

**Ю. Л. МОРЕВА, А. В. ЛОРЕНЦСОН,  
А. Б. ДЯГИЛЕВА**

**ТЕХНОЛОГИЯ ЗАЩИТЫ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**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**

# **ТЕХНОЛОГИЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

## **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  
А. Б. Дягилева

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 «Технология защиты окружающей среды» 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 2020 г., поз.61

---

Подписано к печати 06.10.2021.	Формат 60x84/16.	Бумага тип № 1.
Печать офсетная.	Печ.л. 3,1.	Уч.-изд. л. 4,1.
Тираж 100 экз.	Изд. № 61.	Цена «С».
		Заказ №

---

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

.

## Содержание

Введение.....	4
Лабораторная работа № 1. Определение хрома в сточных водах .....	4
Лабораторная работа № 2. Определение железа в сточных водах .....	8
Лабораторная работа № 3. Определение меди в сточных водах .....	10
Лабораторная работа № 4. Определение хпк экспресс-методом.....	13
Лабораторная работа № 5. Удельная электропроводность .....	15
Лабораторная работа № 6. Реагентная очистка сточных вод, содержащих шестивалентный хром .....	20
Лабораторная работа № 7. Нейтрализационная очистка сточных вод, содержащих тяжелые металлы .....	24
Лабораторная работа № 8. Определение седиментационных характеристик активного ила и модельной суспензии .....	27
Лабораторная работа № 9. Очистка воды от нефтепродуктов.....	35
Библиографический список .....	48

## Введение

Вода играет большую роль в жизни общества. Она используется для питья, городского, промышленного и сельскохозяйственного водоснабжения, без нее немыслима жизнь обитающих в воде живых организмов, а также отдых людей.

Во многих случаях возможность использования воды для тех или иных целей ограничивается ее качеством. Все возрастающее загрязнение водоемов обусловлено сбросом неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод, а также поступлением в водные объекты поверхностных стоков.

Для рационального использования воды и охраны водных объектов используется комплекс организационных и технических мер, включающий классификацию водных источников по назначению, установление стандартов на воду и нормативов на сброс сточных вод, контроль качества воды и ее использования, очистку сточных вод и воды водоемов, разработку технологий, предотвращающих сброс сточных вод и др.

В настоящее время очистка сточных вод является основной мерой снижения загрязнения водных объектов и остается, в большинстве случаев, затратной технологией (затраты на очистку стоков достигают 20 % себестоимости продукции промышленного предприятия). Эффективность большинства существующих очистных сооружений недостаточна. Процессы деградации водоемов продолжаются и могут стать практически необратимыми.

Все это требует применения эффективных и экономически оправданных технологий очистки сточных вод и методов восстановления водоемов, разработка которых невозможна без знания теорий процессов, современных реагентов и технологического оборудования, позволяющих удалять из воды необходимые примеси.

### Лабораторная работа № 1. Определение хрома в сточных водах

Цель работы – овладение методикой количественного колориметрического определения хрома в анализируемой воде.

Хром попадает в природные воды со сточными водами некоторых машиностроительных, химических производств и кожевенных заводов. В них хром может встречаться в виде трехвалентного катиона ( $\text{Cr}^{3+}$ ) или в виде анионов: хромат-ионов ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) или бихромат-ионов ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Трехвалентная форма хрома устойчива, и в обычных условиях нельзя предполагать окисления трехвалентного хрома в шестивалентный. В растворенном виде  $\text{Cr}^{3+}$  присутствует только в кислой среде. В нейтральной и щелочной средах он гидролизует с выделением  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Комплексообразующие вещества препятствуют гидролизу. Шестивалентный хром может встречаться в

щелочных растворах в виде  $\text{CrO}_4^{2-}$ , а в кислых растворах – в виде  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . В этой форме хром устойчив в водах, не содержащих восстановителей, если же восстановители присутствуют, то происходит восстановление его до  $\text{Cr}^{3+}$ . В твердой фазе присутствует преимущественно  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

Для определения хрома применяется колориметрический метод с дифенилкарбазидом, при содержании хрома от 0,05 до 1,0 мг/л. При анализе проб, содержащих хром в больших концентрациях, пробу надо предварительно разбавить.

Пробы, предназначенные для определения растворенной формы, фильтруют как можно скорее после ее взятия, еще до консервирования подкислением. Если требуется раздельное определение трехвалентного и шестивалентного хрома, то пробы анализируют в день их взятия; анализировать пробу позднее (не позже чем на третьи сутки) можно только в тех случаях, когда нет оснований опасаться восстановления шестивалентного хрома содержащимися в пробе веществами.

Ниже описана методика определения шестивалентного хрома и общего содержания хрома; содержание  $\text{Cr}^{3+}$  находят по разности.

Результаты определения всех форм выражаются в миллиграммах хрома на 1 л воды.

**Колориметрическое определение с дифенилкарбазидом.** Хроматы и бихроматы реагируют в кислой среде с дифенилкарбазидом с образованием растворимого соединения красно-фиолетового цвета, пригодного для колориметрирования. Шестивалентный хром определяют непосредственно (вариант А). Общее содержание хрома определяют после окисления персульфатом в кислой среде (вариант Б). Содержание  $\text{Cr}^{3+}$  находят по разности результатов обоих определений. По описанной методике можно определить хром в неразбавленной пробе при содержании его от 0,05 до 1,00 мг в 1 л воды.

Определению хрома мешают присутствующие в высоких концентрациях (свыше 200 мг/л) ионы  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$ ; с дифенилкарбазидом вступают в реакцию и окрашивают раствор также ванадий и шестивалентный молибден, которые в воде обычно отсутствуют.

Мешает определению также железо (1 мг/л), образующее с этим реактивом соединение, окрашивающее анализируемый раствор в желто-бурый цвет. В присутствии больших количеств марганца при окислении персульфатом осаждается двуокись марганца. Ее в таких случаях отфильтровывают через стеклянную фильтрующую пластинку.

При определении шестивалентного хрома на результаты может повлиять то обстоятельство, что  $\text{CrO}_4^{2-}$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  могут окислять некоторые содержащиеся в пробе вещества в интервале времени между взятием пробы и ее анализом. В подобных случаях хром определяют «на месте», непосредственно после отбора пробы.

В водах, окрашенных органическими веществами, непосредственно колориметрически определить хром трудно и тогда, когда эти воды имеют кислую реакцию. В этом случае определяют только общее содержание хрома («общий хром»).

### **Аппаратура**

1. Спектрофотометр ЛЕКІ, ( $\lambda = 536 \div 540$  нм).
2. Стеклянные кюветы, 10 мм.
3. Колбы мерные на 100 мл, 14 шт.

### **Реактивы**

1. Едкий натр ч. д. а., 1Н.
2. Серная кислота ч. д. а., 1Н.
3. Фосфорная кислота ч. д. а., концентрированная, 85 %.
4. Дифенилкарбазид, 0,5 %-й раствор в ацетоне.
5. Персульфат аммония ч. д. а., 0,1 %-й раствор.
6. Анализируемая вода.
7. Бихромат калия, стандартный раствор:
  - а) запасной: 1 мл раствора содержит 1,0 мг Cr;
  - б) рабочий № 1: 25,0 мл запасного стандартного раствора разбавляют дистиллированной водой до 500 мл; 1 мл раствора содержит 0,050 мг Cr;
  - в) рабочий № 2: 20,0 мл рабочего раствора № 1 разбавляют дистиллированной водой до 500 мл. **Применяют каждый раз свежеприготовленный раствор;** 1 мл раствора содержит 0,002 мг Cr.

**Калибровочная кривая.** В ряд мерных колб емкостью 100 мл отмеривают 0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 мл стандартного рабочего раствора № 2, что **после доведения объемов до 100 мл** дает серию стандартных растворов с концентрациями хрома 0; 0,02; 0,04; ...; 1,0 мг/л. Затем проводят определение по варианту А. Из полученных значений оптической плотности вычитают величину оптической плотности холостого определения и полученные величины наносят на график в виде зависимости оптической плотности от концентрации хрома.

## **Ход определения**

### *Вариант А (определение шестивалентного хрома)*

В мерную колбу емкостью 100 мл отмеривают такой объем прозрачной пробы, чтобы в нем содержалось от 0,005 до 0,1 мг хрома (при анализе воды необходимо сделать минимум 4 различных степеней разбавления). Пробу нейтрализуют, если это необходимо, определенным количеством 1Н раствора

NaOH или 1Н раствора  $H_2SO_4$ , которое устанавливают титрованием отдельной порции пробы. Затем приливают 1 мл  $H_2SO_4$  (1:1), 0,3 мл фосфорной кислоты, доводят объем дистиллированной водой до 100 мл и перемешивают. Добавляют 2 мл раствора дифенилкарбазида и снова перемешивают. Через 5 – 10 мин. после добавления дифенилкарбазида измеряют оптическую плотность раствора ( $\lambda = 536 \div 540$  нм). Из полученного значения оптической плотности пробы вычитают значение ее для холостого определения с дистиллированной водой и по калибровочной кривой находят содержание хрома.

*Вариант Б (определение общего содержания хрома)*

В колбу емкостью 100 мл отмеривают такой объем прозрачной пробы, чтобы в нем содержалось от 0,005 до 0,1 мг хрома. Пробу нейтрализуют, если необходимо, определенным количеством 1Н раствора NaOH или 1Н раствора  $H_2SO_4$ , которое устанавливают титрованием отдельной порции пробы. Затем добавляют 0,3 мл 1Н  $H_2SO_4$  и 5 – 10 мл раствора персульфата аммония, после чего кипятят раствор 20 – 25 мин. (при этом весь персульфат должен разложиться, так как его следы мешают последующему определению). Раствор выпаривают примерно до 50 мл, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, после чего продолжают анализ по варианту А.

**Расчет.** Содержание хрома вычисляют по формуле:

$$x = C \cdot 100 / V, \text{ мг/л}, \quad (1)$$

где  $C$  – содержание хрома, найденное по калибровочной кривой, мг/л;  $V$  – объем пробы, взятой для анализа, мл.

## Вопросы к коллоквиуму по лабораторной работе № 1

1. Какие есть источники поступления хрома в воду?
2. В каких формах хром присутствует в воде?
3. Чем вызвано затруднение раздельного определения  $Cr^{6+}$  и  $Cr^{3+}$  в нейтральных и щелочных водах?
4. Чем опасен хром и его формы, как он вредит организму человека? Какие установлены нормативы содержания?
5. Как очистить воду от хрома? Методы очистки.
6. Какие есть мешающие вещества при определении хрома с дифенилкарбазидом? Как устранять мешающие вещества?
7. Как получить наиболее точные результаты о концентрации хрома в воде?
8. Предложите схему очистки воды от хрома.
9. Как осуществлять контроль работы сооружений очистки воды от хрома?



## Лабораторная работа № 2. Определение железа в сточных водах

Цель работы – овладение методикой количественного колориметрического определения железа в анализируемой воде.

Железо поступает в воду при растворении горных пород. Железо может вымываться из них подземными водами. Повышенное содержание железа наблюдается в болотных водах, в которых оно находится в виде комплексов с солями гуминовых кислот. Насыщенными железом оказываются подземные воды в толщах юрских глин. В глинах много пирита  $\text{FeS}_2$ , и железо из него относительно легко переходит в воду.

Содержание железа в поверхностных пресных водах составляет десятые доли мг/л. Повышенное содержание железа наблюдается в болотных водах (единицы мг/л), где концентрация гумусовых веществ достаточно велика. Наибольшие же концентрации железа (до нескольких десятков мг/л) наблюдаются в подземных водах с низкими значениями рН и низким содержанием растворенного кислорода, а в районах залегания сульфатных руд и зонах молодого вулканизма концентрации железа могут достигать даже сотен мг/л. В поверхностных водах средней полосы России содержится от 0,1 до 1 мг/л железа, в подземных водах содержание железа часто превышает 15 – 20 мг/л.

Значительные количества железа поступают в водоемы со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и с сельскохозяйственными стоками. Очень важен анализ на содержание железа для сточных вод.

Концентрация железа в воде зависит от рН и содержания кислорода в воде. Железо в воде колодцев и скважин может находиться как в окисленной, так и в восстановленной форме, но при отстаивании воды всегда окисляется и может выпадать в осадок. Много железа растворено в кислых бескислородных подземных водах.

Анализ воды на железо необходим для самых разных типов воды – поверхностных природных вод, приповерхностных и глубинных подземных вод, сточных вод промышленных предприятий.

Содержащая железо вода (особенно подземная) сперва прозрачна и чиста на вид. Однако даже при непродолжительном контакте с кислородом воздуха железо окисляется, придавая воде желтовато-бурую окраску. Уже при концентрациях железа выше 0,3 мг/л такая вода способна вызвать появление ржавых потеков на сантехнике и пятен на белье при стирке. При содержании железа выше 1 мг/л вода становится мутной, окрашивается в желто-бурый цвет, у нее ощущается характерный металлический привкус. Все это делает такую воду практически неприемлемой как для технических, так и для питьевых нужд.

В небольших количествах железо необходимо организму человека – оно входит в состав гемоглобина и придает крови красный цвет. Но слишком высокие концентрации железа в воде для человека вредны. Содержание железа в воде выше 1 – 2 мг/л значительно ухудшает органолептические свойства, придавая ей неприятный вяжущий вкус. Железо увеличивает показатели цветности и мутности воды. ПДК железа в воде составляет 0,3 мг/л согласно СанПиН 2.1.4.1175–02 «Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников».

**Колориметрическое определение с сульфосалициловой кислотой.** Метод основан на том, что сульфосалициловая кислота образует с солями железа окрашенные комплексные соединения, причем в слабокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями трехвалентного железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (красное окрашивание), а в слабощелочной среде - как с солями  $\text{Fe}^{3+}$ , так и с солями  $\text{Fe}^{2+}$  (желтое окрашивание).

### **Аппаратура**

1. Спектрофотометр ЛЕК1, ( $\lambda = 400 \div 413$  нм).
2. Стеклянные кюветы, 10 мм.
3. Колбы мерные на 50 мл, 12 шт.
4. Колбы конические на 100 мл, 12 шт.

### **Реактивы**

1. Сульфосалициловая кислота, 20 %-й раствор.
2. Аммиак, разбавленный раствор (2:3).
3. Анализируемая вода.
4. Стандартный раствор железа:
  - а) запасной, содержащий 0,1 мг железа в 1 мл раствора;
  - б) рабочий – 25,0 мл запасного стандартного раствора разбавляют до 500 мл дистиллированной водой, каждый раз приготавливают свежий раствор; 1 мл раствора содержит 0,005 мг Fe.

**Калибровочная кривая.** В мерные колбы емкостью 50 мл отмеривают от 0 до 20 мл рабочего стандартного раствора железа, затем прибавляют 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл раствора аммиака, перемешивают и доводят объем дистиллированной водой до метки. В приготовленной таким путем серии растворов, содержащих 0; 0,05; 0,1; ... ; 2,0 мг/л железа, определяют оптическую плотность указанным ниже способом. Вычитают оптическую плотность холостой пробы. Полученные значения наносят на график против соответствующих концентраций железа в мг/л.

## Ход определения

В колбу емкостью 100 мл наливают пипеткой 50 мл анализируемой воды (необходимо выполнить минимум 4 измерения с разной степенью разбавления), затем прибавляют 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл раствора аммиака и перемешивают. Спустя 10 мин измеряют оптическую плотность окрашенного раствора при  $\lambda = 400 \div 413$  нм. Результаты определения находят по калибровочной кривой. Чувствительность метода при цветности воды до  $10^0$  ПКШ – 0,05 мг/л Fe.

**Расчет.** Содержание железа вычисляют по формуле:

$$X = C \cdot 60/V, \text{ мг/л,} \quad (2)$$

где  $C$  – концентрация железа, найденная по калибровочной кривой, мг/л; 60 – объем пробы и реагентов;  $V$  – объем пробы, взятой для анализа, мл.

## Вопросы к коллоквиуму по лабораторной работе №2

1. Какие есть источники поступления железа в воду?
2. В каких формах железо может присутствовать в воде и как это сказывается на анализ?
3. Чем опасно железо и его формы, как он вредит организму человека? Какие установлены нормативы содержания?
4. Как очистить воду от железа? Методы очистки.
5. Какие есть мешающие вещества при определении железа с сульфосалициловой кислотой? Как устранять мешающие вещества?
6. Как получить наиболее точные результаты о концентрации железа в воде?
7. Предложите схему очистки воды от железа.
8. Как осуществлять контроль работы сооружений очистки воды от железа?

## Лабораторная работа № 3. Определение меди в сточных водах

Цель работы – овладение методикой количественного титрометрического определения меди в анализируемой воде.

Медь является микроэлементом, который содержится в организме человека главным образом в виде комплексных органических соединений, и играет важную роль в процессах кроветворения. В организме человека медь участвует в образовании эритроцитов, высвобождении тканевого железа и развитии скелета, центральной нервной системы и соединительной ткани. Как

недостаток, так и избыток меди в организме вызывают его заболевание. Во вредном воздействии избытка меди решающую роль играет реакция катионов  $\text{Cu}^{2+}$  с SH-группами ферментов. Изменения содержания меди в сыворотке и коже обуславливают явления депигментации кожи (витилиго). Отравление соединениями меди могут приводить к расстройствам нервной системы, нарушению функций печени и почек и др. Известны случаи группового отравления водой, содержащей медь от 4 до 60 мг/л. Это могло быть связано с эксплуатацией медных водопроводных труб при повышении щелочности воды. ПДК меди в питьевой воде составляет 1,0 мг/л, лимитирующий показатель вредности – органолептический.

Медь и ее соединения широко распространены в окружающей среде и поэтому их часто обнаруживают в природных водах. Концентрации меди в природных водах обычно составляют десятые доли мг/л, в питьевой воде могут увеличиваться за счет вымывания из материалов труб и арматуры. Свойства меди в воде зависят от значения pH воды, концентрации в ней карбонатов, хлоридов и сульфатов. Медь придает воде неприятный вяжущий привкус в низких концентрациях, что и лимитирует ее содержание в питьевой воде.

Медь встречается в сточных водах рудообогатительных фабрик, заводов, производящих электролитную медь, гальванических цехов различных предприятий, фабрик искусственного волокна, в шахтных водах и т. д. Концентрация меди может быть от микрограммов до граммов в 1 л.

В сточных водах медь может присутствовать в виде ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  – в сточных водах фабрик искусственного волокна,  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  – в водах обогатительных фабрик, иногда в водах гальванических цехов – в виде медно-нитратных комплексов и комплексов с другими органическими лигандами. Многие из этих комплексных соединений чрезвычайно устойчивы, особенно цианидные и роданидные комплексы, поэтому предварительная обработка пробы с целью разрушения всех комплексных соединений в большинстве случаев необходима. Предварительная обработка пробы азотной и серной кислотами освобождает ее от мешающих органических веществ, роданидов, цианидов и др. Мешающее влияние железа устраняется добавлением фторид-ионов.

Для определения меди, присутствующей в сточной воде в относительно больших концентрациях, рекомендуется титрометрический метод, для определения ее в малых концентрациях – фотометрические методы.

Титрометрический или йодометрический метод определения больших количеств меди заключается в следующем. После предварительного разложения комплексных соединений медь находится в растворе в виде двухвалентных катионов ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Для связывания обычно присутствующего железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ) pH раствора приводят к 3,5 – 4 и прибавляют гидрофторид аммония  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , затем вводят иодид калия, который, реагируя с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , выделяет иод. Последний оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия с крахмалом.

### Аппаратура

1. Колбы конические на 100 мл, 10 шт.
2. Стеклянная бюретка на 25 мл.
3. Набор стеклянных пипеток.

### Реактивы

1. Анализируемая вода.
2. Иодид калия, сухой.
3. Тиосульфат натрия, стандартный 0,02 Н раствор.
4. Крахмал, 0,5 %-ный раствор.

### Ход определения

Отбирают 20 мл пробы (пробоподготовку выполнять не нужно). После этого прибавляют 0,5 г иодида калия и титруют из бюретки раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до исчезновения синего окрашивания. Титрование необходимо выполнить 10 раз и рассчитать погрешность эксперимента (среднеквадратическое отклонение).

**Расчет.** Содержание меди вычисляют по формуле:

$$x = \frac{a \cdot K \cdot 1,271 \cdot 1000}{V}, \text{ мг/л,} \quad (3)$$

где  $a$  – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл;  $K$  – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,02 Н; 1,271 – число миллиграммов меди, эквивалентное 1 мл 0,02 Н раствора тиосульфата натрия;  $V$  – объем анализируемой воды, мл.

Полученные результаты после выполнения работ по определению металлов оформляют в виде протокола установленной формы (выдает преподаватель) с рассчитанными погрешностями.

### Вопросы к коллоквиуму по лабораторной работе № 3

1. Какие есть источники поступления меди в воду?
2. В каких формах медь может присутствовать в воде и как это сказывается на анализ?
3. Чем опасна медь и его формы, как он вредит организму человека? Какие установлены нормативы содержания?
4. Как очистить воду от меди? Методы очистки.

5. Какие есть мешающие вещества при определении меди титриметрическим методом? Как устранять мешающие вещества?
6. Как получить наиболее точные результаты о концентрации меди в воде?
7. Предложите схему очистки воды от меди.
8. Как осуществлять контроль работы сооружений очистки воды от меди?

#### **Лабораторная работа № 4. Определение ХПК экспресс-методом**

Цель работы – овладение методикой ускоренного метода определения химического потребления кислорода (ХПК) в анализируемой воде.

ХПК – это величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых одним из сильных химических окислителей при определенных условиях. Существует несколько видов окисляемости воды: перманганатная, бихроматная, иодатная. Наиболее высокая степень окисления достигается методами бихроматной и иодатной окисляемости воды. ХПК выражается в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление органических веществ, содержащихся в 1 литре воды.

Состав органических веществ в природных водах формируется под влиянием многих факторов. К числу важнейших относятся внутриводоемные биохимические процессы продуцирования и трансформации, поступления из других водных объектов, с поверхностным и подземным стоком, с атмосферными осадками, с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. Образующиеся в водоеме и поступающие в него извне органические вещества весьма разнообразны по своей природе и химическим свойствам, в том числе по устойчивости к действию разных окислителей. Соотношение содержащихся в воде легко- и трудноокисляемых веществ в значительной мере влияет на окисляемость воды в условиях того или иного метода ее определения. В поверхностных водах органические вещества находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях. Последние в рутинном анализе отдельно не учитываются, поэтому различают окисляемость фильтрованных (растворенное органическое вещество) и нефилтрованных (общее содержание органических веществ) проб.

Величины ХПК природных вод изменяются в пределах от долей миллиграммов до десятков миллиграммов в литре в зависимости от общей биологической продуктивности водоемов, степени загрязненности органическими веществами и соединениями биогенных элементов, а также от влияния органических веществ естественного происхождения, поступающих из болот, торфяников и т. п. Поверхностные воды имеют более высокую ХПК по сравнению с подземными (десятые и сотые доли мг/л), исключение представляют воды нефтяных месторождений и грунтовые воды, питающиеся за счет болот. Горные реки и озера характеризуются окисляемостью 2 –

3 мг  $O_2$ /л, реки равнинные – 5 – 12 мг  $O_2$ /л, реки с болотным питанием – десятки мг  $O_2$ /л.

В водоемах и водотоках, подверженных сильному воздействию хозяйственной деятельности человека, изменение окисляемости выступает как характеристика, отражающая режим поступления сточных вод. Для природных малозагрязненных вод рекомендовано определять перманганатную окисляемость; в более загрязненных водах определяют, как правило, бихроматную окисляемость (ХПК).

Ускоренный метод определения ХПК предназначен для постоянных ежедневных анализов, проводимых с целью контроля за работой очистных сооружений или за состоянием воды в водоемах. Главная особенность метода – использование концентрированной серной кислоты. Поэтому не требуется нагревания извне, температура повышается за счет тепла, выделяющегося при смешении воды и серной кислоты.

### **Аппаратура**

1. Колбы конические на 250 мл, 12 шт.
2. Набор стеклянных пипеток.

### **Реактивы**

1. Бихромат калия 0,25 Н раствор.
2. Концентрированная серная кислота.
3. N-фенилантраниловая кислота.
4. Анализируемая вода.
5. Соль Мора 0,25 Н свежеприготовленный раствор.

### **Ход определения**

1. Устанавливаем титр приготовленного раствора соли Мора: 25 мл 0,25 Н раствора бихромата калия разбавляют дистиллированной водой до 250 мл, приливают 20 мл концентрированной серной кислоты. Перемешивают и после охлаждения титруют раствором соли Мора, прибавив несколько капель индикатора N-фенилантраниловой кислоты до изумрудной окраски раствора. Количество соли Мора, пошедшее на титрование, составило 25 мл, следовательно, титр соли Мора  $k = 1$ .

2. К исследуемой пробе объемом 5 мл прибавляют 2,5 мл 0,25 Н раствора бихромата калия, затем при перемешивании добавляют 15 мл концентрированной серной кислоты. После охлаждения полученного раствора приливают 100 мл концентрированной серной кислоты и несколько капель индикатора. Затем титруют избыток бихромата калия раствором соли Мора до изумрудной окраски раствора. Титрование необходимо выполнить 10 раз и рассчитать погрешность эксперимента (среднеквадратическое отклонение).

Аналогично проводят анализ холостой пробы.

**Расчет.** Бихроматную окисляемость определяют по формуле:

$$\text{ХПК} = \frac{2000 \cdot (a - b) \cdot k}{V}, \text{ мг О/л,} \quad (4)$$

где  $a$  – объем соли Мора, израсходованный на холостой опыт, мл;  $b$  – объем соли Мора, израсходованный на исследуемую пробу, мл;  $k$  – титр соли Мора;  $V$  – объем пробы, взятой для определения, мл.

Полученные результаты после выполнения работ по определению металлов оформляют в виде протокола установленной формы (выдает преподаватель) с рассчитанными погрешностями.

### Вопросы к коллоквиуму по лабораторной работе № 4

1. Что такое ХПК?
2. ХПК показывает наличие каких веществ в воде?
3. Какие есть источники увеличения ХПК в воде?
4. Почему нужно контролировать ХПК в воде? Какие установлены нормативы содержания?
5. Как снизить ХПК в воде? Методы очистки.
6. Предложите схему очистки воды от ХПК.
7. Как осуществлять контроль работы сооружений очистки воды от ХПК?

### Лабораторная работа № 5. Удельная электропроводность

Цель работы – овладение методикой определения электропроводности и солесодержания анализируемой воды.

В водах, содержащих преимущественно неорганические вещества, т. е. в питьевых водах, а также в большинстве поверхностных и некоторых сточных водах удельная электропроводность служит приблизительным показателем концентрации неорганических электролитов. В сточных водах, содержащих соли органических кислот или оснований, удельная электропроводность является ориентировочным показателем концентрации неорганических и органических электролитов.

Удельное сопротивление  $\rho$  (Ом·см) проводника определяется выражением:

$$\rho = a \cdot R/l, \quad (5)$$

где  $R$  – сопротивление, Ом;  $l$  – длина проводника см;  $a$  – поперечное сечение проводника в см<sup>2</sup>.



Удельная электропроводность  $\kappa$ ,  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  – величина, обратная удельному сопротивлению  $\rho$ .

Эквивалентная электропроводность  $\lambda$  в  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{г-экв}^{-1}$  – это электропроводность такого объема ( $\varphi$ ,  $\text{см}^3$ ) раствора, в котором содержится 1 г-экв растворенного вещества, причем электроды находятся на расстоянии 1 см друг от друга, и определяется по формуле:

$$\lambda = 1000 \kappa / c, \text{ см}^2/(\text{г-экв Ом}), \quad (6)$$

где  $c$  – концентрация раствора, г-экв/л.

Для сильных электролитов (например, NaCl, HCl, NaOH) эквивалентная электропроводность мало зависит от концентрации раствора, т. е. удельная электропроводность  $\kappa$  пропорциональна концентрации. Это обстоятельство позволяет обеспечивать непрерывный контроль работы ионообменных установок обессоливания воды с помощью регистраторов электропроводности и pH-метров. Для слабых электролитов (например, уксусной кислоты) эквивалентная электропроводность значительно уменьшается с увеличением концентрации, так как в концентрированных растворах большая часть электролита недиссоциирована, что не способствует переносу ионов при прохождении электрического тока через растворы.

Приведенные в табл. 1 значения показывают, что величина  $\lambda$  изменяется примерно на 1 % на каждые 100 мг/л KCl или NaOH.

Таблица 1 – Значения  $\lambda$  при различных концентрациях электролитов при 25 °С,  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{г-экв}^{-1}$

Концентрация, г-экв/л	KCl	NaOH	Уксусная кислота
0*	150	248	300
0,01	141	238	15
0,05	133	-	10

\* Бесконечное разбавление.

Эквивалентная электропроводность растворов при бесконечном разбавлении ( $\lambda^0$ ) приводится для установления ее связи с подвижностью ионов при бесконечном разбавлении  $\lambda_+^0$  и  $\lambda_-^0$ , что определяется уравнением:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0. \quad (7)$$

Это уравнение вместе с данными о подвижности ионов позволяет вычислить значения  $\lambda^0$ , которые для растворов сильных электролитов близки к 1 при любой концентрации. Значения подвижности ионов при бесконечном разбавлении, при 25 °С приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Подвижность ионов в воде при 25 °С

Катион	$\lambda^0_+$	Анион	$\lambda^0_-$
H <sup>+</sup>	350	ОН <sup>-</sup>	198
Na <sup>+</sup>	50	Cl <sup>-</sup>	76
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5
½Ca <sup>2+</sup>	60	½SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	80

Величина  $\lambda^0$  увеличивается примерно на 2,3 % при повышении на 1 °С в пределах комнатной температуры для указанных ионов, за исключением H<sup>+</sup> (1,6 % на 1 °С) и ОН<sup>-</sup> (1,8 % на 1 °С).

Если известна электропроводность разбавленного раствора сильного электролита, то может быть найдено приближенное значение концентрации раствора следующим способом:

1) определяем величину  $\lambda^0$  для рассматриваемого электролита, используя уравнение эквивалентной электропроводности (3) и данные табл. 2.

2) предполагая, что  $\lambda$  не зависит от концентрации, подставляем в уравнение (2)  $\lambda^0$  и экспериментально измеренную величину удельной электропроводности раствора.

Для воды, содержащей сильные электролиты (такие как конденсаты), применение метода подвижности ионов для ориентировочных расчетов должно быть обосновано точным знанием качественного состава присутствующих электролитов. Попадание углекислого газа способствует образованию карбонатов, значительно уменьшающих электропроводность раствора. Электропроводность измеряют для контроля за солесодержанием котловой воды, для определения качества обессоленной и обескремниевой воды методами ионного обмена. До определения электропроводности следует проводить нейтрализацию.

В табл. 3 приведены данные, характеризующие влияние некоторых солей, обнаруженных в котловой воде, на ее электропроводность.

В примерах 1 и 2 показано практическое применение этих данных. Следует добавить, что для определения электропроводности растворов, содержащих значительные количества слабых кислот или оснований (например, углекислоту или аммиак), необходимо предварительно установить (например, вычислением по значению рН) количество действительно присутствующих ионов.

Таблица 3 – Удельная электропроводность воды высокой чистоты при 20 °С

Характеристика воды	Удельная электропроводность, мкОм <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>
Теоретический минимум удельной электропроводности	0,04
Тройная дистилляция в кварце	≈0,5
Однократная дистилляция в стекле	≈2
Чистая вода в равновесии с атмосферным воздухом, свободным от NH <sub>3</sub> ., но содержащим CO <sub>2</sub>	≈1
<i>Вода, обессоленная методом ионного обмена:</i>	( Пример 2, см. ниже)
Раздельное ионирование	
одноступенчатое	≈10-20
двухступенчатое	≈1-5
Совместное ионирование	0,1-1
Чистая вода, содержащая 1 мг/л NaCl	1,9
То же, 1 мг/л NaOH	5,6
-“- 1 мг/л Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,6

Электропроводность разбавленных растворов солей слабых кислот не пропорциональна их концентрациям в отличие от нейтральных солей, где эта пропорциональность сохраняется. Это приводит к неточности при определении соледержания котловой воды при измерении ее электропроводности, так как эта вода содержит обычно карбонат натрия, а иногда и фосфат натрия. Возникающая при этом ошибка, однако, несущественна.

#### Примеры

1. Определить удельную электропроводность воды, содержащей 1 мг/л NaCl и 0,5 мг/л NaOH при 20 °С.

Для Na<sup>+</sup>, как видно по табл. 2, при 25 °С  $\lambda^0_+ = 50 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{г-экв}^{-1}$ .

Таким образом, с учетом изменения температуры, при 20 °С эта величина составит  $\lambda^0_+ = 44 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2 \text{ г-экв}^{-1}$ .

Аналогично для Cl<sup>-</sup> при 25 °С  $\lambda^0_- = 76 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{г-экв}^{-1}$ , а при 20 °С эта величина равна  $67 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{г-экв}^{-1}$ .

$$\lambda^0 = \lambda^0_+ + \lambda^0_- = 44 + 67 = 111 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{г-экв}^{-1}.$$

Для NaOH по аналогичным расчетам  $\lambda = 224 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{г-экв}^{-1}$ .

Для NaCl концентрация  $c = 1 / (58,5 \cdot 10^3) \text{ г-экв/л}$ , тогда

$$\kappa = 1 \cdot 111 / (58,5 \cdot 10^3 \cdot 10^3) = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}.$$

Для NaOH подобным же образом:  $\kappa = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ .

Отсюда общая удельная электропроводность:

$$\kappa = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1} = 4,7 \text{ мкОм}^{-1}\text{см}^{-1}.$$

2. Определить удельную электропроводность чистой воды в равновесии с атмосферным воздухом при 25 °С.

Величина рН такой воды равна примерно 5,6 (см. курс «Химия окружающей среды»). Это характеризует концентрацию ионов водорода и

ионов гидроксила. Единственным ионом, который может присутствовать при этом значении рН, является ион бикарбоната, следовательно:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-].$$

Однако концентрация ионов  $[\text{OH}^-]$  мала по сравнению с ионами  $[\text{H}^+]$ , поэтому:

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-].$$

Для  $[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-]$   $\lambda = 400 \cdot \text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{г-экв}^{-1}$  и концентрация для каждого равна  $10^{-5,6}$  г-моль/л.

Тогда, согласно формуле удельной электропроводности,

$$\kappa = 10^{-5,6} \cdot 400/1000 \approx 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1} \approx 1 \text{ мкОм}^{-1}\text{см}^{-1}.$$

Для определения электропроводности пробу нельзя консервировать. Рекомендуется проводить измерения не позднее, чем через сутки после отбора пробы. Определение проводится при  $20^\circ\text{C}$ .

### Аппаратура

1. Кондуктометр.
2. Пластиковый стакан на 100 мл.

### Реактивы

1. Анализируемый раствор NaCl № 1.
2. Анализируемый раствор NaCl № 2.
3. Анализируемый раствор NaCl № 3.
4. Анализируемый раствор NaCl № 4.
5. Дистиллированная вода.
6. Фильтровальная бумага.

### Ход определения

Пробу анализируемой воды наливают в пластиковый стакан, в который погружают двухэлектродную ячейку погружного типа кондуктометра. Отмывают ее поверхность многократным ополаскиванием. После отмывания определяют удельную электропроводность (**внимательно следите за размерностью на электронном табло прибора**) и температуру пробы воды.

**Расчет.** Концентрацию NaCl вычисляют по формуле:

$$c = 1000 \cdot \kappa / \lambda^0, \text{ г-экв/л}, \quad (8)$$

где  $\kappa$  – удельная электропроводность пробы воды,  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ;  $\lambda^0$  – эквивалентная электропроводность анализируемого раствора NaCl,  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{г-экв}^{-1}$ .

Определяют удельную электропроводность проб воды различного состава по заданию преподавателя. Рассчитывают концентрации компонентов в

анализируемой воде. Полученные результаты после выполнения работ по определению электропроводности и концентрации оформляют в виде протокола установленной формы (выдает преподаватель).

### **Вопросы к коллоквиуму по лабораторной работе № 5**

1. Что показывает эквивалентная электропроводность при анализе воды?
2. Что такое солесодержание воды?
3. На чем основан непрерывный контроль работы ионообменных установок обессоливания?
4. Какая зависимость соблюдается при определении удельной электропроводности для сильных электролитов?
5. Почему не сохраняется зависимость  $\kappa = f(C)$  для систем, содержащих слабые электролиты?
6. Предложите схему очистки воды с высоким содержанием солей?
7. Какие существуют методы и оборудование по очистке воды от солей?

### **Лабораторная работа № 6. Реагентная очистка сточных вод, содержащих шестивалентный хром**

Цель работы – выявление условий, обеспечивающих эффективную очистку сточных вод от соединений шестивалентного хрома.

Хром (VI) содержится в сточных водах химических, металлургических, машиностроительных предприятий и других производств, обычно в количествах от 10 до 500 мг/л. При движении такой воды по трубопроводам на их стенках откладываются соединения хрома, уменьшая проходное сечение трубопровода. Предельно допустимая концентрация соединений хрома в водоемах составляет 0,1 мг/л в перерасчете на Cr(VI). Сточные воды, поступающие на биологические очистные сооружения, также должны иметь концентрацию Cr(VI) не выше 0,1 мг/л, так как к нему весьма чувствительны микроорганизмы активного ила.

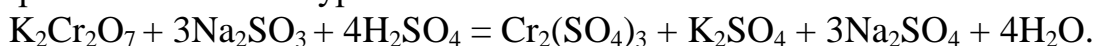
Наибольшее распространение в практике очистки промышленных сточных вод от соединений шестивалентного хрома получил реагентный метод. Реагентная химическая очистка основана на восстановлении Cr(VI) до Cr(III), который затем осаждают в виде Cr(OH)<sub>3</sub>. Возможно также осаждение Cr(VI) в виде солей бария, свинца и др.

В качестве восстановителей используют диоксид серы, бисульфит натрия, сульфит натрия, железный купорос. Реакции восстановления Cr(VI) до

Cr(III) обычно проводят в кислой среде, так как в этом случае проявляется наибольшая окислительная активность хроматов ( $E = 1,33V$ ).

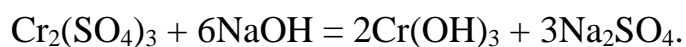
Однако при выборе оптимальных значений pH для проведения окислительно-восстановительного процесса необходимо учитывать, что восстановительная активность некоторых реагентов (например, железного купороса) сильнее выражена в щелочной среде. Поэтому оптимальные для данной реакции значения pH целесообразно установить опытным путем. Для осаждения хрома (III) в виде  $Cr(OH)_3$  используют известковое молоко, едкий натр, углекислый натрий и др. Наиболее полное осаждение достигается при pH 8 – 9.

При использовании для восстановления хроматов сульфита натрия реакция протекает согласно уравнению:



Полнота процесса восстановления определяется концентрациями Cr(VI) и  $Na_2SO_3$ , их соотношением и pH реакционной среды.

Для осаждения  $Cr(OH)_3$  может быть использована реакция с гидроксидом натрия:



### **Аппаратура**

1. pH-метр.
2. Спектрофотометр LEKI, ( $\lambda = 430$  нм).
3. Стеклокюветы, 10 мм.
4. Цилиндры мерные на 250 мл – 9 шт.
5. Стеклопалочки с резиновыми наконечниками – 9 шт.
6. Набор стеклянных мерных пипеток.

### **Реактивы**

1. Раствор  $K_2Cr_2O_7$ , 1Н, 47,3 г/л, содержание хрома 17,3 г/л – 0,5 л.
2. Раствор  $Na_2SO_3$ , 1Н, 63,0 г/л.
3. Раствор  $H_2SO_4$ , 1Н.
4. Раствор NaOH, 1Н.

### **Ход определения**

Экспериментальное определение оптимальных условий восстановления хромата и его последующего осаждения сводится к последовательному выявлению влияния на процесс кислотности и pH реакционной смеси, концентрации растворов бихромата калия, избытка восстановителя относительно его стехиометрического расхода, величины pH при осаждении  $Cr(OH)_3$  раствором щелочи.

При необходимости могут быть экспериментально определены также дозы коагулянтов или флокулянтов, требующиеся для интенсификации процесса осаждения образовавшегося  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

#### 1. Выявление влияния pH реакционной среды

В серию из 9 цилиндров на 250 мл последовательно вводятся отмеренные объемы воды, бихромата калия, серной кислоты и сульфита натрия (табл. 4). После введения каждого реагента производится перемешивание содержимого цилиндров, а после введения раствора сульфита натрия – перемешивание в течении 5 мин. с наблюдением за изменением цвета растворов.

После этого из цилиндров, в которые был введен сульфит натрия, отбираются пробы раствора для определения pH и оптической плотности растворов при  $\lambda = 430$  нм. Пробы после определения pH и оптической плотности возвращаются в соответствующие цилиндры. Полученные данные вносят в табл. 4. По полученным результатам строят график  $D^{(430)} = f(\text{pH})$ , по которому судят о влиянии pH на степень восстановления хрома. Следует отметить, что анион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  имеет желтую окраску, а катион  $\text{Cr}^{3+}$  – зеленую. Поэтому оптическая плотность раствора, содержащего более высокую концентрацию шестивалентного хрома при  $\lambda = 430$  нм, будет выше. По полученной зависимости делают вывод об оптимальном диапазоне pH восстановления хрома.

#### 2. Определение pH наилучшего осаждения $\text{Cr}^{3+}$

После того, как была определена степень восстановления хрома, в цилиндры с исследуемой водой вводят  $\text{H}_2\text{SO}_4$  согласно табл. 4. При этом происходит полное восстановление хрома во всех цилиндрах. Затем в каждом цилиндре создают различные значения pH путем добавления раствора NaOH.

Таблица 4 – Форма записи результатов

№	Состав реакционной смеси, мл				Показатели после перемешивания		Добавлено реагентов, мл		Показатели после осаждения			
	цилиндр	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 1 Н	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 Н	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 1 Н	pH	D <sup>(430)</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 Н	NaOH 1 Н	pH	a <sub>0</sub>	Осаждение
1		200	2,5	-	-							
2		193	2,5	-	5			10	5			
3		190	2,5	2	5			7	6			
4		187	2,5	5	5			5	7			
5		185	2,5	7	5			2	8			
6		180	2,5	10	5			1	9			
7		180	2,5	7	5			4	5			
8		180	2,5	7	5			4	6			
9		180	2,5	7	5			7	9			

Содержимое цилиндров тщательно перемешивают и после 30 мин. отстаивания определяют pH и объем осадка (a<sub>0</sub>). Также визуально судят об эффективности осаждения гидроксида хрома. Полученные результаты заносят в табл. 4 и делают вывод об оптимальном диапазоне pH выделения Cr(OH)<sub>3</sub>.

### Вопросы к коллоквиуму по лабораторной работе № 6

1. Какие реагенты используют для восстановления хрома (6+)?
2. Какая форма хрома более опасна и почему?



3. Какие параметры необходимо контролировать при реагентном восстановлении хрома?
4. Какие существуют методы и оборудование очистки воды от хрома?
5. Предложите и обоснуйте схему очистки воды от хрома (6+)?
6. Как повысить эффективность реагентной очистки воды от хрома?

### **Лабораторная работа № 7. Нейтрализационная очистка сточных вод, содержащих тяжелые металлы**

Цель работы – расчет и определение условий, обеспечивающих эффективную очистку кислых сточных вод с примесями тяжелых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ).

В кислых сточных водах практически всегда присутствуют ионы тяжелых металлов, поэтому дозу реагента следует определять с учетом выделения в осадок солей тяжелых металлов. Теоретический расход реагентов для нейтрализации сточных вод и удаления металлов приведен в табл. 5 и 6.

Расход реагентов (кг/ч) для нейтрализации сточных вод  $Q$  ( $\text{м}^3/\text{ч}$ ) находится из зависимости:

$$G = k_3 \cdot (100/B) \cdot Q \cdot a \cdot C, \quad (9)$$

количество реагентов для нейтрализации кислых стоков, содержащих соли тяжелых металлов, определяют из соотношения:

$$G = k_3 \cdot (100/B) \cdot Q \cdot (a \cdot C + v_1 \cdot C_1 + v_2 \cdot C_2 + \dots + v_n \cdot C_n), \quad (10)$$

где  $k_3$  – коэффициент запаса расхода реагента по сравнению с теоретическим, равный для известкового молока 1,1, для известкового теста и сухой извести 1,5;  $B$  – количество активной части в товарном продукте, %;  $Q$  – количество сточных вод, подлежащих нейтрализации,  $\text{м}^3$ ;  $a$  – расход реагента для нейтрализации, кг/кг (см. табл. 5);  $C$  – концентрация кислоты или щелочи, кг/ $\text{м}^3$ ;  $C_1, C_2, \dots, C_n$  – концентрация металлов кг/ $\text{м}^3$ ;  $v_1, v_2, \dots, v_n$  – удельный расход реагента, кг/кг (см. табл. 6).

#### **Аппаратура**

1. рН-метр лабораторный.
2. Спектрофотометр ЛЕКІ.
3. Стеклокюветы, 10 мм.
4. Бюретки.
5. Лабораторный реактор.
6. Набор мерных пипеток.
7. Колбы мерные и конические на 50, 100 мл.

#### **Реактивы**

1. Раствор NaOH 1л 1Н и 0,1Н.
2. Раствор фенолфталеина 0,5 %-ный.

3. Реактивы для титрометрического определения меди (см. лабораторную работу № 3).
4. Реактивы для фотометрического определения содержания железа в воде (см. лабораторную работу № 2).
5. Исследуемая вода.
6. Мерные цилиндры на 1000, 500 и 250 мл.

Таблица 5 – Теоретический расход реагентов для нейтрализации кислот

Реагент	Удельный расход реагентов для нейтрализации кислот, <i>a</i> , кг/кг					
	серная	соляная	азотная	фосфорная	уксусная	плавиковая
CaO	0,57	0,77	0,44	0,86	0,47	1,70
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,75	1,01	0,59	1,13	0,62	1,85
NaOH	0,82	1,09	0,63	1,22	0,67	2,00
KOH	1,14	1,53	0,89	1,71	0,94	2,80
CaCO <sub>3</sub>	1,02	1,37	0,80	1,53	0,83	2,50
MgCO <sub>3</sub>	0,86	1,15	0,67	1,21	0,70	2,10
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,09	1,45	0,84	1,62	0,89	2,63

Таблица 6 – Удельный расход реагентов, необходимый для удаления металлов

Металл	Удельный расход реагентов, <i>b</i> , кг/кг			
	CaO	Ca(OH) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH
Цинк	0,85	1,13	1,60	1,22
Никель	0,95	1,26	1,80	1,36
Медь	0,88	1,16	1,66	1,26
Железо	1,00	1,32	1,90	1,43
Свинец	0,27	0,36	0,51	0,38

## Ход работы

Экспериментальное определение оптимальных условий нейтрализации сточных вод, содержащих примеси тяжелых металлов, сводится к определению концентраций примесей солей металлов, определению кислотности (щелочности) исследуемой системы, выбору и расчету количества реагентов, способствующих выделению и удалению компонентов металлов из смеси сточных вод.

В мерный цилиндр наливают 500 мл исследуемой воды. Остальную часть воды используют для определения ее химических характеристик, значения которых записывают в табл. 7:

- кислотность сточной воды и рН (см. методические указания к лабораторным работам по курсу «Химия окружающей среды и экологический мониторинг»);
- концентрацию железа;
- концентрацию меди.

На основе полученных данных производится расчет необходимого количества нейтрализующего реагента  $G$  (известь, сода, гидроксид натрия и другие по указанию преподавателя). На основе расчетных данных проводят технологический процесс нейтрализации в лабораторной установке и контролируют процесс, устанавливая следующие параметры:

- величину рН системы после нейтрализации;
- эффективность удаления железа;
- эффективность удаления меди;
- объем осадка после нейтрализации;
- количество сухого вещества осадка (кг), которое образуется при нейтрализации 1 м<sup>3</sup> сточной воды в лабораторной установке.

Таблица 7 – Форма записи результатов

Показатели	рН	Кислотность г-экв/л	Концентрация, кг/м <sup>3</sup>	
			Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
До процесса очистки				
После процесса очистки				
Эффективность удаления, %				
Характеристика осадка	Экспериментальный объем, мл		Расчетная концентрация сухих веществ, мг	

В конце работы делаются выводы об эффективности процесса очистки сточной воды.

## Вопросы к коллоквиуму по лабораторной работе № 7

1. Какие реагенты используют для нейтрализации воды?
2. Какие методы нейтрализации существуют?
3. Какие параметры необходимо контролировать при реагентной очистке воды от тяжелых металлов?
4. Какие существуют методы и оборудование очистки воды от тяжелых металлов?
5. Предложите и обоснуйте схему очистки от цинка?
6. Предложите и обоснуйте схему нейтрализационной очистки воды от свинца?
7. Как повысить эффективность реагентной очистки воды от тяжелых металлов?

## Лабораторная работа № 8. Определение седиментационных характеристик активного ила и модельной суспензии

Цель работы – научиться определять седиментационные характеристики активного ила, ознакомиться с закономерностями его осаждения, построение кривой кинетики осаждения суспензии и определение гидравлической крупности частиц при заданной эффективности очистки.

### Часть 1. Основные положения

Хлопья активного ила образуются в результате флокуляции бактериальных клеток. Флокулянтами служат выделяемые бактериями и простейшими биополимеры. В перемешиваемой среде (в условиях аэротенка) образуются хлопья со средним размером около 0,1 мм. Чем интенсивнее перемешивание, тем меньше средний размер хлопьев. При отключении перемешивания (в зоне отстаивания вторичных отстойников) хлопья ила быстро укрупняются. При увеличении размера хлопьев скорость их осаждения возрастает. По мере укрупнения и осаждения хлопьев они образуют сплошной слой осадка. Скорость осаждения хлопьев сплошным слоем постепенно падает, а затем стабилизируется. В соответствии с указанными закономерностями выделяют 3 зоны на кривой осаждения активного ила (рис. 1): зона свободного осаждения хлопьев ила, зона осаждения сплошным слоем (зонное или стесненное осаждение), зона уплотнения ила (уменьшение объема ила за счет деформации и более плотной упаковки хлопьев). Уплотнение ила завершается через 6 – 12 часов.

К седиментационным характеристикам относятся: иловый индекс, скорость осаждения хлопьев, концентрация неосевших взвешенных веществ.

Иловый индекс – это объем, занимаемый 1 г активного ила (по а. с. в.) после 30 мин. отстаивания иловой смеси в стандартном литровом цилиндре:

$$I = V_{oc}/(V_{см} \cdot x), \quad (11)$$

где  $i$  – иловый индекс,  $см^3/г$ ;  $V_{oc}$  – объем осадка ила через 30 мин. отстаивания,  $см^3$ ;  $V_{см}$  – объем иловой смеси, взятой для анализа,  $V_{см} = 1л.$ ;  $x$  – концентрация активного ила в иловой смеси по а.с.в.,  $г/л$ .

Увеличение концентрации ила в иловой смеси влияет на закономерности его осаждения. При низких концентрациях ила его осаждение проходит все 3 стадии (свободное и зонное осаждение, уплотнение). При достаточно высоких концентрациях ила ( $x \geq 1 - 5 г/л$ ) быстро формируется сплошной слой и стадия свободного осаждения хлопьев практически отсутствует. Дальнейшее увеличение концентрации ила приводит к исчезновению второй стадии, т. е. практически сразу идет уплотнение ила. В результате иловый индекс оказывается зависящим от дозы ила в иловой смеси, взятой для анализа (рис. 2). Причем на этой зависимости можно выделить три зоны.

В первой зоне ( $x < x_{кр}$ ) иловый индекс не зависит от концентрации ила в исходной иловой смеси. Во второй зоне, отвечающей отсутствию стадии свободного осаждения хлопьев, иловый индекс возрастает с увеличением концентрации ила. В третьей зоне, соответствующей дозам ила, при которых идет его уплотнение, иловый индекс падает с увеличением концентрации ила.

Критическая концентрация ила ( $x_{кр}$ ), ниже которой иловый индекс постоянен (см. рис. 2), для различных активных илов составляет от 1 до 5  $г/л$ . Принято оценивать иловый индекс именно в первой зоне, т. е. при  $x < x_{кр}$ . Поэтому для правильного определения илового индекса необходимо знать величину  $x_{кр}$  данного ила и перед анализом при необходимости разбавлять иловую смесь до концентрации ила, не превышающей  $x_{кр}$ . Если величина  $x_{кр}$  неизвестна, то рекомендуется разбавлять иловую смесь до концентрации 1  $г/л$ .

Активный ил с хорошими седиментационными свойствами имеет иловый индекс не более 100  $см^3/г$ , удовлетворительным седиментационным характеристикам отвечает иловый индекс от 100 до 200  $см^3/г$ . Плохо оседающий или «вспухший» активный ил имеет иловый индекс свыше 200  $см^3/г$ . Вспухание ила ведет к нарушению процесса биологической очистки в аэротенках.

**Задание 1.** Найти критическую концентрацию ила  $x_{кр}$

#### **Аппаратура и реактивы**

1. Мерные цилиндры на 250 мл, 6 шт.
2. Секундомер.
3. Исходная иловая смесь.

## Ход работы

Экспериментальное получение зависимости илового индекса от концентрации ила в иловой смеси сводится к следующему. В мерные цилиндры наливают соответствующие объемы исходной иловой смеси и доводят дистиллированной водой до 250 мл с целью получения серии иловой смеси с разной концентрацией активного ила. Содержимое цилиндров тщательно перемешивают и оставляют на 30 мин. По истечении указанного времени измеряют объем осадка и заносят результаты исследования в табл. 8.

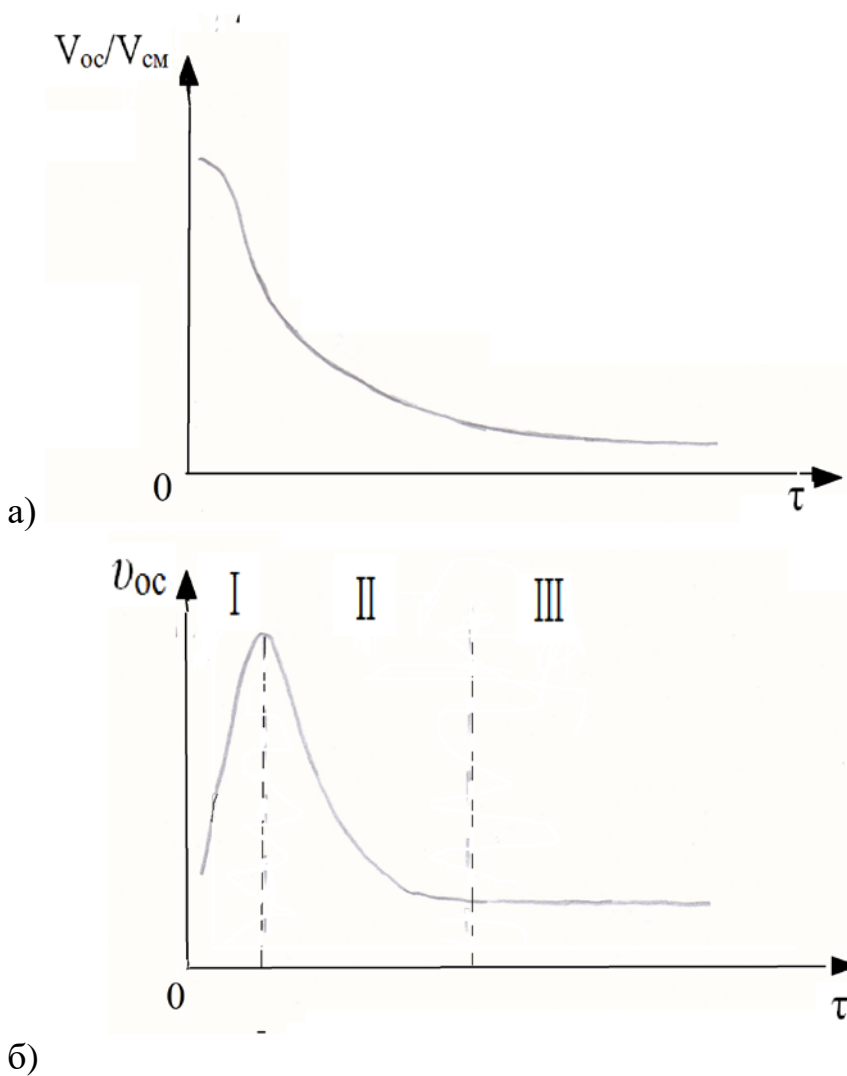


Рис. 1. Кинетика осаждения активного ила:

а) – интегральная форма; б) – дифференциальная форма.

$V_{ос}/V_{см}$  – доля объема осадка от объема иловой смеси;  $v_{ос}$  – скорость осаждения ила (скорость границы раздела осадка и осветленной воды), мм/с;  $\tau$  – время отстаивания иловой смеси в цилиндре, с; I – зона свободного осаждения; II – зона осаждения сплошным слоем; III – зона уплотнения ила.

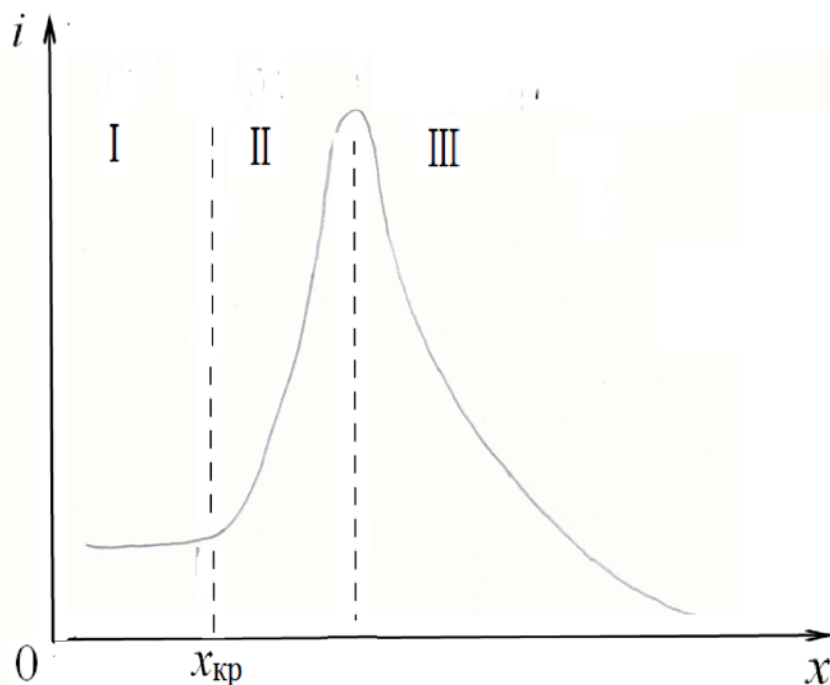


Рис. 2. Зависимость илового индекса ( $i$ ) от концентрации активного ила ( $x$ ) в иловой смеси, взятой на анализ:

$x_{кр}$  – критическая концентрация активного ила; I – зона постоянства илового индекса; II – зона возрастания илового индекса с увеличением дозы ила; III – зона уменьшения илового индекса с увеличением дозы ила.

Таблица 8 – Форма записи результатов исследования

№ цилиндра	V, мл объем иловой смеси	x, концентрация ила	V <sub>ос</sub> , мл объем осадка иловой смеси	i, иловый индекс
1				
2				
3				
4				
5				
6				

После заполнения таблицы строят график зависимости  $i = f(x)$  и определяют  $x_{кр}$ .

**Задание 2.** При концентрации ила менее критической снять кривую осаждения ила от времени отстаивания. Выделить зоны свободного осаждения, осаждения сплошным слоем и уплотнения. Определить иловый индекс и оценить седиментационные свойства ила (плохие, удовлетворительные, хорошие).

#### Аппаратура и реактивы

1. Мерный цилиндр на 500 мл.
2. Секундомер.
3. Исходная иловая смесь.

#### Ход работы

Приготовим иловую смесь с концентрацией ила меньше  $x_{кр}$ . Хорошо перемешиваем иловую смесь и переливаем в мерный цилиндр. Включаем секундомер и снимаем значения объема осадка и время осаждения в течение 1 часа. Полученные в результате эксперимента данные заносим в табл. 9.

Таблица 9 – Форма записи результатов исследования

№	$\tau$ , время осаждения, с.	$V_{ос}$ , мл объем осадка иловой смеси	$V_{ос}/ V_{см}$	$v_{ос}$ , мл/с, $v_{ос} = V_{ос}/ \tau$ скорость осаждения ила
1	0	500	1	0
2	10			
...				
n	3600			

После заполнения таблицы строят зависимости  $V_{ос}/ V_{см} = f(\tau)$  и  $v_{ос} = f(\tau)$  и делают выводы о седиментационных свойствах ила.

#### Часть 2. Основные положения

Седиментация (лат. – оседание) естественный процесс выделения из воды грубодисперсных примесей путем осаждения или всплывания под влиянием силы тяжести. В технике очистки воды седиментация или отстаивание – самая распространенная и достаточно эффективная технология. Для повышения эффективности отстаивания следует ограничить турбулентность потока, что достигается уменьшением скорости движения воды в отстойниках или



созданием условий для ламинаризации потока. Основной технологической характеристикой грубодисперсных примесей является гидравлическая крупность частицы, т. е. скорость ее свободного осаждения в неподвижной воде, имеющей температуру +20 °С.

Под свободным осаждением понимается осаждение в условиях, когда оседающая частица не взаимодействует с другими частицами. Гидравлическая крупность является важной характеристикой, определяющей размеры сооружений механической очистки, особенно отстойника. Ее можно определить расчетным способом (по формуле Стокса) и экспериментально (более точно).

Экспериментальное определение гидравлической крупности производят при помощи торсионных весов (рис. 3) непосредственным взвешиванием выпавшего на чашечку осадка. Эксперимент следует проводить в помещении с постоянной температурой, близкой к температуре исследуемой воды.

### Ход определения

Перед анализом определяют массу чашечки, погруженной на определенную глубину  $h$  в дистиллированную воду. После этого в цилиндр (стакан) наливают исследуемую воду до верхней риски. После тщательного перемешивания чашечку опускают в воду и одновременно включают секундомер и определяют привес осадка на чашечке через определенные промежутки времени (время эксперимента 30 мин.). Результаты заносят в табл. 10. Эксперимент повторяют три раза.

Таблица 10 – Форма записи результатов

№	Масса чашечки с осадком, $M$ , мг	Время, $t$ , с	Масса осадка, $m$ , мг	Эффект осветления, Э, %	Примечание
1					
2					
...					
30					

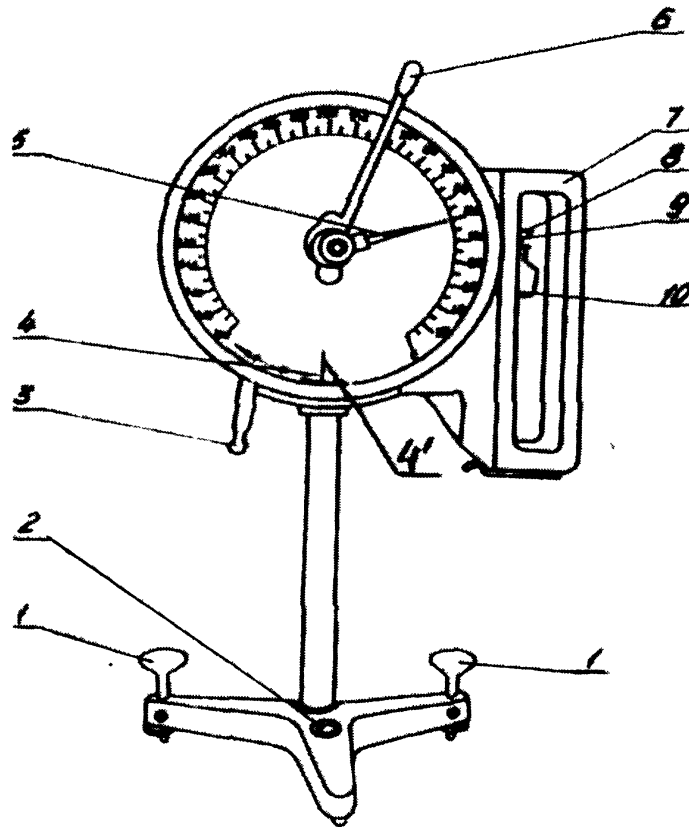


Рис. 3. Весы торсионные:

1 – винт; 2 – уровень сферический; 3 – рычаг; 4 – стрелка контрольная; 4' – нулевая отметка; 5 – стрелка отсчетная; 6 – поводок; 7 – крышка; 8 – коромысло; 9 – крючок; 10 – чашечка (заменяется капроновой нитью с крючком)

Масса осадка на чашечке определяется по формуле:

$$M = M - m_{\text{ч}}, \quad (12)$$

где  $m_{\text{ч}}$  – масса чашечки в воде;  $M$  – масса чашечки с осадком.

Эффект осветления рассчитывают по следующей формуле:

$$\mathcal{E} = (m_i / m_{\infty}) \cdot 100 \%, \quad (13)$$

где  $m_{\infty}$  – конечная масса осадка на чашечке в конце эксперимента, мг;  $m_i$  – текущие массы осадка на чашечке, мг.

По полученным результатам строят график зависимости  $\mathcal{E} = f(t)$  (рис. 4).

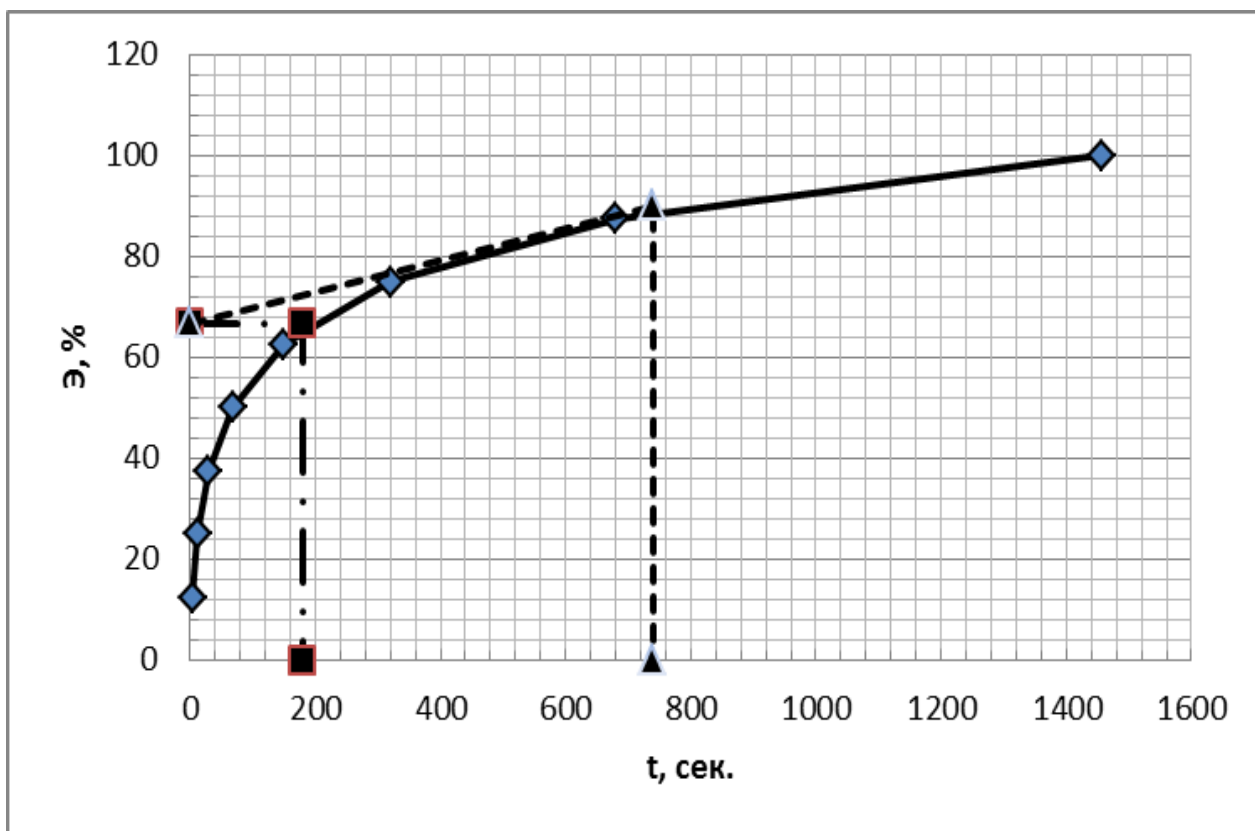


Рис. 4. Зависимость эффективности осаждения от времени

По графику определяют минимальную ( $u_{\min}$ ) и охватывающую ( $u_{\text{охв}}$ ) гидравлические крупности исследуемой взвеси при рассчитанном значении эффективности осветления  $\mathcal{E}$  (см. расчетное задание). Для этого проводят касательную и перпендикуляр к седиментационной кривой из ординаты  $\mathcal{E}$  и определяют время осаждения частиц, обеспечивающих эту эффективность ( $t_1$  и  $t_2$  соответственно). Гидравлическая крупность частиц рассчитывается по формулам:

$$u_{\min} = h/t_1 \quad , \quad u_{\text{охв}} = h/t_2. \quad (14)$$

### Расчетное задание

Рассчитать эффективность осветления сточной воды по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100 \%, \quad (15)$$

где  $C_0$ ,  $C_i$  – концентрации взвешенных веществ до и после осветления представлены в табл. 11.

Таблица 11 – Исходные данные для расчетного задания

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$C_0$ , мг/л	300	350	400	280	290	250	320	360	400
$C_i$ , мг/л	90	50	100	60	70	90	150	100	120

### Вопросы к коллоквиуму по лабораторной работе № 8

1. Что такое иловый индекс? Как его определяют?
2. Что такое «вспухший» ил? В чем причины и как их устранить?
3. Какие показатели качества воды и как изменяются до и после аэротенка?
4. Что такое активный ил? Что такое доза ила?
5. Что такое гидравлическая крупность?
6. Какие виды гидравлической крупности вы знаете, и для чего они используются?
7. Как повлиять на величину гидравлической крупности?
8. Как определить гидравлическую крупность?

### Лабораторная работа № 9. Очистка воды от нефтепродуктов

Цель работы – изучения процессов очистки воды от нефтепродуктов путем их отстаивания, фильтрования и адсорбционной очистки, принципов их работы, оценки эффективности работы различных видов загрузок фильтров, параметров процесса фильтрации и подбора технологических цепочек фильтрации воды на основе определения исходного качества исходной воды.

**Общие положения.** Нефть и продукты ее переработки представляют собой чрезвычайно сложную, непостоянную по составу и разнородную смесь веществ, в состав которой могут входить низко- и высокомолекулярные предельные, непредельные алифатические, нафтеновые, ароматические углеводороды; кислород-, азот- и серосодержащие соединения; ненасыщенные гетероциклические соединения типа смол, асфальтенов, ангидридов, асфальтеновых кислот и др.

Нефтепродукты (НП) в водоемах находятся в различных миграционных формах: растворенной, эмульгированной, сорбированной на твердых частицах взвесей и донных отложений, в виде пленки на поверхности воды. Обычно в

момент поступления в водоем масса нефтепродуктов сосредоточена в пленке. По мере удаления от источника загрязнения, либо с течением времени происходит перераспределение нефтепродуктов между основными формами, проходящее стадии с последовательным повышением доли растворенных, эмульгированных, сорбированных нефтепродуктов. Наличие нефтепродуктов в виде пленки отрицательно сказывается как на качестве воды, так и на состоянии водоема в целом, на флоре и фауне. В присутствии нефтепродуктов вода приобретает специфический вкус и запах, изменяются ее цвет, рН, ухудшается газообмен с атмосферой, нарушаются процессы самоочищения водоема. В результате протекающих в водоеме процессов (испарения, сорбции, биохимического и химического окисления и др.) концентрация нефтепродуктов может существенно снижаться, при этом значительным изменениям может подвергаться их химический состав.

При санитарно-химическом контроле в ходе анализа нефтепродуктов определяют суммарную их концентрацию во всех формах, существующих в отобранной пробе, – растворе, эмульсии, а также в виде сорбированном как на взвешенных частицах, так и на стенках сосуда для отбора пробы.

Нефтепродукты являются распространенными источниками загрязнения воды на земле. По данным ЮНЕСКО нефтепродукты относятся к числу наиболее опасных загрязнителей окружающей среды.

В настоящее время тот или иной метод, применяемый для очистки воды от нефтепродуктов, подбирается в зависимости от степени загрязнения и типа загрязнителя сточных вод.

Методы очистки воды подразделяют на следующие группы: механический и химический методы.

***Механический метод очистки воды от нефтепродуктов.*** Сущность метода состоит в отстаивании ее в специальных устройствах и фильтрации воды в несколько этапов. К таким устройствам относят сепараторы нефтепродуктов, которые широко применяются на станциях АЗС, СТО, автомойках, паркингах. В качестве фильтров в таких системах очистки используют специальные материалы, имеющие пористую структуру. При прохождении воды через поры молекулы воды, имеющие меньшие размеры, не задерживаются в отличие от молекул нефти, керосина, мазута и т. п. Применяя только механическую очистку можно удалить из воды лишь 60 – 65 % нефтепродуктов, поэтому такой метод является подготовительным этапом в последующих процессах очистки воды.

***Химический метод очистки воды от нефтепродуктов.*** Данный метод очистки заключается в том, что в воду добавляются специальные химические реагенты, которые, контактируя с нефтепродуктами, вступают с ними в химическую реакцию при контакте их с нефтепродуктами. В результате нефтепродукты осаждаются в виде нерастворимых осадков. В качестве реагентов чаще всего используют поверхностно-активные вещества и водонефтяные эмульсии. Также используют специальные адсорбенты, такие

как оксид алюминия. Данный способ очистки обеспечивает высокую степень удаления нефтепродуктов (до 98 %).

**Биологический метод очистки воды от нефтепродуктов.** Этот метод является наиболее передовым в настоящее время. Он основан на применении специальных микроорганизмов, использующих нефть в качестве основного источника питания. Существуют сотни видов микроорганизмов (грибы, дрожжи, бактерии), которые способны перерабатывать сложные углеводородные соединения, из которых состоят нефтепродукты. В результате биологической очистки воды происходит окисление углеводородов нефти, после чего остаются легко разлагающиеся вещества и нетоксичные продукты разложения нефти. Данный метод позволяет достигнуть высокой степени очистки воды.

Наиболее широко распространенными загрязнителями сточных вод являются нефтепродукты – неидентифицированная группа углеводородов нефти, мазута, керосина, масел и их примесей, которые вследствие их высокой токсичности принадлежат, по данным ЮНЕСКО, к числу десяти наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. Нефтепродукты могут находиться в растворах в эмульгированном, растворенном виде и образовывать на поверхности плавающий слой.

Ключевые вопросы защиты окружающей среды необходимо решать на основе следующих принципов: форма и масштабы человеческой деятельности должны быть соизмеримы с запасами невозобновляемых природных ресурсов; неизбежные отходы производства должны попасть в окружающую среду в форме и концентрации, безвредной для жизни. Особенно это относится к водным ресурсам. Природная вода – не только источник водоснабжения и транспортное средство, но и среда обитания животных и растений. Одним из невозполнимых природных ресурсов является нефть, которая в процессе добычи, транспорта, переработки и потребления постоянно соприкасается с окружающей средой и загрязняет ее, особенно воду. В настоящее время защита окружающей среды от нефтесодержащих сточных вод – одна из главных задач. Мероприятия, направленные на очистку воды от нефти, помогут сберечь определенные количества нефти и сохранить чистым воздушный и водный бассейны. На земном шаре много воды, но чистой пресной воды очень мало. Круговорот воды в природе создает необходимые условия для существования человечества на земле. Для правильного подхода к решению актуальных задач в области окружающей среды необходимы определенные знания в этой области.

**Суть процессов отстаивания и фильтрования.** Отстаивание воды – процесс выделения из нее под действием гравитационных сил взвешенных веществ; при этом частицы с плотностью, большей плотности воды, движутся вниз, с меньшей – вверх. Сооружения, в которых осуществляется этот процесс, называют отстойниками.

Природные воды, забираемые из поверхностных источников водоснабжения, как правило, загрязнены взвешенными веществами, имеющими плотность больше плотности воды, поэтому их можно отнести к суспензиям. Сточные воды могут быть как суспензиями, так и эмульсиями. В последнем случае взвешенными веществами являются масла, жиры и нефтепродукты. В производственных сточных водах компоненты загрязнений, имеющие плотность больше и меньше плотности воды, часто присутствуют одновременно. Эффективность процесса отстаивания воды определяется скоростью осаждения взвешенных частиц, от которой зависят продолжительность процесса и объем отстойных сооружений. Основным фактором, определяющим продолжительность процесса отстаивания воды, является дисперсность (крупность) частиц. Скорость осаждения при равной дисперсности выше для частиц с большей плотностью и увеличивается при снижении вязкости жидкой фазы. При расчете отстойных сооружений необходимо вносить поправку на вязкость, если существует вероятность изменения температуры воды. За грубодисперсными частицами ( $Re > 1$ ) при осаждении образуется турбулентный вихрь, который может захватить близрасположенную частицу меньшего размера, увеличивая скорость ее осаждения. С другой стороны, в суспензиях с большим содержанием взвешенных частиц наблюдается снижение скорости их осаждения вследствие взаимного влияния оседающих частиц. Этот процесс получил название стесненного осаждения. Скорость осаждения зависит также от поверхностных свойств взвешенных частиц, оцениваемых потенциалом и смачиваемостью (гидрофобностью). Растворенные соли могут заметно увеличивать плотность воды, способствовать агломерации – соединению взвешенных частиц в агломераты и ускорению их осаждения. При расчете отстойных сооружений скорость осаждения частиц, которые нужно выделить, рекомендуется определять опытным путем. Эффективность процесса отстаивания воды в проточных отстойных сооружениях отличается от эффективности его в статических условиях.

Эффективная работа отстойников в значительной степени зависит от конструкций водораспределительных и водосборных узлов. Равномерное распределение потока воды обеспечивает максимальное использование объема отстойного сооружения. Из-за несовершенства конструкций водораспределительных и водосборных устройств использование объема в отстойных сооружениях, как правило, не превышает 50 – 55 %.

Процесс отстаивания нашел широкое применение. Практически на всех станциях очистки питьевых и сточных вод городов и промышленных предприятий существуют отстойники. Очистка сточных вод от масел и нефтепродуктов осуществляется главным образом в отстойных сооружениях. Для повышения эффективности процесса отстаивания воды и сокращения объема отстойных сооружений применяют предварительную коагуляцию или

флокуляцию загрязнений реагентами. В этом случае узел сооружений отстаивания дополняют узлом реагентной обработки воды.

Различают несколько видов отстойников, работающих по разным технологиям, к ним относятся: статические, динамические (вертикальные и горизонтальные).

Статические отстойники имеют вид стандартных железобетонных резервуаров. Большим достоинством данных отстойников является то, что они многофункциональны. Кроме использования по прямому назначению, они могут носить функцию резервуара-накопителя, отстойника или буферного резервуара.

Отличие динамических резервуаров, которые применяются для механической очистки воды, от статических заключается в том, что в них используется постоянное движение воды в процессе отделения примесей в воде. Причем движение воды может осуществляться как в горизонтальном, так и вертикальном направлении. Именно поэтому динамические отстойники разделяют на горизонтальные и вертикальные.

Вертикальные отстойники имеют вид квадратных или цилиндрических резервуаров с коническим дном. При этом движение воды идет снизу вверх. Благодаря тому, что дно имеет коническую форму, примесям легче осесть, а также в последующей очистке проще избавиться от этих частиц.

Горизонтальные отстойники имеют прямоугольную форму. Осевшие частицы в таких отстойниках удаляют с помощью специального скребка или поперечного лотка, который нужно установить на определенном уровне.

В тонкослойных отстойниках частицы отделяются от общей массы воды и всплывают на поверхность. Они имеют два различных вида: трубчатые и пластинчатые. Трубчатые отстойники – это трубы, длиной около метра и небольшого диаметра. В системе механической очистки воды данным способом различается угол наклона труб. Те трубы, которые имеют крутой наклон, позволяют сэкономить на промывке, а те, что имеют малый угол наклона, следуют по одному циклу: осветление – промывка труб.

Пластинчатые отстойники – это ряды пластин, между которыми движется вода. Они бывают прямоточными, противоточными и перекрестными.

*Фильтрация воды.* Фильтрацией называется процесс прохождения осветляемой воды через слой фильтрующего материала. Фильтрация, как и отстаивание, применяют для осветления воды, т. е. для задержания находящихся в воде взвешенных веществ. Фильтрующий материал должен представлять собой пористую среду с весьма малыми порами. В водопроводной практике в качестве основного фильтрующего материала применяют песок.

Производительность фильтра определяется скоростью фильтрования. Под скоростью фильтрования следует понимать не скорость движения воды в порах, а скорость вертикального движения воды над фильтрующим слоем.



В большинстве случаев фильтрование сочетают с другими методами очистки воды. Так, на станциях городских водопроводов фильтры обычно используют для обработки воды, прошедшей (после коагулирования) отстойники или осветлители. Фильтры применяют также для осветления воды при ее реагентном умягчении и обезжелезивании. В некоторых случаях фильтры используют для осветления природной некоагулированной воды, а также коагулированной воды без предварительного отстаивания.

По характеру механизма задержания взвешенных частиц можно различать два основных вида фильтрования:

а) фильтрование через фильтрующую пленку, образующуюся в процессе фильтрования частицами взвеси, выпадающими на поверхность загрузки;

б) фильтрование без образования на поверхности загрузки фильтрующей пленки.

При фильтровании первого вида на фильтре задерживаются первоначально только такие частицы взвеси, размер которых больше размера пор фильтрующего материала. Слой осадка (пленка), образующийся из задержанных частиц взвеси, сам по себе является фильтрующим материалом и играет основную роль в очистке воды, а песчаная загрузка фильтра служит поддерживающей опорой для отлагающихся на ее поверхности.

## Ход работы

### *Устройство и работа лабораторной установки очистки воды от нефтепродуктов*

Стенд представляет собой действующую модель нефтеловушки (рис. 5), в состав которой входят зоны отстаивания, фильтрации и сорбции. В зоне отстаивания происходит задержание крупных частиц на решетке фильтра и осаждение частиц под действием гравитационных сил. В зоне фильтрации осуществляется самотечная фильтрация воды через пенополистирольную загрузку. В зоне сорбции происходит очистка воды на активированном угле от привкусов и запахов, свойственных водам, загрязненным нефтепродуктами.

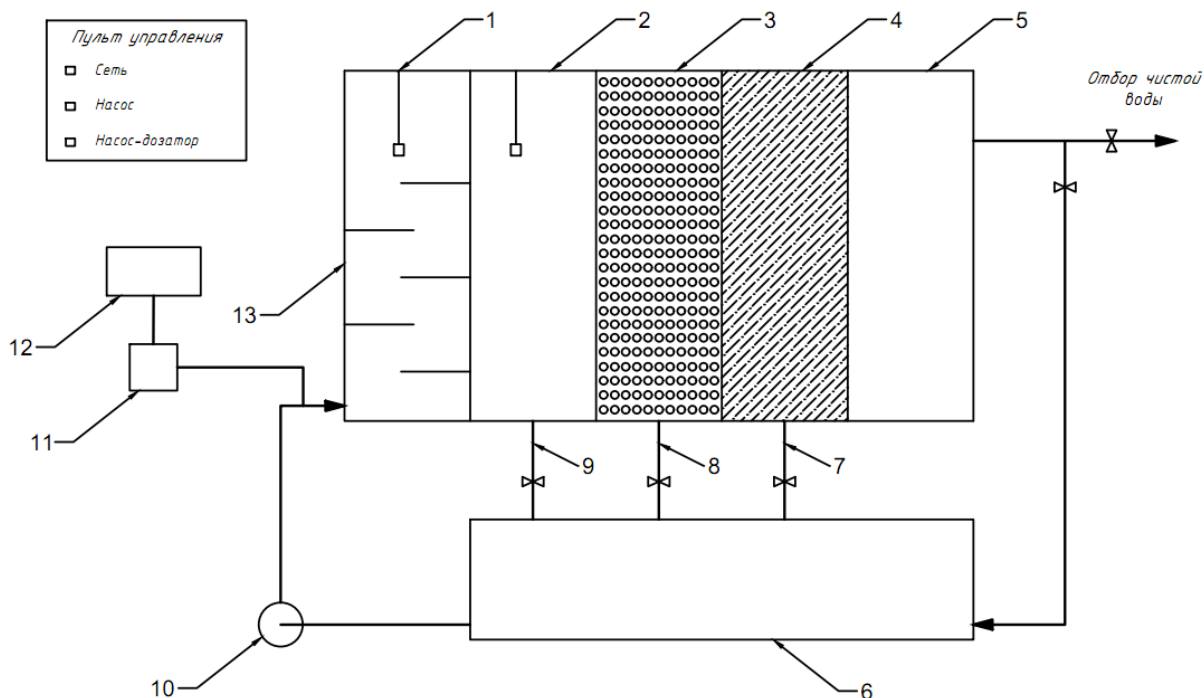


Рис. 5 Схема лабораторного стенда «Очистка воды от нефтепродуктов»:  
 1 – Датчики уровня воды; 2 – отстойник; 3 – механический фильтр; 4 – угольный фильтр; 5 – бак чистой воды; 6 – резервуар с водой; 7 – 9 – место пробоотбора; 10 – насос; 11 – насос-дозатор; 12 – емкость с нефтепродуктами; 13 – коалесцентный модуль

Вода из бака исходной воды при помощи насоса подается в нефтеловушку. Подача воды в емкость регулируется вентилем 1. Осветленная в отстойной зоне вода самотеком перетекает в зону фильтрации через пенополистирольную загрузку, откуда по принципу сообщающихся сосудов фильтруется через сорбционную загрузку.

Подача нефтепродуктов осуществляется дозированием насоса дозатора. В качестве загрязнителя используются различные нефтепродукты.

После прохождения слоя загрузки осветленная вода поступает в бак исходной воды. На выходе из нефтеловушки имеется пробоотборный кран для изъятия воды из системы с целью проведения анализа.

Датчики уровня, расположенные в зоне отстаивания и зоне осветленной воды, контролируют уровень воды в системе, исключая возможность перелива жидкости.

### Аппаратура

1. Лабораторный стенд «Нефтеловушка».
2. Бумага индикаторная универсальная.

3. Воронка делительная на 100 и 1000 мл с пробкой.
4. Маркер.
5. Средства индивидуальной защиты (очки и перчатки защитные).
6. Пипетка градуированная на 5 мл.
7. Пипетка полимерная на 1 мл.
8. Полоски для хроматографирования (6x60) мм и Номограмма для определения массы нефтепродуктов в пробе.
9. Склянки для отбора проб большие (582 и 581 мл).
10. Склянки для отбора проб малые (315 и 299 мл).
11. Склянка для хранения экстрактов с пробкой.
12. Стаканчик для хроматографирования на 25 мл.
13. Шкала миллиметровая.
14. Шприц-дозатор с соединительной трубкой.
15. Этикетки для маркировки проб.

### **Реактивы**

1. Натрий сернокислый безводный (осушитель).
2. Раствор соляной кислоты (1:2).
3. Углерод четыреххлористый (экстрагент).
4. Нефтепродукты (моторное масло).

**Отбор и подготовка проб.** Для отбора проб используют стеклянные пробоотборники из состава изделия, соответствующие предполагаемой концентрации нефтепродуктов (табл. 12), либо аналогичные склянки, предварительно откалиброванные на полное заполнение при температуре воды 20 °С, с узкой горловиной и притертой пробкой.

Перед отбором проб пробоотборники должны быть подготовлены. При подготовке пробоотборников их следует промыть водой и высушить, после чего ополоснуть растворителем нефрас марок С2 80 – 120 или С3 80 – 120. Растворителю надо дать максимально стечь, после чего высушить от его видимых следов.

Емкости маркируют для их однозначной идентификации. Перед отбором проб из трубопроводов необходимо предварительно слить воду из пробоотборной точки в течение 5 – 10 мин.

При отборе проб на требуемой глубине необходимо использовать специальные батометры либо пробоотборники, позволяющие производить такой отбор проб.

При отборе проб соблюдайте следующие правила, влияющие на правильность результатов анализа:

- подготовленный пробоотборник перед заполнением анализируемой водой не ополаскивайте;
- при заполнении пробоотборника в него не должны попадать пленочные НП и твердые частицы, пропитанные НП;

- для анализа используйте весь объем пробы, помещившейся в пробоотборник при закрытой пробке, т. е. фактический объем, определенный при калибровке пробоотборника (указан на этикетке пробоотборника);
- пробы после отбора в пробоотборник не следует фильтровать перед анализом.

Объем отбираемой пробы воды определяется чувствительностью используемого метода анализа и величиной ожидаемой концентрации НП в воде, согласно таблице 12. Для выполнения анализа в качестве пробы рекомендуется отбирать полный фактический объем пробоотборника, определенный при калибровке.

Таблица 12 – Рекомендуемый объем пробы для анализа

Предполагаемая концентрация НП в воде, мг/л	Объем пробы, мл
0,5 – 2	750
2 – 10	500
10 – 35	250

При использовании имеющихся в составе изделий пробоотборников обеспечивается возможность отбора проб в объеме:

- 0,25 л – 2 пробы;
- 0,5 л – 3 пробы (0,5 л – 2 пробы либо суммарный объем 2-х проб по 0,25 л);
- 0,75 л – 2 пробы (суммарный объем проб по 0,25 л и 0,50 л).

Указанные объемы проб выбраны применительно к использованию делительной воронки на 1 л при последующем экстрагировании НП. (Если экстракция проб не выполняется в течение 3-4 ч после их отбора, следует провести консервацию проб для предотвращения биохимического окисления НП. Пробы консервируют, добавляя в пробоотборник 10 мл раствора серной кислоты 1:1 на каждые 100 мл пробы и экстрагент (не менее 2 мл на 0,5 л воды) и встряхивая в течение 2 – 3 мин. Законсервированные пробы хранят не более 5 суток при комнатной температуре и до 1).

Отбор проб осуществляется до отстойника и после каждой ступени очистки воды.

**Проведение экстракции.** Экстракцию проводят в делительной воронке вместимостью 1 л. При экстракции НП не допускается смазывать шлиф и кран делительной воронки какими-либо смазками во избежание попадания смазки в экстракт.

В воронку объемом 1 л полностью перенесите анализируемую пробу воды из одного или нескольких калиброванных пробоотборников в соответствии с таблицей 12.

Проба должна занимать не более половины объема делительной воронки (с целью снижения потерь НП, сорбирующихся на внутренней поверхности пробоотборника, его следует ополоснуть порцией экстрагента, после чего количественно перенести ее также в делительную воронку).

Доведите рН пробы до 2, добавляя полимерной пипеткой раствор соляной кислоты 1:2. Значение рН контролируйте универсальной индикаторной бумагой.

Добавьте градуированной пипеткой экстрагент (соблюдайте меры предосторожности при работе с экстрагентом – четыреххлористым углеродом. Не допускайте попадания экстрагента на кожные и слизистые покровы, а также вдыхания его паров).

Общий объем экстрагента должен быть 10 мл с учетом добавленного при консервации проб.

Закройте воронку пробкой и интенсивно перемешивайте содержимое в течение 3 – 5 мин для проведения экстракции. Если экстракция проводится при температуре ниже 10 °С, смесь воды с экстрагентом необходимо встряхивать 10 – 15 мин.

Воронку закройте пробкой и оставьте в вертикальном положении на 10 – 20 мин для отстаивания содержимого и расслоения жидкости. Обеспечьте устойчивое вертикальное положение делительной воронки при отстаивании содержимого.

При недостаточном разделении слоев жидкости нижний слой с небольшим количеством воды перенесите в делительную воронку на 100 мл для дальнейшего разделения.

Отделите экстракт от остатков воды, слив его в склянку для хранения экстракта. Склянку с готовым экстрактом плотно закройте пробкой (соблюдайте меры предосторожности при работе с экстрагентом – четыреххлористым углеродом. Не допускайте попадания экстрагента на кожные и слизистые покровы, а также вдыхания его паров). Склянку с полученным экстрактом промаркируйте.

Экстракты храните в герметично закрытых склянках в вертикальном положении. Срок годности экстрактов – не более 5 суток при комнатной температуре и 1 месяц при охлаждении до 2 – 5 °С.

**Анализ экстракта.** Отберите из склянки с экстрактом полимерной пипеткой 1,0 мл экстракта и перенесите в стаканчик для хроматографирования.

*Примечание.* При отборе из склянки экстракта необходимо исключить попадание воды в стаканчик для хроматографирования.

Проведите хроматографирование. Для этого поместите в стаканчик с экстрактом полоску для хроматографирования под углом так, чтобы нижний

конец полоски упирался в противоположную стенку стаканчика, а верхний край полоски выступал за край стаканчика на 2 – 3 мм (рис. 6а).

*Примечание.* Наклоны и тряска стаканчика при хроматографировании могут привести к неправильному результату при анализе.

Для повышения надежности результатов целесообразно выполнить одновременно анализ двух проб воды, используя имеющееся в составе изделия оборудование. При этом следует обеспечивать одинаковые условия при хроматографировании экстракта (температуру, движение воздуха).

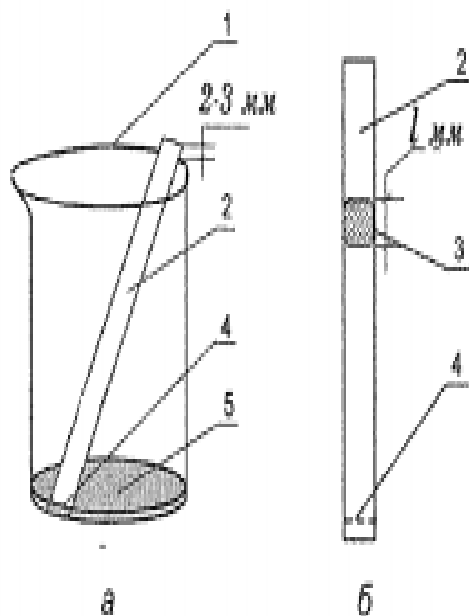


Рис. 6. Хроматографирование при определении содержания нефтепродуктов методом бумажной хроматографии:

*а* – положение полоски в стаканчике при хроматографировании; *б* – расположение пятна на полоске после хроматографирования.

*1* – стаканчик; *2* – хроматографическая полоска; *3* – участок хроматографической полоски с пятном НП; *4* – граница погружения полоски; *5* – экстракт

Выдержите полоску в стаканчике до полного испарения растворителя. При наличии НП в анализируемой воде на полоске остается маслянистое пятно, видимое глазом при достаточном освещении.

*Примечание.* Продолжительность данной операции может достигать 3 ч при комнатной температуре и отсутствии ветра (сквозняков).

Измерьте миллиметровой шкалой длину маслянистого пятна НП на полоске (рис. 6б).

Определите массу НП в пробе, используя номограмму (рис. 7).

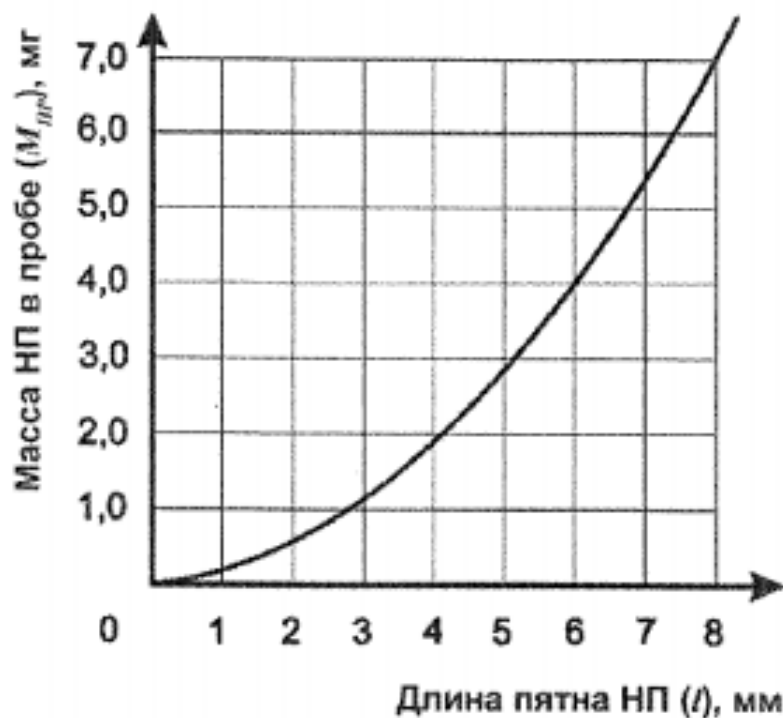


Рис. 7. Номограмма для определения массы нефтепродукта в пробе воды в зависимости от длины пятна (l) при хроматографировании

*Примечание.* При анализе воды на содержание масел конкретного типа номограмму рекомендуется уточнить построением зависимости по образцам используемых НП.

Рассчитайте концентрацию НП в анализируемой воде ( $C_{\text{нп}}$ , мг/л) по формуле:

$$C_{\text{нп}} = \frac{M_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}}} \quad (16)$$

где  $M_{\text{пр}}$  – масса НП в пробе, определенная по номограмме (рис.7), мг;  
 $V_{\text{пр}}$  – объем пробы воды, взятой на анализ, (определяется как суммарный фактический объем использованных калиброванных пробоотборников), л.

*Пример.* На анализ взяли **0,50** л воды. После экстракции НП и анализа экстракта, на полоске после испарения экстрагента осталось маслянистое пятно длиной  $l = 4,0$  мм. По номограмме (рис. 7) находим соответствующую массу НП в пробе – 2 мг. Рассчитываем концентрацию НП в анализируемой воде:

$$C_{\text{нп}} = \frac{M_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}}} = \frac{2}{0,5} = 4,0 \text{ мг/л}$$

Следовательно, концентрация НП в анализируемой воде составляет 4,0 мг/л.

По результатам анализа НП судят об эффективности очистки воды во времени.

## Вопросы к коллоквиуму по лабораторной работе № 9

1. Что такое нефтепродукты в воде (аналитическое определение)?
2. В каких фазово-дисперсных состояниях НП присутствуют в воде?
3. Какие существуют сооружения очистки воды от НП?
4. Какая область применения сооружений очистки воды от НП (в зависимости от требований на сброс и их фазово-дисперсного состояния)?
5. Какие существуют сорбенты для очистки от НП?
6. Какие существуют виды нефтеловушек?
7. Какие механические фильтры лучше применять для очистки воды от НП?
8. Предложите схему очистки воды от НП. Ответ обоснуйте.



## Библиографический список

1. Ветошкин, А. Г. Основы инженерной защиты окружающей среды [Текст] : учеб. пособие / А. Г. Ветошкин. – М.: Инфра-Инженерия, 2019. – 460 с.
2. Зайцев, В. А. Промышленная экология [Текст] : учеб. пособие / В. А. Зайцев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2018. – 383 с.
3. Мишуков, Б. Г. Глубокая очистка городских сточных вод [Текст] : учеб. пособие / Мишуков Б. Г., Соловьева Е. А. – СПб: Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, ЭБС АСВ, 2014. – 180 с.
4. Морева, Ю. Л. Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов и сбросов [Текст] : учеб. пособие. Ч.1 / Ю. Л. Морева, Ю. М. Чернобережский, А. В. Лоренцсон; М-во образования и науки РФ, ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2018. – 82 с. – URL: [http://nizrp.narod.ru/metod/kafoxrokrsr/2019\\_01\\_14\\_01.pdf](http://nizrp.narod.ru/metod/kafoxrokrsr/2019_01_14_01.pdf)
5. Гребников, С. Ф. Теоретические основы расчета локальных средств защиты окружающей среды: [Текст] : учеб. пособие / С. Ф. Гребников. – СПб.: Типография Ивана Федорова, 2004. – 204 с.
6. Очистка и рекуперация промышленных выбросов [Текст] / под ред. В. Ф. Максимова, И. В. Вольфа – М.: Лесная промышленность, 1989. – 416 с.
7. Кульский, Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды [Текст] / Л. А. Кульский. – Киев, 1983. – 564 с.
8. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники [Текст] / Н. В. Кельцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., 1984. – 592 с.