

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

Повышение экологической безопасности при нейтрализации  
отходов ООО «Аргон», содержащих цианистые соединения с помощью  
электрохимических технологий.

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 441 группы  
направления 20.03.01 «Техносферная безопасность»  
код и наименование направления, специальности

Института химии

Бычкова Александра Руслановича

Научный руководитель

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

 20.06.18

подпись, дата

И.А. Казаринов

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

 20.06.18

подпись, дата

И.А. Казаринов

инициалы, фамилия

Саратов 2018

## ВВЕДЕНИЕ

Вода – один из самых ценных природных ресурсов. Она играет исключительную роль в процессах обмена веществ, которые составляют основу жизни. Колоссальную роль вода имеет в промышленном и аграрном производстве. Общеизвестна необходимость ее с целью бытовых потребностей человека, абсолютно всех растений и животных. Рост населенных пунктов, развитие промышленности, сельского хозяйства и много иных условий все более усложняют проблемы обеспечения чистой водой.

В современном мире вопрос разработки и исследования новых методов очистки газов и стоков в индустрии имеет огромное значение, так как ущерб, который может быть нанесен окружающей среде, если количество и концентрация вредных веществ превышает допустимые нормы, вероятнее всего, непоправим. Многие предприятия России не имеют эффективных очистных сооружений, соответственно, вынуждены сбрасывать загрязненные сточные воды в канализационную систему. Требования ПП РФ №644 от 27.07.2013г. «Правила холодного водоснабжения и водоотведения», гласят, что каждое предприятие должно самостоятельно очищать свои сточные воды в случае сброса в реки и водоемы, так и в общую канализационную систему. Заводы и фабрики должны не только иметь собственные очистные сооружения, но и достигать наибольшей степени очищения вплоть до качества вод рыбохозяйственных водоемов. Сейчас ни одна из существующих технологий никак не способна обеспечить необходимый уровень очистки, нет и общепризнанной методики расчета нормативов допустимых сбросов загрязняющих веществ, которые поступают со сточными водами в систему водоотведения. Поэтому нехватка технологий, которые обеспечивают абсолютную очистку сточных вод при сбросе их в окружающую среду, представляет важную и востребованную задачу.

Особую экологическую опасность представляют сточные воды, содержащие цианистые соединения. Экологический аспект этой проблемы заключается в том, что загрязнение цианидом сточных вод приводит к

изменению химического состава экосистем, исчезновению популяций, генетическому ущербу. Социальный аспект состоит в том, что загрязнение сточных вод, которые сбрасывают в водоемы, приводит к нарушению качества питьевой воды, порождает разнообразные болезни, причиняет эстетический ущерб, т.к. население не может использовать природные воды в рекреационных целях.

На предприятии ООО «Аргон» каждый день подвергается химической нейтрализации приблизительно 6 куб. метров технологических отходов, которые содержат растворы гидроксида натрия (NaOH) и цианида натрия (NaCN). Однако, имеющиеся технологии химической нейтрализации и методы очистки сточных вод на предприятии ООО «Аргон» нуждаются в дальнейшем совершенствовании или в замене на более эффективные и безреагентные, например, электрохимические технологии.

**Поэтому целью квалификационной работы** является оценка эффективности электрохимических технологий обезвреживания сточных вод ООО «Аргон», содержащих цианистые соединения, в сравнении с реагентными методами.

**Задачами работы являются:**

1. Произвести анализ технологий обезвреживания сточных вод методом реагентной и электрохимической очистки.
2. Разобрать технологии по нейтрализации сточных вод, которые содержат цианистые соединения.
3. Произвести оценку эффективности технологии по нейтрализации отходов, содержащие цианистые соединения с используемым материалом «Сульфакон».
4. Сравнить две технологии очистки сточных вод, сделать общий вывод и выбрать более экологически безопасную.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Классификация вредных веществ по степени воздействия на организм человека**

Выбросы и сбросы токсичных химических веществ в окружающую среду способны вызвать массовые поражения людей, приводят к заражению воздуха, воды, почвы, растений и животных. Такие вещества называют аварийно химически опасными веществами (АХОВ).

По степени воздействия на организм человека химические вещества делятся на четыре класса:

- I – чрезвычайно опасные;
- II – высокоопасные;
- III – умеренно опасные;
- IV – малоопасные.

### **Физико-химические свойства синильной кислоты**

Синильная кислота ( $\text{HCN}$ ) является одним из крупнотоннажных продуктов промышленного органического синтеза. Благодаря своей чрезвычайно высокой химической активности она может взаимодействовать с множественными соединениями различных классов и используется в производстве синтетических волокон, пластмасс, стимуляторов увеличения роста растений и гербицидов. Цианистоводородная кислота представляет собой бесцветную, прозрачную, подвижную жидкость с характерным запахом, при большом разбавлении напоминает запах горького миндаля, температура кипения кислоты при давлении 760 мм. рт. ст. составляет  $+25.7^{\circ}\text{C}$ , а температура затвердевания составляет  $-13.3^{\circ}\text{C}$ . Синильная кислота является горючим и взрывоопасным веществом: температура вспышки  $-18^{\circ}\text{C}$ , а температура самовоспламенения паров  $538^{\circ}\text{C}$ . на воздухе кислота горит фиолетовым пламенем, смеси с воздухом взрывоопасны, их пределы взрываемости составляют: 5.6 – 40 об. %. Цианистый водород во всех соотношениях растворяется в воде и смешивается со многими органическими растворителями:

спиртами (метиловым, этиловым и др.), галогенпроизводными алифатических углеводородов (хлороформом, дихлорэтаном и др.). Синильная кислота при высокой температуре разлагается в водных растворах и перестает быть токсичной.

### **Способы очистки сточных вод от цианидов**

Сточные воды, которые содержат цианиды, образуются в основном на предприятиях цветной металлургии, гальванических производствах, в машиностроении, металлообрабатывающих производствах и многих других. Цианистые соединения относят к одним из самых токсичных загрязнителей сточных вод. ПДК таких соединений варьируются от десятых до сотых долей мг/л.

Для очистки сточных вод от цианидов применяют разные методы очистки: физико-химические; электрохимические; биохимические и химические.

### **Краткая технологическая схема производства ООО «Аргон»**

ООО «Аргон» - один из крупнейших производителей углеродных волокон в России. Углеродное волокно — это материал, состоящий из тонких нитей диаметром от 5 до 15 микрон, которые образованы преимущественно атомами углерода. Атомы углерода объединены в микроскопические кристаллы, выровненные параллельно друг другу. Выравнивание кристаллов придает волокну большую прочность на растяжение. Углеродные волокна характеризуются как высокой силой натяжения, низким удельным весом, низким коэффициентом температурного расширения и химической инертностью.

Технологический процесс получения углеродных волокон на производстве ООО «Аргон» состоит из следующих стадий:

- 1) получение прядильного раствора и подготовка его к формованию;
- 2) формование волокон;
- 3) последующая обработка волокна (вытягивание, термофиксация).

Для получения прядильного раствора существует два основных метода.

По первому методу – акрилонитрил полимеризуют в растворителях, где полученный полимер образует прядильный раствор. По второму методу – прядильный раствор готовят растворением полимера.

### **Технология нейтрализации отходов ООО «Аргон» с использования материала «Сульфаком»**

Данная технология нейтрализации заключается в обезвреживании отходов солями железа, которые входят в состав вещества названный в лабораторных условиях «Сульфаком». В этой технологии цианид натрия переводятся в очень стабильные железо-цианистые комплексы, которые при достаточном разбавлении не ядовиты.

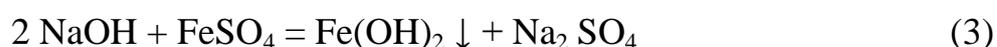
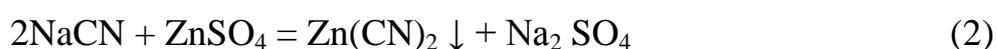
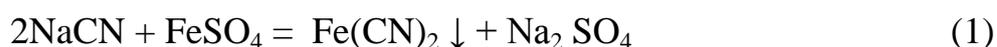
В лабораторных условиях разработан и получен эффективный компонент необходимый для нейтрализации технологических отходов содержащих цианид натрия. Исходные материалы для приготовления материала «Сульфаком»:

- растворы серной кислоты в следующих концентрациях 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%;
- отходы горно-обогатительного комбината (ОГОК) в виде порошка темно-коричневого цвета.

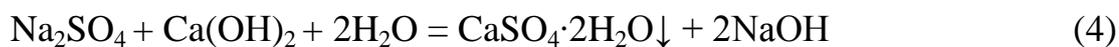
### **Взаимодействия материала «Сульфаком» с технологическими отходами ООО «Аргон»**

В результате взаимодействия раствора «Сульфаком» и технологических отходов будет происходить выпадение нерастворимого осадка в виде цианидов железа и цинка.

Также выпадает нерастворимый осадок гидроксида железа и гидроксида цинка.



Для связывания сульфат-ионов, находящихся в растворе, необходимо добавить гидроксид кальция или оксид кальция не более 5% от массы раствора. В результате сульфат-ионы выпадут в осадок в виде гипса.



Процесс нейтрализации технологического раствора происходил при использовании раствора «Сульфаком» разных концентраций 5, 10, 20, 30, 40, 50%. Данные полученные в лабораторных условиях указывают, что оптимальное количество раствора «Сульфаком» должно соответствовать 8-16 мл на 100 мл раствора технологического отхода. Рекомендуется при нейтрализации использовать 20% раствор «Сульфаком». Более высокие концентрации 30, 40, 50% раствора «Сульфаком» не рекомендованы из за технологических трудностей при его получении. Более низкие концентрации 5, 10% растворы «Сульфаком» малоэффективны и требуют большого объема раствора до полной нейтрализации.

#### **Технология использования материала «Сульфаком» для нейтрализации технологических отходов ООО «Аргон»**

##### ***Описание схемы:***

Концентрированная серная кислота из резервуара №1 перекачивается в реактор №2 при помощи насоса, где получают раствор серной кислоты 20%. затем полученный раствор перекачивается в реактор №3. В это же время из бункера №6 в реактор №3 подаются отходы горно-обогатительного комбината в виде темно – коричневого порошка. Далее в реакторе №3 раствор перемешивается и получается раствор «Сульфаком», который перекачивается в накопительную емкость №4.

Вторая часть этой технологической схемы сводится к нейтрализации технологических отходов, в составе которого входят раствор гидроксида натрия и цианида натрия.

Технологические отходы из резервуара перекачиваются в реактор №5. При перемешивании вводится раствор «Сульфаком» из расчета 200л раствора на 1000л технологического отхода.

В реакторе установлен датчик показателя рН. Согласно сведениям датчика при достижении показателя рН 6-6,3 введение 20% раствора прекращается. Добавляют на 1000 л технологического отхода 10 кг извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . В течение 20 минут продолжают перемешивать нейтрализованный раствор и после истечения 20 минут подают нейтрализованный раствор на фильтр грубой очистки. Далее профильтрованная жидкость пропускается через сорбционную колонну. Техническая вода, полученная после сорбционной колонны, распределяется на две части:

- первая часть технологической воды поступает в емкость для получения насыщенного раствора гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ ) и далее используется в технологическом процессе ООО «Аргон» для получения насыщенного раствора цианида натрия ( $\text{NaCN}$ ) при рН 11-12

- вторая часть (остаток) технологической воды возвращается для получения 20% раствора «Сульфаком» Данный метод позволяет создать технологию замкнутого цикла и осадить сульфат-ионы в виде гипса.

**Вывод.** Данная методика с применением «Сульфаком» результативно нейтрализует технологические отходы, которые содержат цианид натрия ( $\text{NaCN}$ ) и гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ ). Разработанный компонент так же эффективно снижает рН с величины 11-12 вплоть до необходимых параметров рН 6 – 6.5.

Но помимо достоинств реагентной очистки так, же имеются недостатки, например:

- 1) Большое потребление реагентов.
- 2) Невозможность возврата в оборотный цикл очищенной воды, т.к. высокое солесодержание.
- 3) Проблематичность извлечения из шлама тяжелых металлов с целью утилизации.
- 4) Проблема размещения оборудования, т.к. оно имеет большие размеры.
- 5) Дополнительное загрязнение сточных вод.

## **Краткое описание электрохимических методов очистки сточных вод**

Примерами электрохимических методов очистки сточных вод являются: электрокоагуляция, электролиз и в некоторой степени гальванокоагуляция. Электрохимические методы часто противопоставляют реагентным, но это не так, данные методы являются разновидностью реагентных методов. Реагенты получают при применении электроэнергии. Для повышения электропроводности воды часто применяют реагенты, например поваренную соль. Поваренную соль применяют для получения реагентов методом электролиза (гипохлорит натрия), которые применяют для обезвреживания сточных вод, содержащие цианистые соединения.

Электрохимические способы очистки сточных вод базируются на применении электрической энергии при проведении процесса электролиза водных растворов электролитов. В данном процессе принимают участие: раствор электролита - проводник второго рода; электроды - это проводники первого рода, которые погружены в раствор; внешние источники тока с токопроводами. Во время протекания процесса электролиза происходят окислительно-восстановительные процессы, на аноде окисление, а на катоде - восстановление. Процессы окисления и восстановления часто сопровождаются образованием газообразных и твердых веществ. Материалы электродов могут растворяться. В ходе электролиза в растворе может меняться рН среды,  $E_h$  системы.

Электрохимические способы очистки стоков, считаются довольно энергоемкими и использование их в определенном случае должно быть обосновано технико-экономическими расчетами, но они имеют преимущества по сравнению с реагентными.

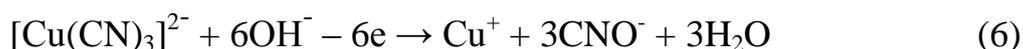
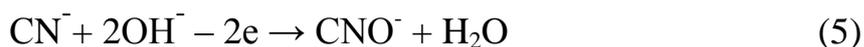
### **Электрохимическое окисление производственных стоков, содержащие цианистые соединения**

Данный метод очистки от цианидов реализуется с помощью электролиза. Во время электролиза происходит электрохимическое окисление  $CN^-$  ионов,

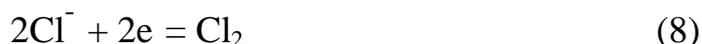
комплексных анионов. В результате образуются до 80% катодных осадков (кадмий, цинк, медь). Остаточное количество металлов в виде гидроксидов удаляется.

Электролиз цианосодержащих стоков проводят в открытых бездиафрагменных электролизерах с использованием анодов из графитированного угля и других анодных материалов, не подвергающихся электролитическому растворению (магнетит, диоксиды рутения или свинца, нанесенные на титановую основу и др.) и катодов из углеродистых и легированных сталей. Интенсивность процесса можно повысить с помощью использования проточных пластинчатых электродов. При использовании электродов проточного типа целесообразно разделять их перегородками на несколько отсеков (каскадный способ). Сточные воды перемешивают сжатым воздухом (при электролизе). Обработанные сточные воды содержат до 200 мг/л активного хлора и должны быть обеззаражены. Перспективным направлением является использование объемно – пористых электродов, сделанных из углеграфитовых материалов.

При электролизе сточных вод происходит частичное окисление цианат – ионов на аноде и образуются нетоксичные газообразные продукты ( $\text{CO}_2, \text{N}_2$ ):



Так же для устранения пассивации анодов часто добавляют раствор хлористого натрия в соотношении: 1 мг Cl – иона на 1 мг CN – иона. Хлористый натрий дополнительно интенсифицирует процесс за счет окисления цианидов хлором.



Оптимальные условия окисления: анодная плотность тока 3-4 А/дм<sup>2</sup>; межэлектродное пространство 3 см, скорость воды 30дм<sup>2</sup>/ч; рН 8-9. Степень очистки приближается к 100%.

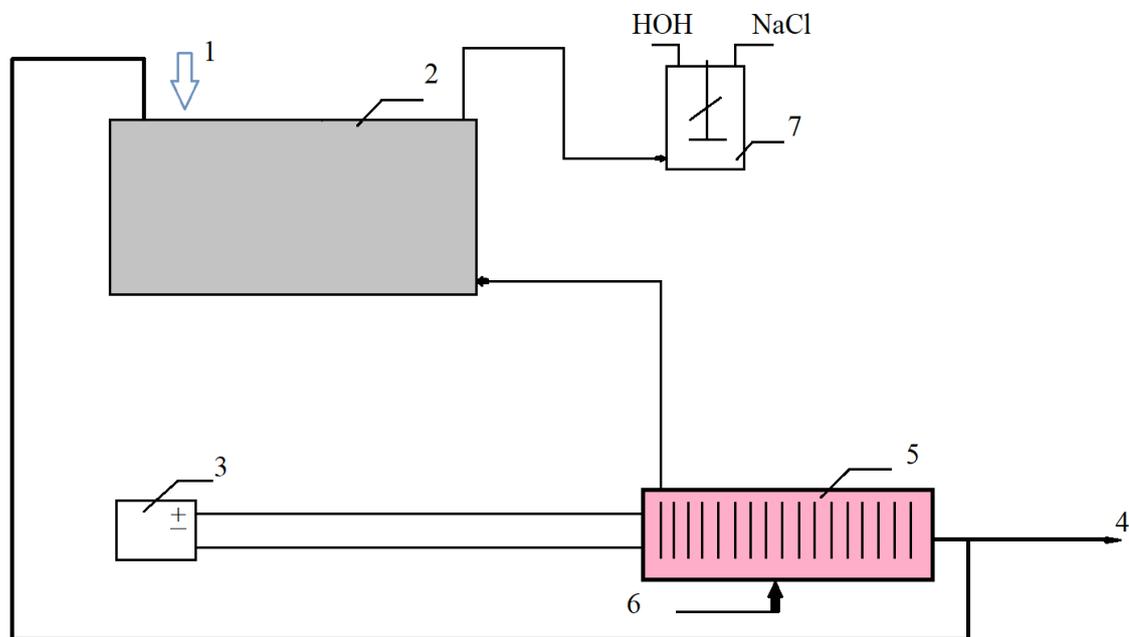


Рис.3. Схема установки электрохимической очистки сточных вод от цианидов

1 – подача сточной воды; 2- усреднитель; 3 – источник постоянного тока; 4 – очищенная вода; 5 – электролизер; 6 – подача воздуха; 7 – бак для приготовления раствора хлорида натрия.

**Вывод.** Электрохимическая очистка воды представляет собой воздействие электрического тока на сточные воды. Данный метод достаточно экономичен и широко распространен на территории Российской Федерации.

Электрохимическая очистка сточных вод имеет ряд преимуществ по сравнению с реагентными методами очистки, например, позволяет извлечь из воды ценные металлы и химические продукты, упрощает технологическую схему очистки, а так же позволяет уменьшить производственные площади, которые необходимы для размещения очистных сооружений.

Достоинства электрохимической очистки по сравнению с другими методами очистки сточных вод:

- 1) Отсутствие реагентов.
- 2) Более высокая степень очистки.
- 3) Простота обслуживания и эксплуатация.
- 4) Компактные размеры.
- 5) Независимость от температуры стоков.

### **Заключение**

Каждое предприятие выбирает свой метод очистки сточных вод, но основная задача предприятия это максимально использовать очищенные сточные воды в технологических процессах и минимизировать сбрасывания их в окружающую среду.

Рассмотрев технологии по нейтрализации отходов ООО «Аргон», можно сделать вывод, что, не смотря на применяемые технологии очистки сточных вод, возникла необходимость в разработке более эффективной с точки зрения экологической безопасности технологии по нейтрализации технологических стоков от цианистых соединений. Недостаток применяемой технологии с использованием материала «Сульфакон» заключается в том, что данный метод не обеспечивает необходимого качества очистки сточных вод, предполагая направлять стоки на доочистку в сорбционную колонну. Также данный метод не решает проблему утилизации ценных компонентов, и оборудование по очистке сточных вод занимает большие площади и объемы территории предприятия.

Технология обезвреживания сточных вод, сущность которой заключается в нейтрализации цианида натрия ( $\text{NaCN}$ ) методом электрохимического окисления в открытых диафрагменных электролизерах является более эффективной с точки зрения экологической безопасности, одним из преимуществ является степень очистки до требований ПДК. Также, возврат очищенной воды (до 95%) в водооборот, возможность утилизации тяжелых металлов, исключение ввода реагентов, которые предотвращают загрязнение воды катионными и анионными остатками кислот и щелочей.

Таким образом, проведя анализ технологий по нейтрализации отходов, которые содержат цианиды можно сделать вывод, что технология замкнутого цикла обезвреживания сточных вод методом электрохимического окисления экологически более безопаснее технологии, которая использует материал «Сульфаком», действующая на предприятии ООО «Аргон».