

Ю. Л. Морева

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ОЧИСТКИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ
ВЫБРОСОВ И СБРОСОВ**

Часть 1

Выполнение лабораторных работ

Методические указания

**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**

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ВЫБРОСОВ И СБРОСОВ

Часть 1

Выполнение лабораторных работ

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

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

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 «Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов и сбросов» 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 перечень вопросов 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 Е. О. Тарновская
Техн. редактор Д. А. Романова

Темплан 2020 г., поз. 58

Подписано к печати 17.11.21	Формат 60x84/16.	Бумага тип № 1.
Печать офсетная.	Печ. л. 2,7.	Уч.-изд. л. 2,7.
Тираж 100 экз.	Изд. № 58.	Цена «С».
		Заказ №

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

Содержание

Предисловие.....	4
Введение.....	5
Лабораторная работа № 1. Определение пороговой концентрации электролита при коагуляции сульфатного лигнина.....	8
Лабораторная работа № 2. Определение статической обменной емкости катионита в H^+ форме.....	15
Лабораторная работа № 3. Адсорбция органических кислот на твердых адсорбентах.....	20
Лабораторная работа № 4. Определение гидравлической крупности частиц методом седиментационного анализа.....	25
Лабораторная работа № 5. Определение основных характеристик работы отстойника	31
Библиографический список	39
Приложение.....	40

Предисловие

Развитие цивилизации и современный научно-технический прогресс непосредственным образом связаны с природопользованием, т.е. с глобальным использованием природных ресурсов. Ресурсосбережение и защита окружающей среды в настоящее время являются главными задачами, стоящими перед человечеством. При этом важнейшее значение имеют мероприятия по охране водных объектов от загрязнения сточными водами, обеспечивающие эффективную и бесперебойную эксплуатацию водоочистных сооружений.

Важная роль в этой работе принадлежит службам охраны окружающей среды, на которые возложены организация и контроль за эффективностью работы водоочистных установок. Характер работ по контролю требует разнообразных практических знаний и навыков. Вследствие этого инженер-эколог должен уметь не только самостоятельно осуществлять контроль, но и обучать лаборантов технике измерений и выдаче результатов. Формирование знаний и умений составляют основную цель лабораторного практикума.

Введение

В зависимости от размера частиц, содержащихся в воде, можно выделить крупные примеси, грубодисперсные и мелкодисперсные взвешенные вещества, коллоидные частицы, растворенные вещества и ионы (табл. 1).

Взвешенные вещества обуславливают мутность воды, а процесс их удаления называют **осветлением**. Деление на мелко- и грубодисперсную взвесь связано со способностью частиц оседать при отстаивании. С уменьшением размера частиц скорость их осаждения падает. Кроме того, в воде частицы размером менее 1 мкм подвержены броуновскому движению, которое дополнительно снижает скорость осаждения и не позволяет достигнуть эффективного разделения фаз при отстаивании. Поэтому метод отстаивания не используется для очистки воды от мелкодисперсных примесей.

Окраска воды связана с наличием в ней коллоидных частиц. Снижение окраски называют **обесцвечиванием** воды.

Методы очистки сточных вод делятся на четыре группы: механические, физико-химические, химические и биологические (табл. 1).

Механическая очистка – это удаление примесей из воды за счет гравитационных сил (отстаивание), центробежных сил (центрифугирование, очистка в гидроциклонах), а также путем механического задержания на решетках и ситах (процеживание), фильтрах (фильтрование). Механическая очистка позволяет удалить из воды крупные примеси и взвешенные частицы. Она часто применяется как первая ступень обработки сточных вод, для доочистки от взвешенных веществ, а также входит в состав систем физико-химической, химической и биологической очистки. Механические методы широко используются для уплотнения и обезвоживания осадков, образующихся при очистке сточных вод.

Физико-химическая очистка объединяет большую группу методов, в которых удаление примесей достигается за счет различных физико-химических процессов: коагуляция, флокуляция, флотация, адсорбция, ионный обмен, электродиализ, обратный осмос и др. Каждый из методов имеет свою область применения, а в целом физико-химическая очистка обеспечивает удаление из воды любых примесей (табл. 1).

Химическая очистка включает такие методы, как нейтрализация воды, окисление и восстановление примесей, реагентная обработка. В качестве окислителей применяют гипохлориты, пероксид водорода, кислород воздуха, озон и др. Реагентная обработка позволяет перевести примеси из растворенного состояния во взвешенное, а образовавшаяся взвесь отделяется от воды механическими методами.

Биологическая очистка осуществляется с помощью микроорганизмов, реже используются водные растения и другие организмы. Биологические методы применяются для очистки сточных вод от растворенных органических веществ, биогенных элементов (солей аммония, нитритов, нитратов и фосфатов), неорганических кислородсодержащих (НКСА) и тяжелых металлов.

Деление методов очистки на рассмотренные четыре группы имеет определенную условность, так как указывает только на основной процесс, обеспечивающий удаление примесей из воды. Наряду с основным процессом обычно имеют место и другие процессы. Так, при механической очистке могут протекать процессы адсорбции, коагуляции, ионного обмена, химического окисления и биоокисления, дающие заметный вклад в общий эффект очистки (наряду со взвешенными веществами частично удаляются коллоидные и растворенные вещества). В системах биологической очистки важную роль играют физико-химические процессы флокуляции и адсорбции, благодаря которым происходит очистка воды от взвешенных и коллоидных примесей. Физико-химические, биологические и химические методы часто дополняются механическими способами отделения от воды образовавшихся взвесей.

Распространенным приемом является одновременное (совместное) применение различных методов. Например, для очистки от катионов тяжелых металлов в воду вводят реагенты (гидроксиды или сульфиды натрия и др.), обеспечивая перевод металлов в нерастворимые соединения – гидроксиды или сульфиды металлов. Так как гидроксиды и сульфиды металлов образуют устойчивые коллоидные соединения, то для интенсификации процесса их осаждения в сточную воду добавляют коагулянты и флокулянты. В результате очистка осуществляется применением сразу нескольких методов: химического (реагентная обработка), физико-химических (коагуляция, флокуляция), механического (отстаивание).

Совместное применение различных методов лежит в основе многих способов очистки воды, таких как адсорбционно-коагуляционная очистка, биоадсорбционная очистка, химико-биологическая очистка (совмещение процессов коагуляции, флокуляции и биологической очистки), флотационно-фильтрационная очистка и др.

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) не эффективны. 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.

Таблица 1 – Классификация примесей по фазово-дисперсному состоянию и применяемые методы очистки

Группа примесей	Краткая характеристика	Размер частиц, мкм	Методы очистки			биологические
			механические	физико-химические	химические	
Гетерогенные системы						
Крупные примеси	Примеси, способные засорить трубы и каналы	более 10^4	Процеживание на решетках	-	-	-
		10^2-10^4	Процеживание на ситах, отстаивание, центрифугирование	-	-	-
Грубодисперсные взвеси	Суспензии, эмульсии, обуславливающие мутность воды	$1-10^2$	Отстаивание, центрифугирование, фильтрование	Коагуляция, флокуляция, флотация	-	-
Тонкодисперсные взвеси	-	$10^{-1}-1$	фильтрование	Коагуляция, флокуляция, флотация	-	-
Коллоидные частицы	Золи и растворы высокомолекулярных соединений, обуславливающих цветность воды	$10^{-3}-10^{-1}$	-	Коагуляция, флокуляция, адсорбция, ультрафильтрация	-	-
Гомогенные системы						
Молекулярно-растворенные вещества	Газы, органические вещества (ОВ)	$10^{-3}-10^{-2}$	-	Адсорбция, ультрафильтрация, от ПАВ-флотация	Окисление	Аэробная и анаэробная очистка от ОВ
Ионы	Соли, основания, кислоты, жесткость, щелочность или кислотность воды	$10^{-4}-10^{-3}$	-	Ионный обмен, обратный осмос, электролиз	Реагентная обработка	Биологическая очистка от НКСА, биогенных элементов и металлов

Лабораторная работа № 1

Определение пороговой концентрации электролита при коагуляции сульфатного лигнина

Цель работы – установление на практике закона Дерягина шестой степени.

Под коагуляцией понимают процесс слипания одинаковых по химической природе частиц, приводящий к образованию более крупных частиц – агрегатов. Различают два вида устойчивости дисперсных систем: седиментационную и агрегативную.

Под седиментационной устойчивостью понимают способность системы сохранять неизменным во времени распределение концентрации частиц по высоте. Дисперсные системы являются в общем случае седиментационно неустойчивыми. После прекращения перемешивания частицы в них начинают седиментировать, что приводит к разделению системы на две части: осадок и отстой. Если плотность частиц совпадает с плотностью среды, то концентрация частиц на всех уровнях является одинаковой и не меняется во времени. Таким образом, дисперсная система с равномерным распределением частиц седиментационно устойчива.

Под агрегативной устойчивостью дисперсных систем понимают способность частиц не слипаться. Все водные дисперсии гидрофобных частиц (слабо взаимодействующих с водой) агрегативно неустойчивы. Частицы, находящиеся в броуновском движении, при столкновении друг с другом коагулируют, а образовавшиеся в результате этого агрегаты седиментируют. Увеличение интенсивности броуновского движения частиц при повышении температуры, перемешивание дисперсной системы, приводящее к увеличению частоты столкновений частиц, увеличивают скорость коагуляции. Введение электролитов также приводит обычно к увеличению скорости коагуляции, а, следовательно, и скорости седиментации частиц.

Различают два вида коагуляции под действием электролитов: концентрационную и нейтрализационную.

При концентрационной коагуляции уменьшение энергетического барьера взаимодействующих частиц V_6 происходит за счёт сжатия двойного электрического слоя (ДЭС) при введении индифферентных электролитов (ионов, которые сжимают ДЭС и не влияют на потенциал частиц загрязняющих веществ). Согласно теории для концентрационной коагуляции сильно заряженных частиц:

$$C_k = \frac{const}{z^6}, \quad (1)$$

где C_k – порог коагуляции, наименьшая концентрация электролита, при которой наступает быстрая коагуляция.

Уравнение (1) носит название закона Дерягина шестой степени. Из этого уравнения следует, что соотношение величин C_k для одно-, двух- и трёхзарядных противоионов (ионов, имеющих заряд, противоположный по знаку заряду частицы) составляет 1: 1/64: 1/729. Это хорошо подтверждается экспериментально (правило Шульце – Гарди). Величина $1/C_k$ характеризует коагулирующую способность электролита (иона). Таким образом, при концентрационной коагуляции противоионы, имеющие более высокий заряд, обладают большей коагулирующей способностью.

В случае нейтрализационной коагуляции уменьшение энергетического барьера V_6 происходит за счёт уменьшения ψ_1 потенциала при введении специфически адсорбирующихся ионов. Для различных примесей, находящихся в воде, это могут быть ионы H^+ , OH^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и др.

В качестве примера, иллюстрирующего концентрационную и нейтрализационную коагуляцию, рассмотрим коагуляцию отрицательно заряженных частиц AgI (Cl) растворами $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2$ и $Al(NO_2)_3$ при различных значениях pH (рис. 1).

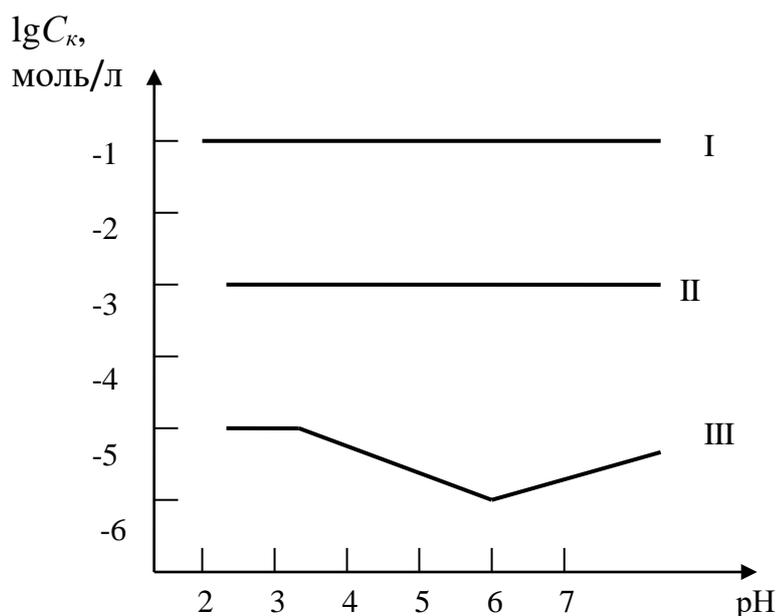


Рис. 1. Зависимость порога коагуляции отрицательно заряженного золя AgI от pH растворами: $NaNO_3$ (I), $Mg(NO_3)_2$ (II) и $Al(NO_2)_3$ (III)

Как видно из рис. 1, при $pH < 3$ соотношение величин для одно-, двух- и трёхзарядных ионов соответствует приблизительно правилу Шульце–Гарди, справедливому для концентрационной коагуляции. Однако при $pH > 3$ коагулирующая способность ионов алюминия значительно возрастает (C_k уменьшается). Это объясняется прохождением процесса гидролиза соли алюминия. Образующиеся многозарядные полиядерные комплексы алюминия (например, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$) обладают высокой специфической адсорбцией. Их

адсорбция на отрицательно заряженных частицах значительно понижает ψ_1 потенциал частиц, что и приводит к нейтрализационной коагуляции.

Для дисперсий, для которых H^+ и OH^- ионы не являются потенциалопределяющими, C_k негидролизующихся индифферентных ионов не должна зависеть от рН, однако в практике очистки сточных вод такие дисперсии встречаются крайне редко. В нашем случае при использовании сульфатного лигнина в качестве исследуемой дисперсии такая зависимость будет наблюдаться.

Для определения C_k необходимо установить скорость коагуляции при разных концентрациях исследуемого электролита. Это можно сделать при помощи поточной ультрамикроскопии (определение счетной концентрации частиц во времени) и фотоэлектроколориметрически (по изменению оптической плотности дисперсной системы).

В данной лабораторной работе будет использован фотоэлектроколориметрический метод.

Оборудование

1. Спектрофотометр.
2. рН-метр.
3. Колбы конические 100 мл – 8 шт.
4. Колбы мерные на 50 мл – 2 шт.
5. Микробюретка 2 мл.
6. Пипетки Мора на 50 мл, 15 мл.
7. Пипетки с делениями на 1, 5, 10 мл.
8. Магнитная мешалка.

Реактивы

1. Кислота соляная 0,1 Н – 500 мл.
2. Растворы хлорида натрия:
1 Н – 500 мл;
0,1 Н – 500 мл.
3. Растворы хлорида кальция:
1 Н – 500 мл;
0,1 Н – 500 мл;
0,01 Н – 500 мл.

Ход выполнения работы

1. Определение количества кислоты для получения дисперсии с заданным рН

Для определения необходимого количества кислоты, которое нужно добавить, чтобы получить заданное значение рН, необходимо предварительно потенциометрически оттитровать пробу раствором кислоты. Для этого 50 мл

дисперсии сульфатного лигнина (СЛ) нужно поместить в стакан, установленный на магнитной мешалке, добавить 50 мл дистиллированной воды и осторожно опустить в раствор электроды рН-метра так, чтобы мешалка не касалась их. Установить микробюретку, предварительно заполненную 0,1N раствором HCl. Следите, чтобы в бюретке не было пузырей. Затем следует добавлять из бюретки небольшими порциями раствор кислоты и фиксировать рН раствора. Данные занести в табл. 2.

Таблица 2 – Форма записи результатов титрования

V_{HCl} , мл	0	0,05		
рН									

По результатам титрования построить кривую титрования, по которой можно будет оценить необходимый объем раствора HCl (рис. 2)

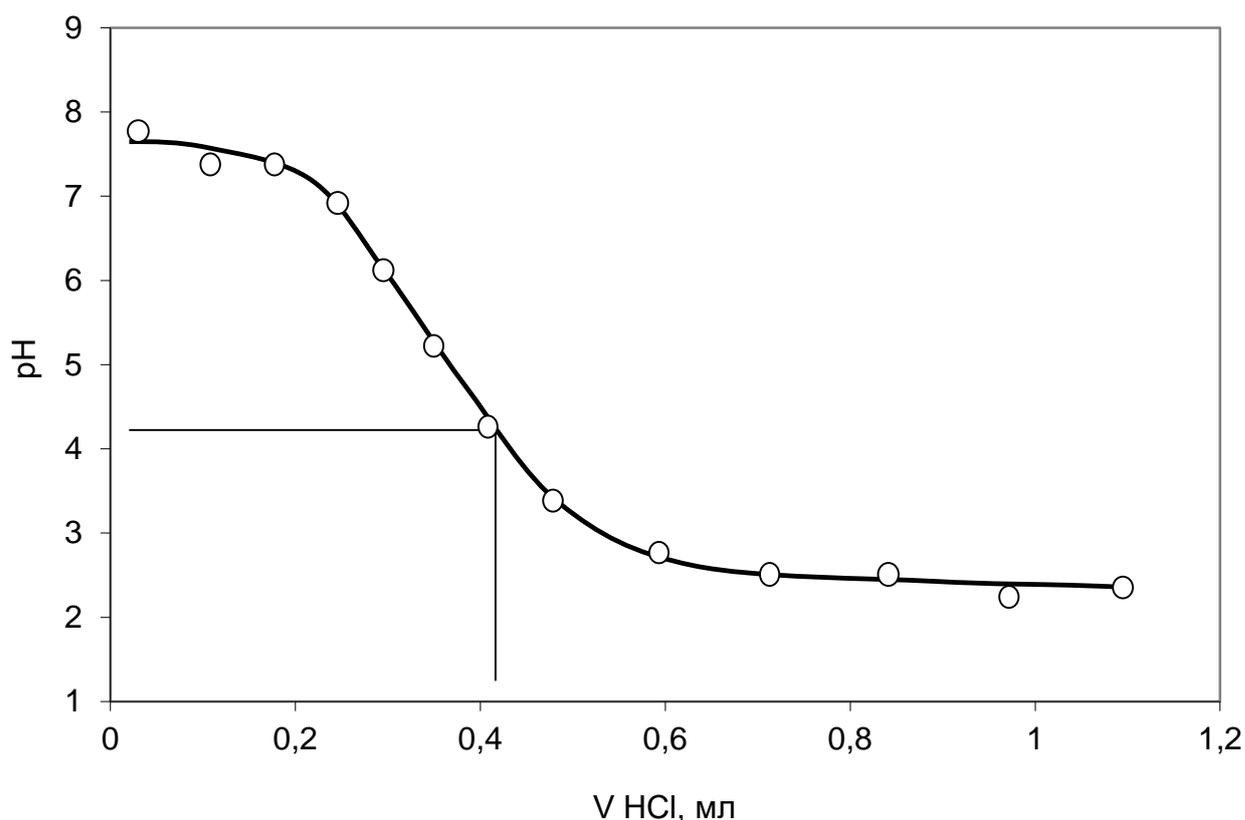


Рис. 2. Кривая титрования исследуемой дисперсии раствором HCl

2. Определение пороговой концентрации электролита при заданном значении рН

Поскольку для дисперсии СЛ порог коагуляции будет зависеть от рН для всех электролитов, и негидролизующих в том числе, то определение порога коагуляции нужно проводить при одинаковом значении рН. Проведя ряд параллельных экспериментов при различных значениях рН, можно построить зависимость $C_k=f(pH)$, подобную приведенной на рис. 3.

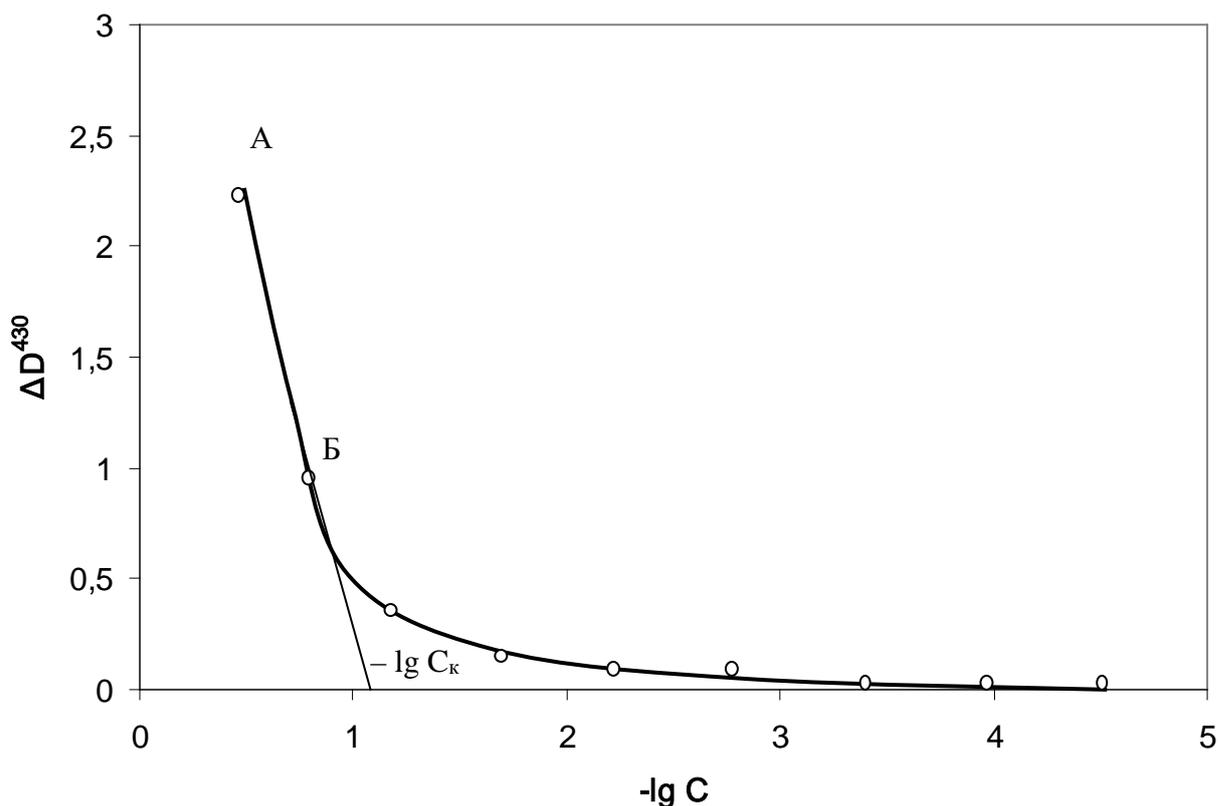


Рис. 3. Зависимость $\Delta D^{430}=f(-lg C_{эл})$

Для создания одинаковых значений рН, концентраций СЛ и заданных концентраций электролита смешение растворов следует проводить следующим образом. В ряд конических колб поместить по 50 мл дисперсии СЛ. Затем в мерную колбу на 50 мл поместить заданное количество соляной кислоты (определенное в задании 1) и заданный объем раствора электролита, определяемый расчетным путем. Содержимое колбы довести дистиллированной водой до метки и перенести в первую коническую колбу. Затем повторить эти операции для остальных колб. При этом объем кислоты всегда будет постоянным, а объем раствора электролита будет меняться. В результате получится ряд колб с исследуемой дисперсией объемом 100 мл с одинаковыми значениями рН и разными концентрациями электролита. Затем измерить равновесное значение рН в каждой колбе и через 15–20 мин. произвести измерение оптической плотности дисперсий при длине волны 430 нм. Результаты всех измерений необходимо занести в табл. 3, 4.

Таблица 3 – Результаты эксперимента с хлоридом натрия

№	V_{HCl} , мл	C_{NaCl} , г-экв/л	V_{NaCl} , мл	C_{NaCl} равновесн., г-экв/л	$-\lg C_{\text{NaCl}}$	рН равновесн.	D^{430}	$D^{430}-D_0$
1		0	0	–	–		$D_0=$	0
2		0,1	1	$1 \cdot 10^{-3}$	3,0			
3		0,1	3	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5			
4		0,1	10	$1 \cdot 10^{-2}$	2,0			
5		1,0	3	$3 \cdot 10^{-2}$	1,5			
6		1,0	10	$1 \cdot 10^{-1}$	1,0			
7		1,0	30	$3 \cdot 10^{-1}$	0,5			

Таблица 4 – Результаты эксперимента с хлоридом кальция

№	V_{HCl} , мл	C_{CaCl_2} , г-экв/л	V_{CaCl_2} , мл	C_{CaCl_2} равновесн., г-экв/л	$-\lg C_{\text{CaCl}_2}$	рН равновесн.	D^{430}	$D^{430}-D_0$
1		0	0	-	-		$D_0=$	0
2		0,01	1	$1 \cdot 10^{-4}$	4,0			
3		0,01	3	$3 \cdot 10^{-4}$	3,5			
4		0,01	10	$1 \cdot 10^{-3}$	3,0			
5		0,1	3	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5			
6		0,1	10	$1 \cdot 10^{-2}$	2,0			
7		0,1	30	$3 \cdot 10^{-1}$	1,5			
8		1,0	10	$1 \cdot 10^{-1}$	1,0			

При проведении эксперимента с хлоридом кальция следует помнить о правиле Шульце-Гарди. Ожидаемые значения C_k должны быть почти на 2 порядка ниже, чем при использовании хлорида натрия.

По результатам проведенных экспериментов построить зависимость $\Delta D^{430}=f(-\lg C_{\text{эл}})$, где $C_{\text{эл}}$ – концентрация исследуемого электролита (NaCl или CaCl_2); $\Delta D^{430}=D^{430}-D_0^{430}$.

Должна получиться кривая, характер которой изображен на рис. 3. Экстраполяцией отрезка АБ полученной кривой на ось абсцисс получим значение $-\lg C_k$ данного электролита при заданном значении рН. Результаты лабораторной работы оформляются в виде отчета (см. Приложение).

Вопросы к коллоквиуму по лабораторной работе № 1

1. ДЭС, его строение и свойства. Механизм возникновения заряда на частицах.
2. Теория ДЛФО. Основные положения. Понятия агрегативной и седиментационной устойчивости.
3. Понятия быстрой, медленной и обратимой коагуляции. Основные уравнения, описывающие эти процессы.

4. Влияние электролитов на величину энергетического барьера и второй потенциальной ямы. Правило Шульце-Гарди.
5. Гетерокоагуляция. Обращение правила Шульце-Гарди. Гетероадагуляционная стабилизация.
6. Флокулянты, их классификация и механизм действия.
7. Принципы выбора типа и дозы флокулянта.
8. Основные коагулянты, применяемые для очистки воды, их преимущества и недостатки. Гидролиз ионов многовалентных металлов.
9. Закон Дерягина шестой степени. Порог коагуляции.

Лабораторная работа № 2

Определение статической обменной емкости катионита в H^+ форме

Цель работы – ознакомление с методикой исследования свойств ионитов в равновесных условиях и определение статической обменной емкости ионита.

Ионный обмен – это один из методов удаления примесей, находящихся в ионной форме, основанный на процессе ионообменной адсорбции. Сущность его состоит в следующем. Любая частица, находящаяся в воде, несет на себе заряд. Избыток ионов противоположного знака (противоионов) находится вблизи заряженной частицы и компенсирует ее заряд. Если в воду ввести электролит, то его ионы могут обмениваться местами с противоионами, окружающими частицу. Этот обмен протекает в строго эквивалентных количествах и может быть представлен следующей схемой (рис. 4):

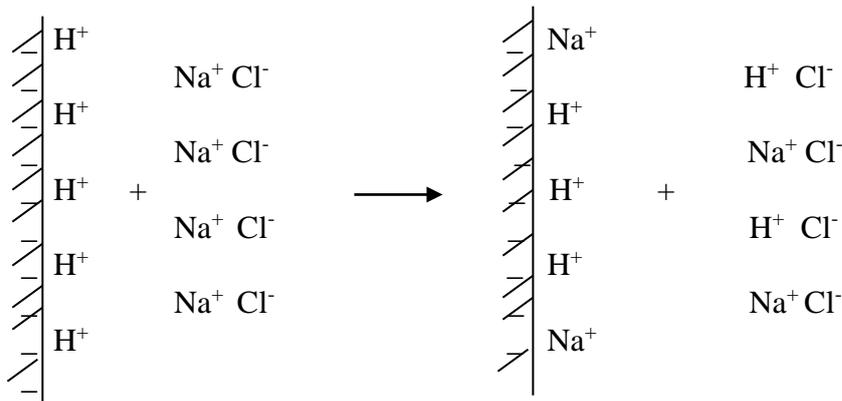


Рис. 4. Схема обмена ионов

Хотя обмен ионов протекает в эквивалентных количествах, адсорбционная способность отдельных ионов различна. Так, в случае почв, частицы которых заряжены отрицательно, катионы по своей адсорбционной способности располагаются в следующий ряд: $Al^{3+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ > Li^+$. Приведенный ряд показывает, что чем больше заряд иона и меньше его гидродинамический радиус, тем больше вероятность перехода этого иона из раствора и диффузного слоя в адсорбционный слой и вытеснение им одноименно заряженного иона в раствор.

Данный метод очистки является высокоэффективным и перспективным, так как способствует достижению нормативов НДС, позволяет возвращать уловленные элементы в производство, обеспечивает возможность многократной регенерации ионитов. Высокая ёмкость 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 ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, аминогруппы $-\text{NR}_3$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$), обладающих электроотрицательными и 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.

Обменная ёмкость 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 иона 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), так как процесс ионного обмена ведут до допустимой концентрации ионов в фильтрате.

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 часа 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 тяжёлых металлов, сброс

которых в водоёмы жёстко ограничивается. Извлечение таких ионов с целью возврата в производство в ряде случаев может быть осуществлено ионообменным методом.

Определение статической обменной емкости (СОЕ) может осуществляться потенциометрическим методом. Сущность метода заключается в построении и сопоставлении двух кривых титрования раствора соли щелочью и кислотой в отсутствие ионита и при его наличии. Если ионит (катионит) находится в H^+ форме, то при титровании до того же значения рН раствора во втором случае потребуется больше щелочи, так как часть щелочи пойдет на нейтрализацию ионов H^+ , вытесненных из катионита. Таким образом, кривая титрования в присутствии Н-катионита будет сдвинута вправо, в сторону больших количеств щелочи (рис. 5).

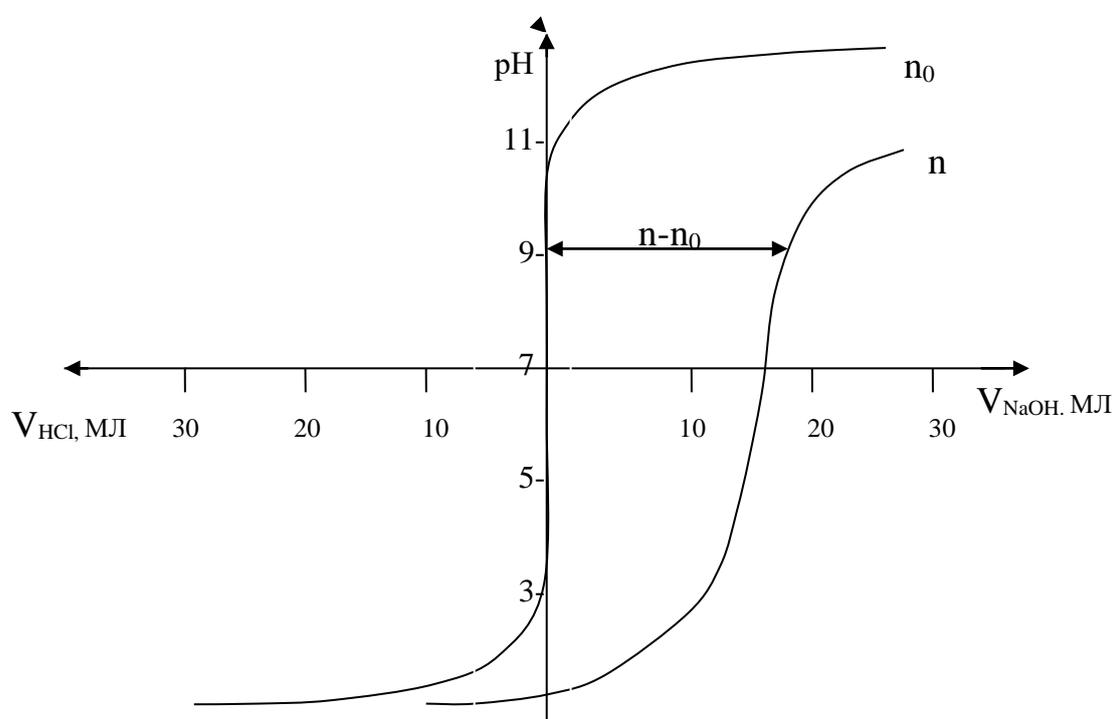


Рис. 5. Кривая титрования:

n – кривая титрования с катионитом; n₀ – кривая титрования без катионита

Разность абсцисс точек, лежащих на двух кривых при одном значении рН, показывает количество адсорбированных H^+ ионов, нейтрализованных при данном значении рН, а, следовательно, пропорциональна величине СОЕ ионита по катионам, поступившим из раствора на их место. Измеряя эти разности для различных значений рН, находят величины СОЕ мг-экв/г для каждого заданного значения рН:

$$\text{COE} = \frac{c \times (n_1 - n_0)}{m}, \quad (2)$$

где n_1 и n_0 – число миллилитров NaOH при титровании с катионитом и без катионита соответственно;

c – концентрация раствора щелочи, мг-экв/л;

m – навеска катионита, г.

Определение зависимости COE от pH позволяет оценить не только величину обменной емкости, но и относительный вклад в нее различных ионогенных групп.

Оборудование

1. pH-метр.
2. Ротационный аппарат для встряхивания.
3. Весы технические.
4. Конические колбы на 250 мл – 6 шт.
5. Конические колбы на 100 мл – 6 шт.
6. Пипетки на 5–20 мл.
7. Цилиндры мерные на 100 мл – 2 шт.

Реактивы

1. Кислота соляная 0,1 Н – 500 мл.
2. Растворы хлорида натрия:
0,2 Н – 500 мл (50 мл 4 Н р-ра на 1 л);
4 Н – 500 мл.
3. Гидроксид натрия 0,1Н – 1 л.
4. Катионит КБ 4 (в H^+ -форме).

Ход выполнения работы

В 6 одинаковых склянок емкостью 250 мл помещают по 1 г катионита, по 50 мл 0,2 Н NaCl и различные количества 0,1Н NaOH (табл. 5). Затем добавляют дистиллированную воду столько, чтобы общий объем жидкости составил 100 мл. Все колбы встряхивают на ротационном аппарате в течение 2 часов. После этого определяют pH растворов, находящихся в равновесии с катионитом.

Для получения кривой в отсутствие ионита в другие 6 колб помещают 50 мл 0,2 Н NaCl и различные количества 0,1Н NaOH и 0,1Н HCl (табл. 5). Затем добавляют дистиллированную воду столько, чтобы общий объем жидкости составил 100 мл. Все колбы встряхивают в течение 1-3 мин. и после этого определяют pH растворов. Результаты заносятся в табл. 5.

Таблица 5 – Форма записи результатов

№ колбы	С ионитом			Без ионита		
	V_{NaOH} , мл	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл	pH ₁	V_{NaOH} , мл	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл	pH ₂
1	0			0		
2	5			5		
3	10			15		
4	15			30		
5	30			5 (HCl)		
6	40			20(HCl)		

Данные опыта наносят на график (обе кривые на один график): по оси абсцисс откладывают n_1 – число миллилитров NaOH, по оси ординат – полученные значения pH. По графику измеряют разности абсцисс-точек, имеющих одинаковую ординату; ординаты берут при различных значениях pH, например, через каждую единицу. По разности абсцисс n_1-n_0 вычисляют COE в мг-экв на 1г воздушно-сухого катионита и заносят в табл. 6.

Аналогичная методика может быть применена для определения COE анионитов в OH-форме; в этом случае вместо 0,1 Н раствора NaOH вводят различные количества 0,1 Н HCl.

Таблица 6 – Форма записи результатов

pH	n_1	n_0	n_1-n_0	COE
11				
10				
9				
8				
7				
5				
4				
3				

По данным табл. 6 строят зависимость величины COE от pH. По оси абсцисс откладывают pH, а по оси ординат – рассчитанные значения COE. Результаты лабораторной работы оформляются в виде отчета (см. Приложение).

Вопросы к коллоквиуму по лабораторной работе № 2

1. Назовите классификацию ионообменных материалов, применяемых для очистки воды.
2. Какие существуют основные функциональные группы, характерные для разных типов ионитов?

3. Что понимают под понятиями статической обменной емкости (СОЕ), динамической обменной емкости (ДОЕ), полной динамической обменной емкости (ПДОЕ), рабочей обменной емкости (РОЕ)?
4. Назовите методы определения СОЕ.
5. Какие пять стадий выделяют в ионном обмене? К чему будет стремиться ДОЕ при увеличении или уменьшении скорости потока?
6. Какой вид у уравнения Никольского? Какой физический смысл у константы К?
7. Назовите основные технологические характеристики ионообменных материалов.
8. Какие существуют технологические схемы обессоливания и умягчения воды? Какие реакции протекают при очистке воды и регенерации ионитов?

Лабораторная работа № 3

Адсорбция органических кислот на твердых адсорбентах

Цель работы – исследование адсорбции органических кислот из растворов твердыми сорбентами и построение изотермы адсорбции.

Адсорбцией называется процесс самопроизвольного изменения концентрации вещества на границе раздела фаз. Различают два вида адсорбции: химическую адсорбцию (хемосорбцию) и физическую адсорбцию. Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия, возникающими между молекулами (атомами) твердой фазы, находящимися на поверхности, и молекулами раствора. При хемосорбции адсорбция завершается актом химического взаимодействия адсорбируемой молекулы с поверхностью твердой фазы. Вещество, на поверхности которого идет процесс адсорбции, называется адсорбентом. Адсорбирующееся вещество называется адсорбтивом. Адсорбция – самопроизвольно протекающий процесс, сопровождающийся уменьшением энергии Гиббса $\Delta G < 0$.

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.

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 монокюлярна. Зависимость количества адсорбированного вещества от его равновесной концентрации в растворе при постоянной температуре носит название изотерма адсорбции (рис. 6). Изотермы адсорбции из газовых сред и водных растворов описаны Лэнгмюром и Фрейндлихом.

Уравнение Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \times \frac{v \times c}{1 + v \times c}, \quad (3)$$

где Γ – количество адсорбированного вещества, моль/г;

Γ_{∞} – предельное количество вещества, которое может адсорбироваться, моль/г;

c – равновесная концентрация вещества в растворе;

v – константа адсорбционного равновесия.

При описании изотермы адсорбции уравнением Фрейндлиха

$$\Gamma = \alpha \times C^{\beta}, \quad (4)$$

где α и β – эмпирические константы.

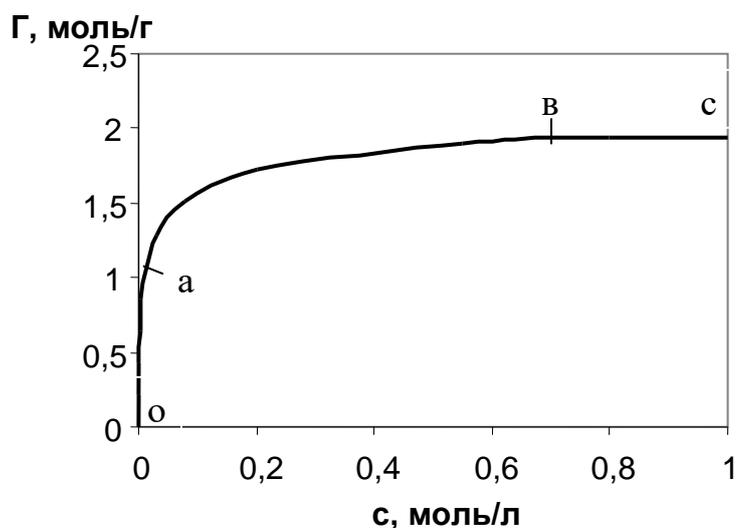


Рис. 6. Изотерма адсорбции

Из изотермы следует, что при малых концентрациях растворенного вещества (участок **oa**) наблюдается прямолинейная зависимость количества адсорбированного вещества от концентрации. При сравнительно больших концентрациях (участок **bc**) адсорбированное количество остается постоянным и не зависит от концентрации, т.е. достигается предел адсорбции Γ_{∞} . В области средних концентраций (участок **ab**) в довольно широком интервале количество адсорбированного вещества возрастает пропорционально дробной степени концентрации. Для этого участка справедливо уравнение Фрейндлиха, которое может быть записано в следующем виде:

$$\frac{x}{m} = K \times C^{1/n}, \quad (5)$$

где $\frac{x}{m}$ – количество адсорбированного вещества (x) на единицу массы адсорбента (m);

K – константа, представляющая собой количество адсорбированного вещества при равновесной концентрации, равной единице;

$\frac{1}{n}$ – константа, значение которой равно правильной дроби.

Адсорбция зависит от величины поверхности адсорбента, и поэтому правильное количество адсорбированного вещества относить не к единице массы, а к единице поверхности. Однако вследствие сложности определения величины поверхности адсорбентов количество адсорбированного вещества в большинстве случаев относят к единице массы адсорбента.

Определение констант уравнения Фрейндлиха дает возможность характеризовать количественно процесс адсорбции, а также сравнивать адсорбционную активность различных адсорбентов по отношению к отдельным растворенным веществам.

Появление дробного показателя в уравнении адсорбции Фрейндлиха для средних значений концентрации можно интерпретировать следующим образом. Молекулы растворенного вещества адсорбируются при попадании на незанятые места поверхности. При введении в раствор первых, очень небольших, порций вещества, когда поверхность адсорбента свободна, молекулы легко попадают на эти участки. Величина адсорбции зависит только от средней продолжительности пребывания молекул на поверхности. Таким образом, в результате введения малого количества вещества только небольшая часть поверхности окажется занятой в каждый момент времени. Поэтому адсорбция из отдельных вводимых затем порций практически не зависит от адсорбции предыдущего количества. Это обуславливает пропорциональность величины адсорбции и равновесной концентрации. С дальнейшим увеличением концентрации все большая часть поверхности оказывается занятой, вероятность попадания молекул на незанятые активные места значительно

уменьшается, что приводит к росту адсорбции пропорционально некоторой дробной степени концентрации.

Постоянство величины адсорбции при больших концентрациях объясняется тем, что вся поверхность адсорбента занята молекулами растворенного вещества. Поэтому уравнение Фрейндлиха не характеризует всего процесса адсорбции. При малых концентрациях количество адсорбированного вещества пропорционально равновесной концентрации, а при больших концентрациях достигает постоянной величины, т.е. в первом случае $\frac{1}{n} = 1$, во втором случае $\frac{1}{n} = 0$, в то время как в уравнении Фрейндлиха $\frac{1}{n}$ является постоянной величиной.

Процесс адсорбции протекает обычно с очень большой скоростью. Однако диффузия растворенного вещества в воде, посредством которой восполняется убыль концентрации у поверхности адсорбента, происходит весьма медленно, что замедляет установление адсорбционного равновесия. В большинстве случаев равновесие достигается в течение нескольких минут; однако в случае мелкопористых сорбентов и больших молекул адсорбированного вещества процесс может длиться несколько суток. Изотермы всех типов можно описать с помощью уравнения Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), выведенных исходя из предположения, что адсорбция происходит полимолекулярным слоем. Простейшее уравнение БЭТ для полимолекулярной адсорбции из газовых сред на плоской поверхности имеет вид:

$$a = \frac{a_m \times c \times P/P_s}{(1 - P/P_s) \times [1 + (c - 1) \times P/P_s]}, \quad (6)$$

где P_s – давление насыщенных паров адсорбата при данной температуре.

Уравнение БЭТ широко используется для определения удельных поверхностей адсорбентов и катализаторов.

Оборудование

1. Колбы на 250 мл – 9 шт.
2. Колбы конические на 100 мл – 4 шт.
3. Стеклянная бюретка для анализа на 25 мл.
4. Стеклянные воронки – 9 шт.
5. Фильтр – белая лента.
6. Пипетки на 10 и 50 мл.
7. Мерная колба на 100 мл.
8. Весы аналитические.

Реактивы

1. Активированный уголь – БАУ.
2. Раствор пропионовой кислоты – 10 %.
3. Раствор NaOH 0,1N.
4. Раствор фенолфталеина 0,5 %.

Ход выполнения работы

Задача № 1. Определение концентрации исходной пропионовой кислоты

Первоначально определяют концентрацию исходной пропионовой кислоты путем титрования 10 мл кислоты раствором едкого натра с фенолфталеином в качестве индикатора. Концентрацию кислоты вычисляют по формуле:

$$N_K = \frac{N_{NaOH} \times V_{NaOH}}{V_K}, \quad (7)$$

где V_K – объем кислоты, взятый на титрование, мл;

V_{NaOH} – объем щелочи, пошедший на титрование кислоты, мл;

N_{NaOH} – концентрация раствора щелочи, г-экв/л.

Для простоты последующих расчетов нормальная концентрация пропионовой кислоты принимается равной молярной концентрации (моль/л).

Задача № 2. Построение изотермы адсорбции

Из исходного раствора кислоты готовят растворы с различной концентрацией посредством последовательного разбавления первоначального раствора вдвое. В первую колбу наливают 50 мл исходной пропионовой кислоты. Затем в последующие 7 колб наливают пипеткой по 50 мл дистиллированной воды. Во вторую колбу к дистиллированной воде приливают 50 мл исходной пропионовой кислоты, колбу хорошо взбалтывают и ополаскивают пипетку приготовленным раствором. После этого отбирают этой пипеткой 50 мл полученного раствора и добавляют его в следующую колбу, хорошо перемешивают содержимое колбы, как при получении предыдущего раствора, и споласкивают пипетку. Потом отбирают 50 мл для приготовления следующего раствора и т.д. – до тех пор, пока не получат 8 растворов, включая исходный раствор кислоты.

К 50 мл каждого раствора добавляют по 1 г адсорбента (угля). Встряхивают в течение 5 мин., после чего отфильтровывают раствор, отбрасывая первые 15 мл фильтрата. Затем из фильтрата отбирают 10 мл для титрования аналогично задаче №1. Полученные при титровании данные заносятся в табл. 7. На основе табличных данных строят изотерму адсорбции, откладывая по оси абсцисс значения равновесной концентрации, а по оси ординат – количество кислоты, адсорбированное на 1 г угля.

Таблица 7 – Форма записи результатов

№ пробы	Количество вещества в 50 мл первоначального раствора a , ммоль	Количество угля m , г	Количество вещества в фильтрате			Сорбированное количество кислоты на угле, $\frac{a-F}{m} = \frac{x}{m}$
			V_{NaOH} , мл	равновесная концентрация, c , моль/л	в 50 мл раствора, F , ммоль	
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						

Задача № 3. Найти константы K и $\frac{1}{n}$.

Для нахождения констант логарифмируют уравнение Фрейндлиха:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \cdot \lg c.$$

На основании данных табл. 7 заполняют табл. 8 и строят графическую зависимость $\lg \frac{x}{m} - \lg c$. Полученная прямая отсекает отрезок по оси ординат, дающий значение $\lg K$, а также угол наклона прямой к оси абсцисс $\text{tg} \alpha$ дает величину $\frac{1}{n}$.

Таблица 8 – Форма записи результатов

№ опыта	$\lg \frac{x}{m}$	$\lg c$
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		

Результаты лабораторной работы оформляются в виде отчета (см. Приложение).

Вопросы к коллоквиуму по лабораторной работе № 3

1. Основные положения теорий адсорбции Ленгмюра.
2. Основные положения теорий адсорбции Поляни.
3. Основные положения теорий адсорбции БЭТ.
4. Классификации сорбционных материалов, применяемых для очистки воды.
5. Методы получения активированных углей, их активации.
6. Методы регенерации активированных углей.
7. Основные технологические требования, предъявляемые к активированным углям для очистки воды.
8. Области применения адсорбционной очистки воды.
9. Методы определения сорбционных характеристик угля.

Лабораторная работа № 4

Определение гидравлической крупности частиц методом седиментационного анализа

Цель работы – построение кривой кинетики осаждения и определение гидравлической крупности частиц при заданной эффективности очистки.

Седиментация (с 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 и особенно отстойника. Ее можно определить расчетным способом (по формуле Стокса) и экспериментально (более точно).

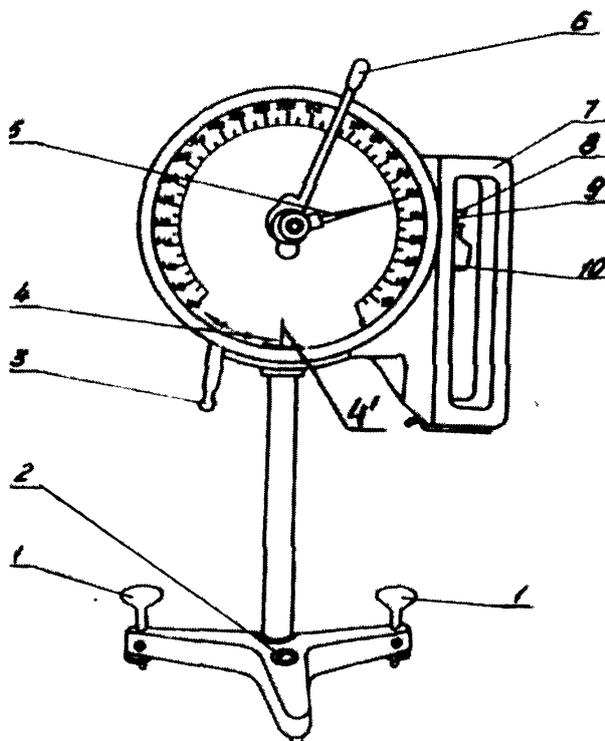


Рис. 7. Весы торсионные:

- 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)

Экспериментальное определение гидравлической крупности производят при помощи торсионных весов (рис. 7) 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 и глубину h , на которую чашечка погружена 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. 9. Эксперимент повторяют три раза.

Таблица 9 – Форма записи результатов

№	Масса чашечки с осадком, M , мг	Время, t , с	Масса осадка, m , мг	Эффект осветления, \mathcal{E} , %	Примечание
1					
2					
3					
...					
30					

Масса осадка на чашечке определяется по формуле:

$$m = M - m_{ч}. \quad (8)$$

где $m_{ч}$ – масса чашечки в воде;

M – масса чашечки с осадком.

Эффект осветления рассчитывают по формуле:

$$\mathcal{E} = (m_i / m_{\infty}) \cdot 100 \%, \quad (9)$$

где m_{∞} – 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. 8). Для построения кривой на график наносят все точки 3-х экспериментов и проводят усредненную кривую.

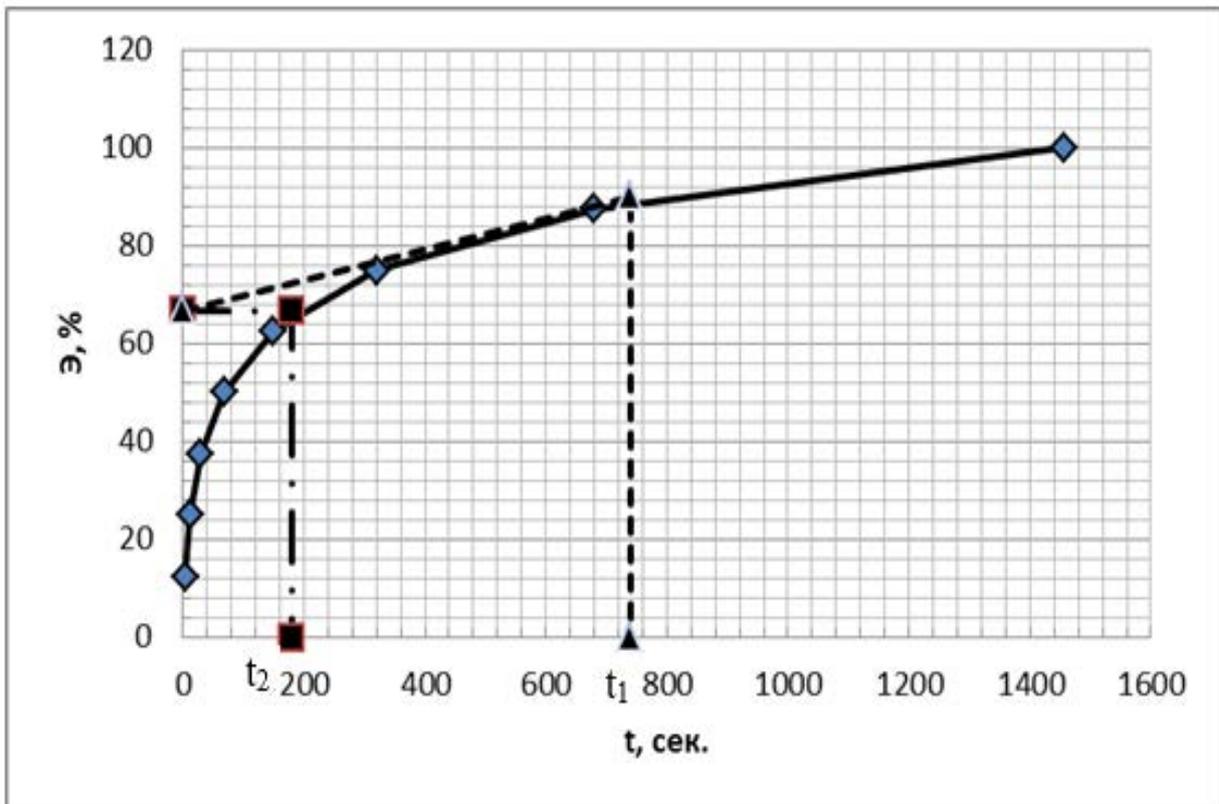


Рис. 8. Зависимость эффективности осаднения от времени

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 осаднения частиц, обеспечивающих эту эффективность (t_1 и t_2 соответственно). Гидравлическая крупность частиц рассчитывается по формулам:

$$u_{\min} = h/t_1, \quad u_{\text{охв}} = h/t_2. \quad (10)$$

Расчетное задание

Рассчитать эффективность осветления сточной воды по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100 \%, \quad (11)$$

где C_0, C_i – концентрации взвешенных веществ до и после осветления (табл. 10).

Таблица 10 – Исходные данные для расчетов эффективности осветления

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_o , 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 № 4

1. Приведите классификацию примесей и загрязнений воды на основе фазово-дисперсного состояния. Какова роль этой классификации в очистке воды?
2. Дайте общую характеристику методов механической очистки воды?
3. Какие Вы знаете виды отстаивания взвеси в неподвижной жидкости?
4. Что такое гидравлическая крупность? Как ее определить?
5. Какие виды гидравлической крупности Вы знаете? Что они характеризуют?

Лабораторная работа № 5

Определение основных характеристик работы отстойника

Цель работы: Определение коэффициента объемного использования горизонтального отстойника.

Общие положения

Осаждение взвеси в потоке жидкости

Процесс осаждения взвешенных веществ в реальных аппаратах осуществляется при непрерывном движении воды от входа к выходу из сооружения в горизонтальном или вертикальном направлениях.

Движение воды при любом направлении движения, как правило, носит турбулентный характер, что вызвано неравномерным распределением потока по сечению сооружения, конвективными и плотностными токами. Происходит перемешивание жидкости в поперечном сечении потока, в застойных зонах, зонах завихрений и т.д.

В сооружениях с горизонтальным направлением движения жидкости на осаждении взвешенных частиц сказывается наличие горизонтальной \bar{v} и вертикальной \bar{w} составляющих скорости движения потока, возникающих из-за его турбулентности (рис. 9, а).

В каждый момент времени действительная величина и направление скорости движения частицы взвеси А в отстойнике является результатом векторного сложения трех составляющих: \bar{u} – скорости осаждения в неподвижной жидкости (гидравлической крупности), \bar{w} и \bar{v} – вертикальной и горизонтальной составляющих скорости потока. От их соотношения зависит траектория движения взвешенной частицы в процессе осаждения и эффект отделения взвеси, поскольку отстойником будут задержаны только те частицы, траектории движения которых пересекают дно отстойника.

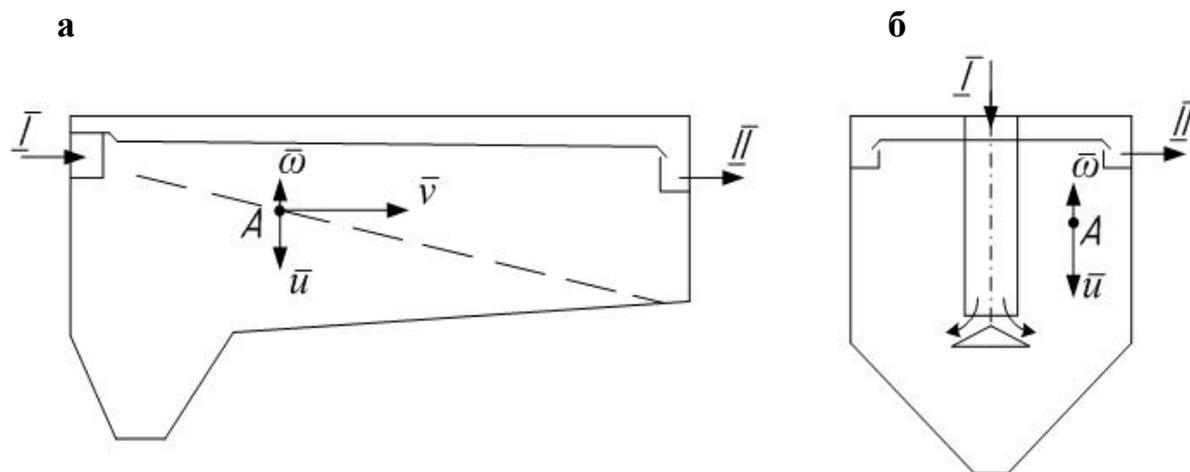


Рис. 9. Составляющие скорости движения взвешенной частицы А в отстойных сооружениях:

а – с горизонтальным движением жидкости; б – с вертикальным движением жидкости; I - впуск жидкости; II - выпуск жидкости

Горизонтальная составляющая скорости потока \bar{v} изменяется по глубине и ширине потока.

Вертикальная составляющая подчиняется закону Гаусса, в соответствии с которым в любой точке потока и в любой момент времени возникают скорости с одинаковой вероятностью, направленные вертикально вверх и вниз. Эти скорости не остаются постоянными по модулю и могут изменяться в пределах от 0 до $3\sigma_w$. σ_w – среднее квадратичное значение вертикальной составляющей скорости потока составляет:

$$\sigma_w = m \cdot \frac{\bar{v}_c}{H^n} \quad (12)$$

где \bar{v}_c – средняя скорость движения воды в отстойнике,

H – рабочая глубина отстойника;

m – коэффициент, значение которого изменяется в зависимости от шероховатости, стенок и дна отстойника;

n – показатель степени.

Поскольку горизонтальная и вертикальная составляющие скорости потока являются переменными величинами, фактическая скорость движения частиц в отстойнике является также величиной переменной, непрерывно изменяющейся по модулю и по направлению. Движение частиц взвеси в процессе их осаждения осуществляется по самым разнообразным траекториям в соответствии с законом случайных явлений. В таких условиях задача определения места падения частиц взвеси той или иной фракции на дно отстойника практически не может быть решена однозначно, а методы расчета отстойных аппаратов горизонтального типа носят приблизительный характер.

При вертикальном движении жидкости в отстойном сооружении (рис. 9, б), причем в существующих аппаратах, как правило, снизу вверх, скорость движения частицы взвеси в отстойнике по величине и направлению является результатом векторного сложения двух составляющих: \bar{u} – скорости осаждения частицы в неподвижной жидкости и $\bar{\omega}$ – скорости движения восходящего потока воды. В таких аппаратах задерживаются только те частицы, у которых \bar{u} больше или равна $\bar{\omega}$ по модулю.

Частицы с меньшей гидравлической крупностью выносятся вместе с очищенной водой. Отстойные сооружения с вертикальным движением воды – классификаторы взвеси по гидравлической крупности.

Расчетная скорость осаждения взвеси в отстойнике определяется по формуле:

$$u_0 = \bar{u} - \bar{\omega}, \quad (13)$$

Работа горизонтальных отстойников

Эффект работы отстойников в значительной степени зависит от гидравлических условий (при прочих равных условиях). Наличие водоворотных и мертвых зон сокращает время пребывания воды в сооружении, увеличивает скорость ее течения и, таким образом, ухудшает эффект работы отстойников. Гидравлические условия работы отстойников могут оцениваться коэффициентом объемного использования отстойника K_{set} , представляющим собой отношение действительного времени пребывания воды в сооружении t_H к теоретическому t :

$$K_{set} = \frac{t_H}{t}. \quad (14)$$

Теоретическое время пребывания воды определяется по формуле:

$$t = \frac{V_o}{q_H}, \quad (15)$$

где V_o – объем отстойника; q_H – расход воды, поступающей в отстойник.

Действительное время пребывания воды в сооружении определяется экспериментально – путем введения в воду меченого элемента (солей, краски, радиоактивного изотопа) и последующего контроля за выходом его из сооружения. Лучшие результаты получаются при использовании в опыте красителей, например, флуоросцеина. Изменение концентрации меченых элементов в выходящей воде с изменением времени представляется в виде графика (рис. 10). Действительное время пребывания воды в сооружении равно величине абсциссы центра тяжести площади фигуры, ограниченной кривой изменения концентрации меченого элемента в выходящей воде и осью абсцисс.

Коэффициент объемного использования горизонтальных отстойников равен $K_{set} \sim 0,5-0,6$. Низкие значения K_{set} свидетельствуют о неудовлетворительных гидравлических условиях работы отстойников: наличие водоворотных и мертвых зон, несовершенная конструкция распределительного или сборного устройства и неудовлетворительное соотношение между основными размерами сооружения: глубины к длине и глубины к ширине. Расположение водоворотных и мертвых зон и причины их возникновения могут быть установлены при визуальном наблюдении и построении кинематической схемы движения подкрашенных струй воды в остекленной модели отстойника.

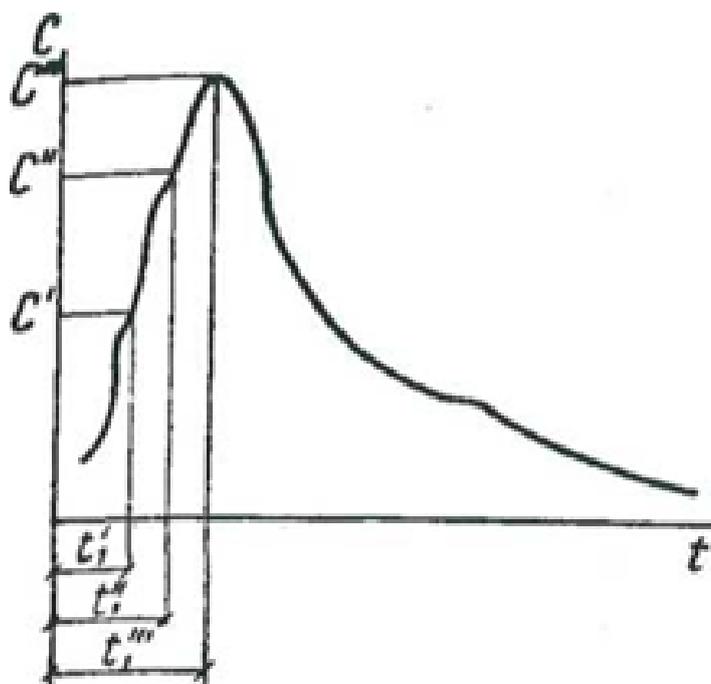


Рис. 10. График изменения концентрации флуоросцеина в выходящей воде во времени

Ход работы

Устройство лабораторного стенда «Горизонтальные отстойники» и принцип его работы

Установка состоит из модели отстойника и системы питания. Модель может питаться водой от водопровода через бак-регулятор, обеспечивающий подачу постоянного расхода воды. Модель отстойника выполнена из органического стекла (рис. 11). Размеры модели: длина $L = 1,2$ м, ширина $B = 0,4$ м и высота $H = 0,7$ м. Менять размеры модели можно при помощи дополнительного съемного дна (3 шт. разных размеров) и вставной перегородки (3 положения $l - 1/4$ длины, $1/2$ длины, $3/4$ длины).

Моделирование отстойников выполняется по закону Фруда, по которому

$$Fr_M = Fr_H, \quad (16)$$

так как на изучаемую систему действуют в основном силы тяжести. Одновременно обязательно соблюдение геометрического подобия. Выбор масштаба модели должен производиться из условия обеспечения в модели, как и в натуре, течения воды при турбулентном режиме, т.е.

$$Re_M = \frac{4 \cdot R_M V_M}{\nu}, \quad (17)$$

где R_M – гидравлический радиус;

ν – коэффициент кинематической вязкости.

Расход воды измеряется с помощью водосчетчика. Для изменения положения подвижного дна при проведении лабораторных работ необходимо

слить воду из отстойника для предотвращения повреждений. Для этого после проведения работ необходимо открыть вентиль, установленный для спуска воды, дождаться, пока вода стечет в нижний резервуар, закрыть вентиль, слить воду в канализацию из нижнего резервуара и изменить положение съемного дна и задней стенки (при необходимости). Передвижную заднюю стенку установить так, чтобы отверстие на сливе из нее было равным или выше уровня слива в основном резервуаре. Фильтр (рис. 11. поз. 7) служит для очистки воды, циркулирующей в стенде, от раствора флуоросцеина.

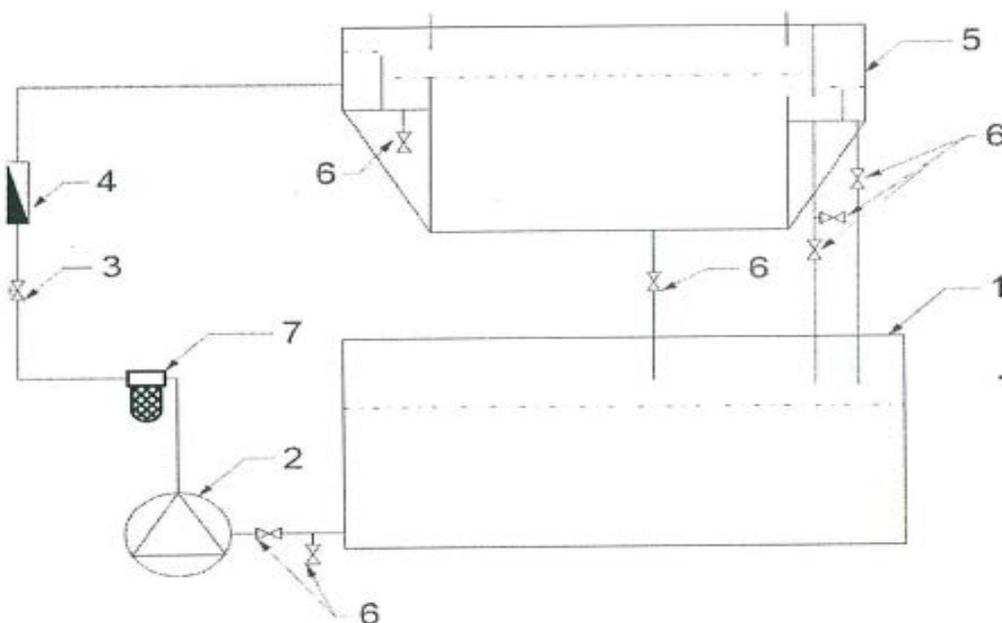


Рис. 11. Схема лабораторного стенда «Горизонтальные отстойники»
 1 – бак исходной воды; 2 – насос; 3 – регулировочный вентиль;
 4 – водосчетчик; 5 – отстойник; 6 – шаровой кран; 7 – фильтр

Принцип работы лабораторного стенда

На заданный расход следует рассчитать горизонтальный отстойник и путем перемещения задней стенки и дна привести размеры модели к размерам, соответствующим выбранному масштабу моделирования. Опыт проводится на чистой водопроводной воде. Вначале на модели устанавливается постоянный расход воды, который из условия подобия (16) определяется по формуле:

$$q_M = \frac{q_H}{(\lambda^2 \cdot \sqrt{\lambda})}, \quad (18)$$

где q_M , q_H – расход воды соответственно в модели и в действующем отстойнике;

λ — масштаб модели, $\lambda = L/l$.

Скорость течения воды в модели и в отстойнике определяется соотношением

$$v_M = \frac{v_H}{\sqrt{\lambda}} \quad (19)$$

где v_M , v_H – скорости течения воды соответственно в модели и в отстойнике. Связь между временем пребывания воды в модели t_M и в отстойнике t_H определяется по формуле:

$$t_M = \frac{t_H}{\sqrt{\lambda}} \quad (20)$$

В подаваемую воду вводится приготовленный раствор флуоросцеина, приготовленный в водном растворе NaOH. С этого момента (начала опыта) с интервалами 5 мин производится отбор проб выходящей воды для анализа. Забор воды для проб осуществляется через отверстия в верхней крышке стенда и через вентиль (б) на выходе воды из отстойника. Анализ воды заключается в определении концентрации флуоросцеина с помощью спектрофотометра LEKI. Общая продолжительность опыта должна быть не менее теоретического времени пребывания воды в модели. Одновременно должно вестись визуальное наблюдение за движением подкрашенного потока воды. Подобные опыты следует проводить несколько раз при разных конструктивных оформлениях распределительного и сборного устройства (разные положения перегородок). По результатам измерений должен быть построен график изменения концентрации флуоросцеина C , в выходящей воде во времени. Действительное время пребывания воды в модели определяется по формуле:

$$t_M = \frac{\sum(C_i \cdot \Delta t t_1)}{\sum(C_i \cdot \Delta t)}, \quad (21)$$

а в действующем сооружении

$$t_H = t_M \cdot \sqrt{\lambda} \quad (22)$$

Коэффициент объемного использования отстойника вычисляется по формуле (14).

Обработка кинематической схемы течения воды заключается в определении активной (проточной) зоны модели и ее объема. По этим данным также может быть вычислен коэффициент объемного использования отстойника

$$K_{set} = \frac{V_{пр.з.}}{V_M}, \quad (23)$$

где V_M – объем модели.

По каждому опыту следует определять общее количество флуоросцеина (вышедшего из модели) по формуле:

$$G_{\text{в}} = q_{\text{м}} \cdot \sum (C_i \cdot \Delta t). \quad (24)$$

Сравнение этой величины с массой флуоросцеина, введенного в модель, даст возможность проверить опыт.

Результаты измерений и вычислений заносят в таблицы 11 и 12.

Таблица 11 – Результаты измерений и вычислений определения K_{set}

Определение расхода		Время t с начала опыта, мин,	Δt , мин	Концентрация флуоросцеина, C_i в выходящей воде, мг/л	$C_i \cdot \Delta t$	$C_i \cdot \Delta t t_i$	$q_{\text{м}} \cdot C_i \cdot \Delta t$
емкость мерного бака $V_{\text{б}}$	время наполнения $t_{\text{р}}$						
		2,5	5				
		7,5	5				
		12,5	5				
		17,5	5				

Таблица 12 – Результаты вычисления искомых величин

№	Особенности конструкции или схема отстойника	Определение K_{set} по действительному времени пребывания воды в сооружении						Определение K_{set} по кинематической схеме течения воды		
		V_0	$q_{\text{н}}$	t	$t_{\text{м}}$	$t_{\text{н}}$	K_{set}	$V_{\text{м}}$	$V_{\text{пр.з.}}$	K_{set}
1										
2										
3										

Сравнить величины коэффициента объемного использования отстойника, вычисленного по формулам (14) и (23), оценить гидравлические особенности исследуемого сооружения и выбрать распределительное и сборное устройства.

Вопросы к коллоквиуму по лабораторной работе № 5

1. Какие показатели качества воды меняются до и после отстаивания?
2. Закон Гаусса.
3. Как происходит осаждение взвеси в потоке жидкости в горизонтальном отстойнике?
4. Как происходит осаждение взвеси в потоке жидкости в вертикальном отстойнике?
5. При каких условиях происходит задерживание взвешенных веществ в отстойнике?
6. Какие параметры положены в основу расчета горизонтального отстойника?
7. Как увеличить эффективность очистки воды в отстойнике?
8. Какие сооружения очистки воды от нефтепродуктов Вы знаете?

Библиографический список

1. Ветошкин А.Г. Основы инженерной защиты окружающей среды: учебное пособие. — М.: Инфра-Инженерия, 2019. — 460 с. — ISBN 978-5-9729-0347-4.
2. Зайцев В.А. Промышленная экология: учебное пособие. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2018. — 383 с. — ISBN 978-5-9963-0812-5.
3. Мишуков Б.Г. Глубокая очистка городских сточных вод: учебное пособие / Мишуков Б.Г., Соловьева Е.А. — Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, ЭБС АСВ, 2014. — 180 с. — ISBN 978-5-9227-0501-1
4. Морева Ю.Л. Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов и сбросов [Текст] Ч.1: учеб. Пособие / Ю.Л. Морева, Ю.М. Чернобережский, А.В. Лоренцсон; М-во образования и науки РФ, ВШТЭ СПбГУПТД. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2018. — 82 с. Режим доступа: http://nizrp.narod.ru/metod/kafoxrokrsr/2019_01_14_01.pdf
5. Гребников С.Ф. Теоретические основы расчета локальных средств защиты окружающей среды: учебное пособие. — СПб.: Типография Ивана Федорова, 2004. — 204 с. — ISBN 5-93893-286-6.
6. Очистка и рекуперация промышленных выбросов / под ред. В.Ф. Максимова, И.В. Вольфа. — М.: Лесная промышленность, 1989. — 416 с.
7. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. — Киев, 1983. — 564 с.
8. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. -2-е изд., перераб. и доп. — М., 1984. — 592 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ
ОТЧЕТ ПО ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ

«Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов и сбросов»

Ф.И.О. студента _____
№ группы _____

Лабораторная работа № 1
Определение пороговой концентрации электролита

Краткое описание хода работы.
Таблицы с результатами эксперимента

Таблица 1 – Результаты титрования

V_{HCl} , мл	0	0,05		
pH									

Таблица 2 – Результаты эксперимента с хлоридом натрия

№	V_{HCl} , мл	C_{NaCl} , г-экв/л	V_{NaCl} , мл	C_{NaCl} равновесн., г-экв/л	$-\lg C_{\text{NaCl}}$	pH равновесн.	D^{430}	$D^{430}-D_0$
1		0	0	–	–		$D_0=$	0
2		0,1	1	$1 \cdot 10^{-3}$	3,0			
3		0,1	3	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5			
4		0,1	10	$1 \cdot 10^{-2}$	2,0			
5		1,0	3	$3 \cdot 10^{-2}$	1,5			
6		1,0	10	$1 \cdot 10^{-1}$	1,0			
7		1,0	30	$3 \cdot 10^{-1}$	0,5			

Таблица 3 – Результаты эксперимента с хлоридом кальция

№	V_{HCl} , мл	C_{CaCl_2} , г-экв/л	V_{CaCl_2} , мл	C_{CaCl_2} равновесн., г-экв/л	$-\lg C_{\text{CaCl}_2}$	pH равновесн.	D^{430}	$D^{430}-D_0$
1		0	0	–	–		$D_0=$	0
2		0,01	1	$1 \cdot 10^{-4}$	4,0			
3		0,01	3	$3 \cdot 10^{-4}$	3,5			
4		0,01	10	$1 \cdot 10^{-3}$	3,0			
5		0,1	3	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5			
6		0,1	10	$1 \cdot 10^{-2}$	2,0			
7		0,1	30	$3 \cdot 10^{-1}$	1,5			
8		1,0	10	$1 \cdot 10^{-1}$	1,0			

График зависимости $\Delta D^{430}=f(-\lg C_{\text{эл}})$

Выводы

Лабораторная работа № 2

Определение статической обменной емкости (СОЕ) катионита в H^+ форме

Краткое описание хода работы.
Таблицы с результатами эксперимента

Таблица 4 – Форма записи результатов

№ колбы	С ионитом			Без ионита		
	V_{NaOH} , мл	V_{H_2O} , мл	pH ₁	V_{NaOH} , мл	V_{H_2O} , мл	pH ₂
1	0			0		
2	5			5		
3	10			15		
4	15			30		
5	30			5 (HCl)		
6	40			20 (HCl)		

Таблица 5 – Форма записи результатов

pH	n_1	n_0	$n_1 - n_0$	СОЕ
11				
...				
3				

Графики зависимостей $pH = f(V_{HCl/NaOH})$ и $СОЕ = f(pH)$

Выводы

Лабораторная работа № 3

Адсорбция органических кислот на твердых адсорбентах

Краткое описание хода работы.

Таблицы с результатами эксперимента

Таблица 6 – Форма записи результатов

№ пробы	Количество вещества в 50мл первоначального раствора a , ммоль	Количество угля m , г	Количество вещества в фильтрате			Сорбированное количество кислоты на угле, $\frac{a-F}{m} = \frac{x}{m}$
			V_{NaOH} , мл	равновесная концентрация, c , моль/л	в 50 мл раствора, F , ммоль	
1						
2						
...						

Таблица 7 – Форма записи результатов

№ опыта	$\lg \frac{x}{m}$	$\lg C$
1		
2		

Графики зависимости $\Gamma=f(C)$ и $\lg \frac{x}{m} = f(\lg c)$

Выводы

Лабораторная работа № 4

Определение гидравлической крупности частиц методом седиментационного анализа

Краткое описание хода работы.

Таблицы с результатами эксперимента

Таблица 8 – Форма записи результатов

№	Масса чашечки с осадком, M , мг	Время, t , с	Масса осадка, m , мг	Эффект осветления, Δ ,%	Примечание
1					
...					

График зависимости $\Theta = f(t)$ по результатам трех экспериментов.

Гидравлическая крупность частиц u_{\min} , $u_{\text{охв}}$.

Выводы

Лабораторная работа № 5

Определение основных характеристик работы отстойника

Краткое описание хода работы.

Таблицы с результатами эксперимента

Таблица 11 – Результаты измерений и вычислений определения K_{set}

Определение расхода		Время t с начала опыта, мин,	Δt , мин	Концентрация флуоросцеина, C_i в выходящей воде, мг/л	$C_i \cdot \Delta t$	$C_i \cdot \Delta t t_i$	$q_m \cdot C_i \cdot \Delta t$
вместимость мерного бака V_0	время наполнения t_p						
		2,5	5				
		7,5	5				
		12,5	5				
		17,5	5				

Таблица 12 – Результаты вычисления искомых величин

№	Особенности конструкции или схема отстойника	Определение K_{set} по действительному времени пребывания воды в сооружении						Определение K_{set} по кинематической схеме течения воды		
		V_0	q_H	t	t_M	t_H	K_{set}	V_M	$V_{\text{пр.з.}}$	K_{set}
1										
2										
3										

График зависимости изменения концентрации флуоросцеина в выходящей воде во времени $C = f(t)$ по результатам трех экспериментов.

Выводы