 1990. – 192 с
- 20 Смагин, В.Н. Обработка воды методом электродиализа./ В.Н. Смагин– М.: Стройиздат, 1986. – 172 с.
- 21 <https://flagma.ru/>
- 22 ГОСТ 12.1.007-76(99) Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности(с Изменениями N 1, 2). – М.: Изд-во стандартов, 2007 – 5 с.
- 23 Официальный сайт АО "НПО "Электромашина". – <http://www.npoelm.ru/>.
- 24 Виноградов, С.С. Обоснованность и необоснованность применения разных перечней ПДК для стоков гальванического производства // Водоснабжение и канализация./ С.С. Виноградов, В.Н. Кудрявцев – М.: № 3, 2010. – 118 с.
- 25 Гогина, Е.С. Ресурсосберегающие технологии промышленного водоснабжения и водоотведения: Справочное пособие / Е. С. Гогина, А. Д. Гуринович, Е. А. Урецкий. – М.: 2012. – 312 с.
- 26 Бейгельдруд, Г.М. Комплексная электрохимическая очистка сточных вод. Автомобильная промышленность / Г.М.Бейгельдруд. – Тула: Тульский край, 1999. – 203 с.

27 Бучило, Э. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений / Э. Бучило. – М.: Энергия, 1977. – 347 с.

28 Ребрик, И.И. Наилучшие доступные технологии / И.И. Ребрик, А.Ю. Кочешков, И.А. Борисовская // ЭКО-БЮЛЛЕТЕНЬ ИНЭКА. – 2009. – № 3 (134). – С. 16–20.

29 [https://studopedia.su/1\\_40848\\_otsenka-pozharnoy-opasnosti-predpriyatiya.html](https://studopedia.su/1_40848_otsenka-pozharnoy-opasnosti-predpriyatiya.html).

30 <https://ch4gaz.ru/instrukciya-po-oxrane-truda-pri-rabote-s-kislotoj-i-shhelochyu/>.

31 <https://studfiles.net/>.

32

[http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_156148/b3ff40ceea8ae665280131c2b50f9892cb958415/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_156148/b3ff40ceea8ae665280131c2b50f9892cb958415/).

33 <http://www.diagram.com.ua/info/ohrana/toi/326.shtml>.