

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ
ПОЛИМЕРОВ»**

Кафедра охраны окружающей среды и рационального использования
природных ресурсов

Промышленная экология

Часть 1

Методические указания для выполнения лабораторных работ

Факультеты – очный, очно-заочный, заочный

**Специальность – 280201 «Охрана окружающей среды
и рациональное использование природных ресурсов»**

Санкт-Петербург

2012

УДК 643.3:59

Промышленная экология: методические указания для выполнения лабораторных работ / сост.: Ю.Л. Морева, А.В. Лоренцсон; СПбГТУРП. - СПб., 2012. Часть 1. - 38 с.

Методические указания содержат описания лабораторных работ по коагуляции, ионному обмену, адсорбции и обеззараживанию в соответствии с рабочей программой дисциплины «Промышленная экология».

Предназначаются для студентов очной, очно-заочной и заочной форм обучения по специальности 280201.65 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» и направлению 280200.62 «Защита окружающей среды».

Рецензент: профессор кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов СПбГТУРП, канд. техн. наук Л.М. Исянов.

Подготовлены и рекомендованы к печати кафедрой охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов СПбГТУРП (протокол № 8 от 16.05.12).

Утверждены к изданию методической комиссией инженерно-экологического факультета СПбГТУРП (протокол № 9 от 26.06.12).

Редактор и корректор В.А. Басова
Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2012г.,

поз.89

Подп. к печати 13.10.12. Формат 60 x 84/16. Бумага тип. № 1.
Печать офсетная. Объем 2,5 п.л.; 2,5 уч.-изд. л. Тираж 100 экз.
Изд. № 89. Цена «С».

Ризограф Санкт-Петербургского государственного
технологического университета растительных полимеров, 198095,
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

© Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных полимеров,
2012

Лабораторная работа № 1

Определение оптимальных условий коагулирования при очистке производственных сточных вод

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

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

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

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

Методика пробного коагулирования может служить важным элементом научных исследований, имеющих целью изучение влияния различных факторов на процесс коагулирования и оптимизацию этого процесса. К числу факторов, оказывающих влияние на процесс коагулирования как с целью достижения полноты удаления примесей, так и для получения определенных свойств образующегося осадка, относятся выбор коагулянтов и флокулянтов,

их дозы, значения рН воды до и после введения реагентов, её температура, солесодержание, состав удаляемых примесей и др.

Флокулянт – реагент для очистки сточных вод и подготовки воды питьевого качества. По своей химической структуре флокулянты представляют собой высокомолекулярные частицы со способностью к адсорбции (связыванию молекул флокулянта с молекулами частиц в жидкости). После адсорбции связанные частицы оседают на дно, образуя хлопья (флокулы).

Флокулянты принято разделять на органические и неорганические. К неорганическому типу, применяемому в промышленности на сегодняшний день, можно отнести кремниевую кислоту. Органические же можно выделить в две основные группы: синтетические и природные. Среди синтетических флокулянтов наиболее популярными являются полимеры и сополимеры акриламида, например, ПАА – полиакриламид.

Из-за сложного химического состава обрабатываемых вод необходимо проводить исследование на определение степени функциональности флокулянта той или иной молекулярной массы и степени его заряда.

Флокулянты бывают ионогенными (катионными, анионными) и неионогенными с низкой, средней, высокой и очень высокой молекулярной массой, а также с низкой, средней, высокой и очень высокой степенью заряда.

На данный момент на рынке имеется несколько форм флокулянта: гранулы небольшого диаметра, порошки, эмульсии. Данные формы создаются в результате разных типов полимеризации. Также в современном производстве флокулянты получают в зависимости от вида полимеризации:

- анионные, получаемые сополимеризацией акриламида и анионного сомономера на основе акриловой кислоты (например, акрилата натрия);
- катионные - сополимеризацией акриламида и катионного сомономера на основе акриловой кислоты или акриламида;

- неионогенные - полимеризацией акриламида;

Одним из наиболее распространенных катионных флокулянтов является **Zetag**. Флокулянт марки Zetag, производства Германии, хорошо себя зарекомендовал для очистки сточных вод, в которых присутствует большое количество анионных ПАВ. Реагенты серии Zetag применяются не только для очистки сточных вод в бытовой сфере, но и в промышленных масштабах. Также Zetag применяют для обезвоживания шламов в нефтяной и металлургической промышленности. Отличным аналогом флокулянта Zetag является Vesfloc, произведенный в Южной Корее.

К анионным и неионогенным флокулянтам можно отнести флокулянт германского производства **Magnafloc**. Он применяется также для очистки сточных вод в бытовой и промышленной сфере (молочное хозяйство, химическая, пищевая, бумажная, фармацевтическая, текстильная промышленность, обогащение минеральных веществ). Помимо этого Magnafloc используют для обогащения и обезвоживания руд, а также для обезвоживания угольных шламов. К анионным флокулянтам Magnafloc относятся: «Magnafloc 10, Magnafloc 24, Magnafloc 155, Magnafloc 156, Magnafloc 336» и др. К неионогенным флокулянтам Magnafloc относятся «Magnafloc 351 и Magnafloc 333».

Универсальным реагентом, имеющим различные функциональные группы, является немецкий флокулянт **Праестол**. Праестол применяют для обезвоживания пластов, а также для повышения нефтеотдачи пластов, обезвоживания шламов. Активно пользуются этим флокулянтом в горнодобывающей, в целлюлозно-бумажной, в нефтяной и во многих других отраслях. По ионной активности Праестол делится на следующие виды. С неионогенной активностью: Праестол 2500, с анионной активностью: «Праестол 2505, Праестол 2510, Праестол 2515, Праестол 2530, Праестол 2530TR, Праестол 2540, Праестол 2540TR, Праестол 2640»; с катионной

активностью: «Праестол 851BC, Праестол 611BC, Праестол 611TR» и др.

В качестве коагулянтов используют сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$; алюминат натрия $NaAlO_2$; гидроксохлорид алюминия $Al_2(OH)_5Cl$, реже - тетраоксосульфаты алюминия-калия и алюминия-аммония. Широкое распространение получил сульфат алюминия. При коагулировании сульфат алюминия взаимодействует с гидрокарбонатами, имеющимися в воде, образуя малорастворимое основание. В последнее время успешно применяют гидроксохлорид алюминия, для которого требуется меньший щелочной резерв воды.

Железосодержащие коагулянты - сульфаты двух- и трехвалентного железа: $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$, $Fe(SO)_4 \cdot 3H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, а также хлорное железо $FeCl_3$. Поскольку железо обладает переходной валентностью, перечисленные реагенты могут применяться не только для коагулирования, но и для проведения реакций окисления-восстановления с последующей седиментацией. В отечественной практике в качестве коагулянта наиболее широко используется сернокислый алюминий. Для ориентировочного расчета его дозы можно использовать эмпирические формулы:

$$\text{для мутных вод } D_K = 3,5 \times \sqrt{M},$$

$$\text{для цветных вод } D_K = 4 \times \sqrt{Ц},$$

где D_K – доза коагулянта – безводного сульфата алюминия, мг/л;

M – содержание в воде взвешенных веществ, мг/л.;

$Ц$ – цветность воды, в градусах ПКШ.

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

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

где D'_K – доза безводного сернокислого алюминия, мг/л;

D_k^1 – доза используемого коагулянта, мг/л;

E_k – эквивалентная масса сернокислого алюминия, равна 57мг-экв/моль;

E_k^1 – эквивалентная масса используемого коагулянта.

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

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

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

где Щ – определяемая по метиловому оранжевому щёлочность исходной воды, мг-экв/л;

28 и 53 – эквивалентные массы, соответственно, извести и соды.

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

Экспериментальное определение оптимальных условий коагулирования в большинстве случаев сводится к последовательному решению следующих 2-х основных задач:

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

Для оценки полученных результатов используются как методы аналитического контроля качества воды (рН, цветность, мутность, прозрачность, содержание растворенного алюминия и т.д.), так и данные визуальных наблюдений за процессом образования и осаждения хлопьев. Важное значение для оценки полученных результатов имеет определение

скорости осаждения и объёма полученного осадка.

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

Аппаратура:

1. Мерная колба на 100 мл;
2. Фотоэлектродиметр ФЭК–56М (светофильтр N 4) или спектрофотометр LEKI ($\lambda = 430$ нм);
3. Кюветы длиной 50 мм (10 мм);
4. Пипетки с делениями на 1, 2 мл;
5. Конические колбы на 100 мл;
6. Стеклянные воронки;
7. Фильтровальная бумага (белая лента);
8. Стеклянные палочки с резиновыми наконечниками;
9. Мерные цилиндры на 250 мл - 10 шт.

Реактивы:

1. Дистиллированная вода;
2. Сульфат алюминия 10 %, считая на $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$;
3. Анализируемая сточная вода сульфатного лигнина;
4. Гидроксид натрия 1Н;
5. Серная кислота 1Н.

Ход работы

Задача 1. Определение дозы коагулянта

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

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

Проводится расчет дозы коагулянта для цветных сточных вод по $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$D_k = 4 \sqrt{D_{\text{исх}}}$$

Доза переводится на $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$:

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

где 111 и 57 эквивалентные массы, соответственно, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Рассчитывается количество коагулянта, мл:

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

где $V_{\text{ц}}$ – объем очищаемой воды (объем цилиндра), л;

C_k – концентрация раствора коагулянта, мг/мл.

После расчета объем V согласовывают с преподавателем или учебным инженером.

Задача 2. Определение оптимальных условий коагулирования

Работа состоит из 4 серий, в каждой серии по 5 цилиндров. В цилиндры помещают по 250 мл анализируемой сточной воды. В каждой серии цилиндров создают различные значения pH (приливают 1Н H₂SO₄ или 1Н NaOH по табл. 1) и вводят соответствующий объем коагулянта V (см. табл. 1). Содержимое цилиндров перемешивают чистыми стеклянными палочками в течение 2 мин. Через 20 мин. проводят измерения объема осадка (a_i, мл), оптической плотности раствора (D_i) и pH, данные заносятся в табл. приложения №1. При низкой скорости осаждения образовавшихся хлопьев оптическую плотность пробы определяют после ее фильтрации через бумажный фильтр. Далее определяют эффективность очистки для каждой пробы по формуле

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

Полученные результаты представляются в виде таблиц по прилагаемой ниже форме и в виде графика $\mathcal{E}=f(\text{pH})$, отражающего зависимость эффективности осветления (ось ординат) от pH (ось абсцисс). Для каждой серии проб строится своя кривая. Все кривые строятся на одном графике и подписываются. В конце работы определяются оптимальная доза коагулянта и диапазон pH.

Форма приготовления модельных систем

1-й цилиндр	2-й цилиндр	3-й цилиндр	4-й цилиндр	5-й цилиндр
1мл 1Н H ₂ SO ₄	0.5 мл 1Н H ₂ SO ₄	0 мл 1Н H ₂ SO ₄	0.5 мл 1Н NaOH	1 мл 1Н NaOH
1-я серия V ₁ =V				
2-я серия V ₂ =0.5V				
3-я серия V ₃ =1.5V				
4-я серия V ₄ =2V				

Вопросы к коллоквиуму № 1

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

Лабораторная работа № 2

Определение динамической обменной емкости (ДОЕ) катионита в Na^+ -форме по поглощению Cu^{2+} -ионов

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

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

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

Таблица 2

Свойства промышленных марок отечественных ионообменных смол

Марка	Статическая обменная ёмкость ¹ , мг-экв/г	Удельный объём ² , мл/г	Максимальная температура эксплуатации, °С	Основное сырьё
Сильнокислотные катионообменные смолы				
КУ-1	4,2—4,5	2,6—3,0	80	Фенол, формальдегид
КУ-2	4,8—5,2	2,5—2,9	130	Стирол, дивинилбензол
Слабокислотные катионообменные смолы				
КБ-2	10—11	2,6—3,0	100	Акриловая кислота, дивинилбензол
КБ-4	8,5—10	2,6—3,0	100	Метакриловая кислота, дивинилбензол
Сильноосновные анионообменные смолы				
АВ-16	8—9,5	3,6—4,2	90	Полиамины, эпихлоргидрин, пиридин
АВ-17	3,5—4,2	2,5—3,0	50	Стирол, дивинилбензол

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

² Объём, занимаемый 1 г набухшей в воде смолы.

Слабоосновные анионообменные смолы				
АН-2Ф	8,5-10	2,5-3,2	50	Полиамины, фенол
АН-18	3,5-5	2,0-2,5	60	Стирол, дивинилбензол
ЭДЭ-10П	8,5-9,5	2,6-3,2	45	Полиамины, эпихлоргидрин

Ионный обмен является одним из основных способов умягчения, опреснения, обессоливания вод, а также способом рекуперации растворенных и ионных компонентов.

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); статистическая обменная емкость (СОЕ).

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

Динамической обменной емкостью (ДОЕ) называют характеристику, подобную ПДОЕ, с той лишь разницей, что измеряется не полное количество ионов, поглощаемых ионитом из раствора, а

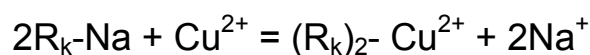
лишь то, которое поглощено до первого «проскока» поглощаемого иона в фильтрат. Эту характеристику иногда называют рабочей обменной емкостью (РОЕ).

Статистической 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 статистических условиях достаточное время для установления равновесия. Обычно принято замерять СОЕ через 24 ч контакта в миллиграмм-эквивалентах на литр; СОЕ может быть полной в том случае, если в результате контакта ионита и раствора происходит не только обмен противоионами, но и образование труднодиссоциирующего соединения.

При гальванической обработке металлов и в ряде других производств образуются сточные воды, содержащие ионы 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 ПДОЕ в условиях, приближенных к эксплуатационным, необходимо для технологического расчета производственных ионитовых установок.

Процесс сорбции ионов меди водородной формой катионита:



- может контролироваться определением в фильтрате как ионов меди, так и ионов водорода (кислотности).

Аппаратура:

1. Установка с опытным фильтром-колонкой;
2. Фотоэлектроколориметр с синим светофильтром;

3. Кюветы длиной 10 мм;
4. Мерный цилиндр на 50 мл – 2 шт.

Реактивы:

1. Катионит (по указанию преподавателя);
2. Раствор CuSO_4 0,005 Н – 1 л;
3. Раствор аммиака – индикатор в капельнице;
4. Фильтровальная бумага;
5. Дистиллированная вода.

Ход работы

В колонку (рис. 1) загружается заданное преподавателем количество катионита в Na^+ - форме. Затем рассчитывается объем ионита в колонке по высоте ионита и диаметру колонки. Приготавливается 0,005 Н раствор CuSO_4 , заливается в склянку с тубусом и пропускается через колонку со скоростью 2 мл в минуту. Последовательно отбираются пробы фильтрата по 10 мл.

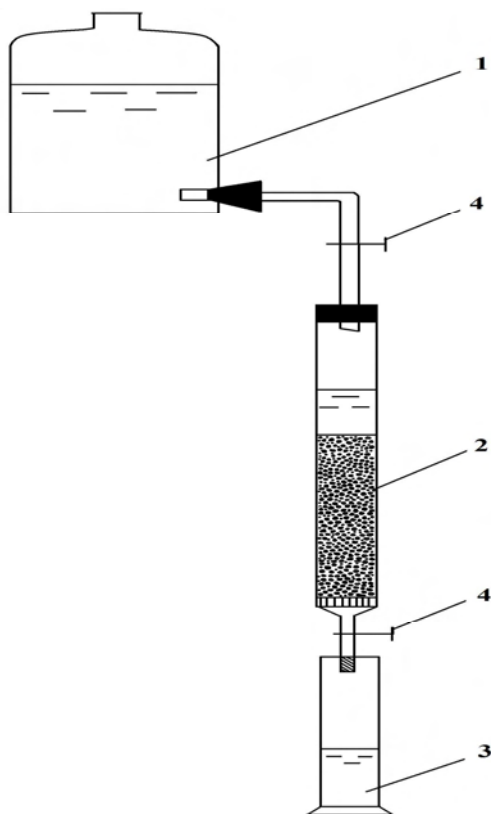
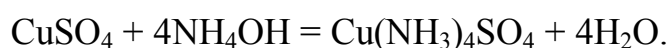


Рис.1. Установка ионообменной очистки воды

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

В пробах фильтрата для определения «проскока» меди вводят 5 капель аммиака, образующего с медью ярко окрашенное комплексное соединение по реакции:



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

Раствор CuSO_4 пропускается через колонку до тех пор, пока величина «проскока» ионов меди в фильтрате не приблизится к концентрации исходного раствора. По результатам опыта строится «выходная кривая» в координатах: по оси абсцисс – объём пропущенного раствора, по оси ординат - концентрация меди в фильтрате (рис.2).

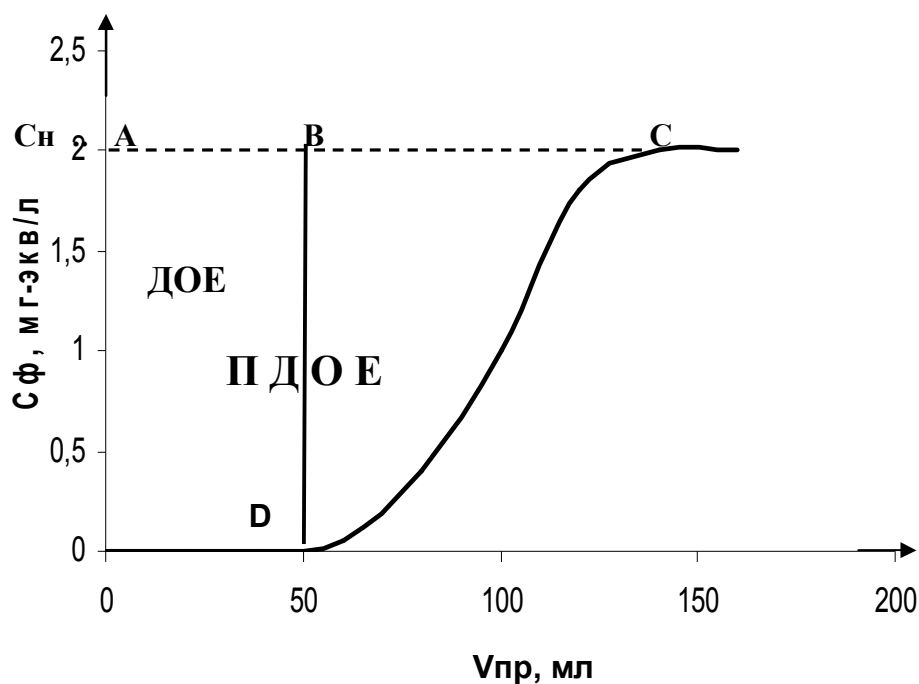


Рис.2. График для определения ДОО и ПДОЕ

Исходя из экспериментальных данных определяется величина ДОО и ПДОЕ по уравнению материального баланса:

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

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

где w – объём загрузки ионита, л;

$V_{\text{пр}}$ – объём пропущенного раствора, л;

$C_{\text{нач}}$ – начальная концентрация раствора, мг-экв/л;

$C_{\text{ф}}$ – концентрация металла в фильтрате, мг-экв/л.

Результаты эксперимента записываются в табл.3 и строится график

$$C_{\text{ф}} = f(V_{\text{пр}}).$$

Таблица 3

Форма записи результатов эксперимента

№ пробы	$V_{пр}$, мл	D	C Ca^{2+} , мг-экв/л	ДОЕ, мг-экв/л
1	10			
2	20			
...	...			

Вопросы к коллоквиуму № 2

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

Лабораторная работа № 3

Определение динамических характеристик активированного угля

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

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; происходит 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 монокулярна. Зависимость количества адсорбированного вещества от его равновесной концентрации в растворе при постоянной температуре носит название изотерма адсорбции.

Аппаратура:

1. Установка с опытным фильтром-колонкой;
2. Фотоэлектроколориметр с синим светофильтром;
3. Кюветы длиной 10 мм;
4. Мерный цилиндр на 50 мл – 2 шт.

Реактивы:

1. Активированный уголь № 1;
2. Активированный уголь № 2;
3. Раствор CuSO_4 0,005 Н – 1 л;
4. Раствор аммиака – индикатор в капельнице;
5. Фильтровальная бумага;
6. Дистиллированная вода.

Ход работы

В колонку (рис. 3) загружается **заданное преподавателем** количество угля № 1. Затем рассчитывается объем адсорбента в колонке по высоте слоя угля и диаметру колонки. Приготавливается рабочий раствор, заливается в склянку с тубусом и пропускается через колонку со скоростью 2 мл в минуту. Последовательно отбираются пробы фильтрата по 20 мл.

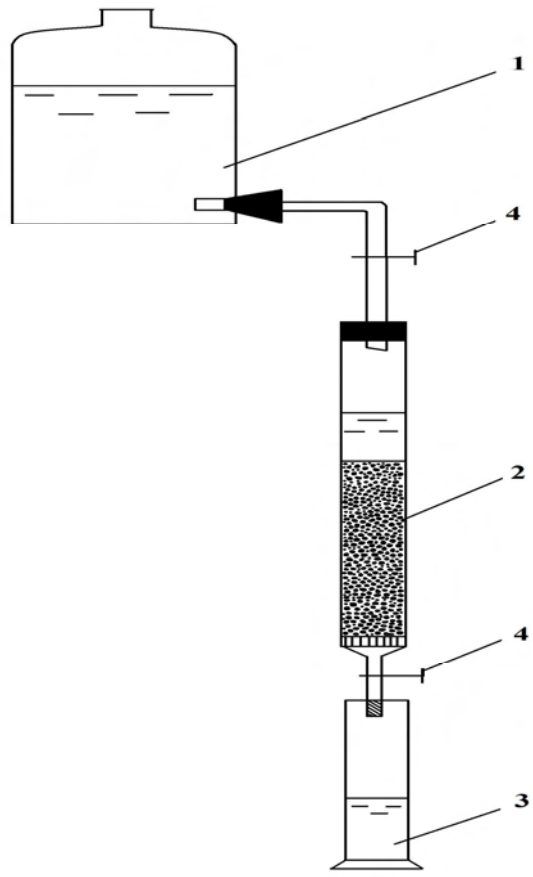


Рис. 3. Установка для определения ДСЕ и ПДСЕ

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

Анализ фильтрата и расчет динамической сорбционной емкости угля (ДСЕ и ПДСЕ) проводят аналогично лабораторной работе № 2. Раствор CuSO_4 пропускается через колонку до тех пор, пока величина «проскока» ионов меди в фильтрате не приблизится к концентрации исходного раствора. Аналогичный эксперимент проводят с активированным углем № 2. Результаты эксперимента заносят в табл. 4. По результатам лабораторной работы строят две (для угля № 1 и № 2) «выходные кривые» в координатах: по оси абсцисс – объём пропущенного раствора, по оси ординат - концентрация меди в фильтрате (рис. 4).

По результатам эксперимента делается вывод о целесообразности

использования активированного угля № 1 и № 2 для очистки сточной воды от ионов меди.

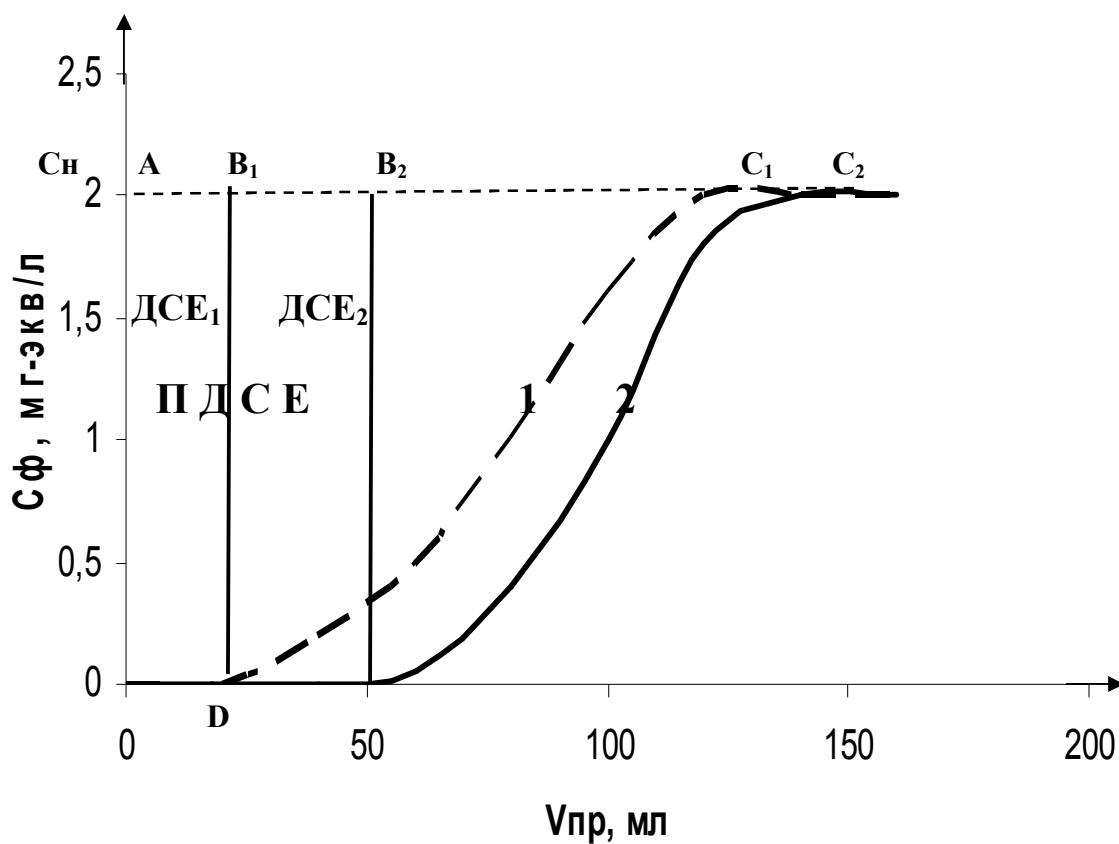


Рис. 4. График для определения ДСЕ и ПДСЕ

Форма записи результатов эксперимента

№ пробы	$V_{пр}$, мл	D_1	$C_{\phi 1}$, мг-экв/л	D_2	$C_{\phi 2}$, мг-экв/л
1	20				
2	40				
3	60				
4	80				
5	100				
...	...				

Вопросы к коллоквиуму № 3

1. Адсорбция, область применения.
2. Классификация сорбционных материалов, применяемых для очистки воды.
3. Методы получения активированных углей. Их активация.
4. Методы регенерации активных углей.
5. Основные технологические требования, предъявляемые к активированным углям для очистки воды.
6. Требования к качеству воды, поступающей на адсорбционную очистку.
7. Метод определения сорбционных характеристик угля.
8. Технологические схемы с применением адсорбции.

Лабораторная работа № 4

Содержание активного хлора, определение хлороемкости воды

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

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

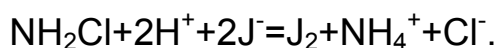
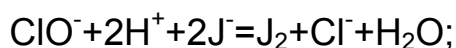
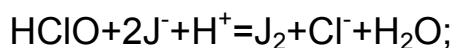
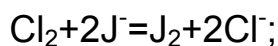
Иногда хлор или раствор хлорной извести применяют для внутрицеховой очистки стоков, загрязненных различными восстановителями, например, для дезодорации серосодержащих дурнопахнущих стоков целлюлозно-бумажного производства. В этом случае для того, чтобы рассчитать необходимую дозу хлора, производят определение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

Обработка питьевых и бытовых сточных вод хлором или хлорной известью – довольно распространенный способ очистки вод от загрязнения их органическими и неорганическими веществами, а также для устранения неприятного запаха. В этом случае также, прежде чем решить вопрос об очистке воды хлорированием, воду подвергают специальному исследованию. При этом необходимо определить, с какой скоростью происходят реакции между содержащимися в воде веществами и хлором, доходят ли они до конца, какой требуется

избыток добавляемого хлора для того, чтобы реакция прошла в заданный промежуток времени, имеются ли в воде вещества, каталитически ускоряющие процесс саморазложения хлорноватистой кислоты с образованием кислорода.

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

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



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

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

Аппаратура:

1. Бюретка на 25 мл;
2. Мерная колба на 100 мл;
3. Коническая колба на 250 мл.;
4. Пипетка на 10 мл.

Реактивы:

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

Ход работы

Задача 1. Определение активного хлора в рабочем растворе хлорной извести

Приготавливается рабочий раствор хлорной извести путем 10-кратного разбавления запасного раствора в мерной колбе. 10 мл приготовленного раствора хлорной извести помещают пипеткой в коническую колбу на 250 мл, снабженную стеклянной притертой пробкой, куда прибавляют 1 г сухого йодистого калия KJ ; затем раствор подкисляют 10 мл 1Н H_2SO_4 , закрывают колбу и через 5 минут титруют выделившийся йод 0,05 Н раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до обесцвечивания пробы.

Содержание активного хлора вычисляют во формуле T , мг/л:

$$T = \frac{a \cdot k \cdot 1.78 \cdot 1000}{V},$$

где a - объем 0,05 Н раствора тиосульфата, израсходованного на титрование, мл;

k - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,05 Н, $k=1$;

V - объем раствора хлорной извести, взятой на анализ, мл;

1,78 - число миллиграммов хлора, эквивалентное 1 мл 0,05 Н раствора тиосульфата натрия.

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

Задача 2. Определение хлороемкости сточной воды

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

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

соответственно количество оставшегося хлора и соединяют полученные точки кривой.

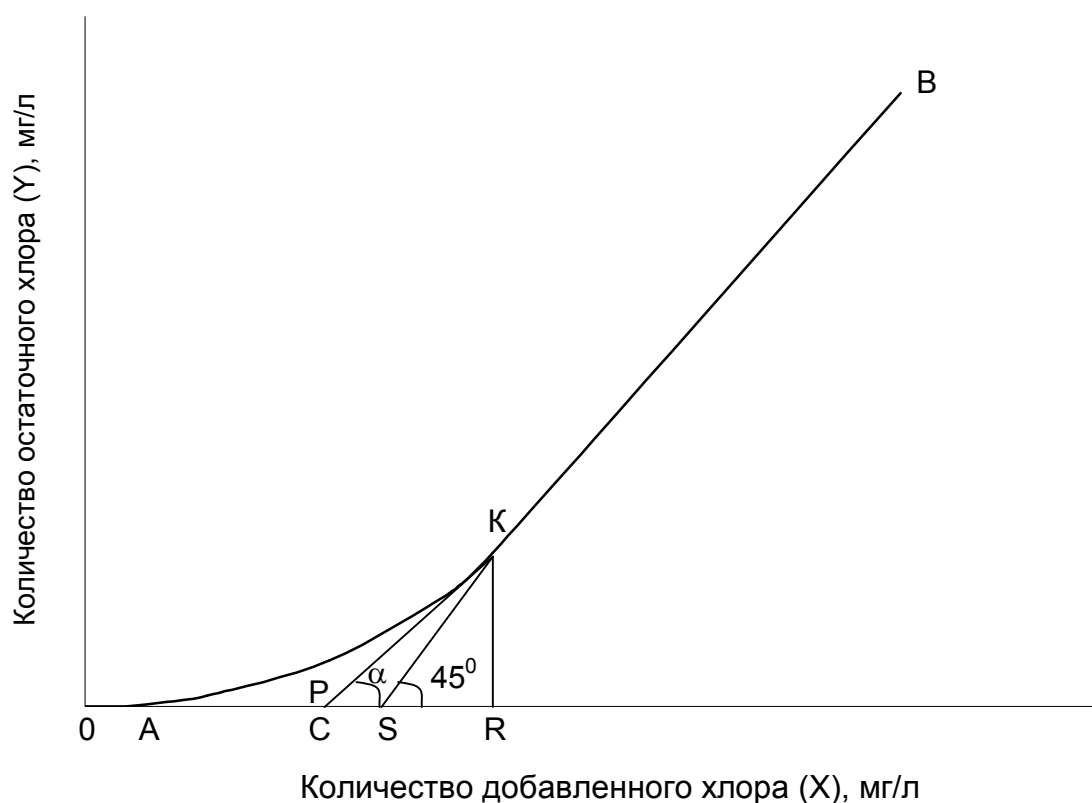


Рис. 5. Кривая определения хлороемкости

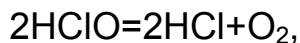
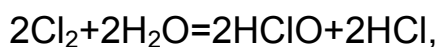
Начальный участок OA совпадает с осью абсцисс: количество остаточного хлора равно нулю. Величина этого участка показывает содержание в воде веществ, быстро окисляющихся хлором. Отрезок АК характеризует процесс окисления и хлорозамещения веществ, медленно реагирующих с хлором, которые за время опыта не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

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

Характеристику исследуемой воды получает следующим путем.

1. Отмечают величину отрезка OA – эта величина характеризует содержание быстро реагирующих с хлором веществ.
2. Прямолинейный отрезок KB продолжают до пересечения с

осью абсцисс в точке С и определяют угол наклона прямой к оси абсцисс (угол α). Если бы образовавшаяся в сточной воде хлорноватистая кислота не разлагалась -



- то количество хлора, прибавляемого после достижения точки К, было бы равно количеству остающегося хлора, и прямая СВ была бы наклонена к оси абсцисс под углом 45° . В действительности угол α меньше 45° , и степень отклонения его от этого значения характеризует величину каталитического разложения хлорноватистой кислоты.

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

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

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

6. Если бы реакции между органическими веществами, содержащимися в сточной воде, и хлором проходили быстро и

полностью, то после завершения этих реакций в растворе не содержалось бы свободного хлора и на диаграмме хлороемкости вместо кривой получилась бы ломаная линия ОСВ. Чем медленнее проходит реакция в растворе, тем сильнее кривая ОАКВ отклоняется от ломаной ОСВ и тем больше площадь $AKC=P$.

Аппаратура:

1. Бюретка на 25 мл;
2. Мерная колба на 100 мл;
3. Коническая колба на 250мл – 12 шт.;
4. Пипетка на 1, 2, 5, 10, 15 и 25 мл.

Реактивы:

1. Рабочий раствор хлорной извести;
2. Иодид калия сух.;
3. Раствор $Na_2S_2O_3$ 0,05 Н;
4. Раствор крахмала 0,5 %
5. Раствор H_2SO_4 1 Н;
6. Дистиллированная вода.

Ход работы

В 10 конических колб емкостью 250 мл помещают по 25 мл исследуемой сточной (или питьевой) воды. Затем ко взятым пробам прибавляет хлорную воду (q_i): в первую колбу - 0,5 мл, во вторую - 1 мл, в остальные 1,5; 2; 4; 6; 8; 10; 14; 20 и т.д. мл (по табл. 5). Колбы закрывают пробками, ставят в темное место и выдерживают 5 мин при

температуре 20°C. Через 5 мин в каждую колбу добавляют по 1 г сухого йодида калия, содержимое колб перемешивают до его растворения, подкисляют 10 мл 1Н серной кислотой и сразу же титруют выделившийся йод 0,05 Н раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски. Затем производят расчеты, вносят их в таблицу результатов анализа (табл. 5) и строят диаграмму, откладывая на оси абсцисс количество прибавленного хлора, а на оси ординат в том же масштабе – соответствующие им количества остаточного хлора.

Содержание остаточного хлора (Y), мг/л определяют по формуле:

$$T = \frac{a \cdot k \cdot 1.78 \cdot 1000}{V + q_i},$$

где а – объем 0,05 Н раствора тиосульфата, израсходованного на титрование, мл;

к – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,05 Н, к=1;

V – объем сточной воды, взятой на анализ, мл;

q_i – объем хлорной воды добавленной к сточной воде, мл (0,5; 1; 1,5; 2; 4; 6; 8; 10; 14; 20 мл);

1,78 – число миллиграммов хлора, эквивалентное 1 мл 0,05 Н раствора тиосульфата натрия.

Количество заданного хлора (X), мг/л, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{T \cdot q_i}{V + q_i},$$

где Т – содержание заданного хлора в используемом растворе хлорной извести, мг/л (см. результат задания 1).

Таблица 5

Форма заполнения результатов измерений

№ колбы	Объем сточной воды, взятой на анализ, мл(V)	Добавлено хлорной известки, мл (q _i)	Дано хлора, мг/л (X)	0,05 н. тиосульфата натрия, мл (a)	Обнаружено остаточного хлора, мг/л (Y)
1	25	0,5			
2	25	1			
3	25	1,5			
4	25	2			
5	25	4			
6	25	6			
7	25	8			
8	25	10			
9	25	15			
10	25	20			
11	25	25			
12	25	30			
13	25	40			

14	25	50			
15	25	70			
16	25	100			
17	25	120			

Вопросы к коллоквиуму № 4

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

Библиографический список

- Дягилева А.Б., Лоренцсон А.В., Чернобережский Ю.М. Промышленная экология: учебное пособие. - СПб.: СПбГТУРП., 2012. Ч. 2. – 109 с.
- Тимонин А.С. Основы конструирования и расчета химико-технологического оборудования. - изд.2-е, перераб. и доп. - Калуга: Н. Бочкаревой, 2002. Т. 2. - 1030 с.
- Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. - Калуга: Н. Бочкаревой, 2003. Т. 1. – 917 с.
- Яковлев С.В., Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод: учебник для вузов. - М.: АСВ, 2002 – 704 с.
- Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетманцев С.В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. - М.: Науч. изд., 2005.-576 с.
- Копылов А.С., Очков В.Ф., Чудова Ю.В. Процессы и аппараты передовых технологий водоподготовки и их программированные расчеты: учебное пособие для вузов - М.: Изд. дом МЭИ, 2009.- 222 с.
- Воронов Ю.В., Алексеев Е.В., Саломеев В.П., Пугачёв Е.А. Водоотведение: учебник. - М.: ИНФРА-М, 2007. – 415 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ОТЧЕТ ПО ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ по дисциплине «Промышленная экология»

Ф.И.О. студента _____

№ группы _____

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

Краткое описание хода работы.

Таблица П 1

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

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

График зависимости $\text{Э}=f(\text{pH})$

Выводы

Работа № 2. Определение динамической обменной емкости (ДООЕ)
катионита в Na^+ форме по поглощению Si^{2+} - ионов

Краткое описание хода работы.

Результаты записывают в виде таблицы (см. стр. 18, табл. 3)

График зависимости $C_{\phi} = f(V_{np})$

Выводы

Работа № 3. Определение динамических характеристик
активированного угля

Краткое описание хода работы.

Результаты записывают в виде таблицы (см. стр. 23, табл. 4).

График зависимости $C_{\phi} = f(V_{np})$

Выводы

Работа № 4. Содержание активного хлора, определение хлороемкости
ВОДЫ

Краткое описание хода работы.

Результаты записывают в виде таблицы (см. стр. 32, табл. 5).

График зависимости $X = f(Y)$

Выводы

СОДЕРЖАНИЕ

1. Лабораторная работа № 1 Определение оптимальных условий коагулирования при очистке производственных сточных вод.....	3
2. Лабораторная работа № 2 Определение динамической обменной емкости (ДОЕ) катионита в Na ⁺ -форме по поглощению Cu ²⁺ - ионов...12	
3. Лабораторная работа № 3 Определение динамических характеристик активированного угля.....	19
4. Лабораторная работа № 4 Содержание активного хлора, определение хлороемкости воды.....	24
Библиографический список.....	34
Приложение.....	35