

Ю. Л. МОРЕВА, А. В. ЛОРЕНЦСОН

ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ

Часть 1

Выполнение лабораторных работ

**Санкт-Петербург
2021**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»**
Высшая школа технологии и энергетики
**Кафедра охраны окружающей среды и рационального использования
природных ресурсов**

ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ

Часть 1

Выполнение лабораторных работ

Методические указания для студентов очной и заочной форм
обучения по направлению подготовки
18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической
технологии, нефтехимии и биотехнологии

Составители:
Ю. Л. Морева
А. В. Лоренцсон

Санкт-Петербург
2021

Утверждено
на заседании кафедры ООС и РИПР
02.06.2021 г., протокол № 6

Рецензент О. А. Шанова

Методические указания соответствуют программе и учебному плану дисциплины «Промышленная экология» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии». В указаниях представлен порядок выполнения и оформления лабораторных работ, а также вопросы для самоконтроля.

Методические указания предназначены для бакалавров очной и заочной форм обучения.

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в качестве
методических указаний

Редактор и корректор А. А. Чернышева
Техн. редактор Д. А. Романова

Темплан 2021 г., поз. 29

Подписано к печати 09.11.21.	Формат 60x84/16.	Бумага тип № 1.
Печать офсетная.	Печ. л. 2,3.	Уч.-изд. л. 2,3.
Тираж 50 экз.	Изд. № 29.	Цена «С». Заказ №

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

Содержание

Введение	4
Лабораторная работа № 1. Определение оптимальных условий коагулирования при очистке производственных сточных вод.	4
Лабораторная работа № 2. Определение динамической обменной емкости (дое) катионита в na^+ -форме по поглощению cu^{2+} -ионов.	11
Лабораторная работа №3. Определение динамических характеристик активированного угля	20
Лабораторная работа № 4. Определение содержания активного хлора, определение хлороемкости воды.....	26
Библиографический список.....	35
Приложение. Отчет по лабораторным работам	36

Введение

В последние годы все более жесткие требования предъявляются к качеству очистки сточных вод, сбрасываемых в водные объекты. Для принятия проектных решений и разработки комплексных мероприятий по снижению нагрузки на водные объекты, а также для разработки схем рационального водопользования необходимо знать и уметь выбирать технологические методы и оборудование для очистки водных потоков.

Выбор методов очистки производится в зависимости от качественных и количественных характеристик сточных вод, необходимой эффективности очистки, а также экономических показателей. В общем случае, наименьших затрат требует механическая очистка, а самыми дорогостоящими являются химические и физико-химические методы. Исходя из минимума затрат, различные методы применяются в определенной последовательности. При этом дорогостоящие методы используют только тогда, когда другие (более дешевые) неэффективны. Например, если необходима глубокая очистка сточной воды, содержащей взвешенные вещества и растворенные органические вещества, то сначала механическими методами удаляют основную часть взвешенных веществ, затем проводят биологическую очистку от растворенных органических веществ, а доочистку от оставшихся растворенных веществ осуществляют физико-химическими методами.

В методических указаниях рассматриваются основные технологические параметры и особенности использования различных физико-химических методов выделения примесей в технологии очистки оборотных и сточных вод.

Лабораторная работа № 1. Определение оптимальных условий коагулирования при очистке производственных сточных вод

Цель работы – овладение методикой пробного коагулирования, позволяющей выявить оптимальные условия ведения процесса при очистке производственных сточных вод.

Коагулированием называется процесс обработки воды химическими реагентами, коагулянтами, приводящий к агрегации частиц присутствующих в воде примесей, в результате чего образуются относительно крупные хлопья, легко выделяющиеся из водной среды.

При очистке промышленных сточных вод коагулирование может с успехом применяться как для интенсификации процесса механической очистки от тонкодисперсной взвеси, так и для обесцвечивания сточных вод, содержащих окрашенные высокомолекулярные вещества, например щелочной лигнин, присутствующий в щелокосодержащих сточных водах сульфатно-целлюлозного производства.

В качестве коагулянтов часто используют сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$; алюминат натрия $NaAlO_2$; гидроксохлорид алюминия $Al_2(OH)_5Cl$, реже – алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и алюмоаммиачные квасцы $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, различные глины и отходы производства (активированные осадки и шламы).

Широкое распространение получил сульфат алюминия (сернокислый алюминий). Сырьем для его получения служат бокситы, глины и серная кислота. Очищенный сульфат алюминия выпускают трех сортов (высший, 1-й и 2-й с долей Al_2O_3 не менее 16,3 %, 15 % и 14 %, соответственно; доля свободной серной кислоты не более 0 %, 0,05 % и 0,1 %, соответственно). Неочищенный сульфат алюминия выпускают двух сортов – А и Б (доля Al_2O_3 не менее 9,5 %; доля свободной серной кислоты не более 2 % и 3 %, соответственно). При обработке маломутных вод наличие в неочищенном сульфате алюминия нерастворимых примесей улучшает процесс хлопьеобразования. Сульфат алюминия чувствителен к изменениям температуры. При низких температурах воды (зима) возрастает гидратация гидроксида алюминия, который стабилизируется и плохо коагулирует. Скорость хлопьеобразования замедляется, увеличивается остаточная концентрация алюминия в очищенной воде.

В последнее время успешно применяют гидроксохлорид алюминия $Al_2(OH)_5Cl$. Его получают путем растворения свежесозажденного гидроксида алюминия в разбавленном растворе соляной кислоты и упаривания полученного раствора. Гидроксохлорид алюминия обладает целым рядом преимуществ. Содержание алюминия в товарном продукте в 3 раза выше, чем в сульфате алюминия. Солесодержание воды после коагулирования возрастает в меньшей степени, чем при применении сульфата алюминия. Он в 6 раз меньше, чем сульфат алюминия, снижает щелочность воды, что позволяет вести очистку воды с низкой щелочностью без введения щелочных реагентов (негашеная известь CaO , гидратная известь или пушонка $Ca(OH)_2$, сода Na_2CO_3).

Железосодержащие коагулянты – сульфаты двух- и трех валентного железа: $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, а также хлорное железо $FeCl_3$. Поскольку железо обладает переходной валентностью, перечисленные реагенты могут применяться не только для коагулирования, но и для проведения реакций окисления восстановления с последующей седиментацией.

Соли железа имеют ряд преимуществ перед солями алюминия: лучшее действие при низких температурах, более широкая область оптимальных значений рН среды, большая прочность и гидравлическая крупность хлопьев (в 1,5 раза выше), возможность использовать для вод с более широким диапазоном солевого состава, способность устранять вредные запахи и привкусы, обусловленные присутствием сероводорода. Однако имеются и недостатки: образование при реакции катионов железа с некоторыми органическими соединениями сильно окрашивающих растворимых комплексов; сильные кислотные свойства, усиливающие коррозию аппаратуры; менее развитая поверхность хлопьев.

При использовании смесей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeCl_3 в соотношениях от 1:1 до 1:2 достигается лучший результат коагулирования, чем при отдельном применении реагентов. Кроме вышеназванных коагулянтов, могут быть использованы различные глины, алюмосодержащие отходы производства, травильные растворы, пасты, смеси и шлаки, содержащие диоксид кремния.

Для ускорения процесса коагуляции используют флокулянты. Флокулянты – это природные и синтетические водорастворимые вещества, органические полимеры неионного, катионного, анионного и амфотерного типов, способствующие эффективному отделению твердой фазы от жидкой. Использование флокулянтов позволяет снизить дозы коагулянтов, уменьшить продолжительность процесса коагуляции и повысить скорость осаждения образующихся хлопьев. Водорастворимые органические флокулянты подразделяются на два класса: природный и синтетический.

Наиболее распространенными природными флокулянтами являются крахмал, целлюлоза, гуаровые смолы, гумусовые вещества. Преимуществом природных флокулянтов является их безвредность для человека и отсутствие токсических свойств.

Из синтетических наибольшее распространение получили флокулянты, неионизированную основу которых составляют:

- полиакриламид $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-]_n$;
- полиэтиленимин $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-)_n$,
- поливиниловый спирт $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$;
- полиэтиленоксид $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ и др.

Сегодня фирмы предлагают флокулянты в различной выпускной форме. Это гелеобразные продукты, порошки, водные растворы и эмульсии (дисперсии) в органических растворителях. Вариант выпускной формы для той или иной марки флокулянта выбирается в зависимости от химических свойств сырья, технологии получения, экономических и экологических показателей процесса получения, от условий и длительности хранения продукта, от расстояния при доставке продукта потребителю.

Лидирующее положение на рынке занимают полиакриламидные флокулянты. Широкое применение полиакриламидных флокулянтов обуславливается следующим:

- сочетание высокой молекулярной массы, а следовательно, и высокой флокулирующей способности с нетоксичностью полимера (незначительная токсичность флокулянта обусловлена примесью остаточных мономеров в количествах, обычно не превышающих 0,1 %);
- доступность и относительно невысокая стоимость сырья;
- возможность варьирования в широких пределах вида и степени ионогенности.

Добавка флокулянта в количестве 0,01 % от массы сухого вещества увеличивает скорость выпадения осадков гидроксидов металлов в 2 – 3 раза. Ориентировочные дозы флокулянтов могут быть приняты равными 10 – 20 % от дозы коагулянта, добавки порошкообразных активных углей и замутнителей – порядка 1000 мг на 1 л обрабатываемой сточной воды.

В технологии коагулирования используются разные схемы, обеспечивающие наилучшие результаты очистки сточных вод в конкретных условиях. Распространенные приемы коагулирования – непрерывное, непрерывное с возвратом части осадка, отдельное, прерывистое и дробное – представлены на рис. 1.

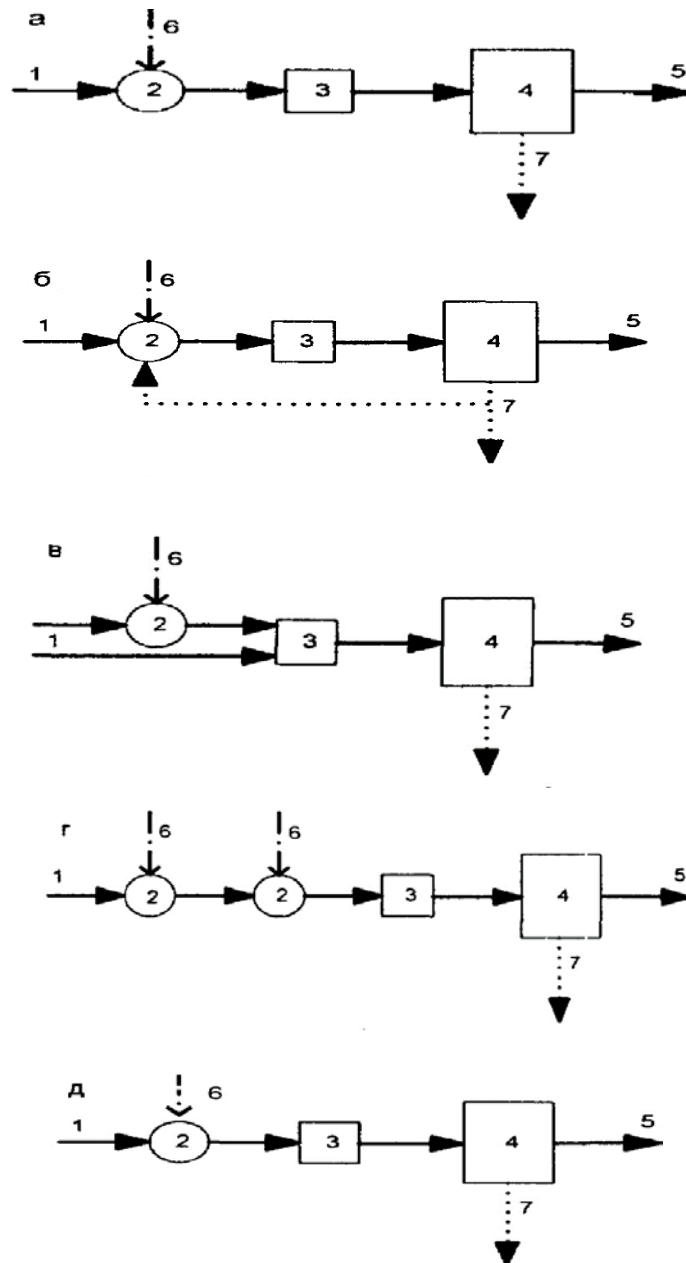


Рис. 1. Технологические схемы коагуляционной очистки воды:
а – непрерывная; *б* – непрерывная с возвратом части осадка; *в* – отдельная; *г* – дробная; *д* – прерывистая:

1 – подача сточных вод; 2 – смеситель; 3 – камера хлопьеобразования;
 4 – разделительное сооружение (отстойник, флотатор, фильтр); 5 – отведение очищенной воды; 6 – подача коагулянта; 7 – отвод осадка

Одним из важных подготовительных этапов при проектировании очистных сооружений и пуско-наладочных работ является пробное коагулирование подлежащих очистке сточных вод, выполняемое в лабораторных условиях.

Методика пробного коагулирования может служить важным элементом научных исследований, имеющих целью изучение влияния различных факторов на процесс коагулирования и оптимизацию этого процесса. К числу факторов, оказывающих влияние на процесс коагулирования как в отношении полноты удаления примесей, так и в отношении свойств образующегося осадка, относятся выбор коагулянтов и флокулянтов, их дозы, значения рН воды до и после введения реагентов, ее температура, солесодержание, состав удаляемых примесей и др.

В отечественной практике в качестве коагулянта наиболее широко используется сернокислый алюминий. Для ориентировочного расчета его дозы можно использовать эмпирические формулы: для мутных вод $D_K = 3,5 \times \sqrt{M}$; для цветных вод $D_K = 4 \times \sqrt{Ц}$, где D_K – доза коагулянта – безводного сульфата алюминия, мг/л; M – содержание в воде взвешенных веществ, мг/л; $Ц$ – цветность воды, в градусах ПКШ.

При использовании в качестве коагулянтов других солей алюминия или железа ориентировочную дозу такого коагулянта можно рассчитать по формуле:

$$D'_K = D_K \times \frac{E'_K}{E_K} = D_K \times \frac{E'_K}{57},$$

где D_K – доза безводного сернокислого алюминия, мг/л; D'_K – доза используемого коагулянта, мг/л; E_K – эквивалентная масса сернокислого алюминия, равная 57мг-экв/моль; E'_K – эквивалентная масса используемого коагулянта.

Ориентировочные дозы реагентов, используемых при подщелачивании воды – негашеной извести ($D_{и}$) и кальцинированной соды ($D_{с}$), можно рассчитать по формулам:

$$D_{и} = 28 \times \left(\frac{D'_K}{E'_K} - Щ + 1 \right);$$

$$D_{с} = 53 \times \left(\frac{D'_K}{E'_K} - Щ + 1 \right),$$

где $Щ$ – определяемая по метиловому оранжевому щелочность исходной воды, мг-экв/л; 28 и 53 – эквивалентные массы, соответственно, извести и соды.

Содержание взвешенных веществ в воде ($г/м^3$) увеличивается после добавления реагентов и определяется по формуле:

$$C_{в/в} = M + K_K \cdot D_K + 0,25Ц + B_{и},$$

где M – количество взвешенных веществ в очищаемой воде, $г/м^3$; K_K – коэффициент, учитывающий количество нерастворимых веществ, в носимых

коагулянтами образующихся при его гидролизе, принимается для очищенного сульфата алюминия 0,5; для неочищенного – 1,2; для хлорида железа – 0,8; $V_{и}$ – количество нерастворимых веществ, в носимых с известью, г/м³, определяется по формуле:

$$V_{и} = \frac{D_{и}}{K_{и}} - D_{и},$$

где $D_{и}$ – доза извести по CaO, г/м³; $K_{и}$ – долевое содержание CaO в извести, принимают 0,7.

Ориентировочные дозы флокулянтов могут быть приняты равными 10 – 20 % от дозы коагулянта, добавки порошкообразных активных углей и замутнителей – порядка 1000 мг на 1 л обрабатываемой сточной воды.

Экспериментальное определение оптимальных условий коагулирования в большинстве случаев сводится к последовательному решению следующих двух основных задач:

- установление оптимальной области pH при коагулировании;
- установление оптимальных доз коагулянта и/или флокулянта, а также добавок активных углей и замутнителей.

Для оценки полученных результатов используются как методы аналитического контроля качества воды (pH, цветность, мутность, прозрачность, содержание растворенного алюминия и т. д.), так и данные визуальных наблюдений за процессом образования и осаждения хлопьев. Важное значение для оценки полученных результатов имеют также определения скорости осаждения и объема полученного осадка.

Сущность метода пробного коагулирования заключается в варьировании условий коагулирования по одному или нескольким параметрам и в сравнительной оценке полученных результатов.

Аппаратура:

1. Мерная колба на 100 мл.
2. Спектрофотометр LEKI ($\lambda = 430$ нм).
3. Кюветы длиной 10 мм.
4. Пипетки с делениями на 1 и 2 мл.
5. Конические колбы на 100 мл.
6. Стеклянные воронки.
7. Фильтровальная бумага (белая лента).
8. Стеклянные палочки с резиновыми наконечниками.
9. Мерные цилиндры на 250 мл – 10 шт.

Реактивы:

1. Дистиллированная вода.
2. Сульфат алюминия 10 %, считая на $Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$.
3. Анализируемая сточная вода сульфатного лигнина.
4. Гидроксид натрия 1N.
5. Серная кислота 1N.

Ход работы

Задача 1. Определение дозы коагулянта

На спектрофотометре измеряется оптическая плотность сточной воды. По калибровочной кривой определяется цветность, соответствующая полученному значению оптической плотности ($D_{исх}$).

Если значение оптической плотности исследуемой воды выходит за пределы калибровочной кривой, то проводится разбавление пробы дистиллированной водой и повторное измерение оптической плотности. Цветность разбавленной пробы умножается на кратность разбавления.

Проводится расчет дозы коагулянта для цветных сточных вод по $Al_2(SO_4)_3$:

$$D_k = 4\sqrt{C_{исх}},$$

Доза переводится на $Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$

$$D'_k = D_k \frac{111}{57},$$

где 111 и 57 эквивалентные массы, соответственно, $Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$ и $Al_2(SO_4)_3$.

Рассчитывается количество коагулянта, мл:

$$V = \frac{D'_k \times V_{ц}}{C_k},$$

где $V_{ц}$ – объем очищаемой воды (объем цилиндра), л; C_k – концентрация раствора коагулянта, 100 мг/мл.

После расчета объем V согласовывают с преподавателем или учебным инженером.

Задача 2. Определение оптимальных условий коагулирования

Работа состоит из 4 серий, в каждой серии по 5 цилиндров. В цилиндры помещают по 250 мл анализируемой сточной воды. В каждой серии цилиндров создают различные значения pH (приливают $1N H_2SO_4$ или $1N NaOH$ по табл. 1) и вводят соответствующий объем коагулянта V (см. табл. 1). Содержимое цилиндров перемешивают чистыми стеклянными палочками в течение 2 мин. Через 20 мин. проводят измерения объема осадка (a_i , мл), оптической плотности раствора (D_i) и pH, данные заносятся в табл. 1П Приложения. При низкой скорости осаждения образовавшихся хлопьев оптическую плотность пробы определяют после ее фильтрации через бумажный фильтр. Далее определяют эффективность очистки для каждой пробы по формуле:

$$\mathcal{E}_i = \frac{D_{исх} - D_i}{D_{исх}} \times 100 \%$$

Полученные результаты представляются в виде табл. 1П Приложения и в виде графика $\mathcal{E} = f(pH)$, представляющего собой зависимость эффективности осветления (ось ординат) от pH (ось абсцисс). Для каждой серии проб строится своя кривая. Все кривые строятся на одном графике и надписываются дозы. На

основании построенного графика строится зависимость эффективности осветления от дозы коагулянта $\Theta = f(D)$ при постоянном значении рН (5; 6 или 7). В конце работы определяются оптимальная доза коагулянта и диапазон рН.

Таблица 1 – Форма приготовления модельных систем

№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
1 мл 1 Н H ₂ SO ₄	0,5 мл 1 Н H ₂ SO ₄	0 мл 1 Н H ₂ SO ₄	0,5 мл 1 Н NaOH	1 мл 1 Н NaOH
1-я серия $V_1 = V$				
2-я серия $V_2 = 0,5 V$				
3-я серия $V_3 = 1,5V$				
4-я серия $V_4 = 2V$				

Вопросы к коллоквиуму № 1

1. Коагуляция, область применения.
2. Виды коагулянтов, механизм действия.
3. Основные коагулянты, применяемые для очистки воды, их преимущества и недостатки.
4. Определение оптимальных условий коагуляции.
5. Технологические схемы с применением коагулянтов.
6. Флокуляция, область применения.
7. Флокулянты, их классификация и механизм действия.
8. Принципы выбора типа и дозы флокулянта.
9. Технологические схемы с применением флокулянтов.

Лабораторная работа № 2. Определение динамической обменной емкости (ДОЕ) катионита в Na⁺-форме по поглощению Cu²⁺-ионов

Цель работы – ознакомление с методикой исследования свойств ионитов в динамических условиях и применение ионообменного метода для очистки воды.

Ионный обмен применяют для очистки сточных вод от ионов. Данный метод очистки является высокоэффективным и перспективным, так как способствует достижению нормативов ПДС, позволяет возвращать уловленные элементы в производство, обеспечивает возможность многократной регенерации ионитов. Высокая емкость поглощения, присущая ионитам, позволяет создавать сравнительно компактные установки.

Ионный обмен, протекающий между ионами и растворами электролитов, обуславливается в основном электростатическими силами. Ионный обмен возможен благодаря наличию в высокомолекулярном каркасе ионита активных (ионогенных) групп, обладающих электроотрицательными или электроположительными зарядами и придающих иониту кислотный или щелочной характер. Активные группы связаны ионной связью с подвижными группами противоположного знака, способными к обмену ионами раствора электролита. Иониты являются практически нерастворимыми соединениями, обладающими способностью к электролитической диссоциации.

Иониты, содержащие активные кислотные группы и способные к обмену подвижные ионы, называют катионитами, а иониты, содержащие подвижные анионы и активные группы основного характера – анионитами.

Ионообменные смолы (табл. 2) используют для обессоливания воды, извлечения и разделения редких элементов, очистки продуктов органического и неорганического синтеза и др.

Таблица 2 – Свойства некоторых промышленных марок отечественных ионообменных смол

Марка	Статическая обменная емкость *, мг-экв/г	Удельный объем **, мл/г	Максимальная температура эксплуатации, °С	Основное сырье
Сильнокислотные катионообменные смолы				
КУ-1	4,2 – 4,5	2,6 – 3,0	80	Фенол, формальдегид
КУ-2	4,8 – 5,2	2,5 – 2,9	130	Стирол, дивинилбензол
Слабокислотные катионообменные смолы				
КБ-2	10 – 11	2,6 – 3,0	100	Акриловая кислота, дивинилбензол
КБ-4	8,5 – 10	2,6 – 3,0	100	Метакриловая кислота, дивинилбензол
Сильноосновные анионообменные смолы				
АВ-16	8 – 9,5	3,6 – 4,2	90	Полиамины, эпихлоргидрин, пиридин
АВ-17	3,5 – 4,2	2,5 – 3,0	50	Стирол, дивинилбензол
Слабоосновные анионообменные смолы				
АН-2Ф	8,5 – 10	2,5 – 3,2	50	Полиамины, фенол
АН-18	3,5 – 5	2,0 – 2,5	60	Стирол, дивинилбензол
ЭДЭ-10П	8,5 – 9,5	2,6 – 3,2	45	Полиамины, эпихлоргидрин

*Выражена числом миллиграмм-эквивалентов ионов, поглощаемых 1 г сухой смолы при контакте со стандартным раствором гидроокиси натрия (для катионообменных смол) или соляной кислоты (для анионообменных смол).

**Объем, занимаемый 1 г набухшей в воде смолы.

Ионообменные смолы широко используются для умягчения воды (удаления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}), а также для практически полного удаления

растворенных электролитов. В последнем случае полученная вода имеет название «деионизированная» или «деминерализованная».

Процесс удаления из воды электролитов может быть записан следующим образом: $P_kH + NaCl \rightarrow P_kNa + HCl$ и далее $P_aOH + HCl \rightarrow P_aCl + H_2O$.

Обрабатываемая вода пропускается через катионит, находящийся в H-форме (P_kH), и далее через анионит в OH-форме (P_aOH). После израсходования всей (или части) обменной емкости ионитов (замещения H и OH ионов на ионы Na и Cl) они могут быть регенерированы путем пропускания через колонки с ионообменными смолами раствора кислоты (через катионит в Na-форме) и щелочи (через анионит в Cl-форме) с последующей их отмывкой водой. Принципиальная схема работы ионообменной установки представлена на рис. 2.

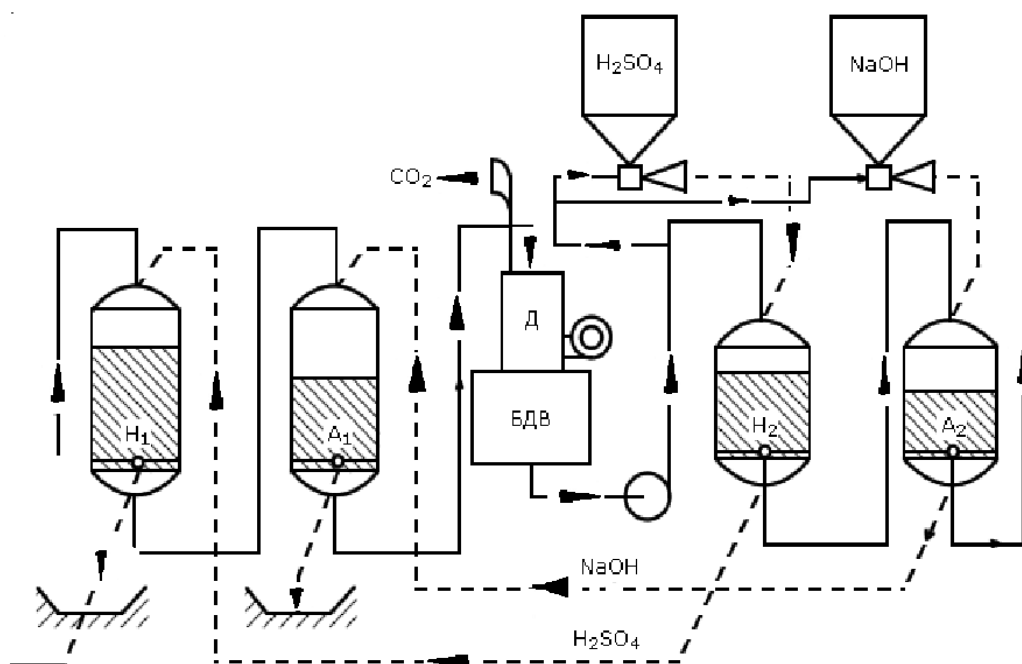


Рис. 2. Схема работы ионообменной установки:

H_1 и H_2 – катионитные фильтры 1-й и 2-й ступеней; A_1 и A_2 – анионитные фильтры 1-й и 2-й ступеней с загрузкой, соответственно, низкоосновными и высокоосновными анионитами; Д – декарбонизатор; БДВ – бак декарбонизированной (частично обессоленной) воды; H_2SO_4 – кислота для регенерации H-катионитных фильтров; $NaOH$ – едконатриевая щелочь для регенерации OH-анионитных фильтров

Преимуществами ионного обмена являются малые капитальные затраты, простота, отсутствие принципиальных ограничений для достижения больших производительностей.

Использование метода ионного обмена целесообразно при слабой минерализации воды: ниже 100 – 200 мг/л солей, так как уже при умеренной

(около 1 г/л содержания солей) для очистки 1 м³ воды будет необходимо затратить 5 л 30 % раствора соляной кислоты и 4 л 50 % раствора щелочи.

Смолы обладают рядом существенных недостатков, которые затрудняют их использование:

- большинство ионообменных смол обладает низкой гидрофильностью, что обуславливает малую скорость диффузии ионов внутрь гранул смолы и низкую скорость сорбции и десорбции;
- на практике ионообменные смолы применяются в виде гранул, слеживание которых в колонке во время процесса сорбции вызывает необходимость проведения принудительного взрыхления, приводящего к постепенному механическому разрушению гранул в процессе эксплуатации;
- ионообменные смолы требуют частой регенерации для восстановления обменной способности.

Свойства ионитов. Важные характеристики ионитов – их химическая стойкость и механическая устойчивость. Практически важное значение имеет стойкость к кислотам, щелочам и окислителям, под действием которых может разрушаться структура ионита. Химическая стойкость оценивается по потере обменной емкости. Из ионообменных смол менее химически стойки поликонденсационные смолы. Еще менее стойки к кислотам и щелочам неорганические иониты. Вместе с тем они обладают большой радиационной устойчивостью. Механическую прочность ионитов определяют по изменению фракционного состава после определенного числа циклов адсорбции – десорбции или после встряхивания на вибрационном аппарате.

Существующая маркировка ионитов российского производства пока не подчиняется какой-либо единой системе. Ионитные смолы имеют следующие смысловые значения буквенных обозначений.

КУ – «катионит универсальный» – сильнокислотные сульфокатиониты, диапазон действия которых лежит в широком интервале рН;

КБ – «катионитбуферный» – слабокислотные карбоксильные катиониты, обменная емкость которых заметно возрастает с увеличением рН среды;

КФ – «катионит фосфиновокислый»;

АВ – «анионит высокоосновной» т. е. сильноосновной анионит;

АН – «анионит низкоосновной», т. е. слабоосновной анионит.

Цифра, стоящая после этих букв, является порядковым номером разработанной марки, внедренной для промышленного производства. Иногда отмечают содержание сшивающего агента (мостикообразователя) в смоле, характеризующего плотность структуры и набухание зерна: обозначение КУ-2х8 расшифровывается так: катионит КУ-2, содержащий 8 % дивинилбензола; КУ-2х4 – катионит КУ-2, содержащий 4 % дивинилбензола. Такая система обозначений позволяет по марке установить важнейшие свойства ионнообменного сорбента.

Для ряда ионитовых смол российского производства принята система обозначений, указывающая сырьевую основу синтеза, как например: ММГ – меламин, мочеви́на, гуанидин; СДВ – стирол, дивинилбензол; ЭДЭ –

этилендиамин, эпихлоргидрин; ПФСК – парафенолсульфо кислота и т. п. Иногда применяют производные, не поддающиеся расшифровке обозначения, такие как АСД, ТМ, НО и другие.

За рубежом наиболее распространены названия ионитов, связанные с названием фирм или заводов, производящих их. В Германии иониты называют вофатитами, в США – пермутитами, по названию фирмы ("Permutit Co"), дауэксами (фирма "Dow Chemical Co"); встречаются и произвольные названия, так фирма "Rohm Chemical Co" выпускает иониты с названием амберлиты (амберлайте).

При нагревании ионитов в воде и на воздухе возможно разрушение их зерен, отщепление активных групп, что приводит к уменьшению их емкости. Для каждой смолы имеется температурный предел, выше которого ее использовать нельзя. Термическая устойчивость анионитов ниже, чем катионитов.

Кислотно-основные свойства ионитов, как и растворимых электролитов, характеризуются константой кислотно-основного равновесия (константой диссоциации). В зависимости от величины константы диссоциации различают следующие группы ионитов.

1. Сильнокислотные катиониты (КУ-1, КУ-2, СДВ и другие), содержащие сильнодиссоциирующие кислотные группы. Эти катиониты способны к обмену в кислой, нейтральной и щелочной средах (R-матрица ионита).

2. Слабокислотные катиониты (КБ-4, КБ-2 и другие), содержащие слабодиссоциирующие кислотные группы R-COOH, R-SH, R-OH. Они способны к обмену в щелочных и слабокислых средах.

3. Сильноосновные аниониты, содержащие функциональные четвертичные алкиламмониевые группы: R-[N(CH₃)₃]⁺OH⁻ или R-[N(CH₃)₂C₂H₄]⁺OH⁻ и аниониты с пиридиновыми группами R-[C₅H₄N(CH₃)]⁺OH⁻. Их рабочий диапазон очень широк и охватывает всю обычную кислотную область и почти всю щелочную pH (от 0 до 12 – 14). К этой группе относятся АВ-17, АВ-18 и др.

4. Низкоосновные аниониты с функциональными амино- или аминоклассами -NH₂(АН-10, АН-15); -NH(АН-17); N(АН-18) и обычным рабочим диапазоном (pH < 8 – 9) в кислой и слабощелочной среде.

5. Слабокислотные и слабоосновные иониты при насыщении первых катионами, а вторых – анионами кислот обладают свойствами, во многих отношениях подобными свойствам солей слабых кислот или оснований, например, они легко гидролизуются.

Амфотерные иониты, содержащие в своей структуре одновременно кислотные и основные ионогенные группы. Область катионообменной и анионообменной сорбции для этих ионитов значительно уже, чем для обычных, неамфотерных ионитов с такими же группами. Из немногочисленных амфотерных ионитов используются ограниченно АНКБ-1 и АНКБ-2. Сильнокислотные катиониты позволяют проводить процесс в любых средах, а слабодиссоциирующие – в щелочных и нейтральных средах.

Иониты в контакте с водой не растворяются, но поглощают некоторое количество воды и набухают, являясь гелями с ограниченной набухаемостью.

При этом размер микропор возрастает, объем ионитов увеличивает с в 1,5...3 раза. Степень набухания зависит от строения смолы, природы противоионов, от состава раствора. Набухание ионитов влияет на скорость и полноту обмена ионов, а также на селективность ионита. Оно прекращается после того, как разность осмотических давлений до и после обмена уравнивается силами растяжения и сжатия ионита. Особенно сильно набухают синтетические иониты и иониты на полисахаридной основе. Неорганические иониты набухают очень слабо и удерживают растворитель в полостях кристаллической структуры. Набухание непосредственно связано с кинетическими характеристиками ионитов, особенно органических. Набухание увеличивает скорость ионного обмена.

Функциональная группа катионита определяет степень его диссоциации (т. е. его кислотность) и сродство различных катионов к нему – селективность.

Ряд селективности для сильнокислотного катионита КУ-2:

$H < Na < K < Cs < Mg < Cu < Ca < Sr < Ce < Ba$.

Ряд селективности для сильноосновного анионита АВ-17:

$OH < F < H_2PO_4 < HCO_3 < Cl < NO_3 < HSO_4$.

Каждый последующий член ряда сорбируется сильнее и может вытеснить предыдущий. Сильно набухающие смолы, называемые гелеобразными, имеют удельную обменную поверхность 0,1...0,2 м²/г. Макропористые иониты обладают развитой обменной поверхностью, равной 60...80 м²/г. Синтетические иониты набухают в воде больше и имеют большую обменную емкость, чем природные. Срок службы синтетических катионитов значительно больше, чем анионитов. Селективность ионного обмена зависит от величины давления набухания в порах смолы и от размера порионита. При малом размере пор большие ионы не могут достичь внутренних активных групп. В целях повышения селективности ионитов к определенным металлам в состав смолы вводят вещества, способные образовывать с ионами этих металлов внутрикомплексные соединения (хелаты).

Регенерация ионитов. Катиониты регенерируют 2...8 %-ми растворами кислот. Регенерационные растворы – элюаты содержат катионы. Затем, после рыхления и промывки, катиониты заряжаются пропусканием через них раствора поваренной соли. Отработанные аниониты регенерируют 2...6 %-ми растворами щелочи. Аниониты при этом переходят в ОН-форму. Элюаты содержат в сконцентрированном виде все извлеченные из сточных вод анионы. Элюаты, представляющие собой растворы кислот и щелочей, нейтрализуют или обрабатывают с целью рекуперации ценных продуктов. Нейтрализацию проводят смешением кислых и щелочных элюатов, а также дополнительным введением кислоты или щелочи.

Обменная емкость является важнейшей характеристикой ионитов. Она выражается в мг-экв/л набухшего ионита или в мг-экв/г сухого ионита. Различают следующие характеристики обменной способности: полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ); динамическая обменная емкость (ДОЕ); статическая обменная емкость (СОЕ).

Полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) получается путем фильтрации раствора электролита через ионит, в котором происходит обмен противоионов ионита на противоионы раствора. При этом фильтрация производится даже после проскока поглощаемого иона в фильтрат до тех пор, пока концентрация поглощаемого в фильтрате не станет равна его концентрации в исходном растворе. Этот момент является показателем того, что загрузка ионита больше не поглощает ионов из раствора. Количество поглощенных ионов из раствора, пересчитанное в миллиграмм-эквивалентах на литр набухшего ионита, и является показателем для данных условий фильтрования.

Динамической обменной емкостью (ДОЕ) называют характеристику, подобную ПДОЕ, с той лишь разницей, что измеряется не полное количество ионов, поглощаемых ионитом из раствора, а лишь то, которое поглощено до первого проскока поглощаемого иона в фильтрат. Эту характеристику **иногда** называют рабочей обменной емкостью (РОЕ).

Статической обменной (равновесной) емкостью (СОЕ) считают величину ионного обмена между противоионами навески ионита и противоионами из раствора в условиях установившегося равновесия, т.е. когда раствор и ионит находятся в контакте в статических условиях достаточное время для установления равновесия. Обычно принято замерять СОЕ через 24 ч контакта в миллиграмм-эквивалентах на литр; СОЕ может быть полной в том случае, если в результате контакта ионита и раствора происходит не только обмен противоионами, но и образование труднодиссоциирующего соединения.

При гальванической обработке металлов и в ряде других производств образуются сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов, сброс которых в водоемы жестко ограничивается. Извлечение таких ионов с целью возврата в производство в ряде случаев может быть осуществлено ионообменным методом.

Определение ПДОЕ в условиях, приближенным к эксплуатационным, необходимо для технологического расчета производственных ионитовых установок.

Процесс сорбции ионов меди водородной формой катионита $2R_k - Na + Cu^{2+} = (R_k)_2 - Cu^{2+} + 2Na^+$ может контролироваться определением в фильтрате как ионов меди, так и ионов водорода (кислотности).

Аппаратура:

1. Установка с опытным фильтром-колонкой.
2. Спектрофотометр, $\lambda = 590$ нм.
3. Кюветы длиной 10 мм.
4. Мерный цилиндр на 50 мл – 2 шт.

Реактивы:

1. Катионит (по указанию преподавателя).
2. Раствор $CuSO_4$ 0,01Н – 1 л.
3. Раствор аммиака – индикатор в капельнице.
4. Дистиллированная вода.

Ход работы

В колонку (рис. 3) загружается ЗАДАННОЕ ПРЕПОДАВАТЕЛЕМ количество катионита в Na^+ -форме. Затем рассчитывается объем ионита в колонке по высоте ионита и диаметру колонки. Приготавливается 0,005N раствор CuSO_4 , заливается в склянку с тубусом и пропускается через колонку со скоростью 2 мл/мин. Последовательно отбираются пробы фильтрата по 10 мл.

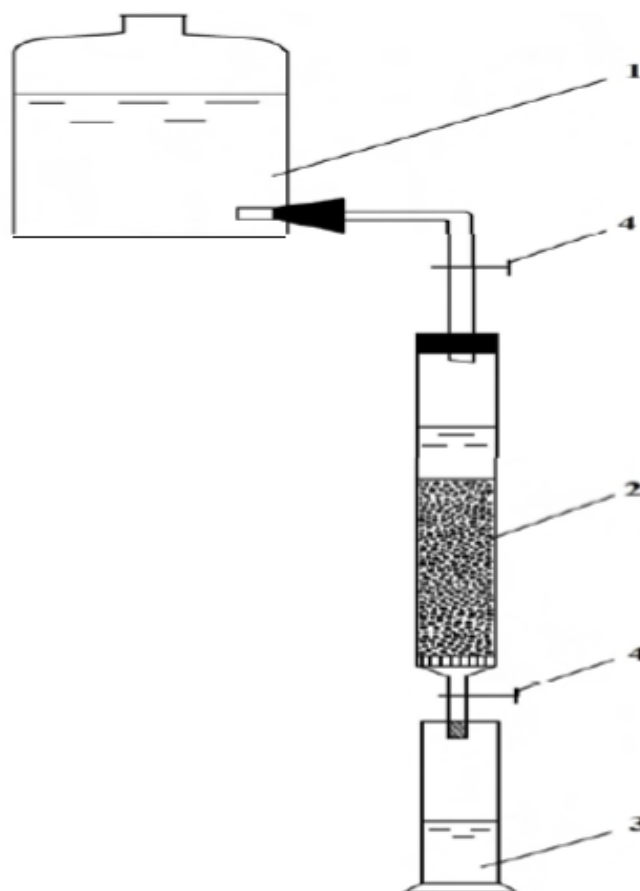


Рис. 3. Установка ионообменной очистки воды:

1 – емкость с исходным раствором; 2 – ионит; 3 – мерный цилиндр; 4 – кран

В пробах фильтрата для определения «проскока» меди вводят 5 капель аммиака, образующего с медью ярко окрашенное комплексное соединение по реакции: $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_4\text{OH} = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Для количественного определения содержания меди в пробах фильтрата измеряется оптическая плотность растворов, содержащих медно-аммиачный комплекс, на спектрофотометре с синим светофильтром, и результат находят по соответствующей калибровочной кривой.

Раствор CuSO_4 пропускается через колонку до тех пор, пока величина «проскока» ионов меди в фильтрате не приблизится к концентрации исходного раствора. По результатам опыта строится «выходная кривая» в координатах: по оси абсцисс – объем пропущенного раствора, по оси ординат – концентрация меди в фильтрате (рис. 4).

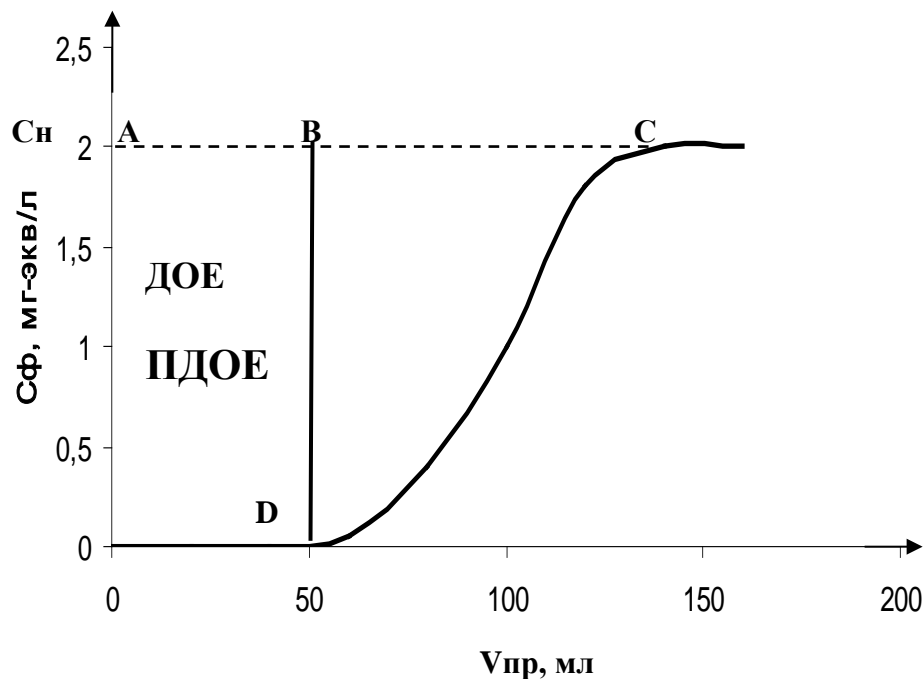


Рис. 4. График для определения ДОЕ и ПДОЕ:
ДОЕ – площадь фигуры $0ABD$; *ПДОЕ* – площадь фигуры $0ABCD$

По экспериментальным данным определяется величина ДОЕ и ПДОЕ по уравнению материального баланса:

$$\text{ДОЕ} \times w = V_{\text{пр}} \times (C_{\text{нач}} - C_{\text{ф}}),$$

$$\text{ПДОЕ} \times w = V_{\text{пр}} \times C_{\text{нач}},$$

где w – объем загрузки ионита, л; $V_{\text{пр}}$ – объем пропущенного раствора фильтрата до достижения необходимой концентрации ионов меди в фильтрате, л; $C_{\text{нач}}$ – концентрация меди в исходном растворе, мг-экв/л; $C_{\text{ф}}$ – концентрация меди в фильтрате, мг-экв/л.

Результаты эксперимента записываются в табл. 3 и строится график $C_{\text{ф}} = f(V_{\text{пр}})$.

Таблица. 3 – Форма записи результатов эксперимента

№ пробы	$V_{\text{пр}}$, мл	D	CCu^{2+} , мг-экв/л
1	10		
2	20		
...	...		

Вопросы к коллоквиуму № 2

1. Ионный обмен, область применения. Преимущества и недостатки.
2. Классификация ионообменных материалов, применяемых для очистки воды.
3. Основные функциональные группы, характерные для разных типов ионитов.
4. Понятия статической обменной емкости (СОЕ), динамической обменной емкости (ДОЕ), полной динамической обменной емкости (ПДОЕ), рабочей обменной емкости (РОЕ).
5. Методы определения СОЕ и ДОЕ.
6. Кинетика ионного обмена. К чему будет стремиться ДОЕ при увеличении или уменьшении скорости потока?
7. Уравнение Никольского. Физический смысл константы К.
8. Основные технологические характеристики ионообменных материалов.
9. Технологические схемы обессоливания и умягчения воды. Реакции, протекающие при очистке воды и регенерации ионитов.

Лабораторная работа № 3. Определение динамических характеристик активированного угля

Цель работы – исследование адсорбции из растворов твердыми сорбентами в динамических условиях.

Сорбция – это равновесный динамический процесс поглощения вещества из окружающей среды твердым телом, жидкостью или газом. Поглощающее тело называется сорбентом, а поглощаемое – сорбатом. Различают поглощение вещества всей массой жидкого или газообразного сорбента (абсорбция) и поверхностным слоем твердого или жидкого сорбента (адсорбция). Сорбция, сопровождающаяся химическим взаимодействием сорбента с поглощаемым веществом, называется хемосорбцией. В технологии очистки сточных вод в основном используют адсорбционный процесс на развитой твердой поверхности сорбентов.

Адсорбция растворенных веществ – результат перехода молекулы растворенного вещества из раствора на поверхность твердого сорбента под действием силового поля поверхности. При этом наблюдается два вида межмолекулярного взаимодействия: молекул растворенного вещества с молекулами (или атомами) поверхности сорбента и молекул растворенного вещества с молекулами воды в растворе (гидратация). Разность этих двух сил межмолекулярного взаимодействия и есть та сила, с которой удерживается извлеченное из раствора вещество на поверхности сорбента.

Чем больше энергия гидратации молекул растворенного вещества, тем большее противодействие испытывают эти молекулы при переходе на

поверхность сорбента и тем слабее адсорбируется вещество из раствора. Поэтому сорбционная очистка сточных вод целесообразна, если в них содержатся соединения, энергия связи которых с твердой поверхностью сорбента значительно превосходит энергию гидратации.

Сорбционные методы относятся к наиболее эффективным для глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ (нефтепродукты, хлорорганика, СПАВ, фенолы, а также тяжелые металлы). Сорбционная очистка может применяться самостоятельно или совместно с другими методами предварительной и глубокой очистки сточных вод.

Преимуществами этих методов являются возможность адсорбции веществ из многокомпонентных смесей и высокая эффективность при малых концентрациях загрязнений сточных вод. Сорбционные методы весьма эффективны для извлечения из сточных вод ценных растворенных веществ с их последующей утилизацией и использованием очищенных сточных вод в системе оборотного водоснабжения промышленных предприятий.

В качестве сорбентов применяют природные материалы, отходы некоторых производств, активные угли и синтетические сорбенты. Природные пористые материалы, такие как торф, активные глины и производственные отходы (бурый уголь, гидроксиды металлов, шлак, зола, коксовая мелочь, силикагели, алюмогели) обладают малой сорбционной емкостью, которая характеризуется количеством поглощаемого вещества на единицу объема или массы сорбента (кг/м³, кг/кг).

Эффективными сорбентами являются активные угли различных марок, характеристики некоторых активированных углей приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Характеристики активированных углей

Марка угля	Полная емкость, см ³ /г	Емкость микропор, см ³ /г	Основной размер зерен, мм	Насыпная плотность, кг/м ³
АГ-2	0,6	0,3	1-3,5	600
АГ-3	0,8-1,06	0,37	1,5-2,8	450
БАУ	1,5	0,32	1-3,5	260
АР-3	0,7	0,19	1-5,5	550
КАД-йодный	1	0,23	1-5	380
КАД-молотый	0,42	0,12	<0,04	-
СКТ	0,98	0,51	1,5-2,0	420

Углеродные сорбенты (активные угли) являются гидрофобными сорбентами с высокой степенью карбонизации (90 – 95 %). Марка активного угля позволяет судить о его назначении или происхождении. Например, БАУ – березовый активный уголь, АГ – активный гранулированный, АР – активный рекуперационный, КАД – каменноугольный активный дробленый, ОУ – осветляющий уголь, СКТ – уголь сернистокалиевого активирования торфяной и т. д.

Сорбенты характеризуются пористостью, структурой пор и химическим составом. Пористость активных углей 57 – 75 %, торфов – 30 – 55 %, диатомитов – до 75 %.

Одной из важнейших характеристик адсорбентов является пористость. Объемной пористостью называют отношение суммарного объема пор к общему объему дисперсной системы. Так, непористые (сплошные) частицы даже при плотной их упаковке образуют пористую структуру – порошковую мембрану, поры которой являются промежутками между зернами. В зависимости от размера частиц эти структуры могут быть макро- и микропористыми.

В соответствии с этим существует следующая классификация адсорбентов по пористости:

- микропоры – эквивалентный радиус (r) $< 0,6...1,6$ нм – для которых характерно объемное заполнение адсорбционного пространства;
- переходные (мезо) поры – $1,6 < r < 200$ нм; образование последовательных адсорбционных слоев на поверхности; поры заполняются посредством капиллярной конденсации;
- макропоры – $r > 200$ нм.

Микропоры активных углей занимают поверхность: до 1000 м²/г, переходные – до 100 м²/г, макропоры – до 1...2 м²/г. Объемы микро-, мезо- и макропор активных углей АГ-3 соответственно равны 0,27; 0,128 и 0,386 см³/г.

Другой характеристикой сорбентов является их химический состав или химическое сродство с извлекаемыми загрязнениями. Поэтому применение гидрофобных сорбентов (активных углей) целесообразно в гидрофильных средах (сточных водах) и, наоборот, гидрофильных сорбентов (например, силикагелей) – в гидрофобных средах (в нефтепродуктах).

Между степенью адсорбции органического вещества и его растворимостью в воде (гидрофильностью) существует обратное соотношение.

С понижением температуры степень адсорбции снижается, и снижение величины рН в большинстве случаев вызывает увеличение адсорбции типичных, органических веществ сточных вод.

Процесс адсорбции может осуществляться при интенсивном перемешивании адсорбента с водой, при фильтровании через неподвижный слой или в псевдооживленном слое на сооружениях периодического или непрерывного действия. Основные схемы адсорбционного процесса очистки сточных вод приведены на рис. 5.

Хемосорбция приводит к значительному понижению энергии системы в результате взаимодействия электронных уровней адсорбента и адсорбтива (своеобразное химическое, ковалентное взаимодействие). Так как химические силы – короткодействующие, хемосорбция на однородной поверхности монокулярна. Зависимость количества адсорбированного вещества от его равновесной концентрации в растворе при постоянной температуре носит название изотерма адсорбции.

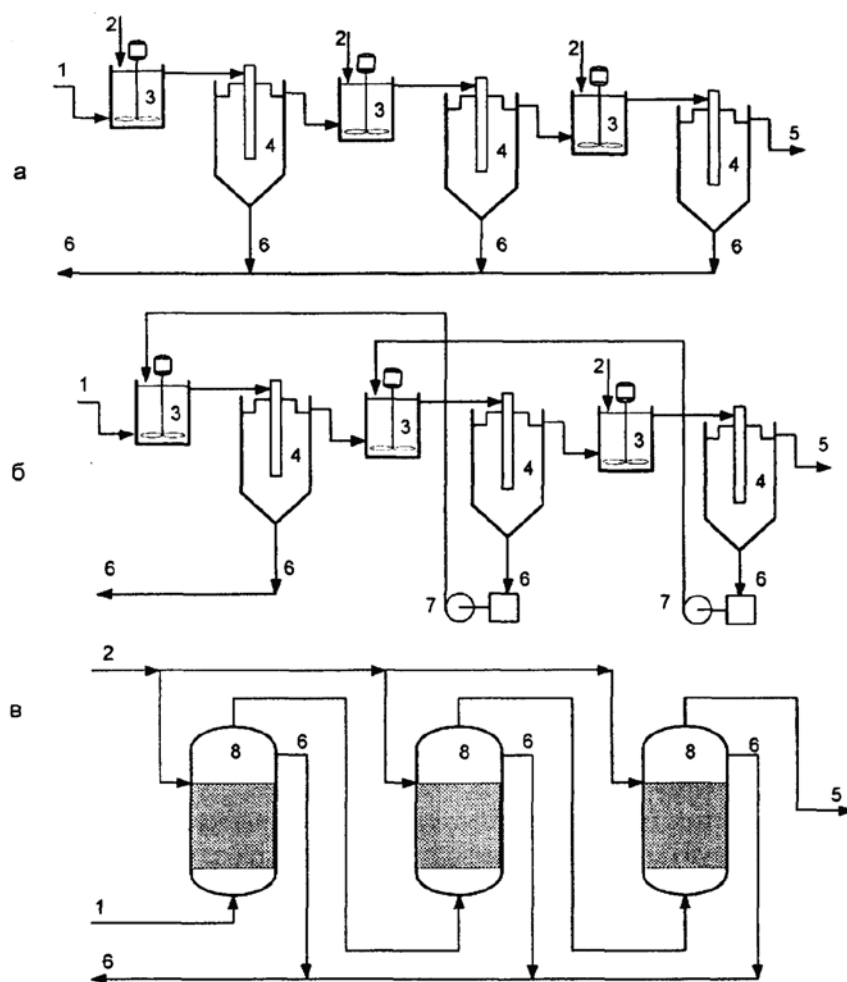


Рис. 5. Схемы сооружений для сорбционной очистки сточных вод:
а – адсорбционная установка с последовательным введением сорбента;
б – адсорбционная установка с противоточным введением сорбента;
в – адсорбционная установка с неподвижным слоем адсорбента;
 1 – подача сточных вод; 2 – подача сорбента; 3 – резервуары с перемешивающим устройством; 4 – отстойники для отделения отработанного сорбента от очищаемой воды; 5 – отведение очищенной воды; 6 – выпуск отработанного сорбента; 7 – система подачи сорбента на предыдущую ступень; 8 – адсорбционный фильтр

Аппаратура:

1. Спектрофотометр $\lambda = 590$ нм.
2. Кюветы 10 мм.
3. Установка с опытным фильтром-колонкой.
4. Мерный цилиндр на 50 мл – 2 шт.
5. Коническая колба на 100 мл – 10 шт.

Реактивы:

1. Активированный уголь № 1, № 2 (по указанию преподавателя).
2. Раствор CuSO_4 0,005Н – 1 л.
3. Раствор аммиака – индикатор в капельнице.
4. Дистиллированная вода.

Ход работы

В колонку (рис. 6) загружается ЗАДАННОЕ ПРЕПОДАВАТЕЛЕМ количество угля № 1. Затем рассчитывается объем адсорбента в колонке по высоте слоя угля и диаметру колонки. Приготавливается рабочий раствор, заливается в склянку с тубусом и пропускается через колонку со скоростью 2 мл/мин. Последовательно отбираются пробы фильтрата по 25 мл. Анализ фильтрата и расчет динамической сорбционной емкости угля (ДСЕ и ПДСЕ) проводят аналогично лабораторной работе № 2. Раствор CuSO_4 пропускается через колонку до тех пор, пока величина «проскока» ионов меди в фильтрате не приблизится к концентрации исходного раствора. Аналогичный эксперимент проводят с углем № 2. Результаты эксперимента заносят в табл. 5. По результатам опыта строится «выходная кривая» в координатах: по оси абсцисс – объем пропущенного раствора, по оси ординат – концентрация меди в фильтрате (рис. 7).

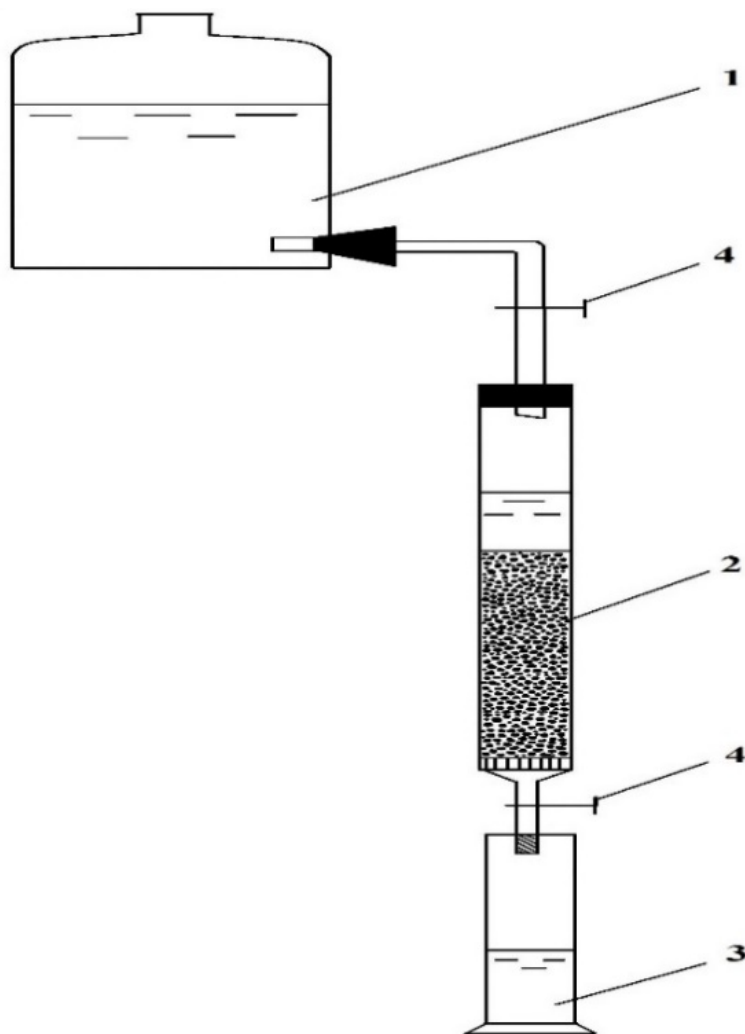


Рис. 6. Установка ионообменной очистки воды:

1 – емкость с исходным раствором, 2 – адсорбент, 3 – мерный цилиндр; 4 – кран

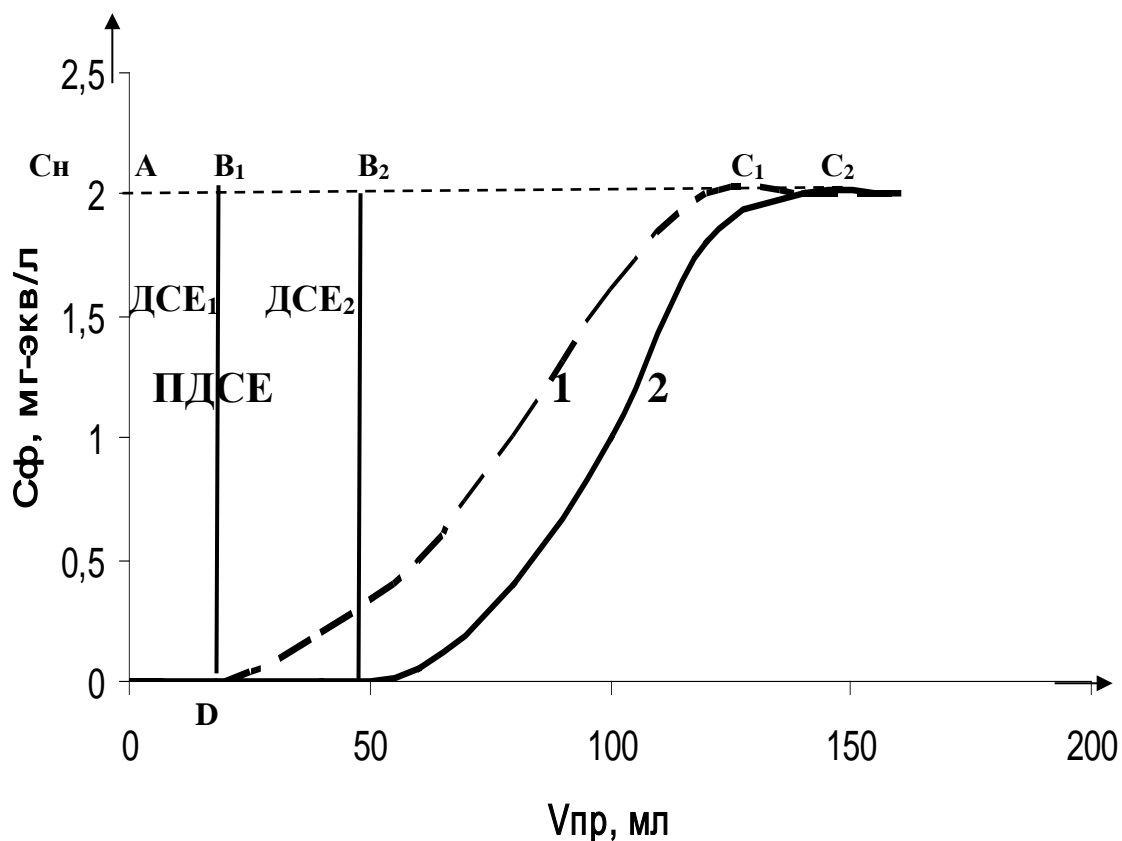


Рис. 7. График для определения ДСЕ и ПДСЕ:
ДСЕ – площадь фигуры $0ABD$; *ПДСЕ* – площадь фигуры $0ABCD$;
 1, 2 – номер адсорбента.

Таблица 5 – Форма записи результатов эксперимента

№ пробы	$V_{пр}$, мл	D № 1	$C_{ф1}$, мг-экв/л	D № 2	$C_{ф2}$, мг-экв/л
1	25				
2	50				
3	75				
4	100				
5	125				
...	...				

Вопросы к коллоквиуму № 3

1. Адсорбция, область применения.
2. Классификация сорбционных материалов, применяемых для очистки воды.
3. Методы получения активированных углей. Их активация.

4. Методы регенерации активных углей.
5. Основные технологические требования, предъявляемые к активированным углям для очистки воды.
6. Требования к качеству воды, поступающей на адсорбционную очистку.
7. Метод определения сорбционных характеристик угля.
8. Технологические схемы с применением адсорбции.

Лабораторная работа № 4. Определение содержания активного хлора, определение хлороемкости воды

Цель работы – научиться определять содержание «активного хлора», по хлороемкости уметь определить количество хлора, необходимое для окисления быстро и медленно окисляющихся веществ в сточной воде.

Определение активного хлора производится в сточных водах предприятий, использующих хлор в технологических процессах. Хлор, будучи сильным окислителем, приносит вред водоемам и весьма неблагоприятно влияет на активный ил, применяемый при биологической очистке общего стока.

Иногда хлор или раствор хлорной извести применяют для внутрицеховой очистки стоков, загрязненных различными восстановителями, например для дезодорации серосодержащих дурнопахнущих стоков целлюлозно-бумажного производства. В этом случае для того, чтобы рассчитать необходимую дозу хлора, производят определение хлороемкости сточной воды.

Обработка питьевых и бытовых сточных вод хлором или хлорной известью – довольно распространенный способ очистки вод от загрязнения их органическими и неорганическими веществами, а также для устранения неприятного запаха.

Для хлорирования воды на водопроводных очистных станциях используются жидкий хлор и хлорная известь, гипохлориты натрия.

При введении хлора в воду образуются хлорноватистая и соляная кислоты:
$$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{HCl}.$$

Далее происходит диссоциация образовавшейся хлорноватистой кислоты:
$$\text{HClO} = \text{H}^+ + \text{ClO}^-.$$

Получающиеся в результате диссоциации хлорноватистой кислоты гипохлоритные ионы ClO^- обладают наряду с недиссоциированными молекулами хлорноватистой кислоты бактерицидными свойствами. Количество активного хлора, необходимого для обеззараживания воды, должно определяться не по количеству болезнетворных бактерий, а по всему количеству органических веществ и микроорганизмов (а также и неорганических веществ, способных к окислению), которые могут находиться в хлорируемой воде.

Расчетная доза хлора при проектировании обеззараживающей установки должна быть принята исходя из необходимости очистки воды в период ее максимального загрязнения (например, в период паводков). Показателем достаточности принятой дозы хлора служит наличие в воде так называемого

остаточного хлора (остающегося в воде от введенной дозы после окисления находящихся в воде веществ).

Согласно требованиям ГОСТ 2874–73, концентрация остаточного хлора в воде перед поступлением ее в сеть должна находиться в пределах 0,3 – 0,5 мг/л. За расчетную следует принимать ту дозу хлора, которая обеспечивает указанное количество остаточного хлора.

Для осветленной речной воды доза хлора обычно колеблется в пределах 1,5 – 3 мг/л; при хлорировании подземных вод доза хлора чаще всего не превышает 1 – 1,5 мг/л; в отдельных случаях может потребоваться увеличение дозы хлора из-за наличия в воде закисного железа. При повышенном содержании в воде гуминовых веществ требуемая доза хлора также возрастает.

При введении хлора в обрабатываемую воду должны быть обеспечены хорошее смешивание его с водой и достаточная продолжительность (не менее 30 мин.) его контакта с водой до подачи ее потребителю. Хлорирование уже осветленной воды обычно производят перед поступлением ее в резервуар чистой воды, где и обеспечивается необходимое для их контакта время. Вместо хлорирования воды после отстойников и фильтров в практике водоочистки иногда применяют хлорирование ее перед поступлением на отстойники (предварительное хлорирование) – до смесителя, а иногда перед подачей на фильтр. Предварительное хлорирование способствует коагуляции, окисляя органические вещества, которые тормозят этот процесс, и, следовательно, позволяет уменьшить дозу коагулянта, а также обеспечивает хорошее санитарное состояние самих очистных сооружений. Предварительное хлорирование требует повышения доз хлора, так как значительная часть его идет на окисление органических веществ, содержащихся в еще неосветленной воде, т. е. так называемое перехлорирование. Дозу хлора в этом случае принимают равной 5 – 10 мг/л и более. Перехлорирование применяют также как меру борьбы с цветностью воды, с запахами и привкусами в природной воде.

При перехлорировании хлор вводят в воду перед очистными сооружениями; при этом количество хлора, остающегося в воде после прохождения ее всех очистных сооружений, бывает еще настолько велико, что вызывает ухудшение ее вкуса. Поэтому при перехлорировании требуется последующее удаление избыточных количеств хлора из воды до подачи ее в сеть. Последний процесс называется дехлорированием и осуществляется введением в хлорированную воду веществ, способных связывать избыточный хлор. В качестве таких веществ можно применять гипосульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), сернистый газ SO_2 , сульфит натрия Na_2SO_3 и др. На 1 мг удаляемого хлора требуется 1,8 мг безводного сульфита натрия. Гипосульфит подают в воду в виде 1 – 1,5%-го раствора, приготовляемого в баках, которые применяются при коагулировании. Сульфит натрия как средство для дехлорирования имеет недостаток – может быть бактериально загрязнен, и, следовательно, при его использовании не исключена возможность повторного загрязнения воды микроорганизмами.

В этом отношении преимуществом является применение для дехлорирования сернистого газа – химически чистого продукта. Дозирование

его производится газодозаторами той же конструкции, что и для хлора. Для дехлорирования применяют также фильтрование на угольных фильтрах. Для загрузки угольных фильтров может быть использован активированный уголь. Активированный уголь (изготавливаемый различными способами) имеет благодаря своей большой пористости весьма значительную поверхность и, следовательно, повышенную активность в отношении задержания хлора, содержащегося в фильтруемой через него воде. Высоту слоя угля назначают в зависимости от заданных начальной и конечной концентраций содержащегося в воде хлора и скорости фильтрования. Практически высоту слоя угля принимают около 2,5 м, скорость фильтрования – в пределах 20 – 30 м/ч, крупность зерен угля – 1,5 – 2,5 мм.

Вводя хлор до и после очистных сооружений, можно снизить общий расход хлора по сравнению с расходом его при предварительном хлорировании, сохранив преимущества, даваемые последним. Такой метод носит название двойного хлорирования. Современные схемы очистки воды хлором представлены на рис. 8.

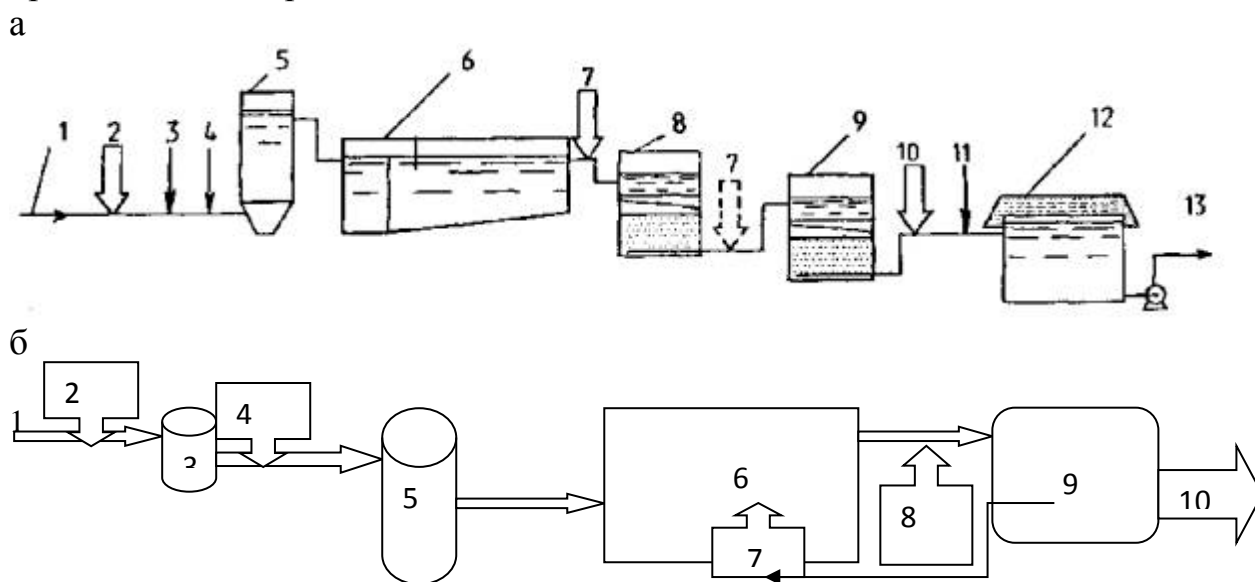


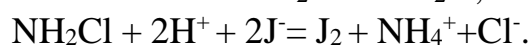
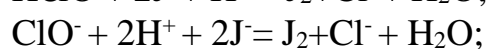
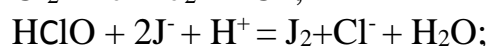
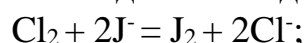
Рис. 8. Технологические схемы очистки воды с хлорированием:
а – схема очистки воды с хлорированием и озонированием: 1 – подача речной воды; 2 – первичное озонирование; 3 – первичное хлорирование (при необходимости); 4 – ввод коагулянта; 5 – смеситель; 6 – отстойник (или осветлитель со взвешенным осадком); 7 – вторичное озонирование; 8 – песчаный фильтр; 9 – угольный фильтр; 10 – третичное озонирование; 11 – вторичное хлорирование; 12 – резервуар чистой воды; 13 – подача питьевой воды потребителю.

б – схема очистки воды с хлорированием и ультрафильтрацией: 1 – подача очищаемой воды; 2 – ввод гипохлорита натрия; 3 – промывные сетчатые фильтры; 4 – ввод коагулянта; 5 – контактная камера коагуляции; 6 – блок ультрафильтрации; 7 – блок обратной химической промывки мембран (кислота, щелочь и гипохлорит натрия); 8 – монитор содержания хлора; 9 – резервуар чистой воды; 10 – подача воды потребителю

Правильное назначение дозы хлора является исключительно важным. Недостаточная доза хлора может привести к тому, что он не окажет необходимого бактерицидного действия; излишняя доза хлора ухудшает вкусовые качества воды. Поэтому доза хлора должна быть установлена в зависимости от индивидуальных свойств очищаемой воды на основании опытов с этой водой. Прежде чем решить вопрос об очистке воды хлорированием, воду подвергают специальному исследованию. При этом необходимо определить, с какой скоростью происходят реакции между содержащимися в воде веществами и хлором, доходят ли они до конца, какой требуется избыток добавляемого хлора для того, чтобы реакция прошла в желаемой степени в заданный промежуток времени, имеются ли в сточной воде вещества, каталитически ускоряющие процесс саморазложения хлорноватистой кислоты с образованием кислорода.

Ответы на эти вопросы можно получить, определив хлороемкость сточной воды диаграммным методом.

Под термином «активный хлор» понимают суммарное содержание в воде свободного хлора Cl_2 , хлорноватистой кислоты HClO и гипохлорит-ионов ClO^- (сюда же могут входить и хлорамины NH_2Cl , NHCl_2). При подкислении анализируемой воды и прибавлении к ней иодида калия все перечисленные вещества выделяют йод:



Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия в присутствии крахмала. Содержание активного хлора выражают в мг/л в пересчете на хлор.

В отношении хлорноватистой кислоты и гипохлорита такое выражение результатов условно, так как 1 грамм-молекула хлорноватистой кислоты (или 1 грамм-ион ClO^-) выделяет 2 грамм-атома йода и, следовательно, соответствует 2 грамм-атомам активного хлора, поэтому могут получиться завышенные результаты. Поправку, если необходимо, можно ввести, определив гипохлорит-ион отдельно.

Аппаратура:

1. Бюретка на 10 мл.
2. Мерная колба на 500 мл.
3. Коническая колба на 250 мл.
4. Пипетка на 10 мл.

Реактивы:

1. Запасной раствор хлорной извести.
2. Иодид калия сух.
3. Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05Н.
4. Раствор крахмала 0,5 %.
5. Раствор H_2SO_4 1Н.
6. Дистиллированная вода.

Ход работы

Задача 1. Определение активного хлора в рабочем растворе хлорной извести

Приготавливается рабочий раствор хлорной извести путем 10-кратного разбавления запасного раствора в мерной колбе. 10 мл приготовленного раствора хлорной извести помещают пипеткой в коническую колбу на 250 мл, снабженную стеклянной притертой пробкой, куда прибавляют 1 г сухого йодистого калия КJ; затем раствор подкисляют 10 мл 1Н Н₂SO₄, закрывают колбу и через 5 мин. титруют выделившийся йод 0,05 Н раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до обесцвечивания пробы.

Содержание активного хлора вычисляют по формуле:

$$T = \frac{a \cdot k \cdot 1,78 \cdot 1000}{V}, \text{ мг/л,}$$

где a – объем 0,05 н. раствора тиосульфата, израсходованного на титрование, мл; k – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,05 Н, $k = 1$; V – объем раствора хлорной извести, взятой на анализ, мл; 1,78 – число миллиграммов хлора, эквивалентное 1 мл 0,05 Н раствора тиосульфата натрия.

Точно также ведут определение активного хлора и в питьевой или сточной воде, только берут на анализ не 10 мл, а 50 – 100 мл.

Определяют хлороемкость диаграммным методом. Для этого отбирают ряд одинаковых по объему порций анализируемой питьевой или сточной воды и помещают их в колбы, в которых их обрабатывает различными количествами хлорной извести (или хлорной воды) с известным содержанием активного хлора. Рекомендуются проводить 2 серии таких опытов, изменяя продолжительность обработки.

Первую серию проб сточной воды обрабатывают различными количествами хлора 5 мин. Результаты этих опытов показывают присутствие в сточной воде веществ, быстро реагирующих с хлором. Вторую серию обрабатывают различными количествами хлора столько времени, сколько будет проводиться процесс хлорирования. По истечении намеченного времени определяют в каждом растворе количество оставшегося хлора и строят диаграмму (рис. 9), нанося на оси абсцисс количество введенного в каждый раствор хлора по порядку, начиная с самого малого, а на оси ординат – соответственно, количество оставшегося хлора, и соединяют полученные точки кривой.

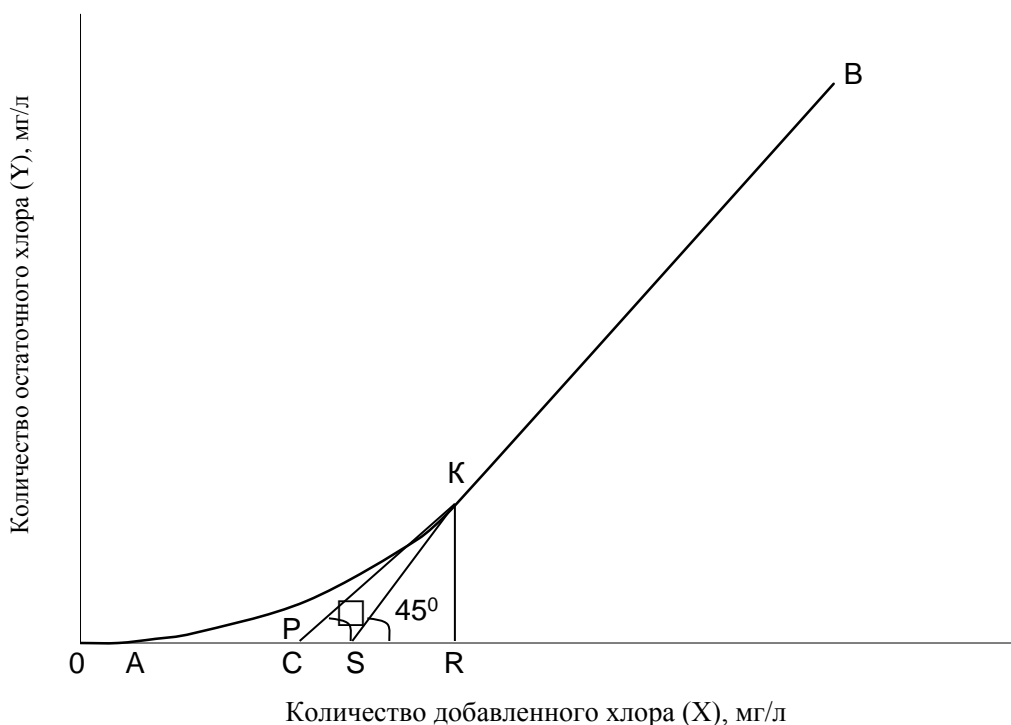


Рис. 9. Кривая определения хлороемкости

Начальный участок OA совпадает с осью абсцисс: количество остаточного хлора равно нулю. Величина этого участка показывает содержание в воде веществ, быстро окисляющихся хлором. Отрезок АК характеризует процесс окисления и хлорозамещения веществ, медленно реагирующих с хлором, которые за время опыта не успевают прореагировать и остаются в растворе вместе с остаточным хлором.

Отрезок KB показывает отсутствие в растворе к концу опыта веществ, реагирующих с хлором.

Характеристику исследуемой воды получает следующим путем.

1. Отмечают величину отрезка OA – эта величина характеризует содержание быстро реагирующих с хлором веществ.

2. Прямолинейный отрезок KB продолжают до пересечения с осью абсцисс в точке C и определяют угол наклона прямой к оси абсцисс (угол α). Если бы образовавшаяся в сточной воде хлорноватистая кислота не разлагалась: $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO} + 2\text{HCl}$; $2\text{HClO} = 2\text{HCl} + \text{O}_2$, то количество хлора, прибавляемого после достижения точки K, было бы равно количеству остающегося хлора, и прямая CB была бы наклонена к оси абсцисс под углом 45° . В действительности угол α меньше 45° , и степень отклонения его от этого значения характеризует величину каталитического разложения хлорноватистой кислоты.

3. Из точки K перехода кривой в прямую опускают на ось абсцисс перпендикуляр KR и проводят прямую KS, наклоненную к оси абсцисс под углом 45° . Величина отрезка $\text{OR} = d$ показывает, сколько надо прибавить хлора, чтобы добиться полноты реакции его с присутствующими в воде окисляющимися и хлорируемыми веществами за время проведения опыта.

4. При добавлении хлора в количестве, соответствующем отрезку OR , после опыта в растворе остается хлор в количестве, выражаемом отрезком KR . Так как $KR = SR$, то величина отрезка $OS = OR - SR = c$ показывает, сколько хлора расходуется на окисление, замещение хлором и на каталитическое разложение согласно приведенным уравнениям.

5. Отрезок $OC = b$ выражает количество хлора, израсходованного на окисление органических веществ и на хлорзамещение, т. е. действительную хлороемкость воды, соответственно этому разность $OS - b = CS = f$ показывает количество хлора, прореагировавшего с водой за время проведения опыта с образованием кислорода.

6. Если бы реакции между органическими веществами, содержащимися в сточной воде, и хлором проходили быстро и полностью, то после завершения этих реакций в растворе не содержалось бы свободного хлора и на диаграмме хлороемкости вместо кривой получилась бы ломаная линия OCB . Чем медленнее проходит реакция в растворе, тем сильнее кривая $OAKB$ отклоняется от ломаной OCB и тем больше площадь $AKC = P$.

В тех случаях, когда исследуемая вода содержит аммиак, аммонийные соли или некоторые органические амины и когда определение остаточного хлора проводят йодометрическим методом, начальный отрезок кривой может получиться другой формы (рис. 10). Объясняется это тем, что прибавляемый хлор, вступая в реакцию с перечисленными соединениями, образует различные хлорамины, которые выделяют йод из йодида калия, как и прибавленный хлор. Дальнейшее прибавление хлора приводит к разрушению хлораминов (с образованием азота и хлористоводородной кислоты), и кривая, достигнув некоторого максимума, снова снижается, подходя к нижней точке перегиба. Ввиду этого перегиб на кривой при анализе сточных вод можно не учитывать, в отличие от анализа питьевых вод, которые хлорируют меньшим количеством хлорирующего агента.



Рис. 10. Кривая йодометрического титрования активного хлора

Аппаратура:

1. Бюретка на 10 мл.
2. Коническая колба на 250 мл – 10 шт.
3. Пипетки на 1, 2, 5, 10, 15, 25, 50 и 100 мл.

Реактивы:

1. Рабочий раствор хлорной извести.
2. Иодид калия сух.
3. Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05Н.
4. Раствор крахмала 0,5 %.
5. Раствор H_2SO_4 1Н.
6. Дистиллированная вода.

Ход работы

Задача 2. Определение хлороемкости сточной воды

В 10 конических колб емкостью 250 мл помещают по 25 мл исследуемой сточной (или питьевой) воды. Затем к взятым пробам прибавляют хлорную воду (рабочий раствор хлорной извести, задача 1) (q_i): в первую колбу – 1 мл, во вторую – 2 мл, в остальные 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 100 мл. Колбы закрывают пробками, ставят в темное место и выдерживают 15 мин. Через 15 мин. в каждую колбу добавляют по 1 г сухого йодида калия, содержимое колб перемешивают до растворения, подкисляют 10 мл 1Н серной кислотой и сразу же титруют выделившийся йод 0,05 Н раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски. Затем производят расчеты, вносят их в таблицу результатов анализа (табл. 6) и строят диаграмму, откладывая на оси абсцисс количество прибавленного хлора, а на оси ординат в том же масштабе – соответствующие им количества остаточного хлора.

Содержание остаточного хлора определяют по формуле:

$$Y = \frac{a \cdot k \cdot 1,78 \cdot 1000}{V + q_i}, \text{ мг/л,}$$

где a – объем 0,05 н. раствора тиосульфата, израсходованного на титрование, мл; k – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,05 Н, $k = 1$; V – объем сточной воды, взятой на анализ, мл; q_i – объем хлорной воды, добавленной к сточной воде, мл (1; 2 ; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 50; 100 мл.); 1,78 – число миллиграммов хлора, эквивалентное 1 мл 0,05 Н раствора тиосульфата натрия.

Количество добавленного хлора рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{T \cdot q_i}{V + q_i}, \text{ мг/л,}$$

где T – содержание активного хлора в используемом растворе хлорной извести, мг/л (см. задачу 1).

Таблица 6 – Результаты анализа хлороемкости сточной воды

№ колбы	Объем сточной воды, взятой на анализ, V, мл	Добавлено хлорной извести, q_i , мл	Дано хлора, X, мг/л	Объем 0,05 N тиосульфата натрия, а, мл	Обнаружено остаточного хлора, Y, мг/л
1	25	1			
2	25	2			
3	25	5			
4	25	10			
5	25	15			
6	25	20			
7	25	25			
8	25	30			
9	25	50			
10	25	100			

Вопросы к коллоквиуму № 4

1. Классификация методов обеззараживания воды. Достоинства и недостатки каждого метода. Области применения.
2. Сравнительная характеристика хлорирования и озонирования. Их достоинства и недостатки.
3. Основные агенты, применяемые при хлорировании воды.
4. Технологическая схема получения озона для озонирования воды.
5. Механизм действия хлора и озона при обеззараживании.
6. Понятия активный хлор, остаточный хлор, связанный хлор. Как отличить активный хлор от неактивного.
7. Определение хлороемкости воды и дозы хлора, необходимой для обеззараживания.
8. Технологическая схема очистки природных вод с применением хлорирования. Обосновать места введения хлора и его дозы.
9. Технологическая схема биологической очистки бытовых сточных вод с применением обеззараживания. Обосновать места введения хлора и его дозы.

Библиографический список

1. Зайцев, В. А. Промышленная экология [Текст] / В. А. Зайцев. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 382 с.
2. Ларионов, Н. М. Промышленная экология [Текст] : учебник для бакалавров / Н. М. Ларионов, А. С. Рябышенков. – М.: Издательство Юрайт, 2012. – 495 с.
3. Дягилева, А. Б. Промышленная экология [Текст] : учеб. пособие / А. Б. Дягилева, А. В. Лоренцсон ; под ред. Ю. М. Чернобережского. – СПб.: СПбГТУРП, 2012. – Ч. 2. – 109 с.
4. Родионов, А. И. Технологические процессы экологической безопасности [Текст] / А. И. Родионов, В. Н. Клушин. В. Г. Систер. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.
5. Калыгин, В. Г. Промышленная экология: учебное пособие для вузов [Текст] / В. Г. Калыгин. – М.: Академия, 2004. – 432 с.
6. Яковлев, С. В. Водоотведение и очистка сточных вод [Текст] : учебник для вузов / С. В. Яковлев, Ю.В. Воронов. – М.: АСВ, 2004. – 704 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ
ОТЧЕТ ПО ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ
 по дисциплине «Промышленная экология»

Ф. И. О. студента _____
 № группы _____

Лабораторная работа № 1. Определение оптимальных условий коагулирования при очистке производственных сточных вод

Краткое описание хода работы.

Таблица 1П

Серия 1 Доза = _____, $V_1=V=$ _____					
	1	2	3	4	5
а, мл					
D					
pH					
Э, %					
Серия 2 Доза = _____, $V_2=0,5V=$ _____					
	1	2	3	4	5
а, мл					
D					
pH					
Э, %					
Серия 3 Доза = _____, $V_3=1,5V=$ _____					
	1	2	3	4	5
а, мл					
D					
pH					
Э, %					
Серия 4 Доза = _____, $V_4=2V=$ _____					
	1	2	3	4	5
а, мл					
D					
pH					
Э, %					

Графики зависимости $\text{Э} = f(\text{pH})$ и $\text{Э} = f(D)$ при постоянном значении pH.

Выводы.

Лабораторная работа № 2. Определение динамической обменной емкости (ДОЕ) катионита в Na^+ - форме по поглощению Cu^{2+} - ионов

Краткое описание хода работы.

Результаты записываются в табличном виде (см. табл. 3).

График зависимости $C_{\phi} = f(V_{\text{пр}})$.

Выводы.

Лабораторная работа № 3. Определение динамических характеристик активированного угля

Краткое описание хода работы.

Результаты записываются в табличном виде (см. табл.5).

График зависимости $C_{\phi} = f(V_{\text{пр}})$.

Выводы.

Лабораторная работа № 4 Определение содержание активного хлора, определение хлороемкости воды

Краткое описание хода работы.

Результаты записываются в табличном виде (см. табл. 6).

График зависимости $X = f(Y)$.

Выводы.