

**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**

**Теоретические основы
ресурсосбережения и охраны
окружающей среды
Часть 1**

**Методические указания
для выполнения лабораторных работ**

Направления подготовки:

**18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии;**

20.03.01 Техносферная безопасность

Санкт-Петербург

2014

УДК 643.3:59

Теоретические основы ресурсосбережения и охраны окружающей среды:
методические указания для выполнения лабораторных работ. / сост.:

Ю.Л. Морева, А.В. Лоренцсон; СПбГТУРП. - СПб., 2014. Ч. 1. - 39 с.

Методические указания содержат лабораторные работы и задания в соответствии с рабочей программой дисциплины «Теоретические основы ресурсосбережения и охраны окружающей среды».

Предназначаются для студентов очной, очно-заочной и заочной форм обучения по направлениям подготовки 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и 20.03.01 «Техносферная безопасность».

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 № 1 от 25. 09.14.).

Утверждены к изданию методической комиссией инженерно-экологического факультета СПбГТУРП (протокол № 1 от 26.09.14).

© Санкт-Петербургский

государственный технологический

университет растительных полимеров, 2014

Предисловие

Цель курса «Основы ресурсосбережения и охраны окружающей среды» состоит в получении необходимых знаний о теоретических основах ресурсосбережения и технологии очистки промышленных выбросов в атмосферу и сточных вод.

Задачей курса является подготовка будущих бакалавров к практическому применению теоретических основ ресурсосбережения и очистки и обезвреживания сточных вод, отходящих газов и утилизации твердых отходов.

Дисциплина относится к вариативной части учебного цикла –

БЗ Профессиональный цикл. Преподается на основе ранее изученных дисциплин: «Химия окружающей среды», «Коллоидная химия», «Физико-химический анализ природных и сточных вод», «Основы микробиологии и биотехнологии» и обеспечивает более глубокое изучение последующих дисциплин: «Промышленная экология», «Технология защиты окружающей среды».

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующей компетенции – уметь использовать закономерности процессов очистки, обезвреживания и рекуперации выбросов и сбросов для обоснования методов и разработки технологических схем (ПКД-2).

В результате освоения дисциплины студент должен:

- *знать*: теоретические основы ресурсосбережения; теоретические основы физико-механической, химической и физико-химической очистки сточных вод; теоретические основы разделения промышленных аэрозолей, улавливания и разделения газообразных примесей;
- *уметь*: производить выбор метода очистки выбросов и сбросов и обоснование технологических схем;
- *владеть*: методами проведения расчета очистных установок и технологических схем с учетом современных технических требований и

нормативных документов; способностью оценивать эффективность очистных сооружений и принятых технических решений.

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 нейтрализацию 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 включают механические способы 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			
			Механические	Физико-химические	Химические	Биологические
Гетерогенные системы						
Крупные примеси	Примеси, способные засорить трубы и каналы	более 10 ⁴	Процеживание на решетках	-		
		10 ² -10 ⁴	Процеживание на ситах, отстаивание	-		
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 ВМС обуславливающие 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

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 $\text{AgI}(\text{Cl})$ растворами NaNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_2)_3$ при различных значениях pH (рис.1).

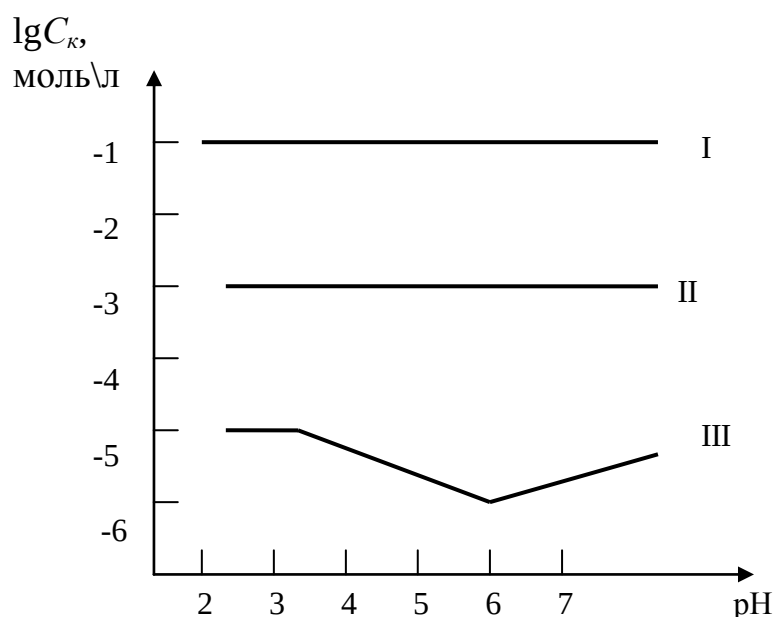


Рис.1. Зависимость порога коагуляции отрицательно заряженного золя AgI от pH растворами: NaNO_3 (I), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (II) и $\text{Al}(\text{NO}_2)_3$ (III).

Как видно из рис.1, до pH 3 соотношение величин для одно-, двух- и трёхзарядных ионов соответствует приблизительно правилу Шульце – Гарди, справедливому для концентрационной коагуляции. Однако при $\text{pH} > 3$ коагулирующая способность ионов алюминия значительно возрастает (C_k - уменьшается). Это объясняется прохождением процесса гидролиза соли алюминия. Образующиеся многозарядные полиядерные комплексы алюминия (например, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$) 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 pH, 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. pH-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 0.1н 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)

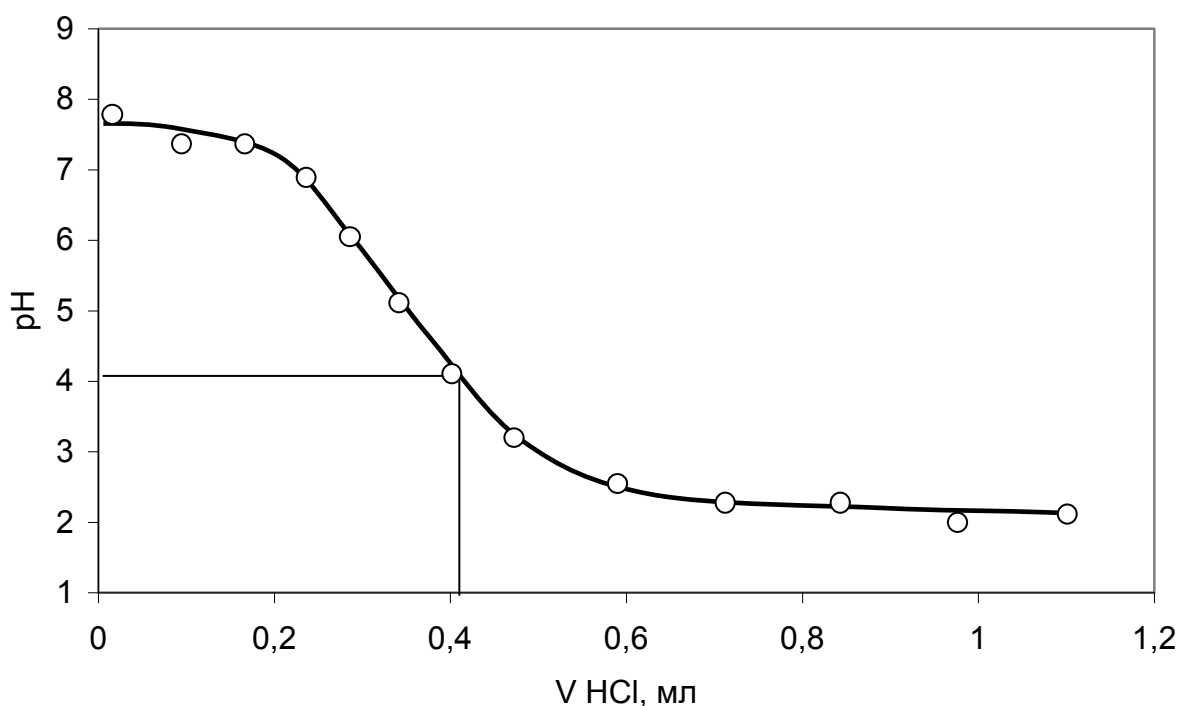


Рис. 2 Кривая титрования исследуемой дисперсии раствором HCl

2. Определение пороговой концентрации электролита при заданном значении pH

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

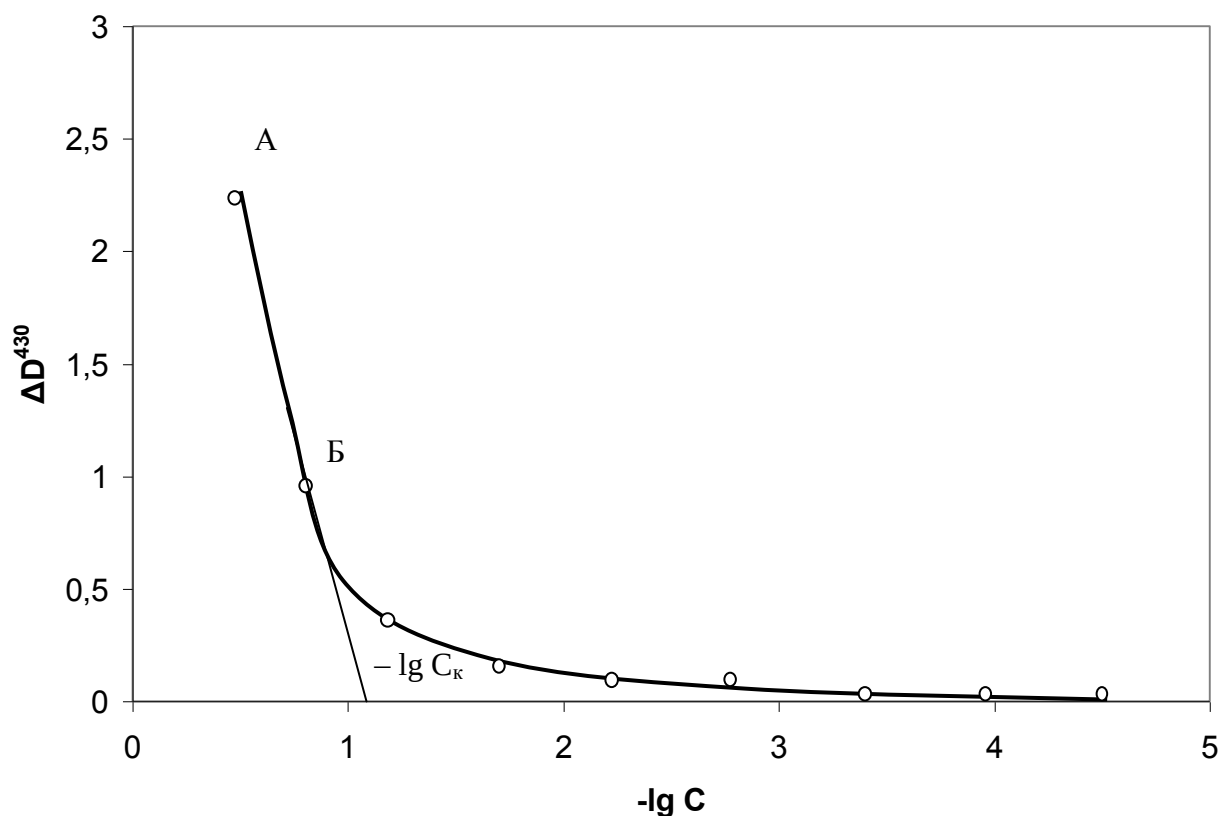


Рис. 3. Зависимость $\Delta D^{430}=f(-\lg C_{эл})$

Для создания одинаковых значений pH, 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 первой части работы) 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 pH и разными концентрациями электролита. Затем измерить равновесное значение pH 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.

Таблица 3(а)

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(б)

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			

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.):

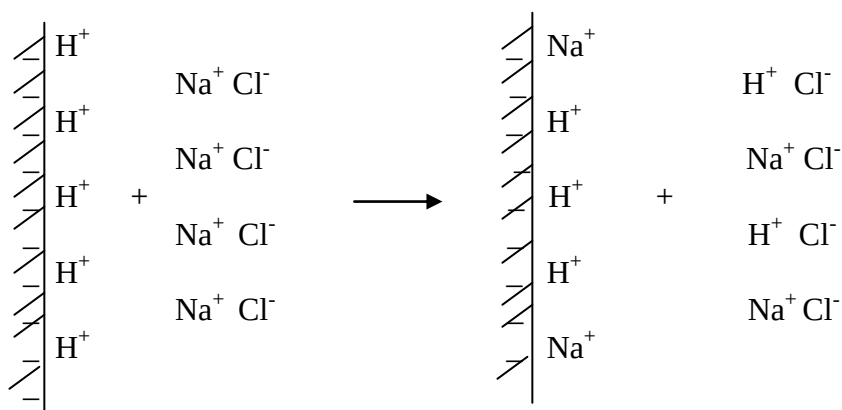


Рис.4. Схема обмена ионов

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: $\text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+} > \text{Li}^{+}$. 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 ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, аминокруппы $-\text{NR}_3$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$), 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 ёмкость (ПДОЕ); динамическая обменная ёмкость (ДОЕ); статическая обменная ёмкость (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 (COE) может осуществляться потенциометрическим методом. Сущность метода заключается в построении и сопоставлении двух кривых титрования раствора соли щелочью и кислотой в отсутствии ионита и при его наличии. Если ионит (катионит) находится в H^+ форме, то при титровании до того же значения pH 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 H-катионита будет сдвинута вправо, в сторону больших количеств щелочи (рис. 5).

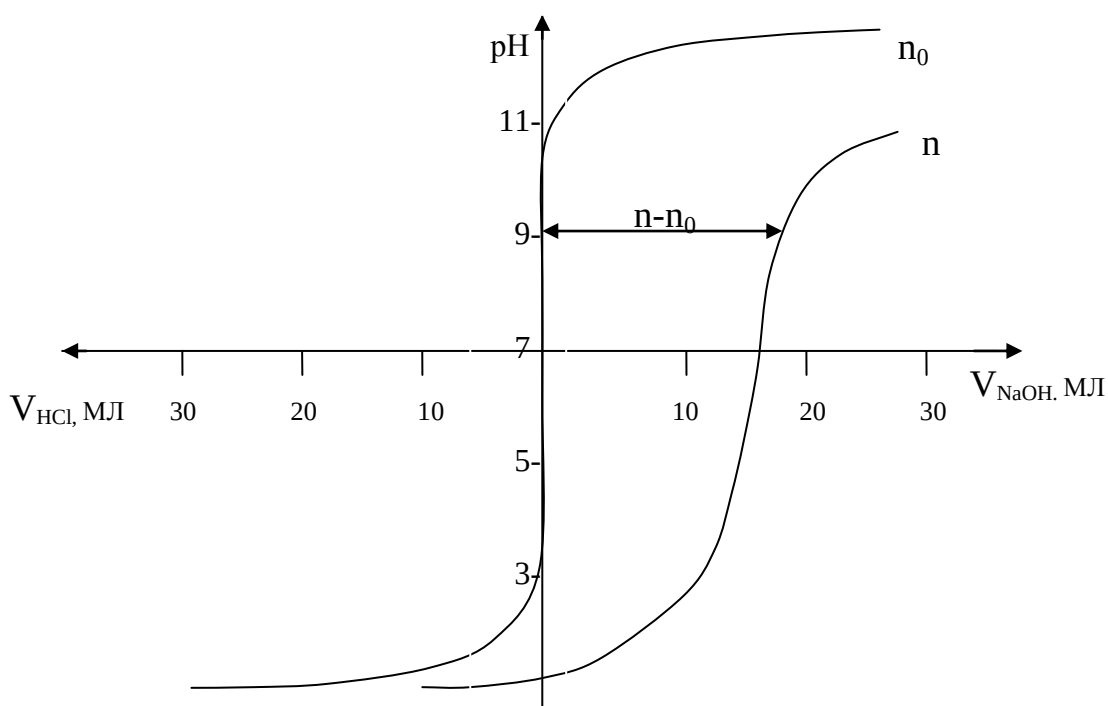


Рис. 5. Кривая титрования: n – кривая титрования с катионитом; n_0 – кривая титрования без катионита.

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

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

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. 4). Затем добавляют дистиллированной воды 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. 4). Затем добавляют дистиллированной воды 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. 4.

Таблица 4

№ 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. 5.

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 5

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

По данным табл. 4 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. Классификация ионообменных материалов, применяемых для очистки воды.
2. Основные функциональные группы, характерные для разных типов ионитов.
3. Понятия статической обменной емкости (COE), динамической обменной емкости (ДОЕ), полной динамической обменной емкости (ПДОЕ), рабочей обменной емкости (РОЕ).
4. Методы определения COE.

5. Кинетика ионного обмена. К чему будет стремиться ДОЕ при увеличении или уменьшении скорости потока?
6. Уравнение Никольского. Физический смысл константы K .
7. Основные технологические характеристики ионообменных материалов.
8. Технологические схемы обессоливания и умягчения воды. Реакции, протекающие 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 монокулярна. 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:

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

где Γ – количество адсорбированного вещества, моль/г;

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

c – равновесная концентрация вещества в растворе;

b – константа адсорбционного равновесия.

При описании изотермы адсорбции уравнением Фрейндлиха

$$G = \alpha \times C^\beta, \quad (4)$$

где α и β – эмпирические константы.

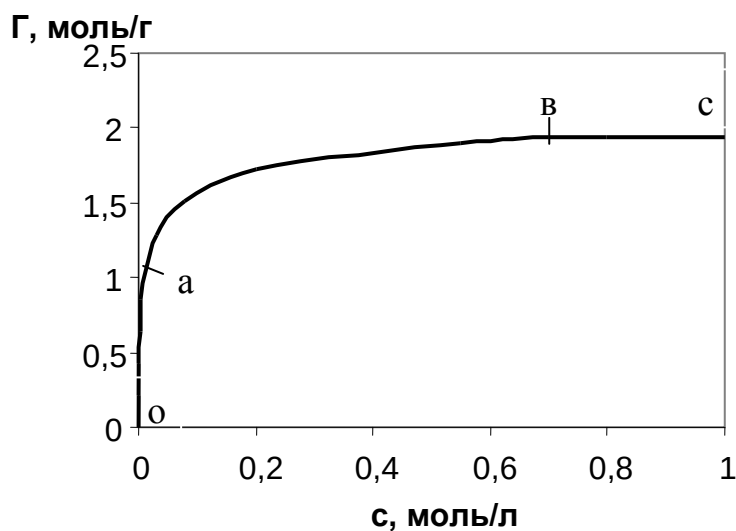


Рис. 6. Изотерма адсорбции

Из изотермы следует, что при малых концентрациях растворенного вещества (участок **оа**) наблюдается прямолинейная зависимость количества адсорбированного вещества от концентрации. При сравнительно больших концентрациях (участок **вс**) адсорбированное количество остается постоянным и не зависит от концентрации, т.е. достигается предел адсорбции G_∞ . В области средних концентраций (участок **ав**) 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 первоначально 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 1г 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. 6. На основе табличных данных строят изотерму адсорбции, откладывая по оси абсцисс значения равновесной концентрации, а по оси ординат - количество кислоты, адсорбированное на 1г угля.

Таблица 6

№ 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. 6 заполняют табл. 7 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 $\operatorname{tg} \alpha$ дает величину $\frac{1}{n}$.

Таблица 7

№ 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. Классификация сорбционных материалов, применяемых для очистки воды.
5. Методы получения активированных углей. Их активация.
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.

Библиографический список

- Чернобережский Ю.М., Морева Ю.Л., Николаев А.Н.,. Теоретические основы охраны окружающей среды.: учебное пособие/ СПб.: СПбГТУРП, 2012. Часть 1.- 100 с.
- Гребников С.Ф. Теоретические основы расчета локальных средств защиты окружающей среды: учебное пособие для технических вузов экологической специальности. — СПб.: «Иван Федоров», 2004. — 204 с.
- Исянов Л.М., Григорьев Л.Н., Буренина Т.И., Левин А.В. Теоретические основы охраны окружающей среды. Часть I. Охрана атмосферного воздуха: учебное пособие/ СПб.: СПбТИ ЦБП, 1991. - 79 с.
- Очистка и рекуперация промышленных выбросов / под ред. В.Ф.Максимова, И.В. Вольфа. - М.: Лесная промышленность, 1989.- 416 с.
- Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. - Киев, 1983. - 564 с.
- Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. -2-е изд., перераб. и доп. - М.: 1984. - 592 с.
- Ресурсы Интернет:
www.ecolog.ru;
<http://www.xumuk.ru> – сайт о химии;
<http://www.opac.nlr.ru> - Электронный каталог Российской национальной библиотеки (РНБ);
<http://www.eLibrary.ru> Хранилище русско- и англоязычных баз данных, объединяющих полнотекстовые статьи из более чем 2000 академических журналов, реферативную и библиографическую информацию.

ПРИЛОЖЕНИЕ
ОТЧЕТ ПО ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ

"Теоретические основы ресурсосбережения и охраны окружающей среды"

Ф.И.О. студента _____

№ группы _____

Лабораторная работа № 1

Определение пороговой концентрации электролита

Краткое описание хода работы.

Таблицы с результатами эксперимента

Таблица 2

Результаты титрования

V_{HCl} , мл	0	0,05	...	...	...	...	...		
pH									

Таблица 3(а)

Результаты эксперимента с хлоридом натрия

№	V_{HCl} , мл	C_{NaCl} , г-экв/л	V_{NaCl} , мл	C_{NaCl} равновесн., г-экв/л	$-\lg C_{NaCl}$	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(б)

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	$-\lg C_{CaCl_2}$	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 $\Delta D^{430}=f(-\lg C_{эл})$

Выводы

Лабораторная работа № 2

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

Краткое описание хода работы.

Таблицы с результатами эксперимента

Таблица 4

№ 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

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

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

Выводы

Лабораторная работа № 3

Адсорбция органических кислот на твердых адсорбентах

Краткое описание хода работы.

Таблицы с результатами эксперимента

Таблица 6

№ про-бы	Количество вещества в 50мл первоначаль-ного раствора a , ммоль	Количество угля m , г	Количество вещества в фильтрате			Сорбирован-ное 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						
...						

Таблица 7

№ опыта	$\lg \frac{x}{m}$	$\lg c$
1		
2		
3		
...		

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

Выводы

Содержание

Предисловие.....	3
Введение.....	5
Лабораторная работа № 1. Определение пороговой концентрации электролита при коагуляции сульфатного лигнина.....	9
Лабораторная работа № 2. Определение статической обменной емкости катионита в H^+ форме.....	18
Лабораторная работа № 3. Адсорбция органических кислот на твердых адсорбентах.....	25
Библиографический список	34
Приложение.....	35

Юлия Леонидовна Морева

Александр Валентинович Лоренцсон

**Теоретические основы
ресурсосбережения и охраны
окружающей среды
Часть 1**

**Методические указания
для выполнения лабораторных работ**

Редактор и корректор В.А. Басова

Техн. редактор Л.Я. Титова _____ Темплан 2014 г., поз. 140

Подп. к печати 16.12.14. Формат 60 x 84/16. Бумага тип. № 1.

Печать офсетная. Объем 2,25 печ.л.; 2,25 уч.-изд. л. Тираж 100 экз.

Изд. № 140 . Цена «С».

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