

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

# **ТЕХНОЛОГІЯ ТА ОБЛАДНАННЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД. ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для студентів,  
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»*

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2019

Технологія та обладнання очищення стічних вод. Лабораторний практикум [Електронний ресурс]: навчальний посібник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / М.І. Літинська, І.В. Косогіна, Н.М. Толстопалова, Т.І. Обушенко, С.О. Кирій; КПІ ім. Ігоря Сікорського – Електронні текстові дані (1 файл: 1,66 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 73 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського*

*(протокол №10 від 20.06.2019 р.)*

*за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету*

*(протокол №5 від 29.05.2019 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

## ТЕХНОЛОГІЯ ТА ОБЛАДНАННЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД. ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Укладачі:

*Літинська Марта Ігорівна, асистент*

*Косогіна Ірина Володимирівна, к.т.н., доцент*

*Толстопалова Наталія Михайлівна, к.т.н., доцент*

*Обушенко Тетяна Іванівна, ст. викладач*

*Кирій Світлана Олександрівна, асистент*

Рецензент:

*Мотронюк Т.І., к.т.н., доцент*

Відповідальний

редактор:

*Астрелін І.М., д.т.н., професор*

Кредитний модуль дисципліни «Технологія та обладнання очищення стічних вод» є складовою частиною комплексної програми підготовки магістрів за напрямом «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення».

Дисципліна «Технологія та обладнання очищення стічних вод» сприяє поглибленню знань з фізико-хімічних основ очищення стічних вод різноманітного походження і здійсненню вибору методу обробки води. лабораторний практикум дозволяє ознайомитись із деякими широко розповсюдженими прийомами і методами очищення стічних вод на прикладах типових забрудників води.

© М.І. Літинська, І.В. Косогіна, Н.М. Толстопалова, Т.І. Обушенко, С.О. Кирій, 2019

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019

## ЗМІСТ

	стор.
Вступ.....	4
<i>Лабораторна робота № 1. Вилучення барвників зі стічних вод фотоокисними методами.....</i>	<i>5</i>
<i>Лабораторна робота №2. Дослідження впливу основних параметрів на ефективність коагуляції та визначення оптимальної дози коагулянту за допомогою джар-тесту.....</i>	<i>12</i>
<i>Лабораторна робота № 3. Вплив параметрів адсорбції на ефективність видалення барвників .....</i>	<i>23</i>
<i>Лабораторна робота № 4. Флокуляційне очищення забрудненої води ...</i>	<i>28</i>
<i>Лабораторна робота № 5. Очищення стічних вод від сполук хрому .....</i>	<i>33</i>
<i>Лабораторна робота № 6. Кислотна регенерація коагулянту з осадів очищення стічних вод .....</i>	<i>40</i>
<i>Лабораторна робота № 7. Дослідження ефективності вилучення зі стічних вод синтетичних поверхнево-активних речовин на механічній флотаційній установці .....</i>	<i>49</i>
<i>Лабораторна робота № 8. Видалення барвників за допомогою озонування .....</i>	<i>53</i>
<i>Лабораторна робота №9. Очищення стічних вод від фенолу .....</i>	<i>62</i>
Список рекомендованої літератури .....	72

## ВСТУП

Водні ресурси є одним із важливих компонентів гідросфери земної кулі та необхідною складовою економічно-соціального розвитку кожної країни. Україна належить до малозабезпечених країн за запасами води, що доступні для використання. Найбільший вплив на стан природних вод мають стічні води підприємств різних галузей промисловості, сільського і комунального господарства. Саме від ефективності і якості очищення стічних вод залежить в подальшому стан водної екосистеми і здоров'я людей.

Кредитний модуль дисципліни «Технологія та обладнання очищення стічних вод» є складовою частиною комплексної програми підготовки магістрів за напрямом «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення».

Дисципліна «Технологія та обладнання очищення стічних вод» сприяє поглибленню знань з фізико-хімічних основ очищення стічних вод різноманітного походження і здійсненню вибору методу обробки води. Лабораторний практикум дозволяє ознайомитись із деякими широко розповсюдженими прийомами і методами очищення та методиками аналітичного контролю деяких показників стічних вод на прикладах типових забрудників води.

## **Вилучення барвників зі стічних вод за допомогою фотоокисних методів**

**Мета роботи:** вивчення ефективності використання різних каталітичних систем на основі реактиву Фентона для видалення барвників із стічних вод.

### **Теоретичні відомості**

Присутність барвників у стічних водах викликає серйозні утруднення при їх очищенні. Значна частина барвників, що використовуються у промисловості, практично в незмінному вигляді потрапляють на установки біохімічного окиснення, викликаючи необхідність доочищення.

Усі відомі методи фізико-хімічного очищення стічних вод від барвників, поверхнево-активних речовин (ПАР), формальдегіду можна розділити на три основні групи.

Перша група методів забезпечує вилучення забруднень переведенням барвників у осад або флотошлам шляхом сорбції на пластівцях гідроксидів металів, що утворюються при реагентній обробці стічних вод (коагуляція, реагентна напірна флотація тощо.).

Методам цієї групи притаманні наступні недоліки: невисокий ступінь очищення, особливо знебарвлення, необхідність утилізації осадів водоочищення та їх зневоднення.

Друга група включає сепаративні методи (сорбція на активованому вугіллі і макропористих іонітах, зворотний осмос, ультрафільтрація та ін.). Ці методи забезпечують високий ступінь очищення стічних вод, однак вимагають попередньої механіко-хімічної обробки з метою видалення нерозчинних домішок, складні в апаратурному оформленні, мають високу собівартість очищення. Застосування їх може виявитися рентабельним у системах замкнутого водопостачання підприємств.

Третя група поєднує деструктивні методи, засновані на глибоких окисно-відновних перетвореннях, ініційованих різними фізико-хімічними процесами зокрема дією окисників ( $O_2$ ,  $O_3$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2O_2$ ), ультрафіолетового й сонячного випромінювання.

До переваг деструктивних методів відносяться їх висока ефективність і технологічність, простота автоматизації й керування. У більшості випадків при їх реалізації не утворюються осади, в оброблювану воду не вносяться додаткові забруднення у вигляді хлоридних, сульфатних і інших іонів.

Фотоокисненням можна досягти руйнування структури органічних домішок хромофорно-ауксохромної будови з наступним глибоким їх розщепленням до більш простих легкоокисних органічних продуктів або мінеральних сполук. Тому доцільно перед стадією біохімічного окиснення стічних вод, що містять барвники, проводити деструкцію органічної складової під дією УФ – випромінювання.

**Фотохімічна реакція** - це хімічне перетворення, а саме, "бімолекулярна" взаємодія кванта світла з молекулою, в результаті чого виникають фізичні й хімічні зміни. Збуджені молекули можуть вступати в такі реакції, які не перебігають або, принаймні, утруднені в незбудженому стані, оскільки надлишок енергії полегшує подолання активаційних бар'єрів, а з іншого боку, у збудженому стані молекула часто має зовсім інший розподіл електронної густини, ніж в основному стані, і тому стають можливими "незвичайні" перетворення.

Перший закон фотохімії був сформульований Гротгусом (1817 р.) і Дренером (1843 р.): фотохімічне перетворення може відбуватися під дією тільки того світла, що поглинається речовиною. Для перебігу фотохімічної реакції потрібно, щоб світло, що входить до реакційного об'єму, поглиналося реагуючою сполукою або сенсibiliзатором (речовина, що при опроміненні світлом переходить у збуджений стан і викликає хімічну реакцію основної речовини). Другий закон фотохімії сформулювали Штарк (1912 р.) і Ейнштейн (1912): кожна молекула, що бере участь в хімічній реакції, яка перебігає під дією світла, поглинає один квант випромінювання, який

викликає реакцію.

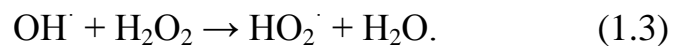
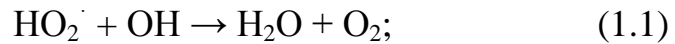
Однак цей закон справедливий тільки до первинного процесу, оскільки вторинні ланцюгові реакції можуть призводити до того, що розрахований ступінь розкладання може бути більше одиниці. Тому другий закон варто читати так: поглинання світла молекулою - одноквантовий процес і сума квантових виходів первинних процесів повинна дорівнювати одиниці, тобто  $\sum \phi_i = 1,00$ , де  $\phi_i$  - квантовий вихід 1-го первинного процесу, що може являти собою дисоціацію, ізомеризацію, флуоресценцію, фосфоресценцію, безвипромінювальні переходи, тобто всі можливі шляхи руйнування або дезактивації збудженої молекули.

Для глибокого окиснення продуктів руйнування барвників у стічних вод (СВ) використовують водню пероксид. До його основних технологічних переваг слід віднести високу розчинність у воді, стабільність, можливість обробки води в широкому діапазоні температур, простому апаратурному оформленні. Водню пероксид є екологічно чистим окисником, бо продуктами його розкладу є кисень і вода. Особливо ефективно процес окиснення відбувається у присутності каталізатора. Так, при обробці СВ пероксидом водню з об'ємною часткою 15 % і масовою концентрацією 0,5 мг/ дм<sup>3</sup> у присутності активованого вугілля з масовою дозою 200 г/ дм<sup>3</sup> ступінь зниження хімічної потреби кисню (ХСК) склав 80-85 %, а кольоровості – до 95%. Проте при очищенні СВ пероксидом водню не завжди вдається досягти необхідного ступеня очищення, оскільки такі органічні сполуки, як бензол, толуол, етанол та інші, стійкі до дії H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а швидкість окиснення при обробці розбавлених СВ досить низька. У зв'язку з цим широко застосовуються окисні методи, засновані на диспропорціонуванні водню пероксиду з утворенням реакційно-спроможних гідроксидних радикалів OH<sup>•</sup> (E<sub>0</sub> = 2,38 В); вони є електрофільними реагентами і можуть взаємодіяти з донорами електронів. До таких окисних методів можна віднести фотоліз H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і його каталітичне розкладання під дією іонів Fe<sup>2+</sup> (система Фентона).

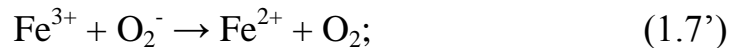
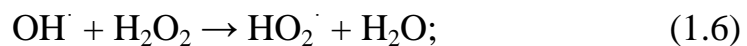
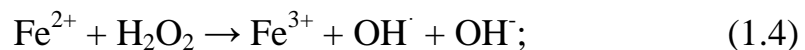
У результаті каталітичного окиснення СВ на каталізаторі, який

містить іони  $\text{Fe}^{2+}$ , при використанні кисню повітря або водню пероксиду (0,001 М) концентрація барвника активного синього і активного червоного знизилася в 100 і 10 разів відповідно.

За окисною дією водню пероксид наближається до продуктів радіолізу води. Більша частина радикалів реагує між собою і з водню пероксидом, ініціюючи його розклад:



Тому при використанні водню пероксиду для окиснення органічних речовин, що знаходяться в водних розчинах, важливо визначити і підтримувати оптимальні умови проведення процесу. Спільне використання водню пероксиду з солями феруму (II) суттєво впливає на окиснення органічних речовин. Механізм даного процесу є сукупністю послідовних стадій і включає наступні реакції:



Вказані стадії реалізуються у слабкокислому середовищі ( $\text{pH} > 2$ ) при умові  $0,5 < [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] < 200$ .

З літературних джерел відомо, що окиснення різноманітних типів ПАР проводять при спільному використанні водню пероксиду і солей феруму (II), (III) чи алюмінію. При попередньому введенні у стічну воду, яку очищають, каталізатора  $\text{Fe}^{2+}$ , якість очищення води суттєво



покращується. Оптимальна доза  $\text{H}_2\text{O}_2$  при застосуванні  $\text{Fe}^{2+}$  як каталізатор складає  $(1,0 \div 10,0) \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>. При дозі  $\text{Fe}^{2+}$  0,100 г/дм<sup>3</sup> ефект очищення від ПАР складає 35 %, а при додатковому введенні  $10^{-2}$  г/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 90 % [2].

## **Методика виконання роботи**

### **Апаратура**

Стакани мірні номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup> – 6 шт.; колби мірні номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup> – 6 шт; колба мірна номінальним об'ємом 1000 см<sup>3</sup>; шпатель; піпетки номінальним об'ємом 1, 2, 10 см<sup>3</sup>; пробовідбірник; ваги аналітичні; спектрофотометр або фотоелектроколориметр типу КФК-2; кювети.

### **Реактиви та матеріали**

Готують модельний розчин стічної води забрудненої барвником з концентрацією барвника 40 мг/дм<sup>3</sup> і об'ємом 1 дм<sup>3</sup>. Водню пероксид 35 % і стандартний розчин  $\text{Fe}^{2+}$  з концентрацією 1 г/дм<sup>3</sup>.

### **Побудова калібрувального графіка**

Модельний розчин стічної води розбавляють таким чином, щоб одержати розчини з концентраціями в 2, 4, 5, 10 разів меншої ніж вихідна й будують калібрувальний графік, використовуючи фотоелектроколориметр КФК-2, залежність концентрації барвника від оптичної густини. За калібрувальним графіком далі визначається залишкова концентрація барвника після фотоокиснення.

Фотоокиснення проводять з використанням модифікованого реактиву Фентона, а саме :

- 1). Реактив Фентона [ $\text{Fe}^{2+}$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$ ];
- 2). Реактив Фентона [ $\text{Fe}^{2+}$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$ ] під дією УФ-випромінювання;
- 3). Реактив Фентона [ $\text{Fe}^{2+}$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$ ] під дією прямого сонячного-випромінювання

Процес фотоокиснення проводять на експериментальній установці (рис. 1.1): У водоохолоджуючому коробі 6 розміщують магнітну мішалку 1, склянка зі зразком 2, джерело УФ-лампа (250 Вт) 3, відбивач УФ променів 4 і поза коробом пусковий пристрій 5 для запуску ртутної лампи.

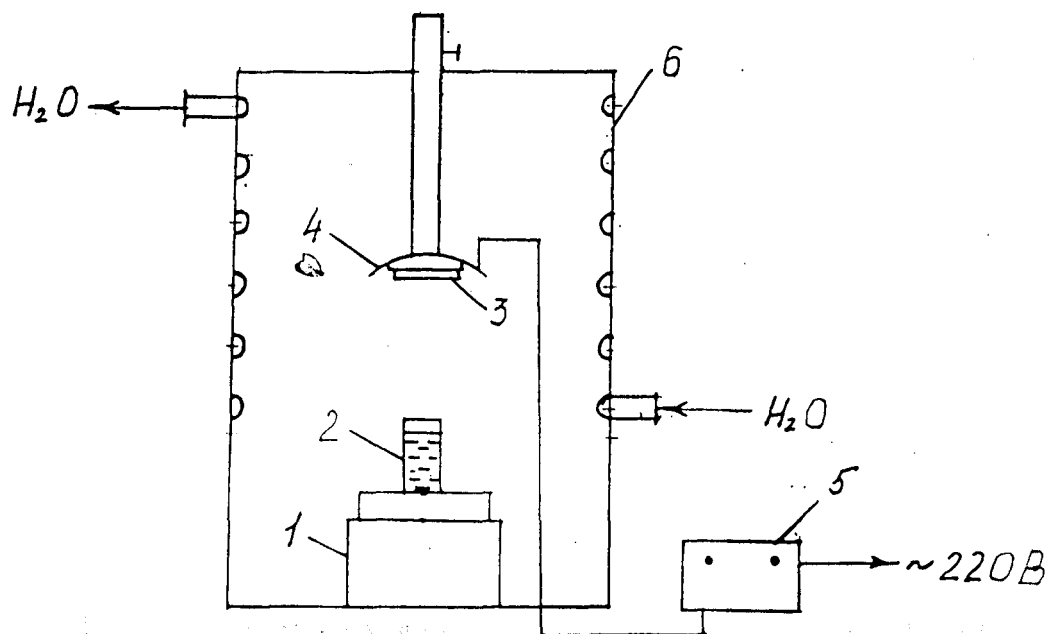


Рисунок 1.1 – Схема лабораторної установки.

### Хід виконання роботи

#### Дослід 1

У 3 різні склянки (зразок №1, №2, №3 ) відбирають проби стічних вод по 100 см<sup>3</sup> з концентрацією барвника 40 мг/дм<sup>3</sup> і додають 2 см<sup>3</sup> концентрованого водню пероксиду і 1 см<sup>3</sup> розчину Fe<sup>2+</sup> з концентрацією 10 мг/дм<sup>3</sup>. Після чого зразок №2 поміщують до лабораторної установки, запускають магнітну мішалку і вмикають лампу УФ-випромінювання. Фотоокиснення проводять впродовж 5 хв., далі розчин фотометрують з використанням тієї ж довжини хвилі і кювети, що і для калібрувального графіка. Після перерви в 15 хв. (час охолодження лампи) зразок знову піддають фотоокисненню впродовж 10 хв., фотометрують і знову через перерву в 15 хв. проводять третє фотоокиснення впродовж 15 хв. та заключне четверте фотоокиснення впродовж 20 хв. з наступним визначенням залишкового вмісту барвника за калібрувальним графіком після кожного етапу окиснення. За

отриманими результатами розраховують ступінь окиснення й будують графік залежності ступеня окиснення від часу; графічно розраховують константу швидкості реакції фотоокиснення.

Результати лабораторних досліджень оформлюють у вигляді таблиці:

Таблиця 1.1 – Результати експериментальних досліджень

Найменування барвника	Початкова концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрація після фотоокиснення, мг/дм <sup>3</sup>			
		після 5 хв.	після 10 хв.	після 15 хв.	після 20 хв.

### Дослід 2

Зразок №1 після додавання до нього пероксиду водню та розчину феруму, розчин перемішують, поміщають на лабораторний стіл під випромінювання енергозберігаючої лампи різної довжини хвилі (за завданням викладача) та витримують 20 хв. далі розчин фільтрують ( якщо розчин став мутний або утворився осад) та фотометрують з використанням тієї ж довжини хвилі і кювети, що і для калібрувального графіку. Після визначення вмісту барвника додають 1 см<sup>3</sup> розчину Fe<sup>2+</sup> з концентрацією 10 мг/дм<sup>3</sup> і витримують 20 хв. на лабораторному столі під лампою, після чого фільтрують і фотометрують аналогічно раніше наведеній методиці. Залишковий вміст барвника визначають кожні 20 хв. впродовж наступних 120 хв. фотоокиснення. За отриманими результатами розраховують ступінь знебарвлення модельного зразку стічних вод.

### Дослід 3

Визначення ефективності знебарвлення зразку №3 під дією прямого сонячного випромінювання проводимо аналогічно зразку №1, але в умовах дії сонячного випромінювання. Зразок розміщуємо на підвіконня.

#### Дослід 4

Дослідження впливу дози феруму на ефективність знебарвлення зразків №1, №2, №3 проводимо аналогічно методиці в досліді 1,2,3, але в модельні зразки стічних вод вносимо інший об'єм розчину  $\text{Fe}^{2+}$  з концентрацією  $10 \text{ мг/дм}^3$ , який визначається після проведення попередніх трьох дослідів за завданням викладача.

#### Питання для самоконтролю:

1. Дати характеристику методів очищення СВ від барвників.
2. Суть методів, що відносяться до 1-ої групи.
3. Суть методів, що відносяться до 2-ої групи.
4. Суть методів, що належать 3-ій групі.
5. Характеристика методів фотоокисної деструкції барвників реактивом Фентона та його модифікаціями.

#### Лабораторна робота №2

#### **Дослідження впливу основних параметрів на ефективність коагуляції та визначення оптимальної дози коагулянту за допомогою джар-тесту**

**Мета роботи:** встановлення закономірностей формування контактного середовища в процесі коагуляційного очищення об'єкту дослідження та визначення оптимальної дози коагулянту за допомогою джар-тесту.

## Теоретичні відомості

Для коагуляційного очищення природних і стічних вод як коагулянти найчастіше застосовують солі алюмінію і феруму.

Технологія очищення води коагулянтами складається з таких основних операцій: складування реагентів, попереднє прояснення, підлучення води, підготовка і змішування коагулянту, знебарвлення і прояснення.

У разі полідисперсного складу завислих речовин, особливо за наявності поряд з колоїднодисперсними грубодисперсних часток (пісок, часточки руди і нерудних копалин), стічні води попередньо прояснюють у горизонтальних тангенційних і аерованих пісковловлювачах з коловим або прямолінійним рухом води. Дрібніші мінеральні або органічні зависі відокремлюють також відстоюванням або фільтруванням на повільних фільтрах, заповнених шаром піску і гравію, або мікрофільтрах. Попереднє фільтрування на мікрофільтрах можна здійснювати перед повільними піщаними фільтрами, перед обробкою води коагулянтами або перед швидкими піщаними фільтрами. Як відстійні споруди застосовують ставки-відстійники, горизонтальні відстійники та їх поєднання, а також різноманітні відстійники періодичної і безперервної дії (вертикальні, горизонтальні, радіальні, трубчасті, пластинчасті тощо). Для відокремлення грубодисперсних речовин застосовують також гідроциклони напірного і безнапірного типів. Очищувану воду підлучують, якщо лужний резерв недостатній для задовільного гідролізу коагулянтів.

Для підлучування води і зв'язування утворюваного під час гідролізу агресивного оксиду карбону (IV) застосовують гідроксид і карбонат натрію, карбонат кальцію і вапно, а також у невеликій кількості аміак та аміачну воду. У ході підлучування значення рН підтримують в межах (6,5–7,5). Це сприяє також зменшенню залишкового вмісту алюмінію і феруму в очищуваній воді та зниженню її корозійних властивостей.

Прояснення і знебарвлення каламутних вод з підвищеною твердістю

коагулянтами доцільніше здійснювати за високих значень рН, а забарвлених м'яких вод — за знижених. Особливо важливим є порядок введення реагентів. У разі введення підлужуючих реагентів у забарвлену воду перед додаванням коагулянтів погіршуються процес коагуляції і якість очищення. У воді залишається підвищений вміст забарвлених речовин. Краще знебарвлюється вода в разі введення підлужуючих реагентів після внесення коагулянтів, оскільки частина забарвлених речовин встигає сорбуватися в момент утворення гідроксидів. Органічні речовини, що містяться у воді у вигляді гуматів натрію, за низьких значень рН гідролізують з утворенням негативно заряджених часточок. Останні енергійно взаємодіють з позитивно зарядженими поліядерними гідроксокомплексами (міцелами). Тому у разі обробки коагулянтами високозабарвлених вод їх підлужують після введення коагулянтів.

Одним з найважливіших технологічних параметрів процесу очищення води коагуляцією є доза коагулянту, її оптимальна величина залежить від властивостей дисперсної системи: температури, кількості завислих і колоїднодисперсних речовин, кольоровості, іонного складу дисперсійного середовища, значення рН та інших фізико-хімічних показників. У разі недостатньої дози коагулянту потрібний ефект очищення не досягається, а в разі надлишку — поряд з перевитратою високовартісного реагенту в деяких випадках може погіршитися ефективність коагуляції.

Зі зменшенням температури оброблюваної води доза коагулянту значно зростає, особливо у разі каламутних вод. Із зменшенням каламутності води вплив температури менший.

При значному вмісті завислих речовин вони, вкриваючись "кожухом" колоїдних часточок гідроксиду алюмінію, коагулюють, запобігаючи утворенню довгих ланцюгових містків з кулястих часточок. У результаті цього потрібна менша доза коагулянту. Для високозабарвлених вод з підвищенням їх лужності доза коагулянту збільшується, для каламутних — зменшується.

Щоб коагулювання відбувалось швидко і в усьому об'ємі очищеної води, потрібно інтенсивно змішувати реагенти впродовж незначного проміжку часу (1-2 хв. в разі мокрого і не більш як 3 хв. — сухого дозування реагентів) у гідравлічних або механічних змішувачах. Змішування коагулянту з водою повинно відбуватися так, щоб спочатку утворювалась велика кількість дрібних агрегатів, на поверхні яких хемосорбовані заряджені поліядерні гідроксокомплекси алюмінію, які мають високу активність відносно очищуваних домішок. В одноступінчастій технологічній схемі коагулянт додають у безпосередній близькості від фільтрів.

Бажано реагент вводити у відносно невеликий об'єм очищеної води, а потім швидко змішати її з рештою (роздільне коагулювання). Збільшення початкової концентрації коагулянту сприяє інтенсифікації процесу коагуляції внаслідок підвищення часткової концентрації коагулянту в оброблюваному об'ємі води (концентроване коагулювання). Іноді рекомендують співвідношення об'ємів обробленої і необробленої води 1:1,5. У разі концентрованого коагулювання витрати сульфату феруму зменшуються на 20-30 %, знижуються також каламутність і кольоровість води.

Ефективним є фракціоноване (дробове або часткове) коагулювання води, за якого коагулянт добавляють до очищеної води двома чи кількома порціями або послідовно вводять різні коагулянти.

У цьому разі утворюються полідисперсні агрегати коагулянту, а також збільшується період утворення позитивно заряджених поліядерних гідроксокомплексів, у результаті чого коагуляція інтенсифікується.

Рекомендований оптимальний інтервал часу між введенням окремих частин коагулянту становить 90-120 с. У разі знебарвлення води перша доза коагулянту має становити половину загальної.

Періодичне коагулювання ґрунтується на поєднанні методів концентрованого і фракціонованого. Періоди подавання збільшених доз коагулянту чергуються з періодами повного припинення коагулювання. В

результаті такої обробки малокаламутної води за двоступінчастою схемою витрати коагулянту зменшуються на 30-40 %, ступінь знебарвлення води підвищується. Більш глибоке видалення забарвлюючих домішок зумовлене меншими значеннями рН в період подавання збільшених доз коагулянту.

Інтенсифікації коагулювання досягають також рециркуляцією коагулянту (коагульованої зависі). Суть методу полягає у подаванні частини відпрацьованого осаду в зону дозування свіжих порцій коагулянту. Це сприяє прискоренню процесу й утворенню щільніших пластівців. Застосування цього методу ефективно для інтенсифікації коагулювання малокаламутних вод, при цьому значно (до 30 %) скорочуються витрати коагулянту.

Процес утворення пластівців успішно відбувається при повільному і рівномірному перемішуванні дисперсної системи, що сприяє агрегації дрібних пластівців у більші, які легко осідають. Особливо необхідне перемішування за низьких температур оброблюваної води (нижче 5°C). Під час перемішування прискорюється ріст часточок у результаті їх зіткнення, збільшується взаємозв'язок і утворюються міцні пластівці. Перемішування позитивно впливає на утворення пластівців у тому разі, якщо часточки досягли певного розміру в результаті броунівського руху (кулясті агрегати завбільшки 0,02 мкм і більші).

Перемішування води не повинно бути занадто інтенсивним для запобігання руйнуванню пластівців. Для забезпечення оптимальних умов перемішування перед відстійниками часто влаштовують камери утворення пластівців, у яких за допомогою перегородок або водоворотних пристроїв забезпечується вертикальний чи горизонтальний рух води.

Сформовані пластівці коагулянту разом з адсорбованими домішками відокремлюють від очищеної води в процесі прояснення шляхом відстоювання, фільтрування, центрифугування або флотації. В практиці підготовки води завислі речовини спочатку відокремлюють відстоюванням, а потім злив фільтрують. Зазвичай застосовують горизонтальні, вертикальні або радіальні відстійники.



## Методика виконання роботи

### Апаратура

Колби мірні номінальним об'ємом  $100 \text{ см}^3$  – 6 шт, об'ємом  $50 \text{ см}^3$  – 6 шт ; колба мірна номінальним об'ємом  $1000 \text{ см}^3$ ; колба мірна номінальним об'ємом  $250 \text{ см}^3$  – 2 шт; шпатель; піпетки номінальним об'ємом 1, 2, 10  $\text{см}^3$ ; пробовідбірник; спектрофотометр; кювети; водяна баня; ваги аналітичні; універсальний індикаторний папір; апарат Flocculator 2000 з блоком живлення, мішалками та стаканами; фільтрувальний папір «синя стрічка».

### Реактиви

*Розчин молібдату амонію.* 2 г молібдату амонію поміщають в мірну колбу об'ємом  $50 \text{ см}^3$  для розчинення додають приблизно  $35 \text{ см}^3$  дистильованої води, після чого доводять до мітки водою та перемішують. Зберігають в світлостійкій поліетиленовій ємності. Розчин стійкий приблизно тиждень (поки залишається прозорим та безбарвним).

*Розчин антимонілтартрату калію.* 0,15 г антимонілтартрату калію поміщають у мірну колбу та розчиняють в приблизно  $35 \text{ см}^3$ , після чого доводять до мітки водою та перемішують. Зберігають в світлостійкій ємності за температури  $4^\circ\text{C}$ . Розчин стійкий приблизно 4 тижні.

*Розчин робочого реагенту.* У стакані змішують розчини молібдату амонію, сульфатної кислоти (5 н) та антимонілтартрату калію у співвідношенні 3:10:1. Спочатку змішують розчин молібдату амонію та сульфатну кислоту, потім додають розчин антимонілтартрату калію. Об'єм суміші розраховується виходячи з витрати  $6 \text{ см}^3$  на один зразок. Суміш готують безпосередньо перед визначенням.

*Розчин аскорбінової кислоти.* 1,8 г аскорбінової кислоти поміщають в колбу об'ємом  $100 \text{ см}^3$ , розчиняють та доводять до мітки дистильованою водою. Розчин готують безпосередньо перед визначенням.

*Фосфат калію однозаміщений* – стандартний розчин.

*Основний розчин:* Розчиняють 0,7165 г  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ч.д.а., висушеного

впродовж 2 год за температури 105 °С, в дистилаті. Додають 2 см<sup>3</sup> хлороформу і доводять об'єм розчину дистилатом до 1 дм<sup>3</sup> у мірній колбі. 1 см<sup>3</sup> такого розчину містить 0,389 мг фосфату.

*Робочий розчин 1:* Розводять 10,0 см<sup>3</sup> основного розчину до 250 см<sup>3</sup> дистилатом. Використовують свіже приготований розчин. 1 см<sup>3</sup> такого розчину містить 0,0156 мг фосфату.

*Робочий розчин 2:* Розводять 50,0 см<sup>3</sup> робочого розчину 1 до 250 см<sup>3</sup> дистилатом. Використовують свіже приготований розчин. 1 см<sup>3</sup> такого розчину містить 0,00312 мг фосфату.

*Підлугувачі.* Розчин NaOH, сухий CaO.

### **Побудова калібрувального графіка**

У мірні колби місткістю 50 см<sup>3</sup> поміщують 0; 1; 2,5; 5; 10; 25 см<sup>3</sup> робочого розчину 2. У кожену колбу додають 6 см<sup>3</sup> розчину суміші, 6 см<sup>3</sup> розчину аскорбінової кислоти та 20 см<sup>3</sup> дистильованої води. Суміш нагрівають 5 хв на водяній бані (не менше 60°C). Після охолодження доводять до мітки дистилатом і перемішують. Перша колба (без вмісту робочого розчину 2) – «холостий дослід». Фотометрують у кюветі 20 мм за довжини хвилі 870 нм і за отриманими даними будують калібрувальний графік «Оптична густина – концентрація фосфатів».

## **Хід виконання роботи**

### **Коагуляційне видалення фосфатів за допомогою джар-тесту**

#### **Дослід 1: Коагуляція за рН 9 (підлужуючий реагент NaOH)**

1. Під'єднати до апарату Flocculator 2000, який кафедра отримала в рамках навчального проекту "Water Harmony", блок живлення за допомогою XLR-роз'єму.
2. Під'єднати мішалки (6 шт.) за допомогою LAN-портів (рис. 2.1) у відповідності з нумерацією.



Рисунок 2.1 – LAN-порти апарату Flocculator 2000.

3. В 6 стаканів, об'ємом 1 дм<sup>3</sup>, помістити по 500 см<sup>3</sup> модельної води.
4. Занурити мішалки у стакани.
5. Ввімкнути блок живлення в електромережу. Готовий до роботи апарат наведено на рис. 2.2.



Рисунок 2.2 – Загальний вигляд готового до роботи апарату Flocculator 2000.

6. За допомогою кнопки «↓» перейти до пункту меню «Flocculation» (рис. 2.3) та обрати цей пункт кнопкою «Enter».

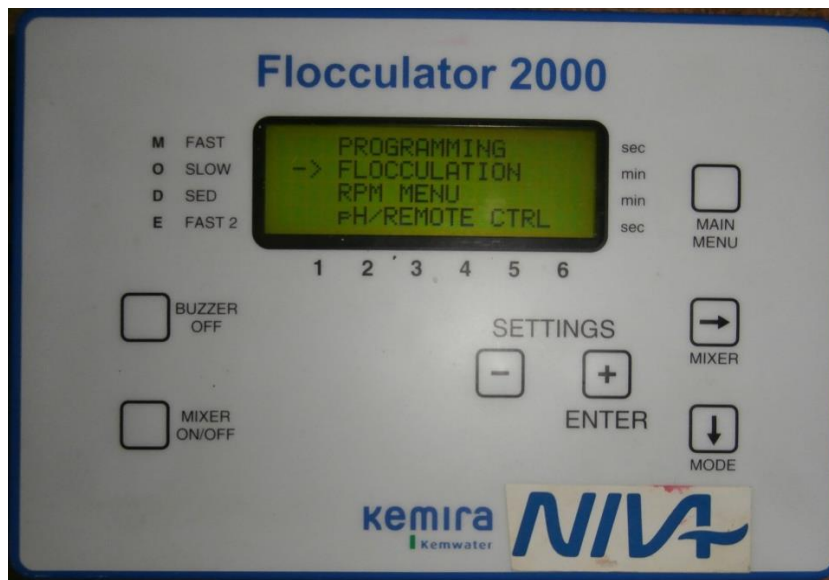


Рисунок 2.3 – Головне меню.

7. Налаштувати тривалості стадій за допомогою кнопок «+» «-».
- Перший рядок – швидке перемішування, тривалість в секундах;  
 другий рядок – повільне перемішування, тривалість в хвилинах;  
 третій рядок – відстоювання, тривалість в хвилинах; четвертий  
 рядок – повторне перемішування, тривалість в хвилинах. Кожен  
 стовбець відповідає одній мішалці з відповідним номером  
 (рис. 2.4). Переміщення між стовбцями і рядками здійснюється за  
 допомогою кнопок «↓» та «→». Тривалість швидкого  
 перемішування 30 с, повільного перемішування – 10 хв,  
 відстоювання – 20 хв.

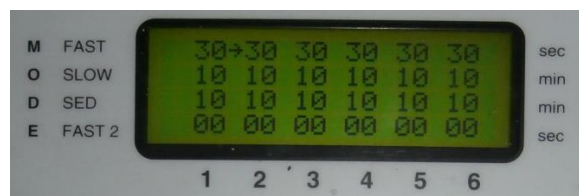


Рисунок 2.4 – Підменю «Flocculation».

8. В стакан через отвір в кришці мішалки продозувати коагулянт та підлугуючий реагент. Дози коагулянту становлять 15, 25, 50, 75, 100 та 120 мг/дм<sup>3</sup>. За допомогою розчину гідроксиду натрію доводять рН розчину до 9-10.

9. Обрати за допомогою кнопок «↓» та «→» перше значення першого рядка та натиснути «Mixer on» для початку перемішування у першому стакані. Повторити дії для стаканів 2-6 (обирати 2-6 значення першого рядка).
10. Очікувати проходження коагуляції.
11. Після звукового сигналу натиснути кнопку «Buzzer off». Проба, для якої закінчився таймер, є готовою для подальшого аналізу. Повторити ці дії для решти проб.
12. Воду з кожного стакану фільтрують через фільтр «синя стрічка» у конічні колби. Для аналізу ефективності коагуляції з кожного стакану відбирається аліквота, за необхідності здійснюється розведення фільтрату. Аліквоту поміщають у колбу об'ємом 50 см<sup>3</sup>, додають 6 см<sup>3</sup> розчину суміші, 6 см<sup>3</sup> розчину аскорбінової кислоти та та 20 см<sup>3</sup> дистильованої води. Вміст колб нагрівають 5 хв на водяній бані (не менше 60°C). Після охолодження доводять до мітки дистилятом і перемішують. Фотометрують у кюветі 20 мм за довжини хвилі 870 нм відносно холостого досліду і за отриманим значенням за графіком знаходять залишкову концентрацію фосфату у розчині.  
**Увага!** Час відстоювання розчинів перед фотометруванням має бути однаковим для всіх дослідів.
13. Вимкнути апарат та від'єднати мішалки (затиснути пластиковий «язичок» та тягнути).
14. Промити мішалки та стакани, ополоснути дистильованою водою. Мити та зберігати мішалки в перевернутому положенні суворо забороняється!

## **Дослід 2: Коагуляція з додаванням СаО як підлужуючого реагенту**

Пункти 1-7 аналогічні відповідним у досліді 1.

8. В стакан через отвір в кришці мішалки продозувати коагулянт та підлужуючий реагент. Дози коагулянту становлять 15, 25, 50, 75, 100 та

120 мг/дм<sup>3</sup>. На технічних вагах зважують 1,5-2,5 г СаО та через отвір у кришці додають у кожен стакан.

Пункти 9-14 аналогічні відповідним у досліді 1.

### **Дослід 3. Коагуляція за різних значень рН з додаванням СаО як підлужуючого реагенту**

Пункти 1-7 аналогічні відповідним у досліді 1.

8. В стакан через отвір в кришці мішалки продозувати коагулянт та підлужуючий реагент. Доза коагулянту становлять 100 мг/дм<sup>3</sup>. Наважки СаО становлять 0,5; 1,0; 1,5; 2; 2,5 та 3,5 г. Наважки через отвір у кришці додають у кожен стакан. Після проходження коагуляції виміряти рН у кожному стакані.

Пункти 9-14 аналогічні відповідним у досліді 1.

### **Дослід 4: Коагуляція за різних значень рН з додаванням NaOH як підлужуючого реагенту**

Пункти 1-7 аналогічні відповідним у досліді 1.

8. В стакан через отвір в кришці мішалки продозувати коагулянт та підлужуючий реагент. Доза коагулянту становлять 100 мг/дм<sup>3</sup>. За допомогою розчину гідроксиду натрію довести рН у стаканах до наступних значень: 5; 7; 8; 9; 10; та 11.

Пункти 9-14 аналогічні відповідним у досліді 1.

### **Розрахунок результатів**

Ступінь видалення фосфатів, %:

$$X = \frac{C_v - C_k}{C_v} \cdot 100\% ,$$

де  $C_v$  – вихідна концентрація, г/дм<sup>3</sup>;

$C_k$  – кінцева концентрація, г/дм<sup>3</sup>.

Зробити висновки про ефективність дози коагулянту, умов проведення коагуляції.

### **Питання для самоконтролю:**

1. Наведіть умови (режим) утворення контактного середовища у завислому стані.
2. Як впливає характеристика оброблюваної води на ефективність ведення процесу?
3. Від яких умов залежить вибір типу коагулянту?
4. Наведіть типи освітлювачів та принцип їх дії.
5. Охарактеризуйте загрузку фільтрів які використовуються в технології водопідготовки
6. Назвіть типи фільтрів та принцип їх роботи

### Лабораторна робота № 3

## **Вплив параметрів адсорбції на ефективність видалення барвників**

**Мета роботи:** провести очищення стічних вод від барвників методом адсорбції. Визначити ефективність очищення води в залежності від способу організації процесу сорбції: а) різної швидкості пропускання, б) різного діаметру колонки з нерухомим шаром сорбенту, в) різної вихідної концентрації барвника, г) різної природи барвників.

### **Теоретичні відомості**

Сорбція є одним з найбільш ефективних методів очищення промислових вод, що містять домішки органічного походження, і дозволяє досягти глибокого очищення води до норм ГДК. Адсорбцію використовують для знешкодження стічних вод від фенолів, гербіцидів, пестицидів, ароматичних нітросполук, поверхнево-активних речовин (ПАР), барвників та

ін. Переваги методу: можливість проводити адсорбцію речовин з багатокомпонентних систем, а також висока ефективність, особливо при очищенні низькоконцентрованих стічних вод. З техніко-економічної точки зору адсорбція дуже ефективна для вилучення зі стічних вод цінних продуктів з метою використання їх у замкненому циклі основного виробництва.

Дуже важливим, особливо з практичної точки зору, моментом при адсорбційному очищенні промислових стічних вод є кінетика процесу, або швидкість адсорбції, що визначає вибір технологічної схеми, габарити апаратів та ін. Швидкість процесу адсорбції залежить від концентрації адсорбенту, температури, природи і структури адсорбату, адсорбтиву та адсорбенту і визначається зовнішньою та внутрішньою дифузією молекул з об'єму розчину до поверхні зерен і у порах адсорбенту, швидкістю власне адсорбції молекул на поверхні і швидкістю витискуючого обміну молекул, що адсорбуються.

Як сорбенти використовують активоване вугілля, синтетичні сорбенти та деякі відходи виробництва (золи, шлаки, стружка). Мінеральні сорбенти - глини, силікагелі, алюмогелі та гідроксиди металів для адсорбції органічних речовин зі стічних вод використовують мало, так як енергія взаємодії їх з молекулами води велика – іноді перевищує енергію адсорбції. Найбільш універсальним з адсорбентів є активоване вугілля.

Процес адсорбційного очищення стічних вод здійснюють за різних умов: при інтенсивному перемішуванні адсорбенту з водою, при фільтруванні води через шар адсорбенту або у псевдозрідженому шарі на установках періодичної або безперервної дії. При використанні установок фільтруючого типу стічна вода не повинна містити твердих завислих домішок. Установки псевдозрідженого шару доцільно застосовувати при високому вмісті завислих домішок у стічній воді.

Фізична адсорбція - один з видів прояви міжмолекулярної взаємодії, у результаті якої концентрація молекул газів, парів, рідин або компонентів розчину біля поверхні розділу фаз більше, ніж середня концентрація їх в об'ємі.



Виникнення фізичної адсорбції, яка в основному визначає адсорбцію на неполярних поверхнях типу вуглецевих адсорбентів, є дисперсійна (Ван дер Ваальсівська) взаємодія. Ця взаємодія обумовлена погодженим рухом електронів у молекулах, що знаходяться у безпосередньому сусідстві.

Фізична адсорбція органічних речовин - неелектролітів або слабких електролітів з водних розчинів найбільш сильно проявляється при використанні як адсорбенту вуглецевих матеріалів. Це пов'язано з тим, що енергія Ван дер Ваальсівської взаємодії молекул води з атомами вуглецю набагато менше енергії взаємодії цих атомів з органічними молекулами. У результаті цього спостерігається сильно виражена вибіркова адсорбція органічних речовин на активованому вугіллі, яка використовується у технології очищення води та промислових стоків від органічних сполук.

## **Методика виконання роботи**

### **Апаратура**

Циліндри мірні номінальним об'ємом  $100 \text{ см}^3$  6 шт; колби мірні номінальним об'ємом  $100 \text{ см}^3$  - 7 шт.; піпетки номінальним об'ємом 10 та  $25 \text{ см}^3$ ; вертикальні циліндрична скляні колонки з наважками сорбентів, спектрофотометр; кювети.

### **Реактиви та матеріали**

Моделі промислових стічних вод, що містять барвники; робочі розчини барвників.

## **Хід виконання роботи**

### **Побудова калібрувального графіку**

Для побудови калібрувального графіку готують шляхом розведення робочого розчину розчини з вмістом барвнику 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0;  $20,0 \text{ мг/дм}^3$ .

За допомогою спектрофотометра знаходять довжину хвилі, що

відповідає максимуму поглинання розчину барвника. За цієї довжини хвилі вимірюють оптичні густини калібрувальних графіків та будують калібрувальний графік.

### **Видалення барвника з води за допомогою сорбції у нерухомому (фільтруючому) шарі сорбенту**

#### **Дослід 1. Вплив вихідної концентрації барвника**

Через дві вертикальні циліндричні скляні колонки, заповнені сорбентом, пропускають модельні води з різним вмістом барвника зі швидкістю 2 - 4 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> год.). Швидкість фільтрації визначається шляхом розрахунку на основі тривалості витікання 50 см<sup>3</sup> фільтрату та геометричних параметрів колонки. Кожні 50 см<sup>3</sup> пропущеної води аналізують на вміст барвника (за допомогою калібрувального графіку). Будують графік.

#### **Дослід 2. Вплив діаметру фільтра**

Через дві вертикальні циліндричні скляні колонки різного діаметру, заповнені сорбентом, пропускають модельну воду, забруднену барвником, зі швидкістю 2 - 4 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> год.). Кожні 50 см<sup>3</sup> пропущеної води аналізують на вміст барвника (за допомогою калібрувального графіку).

#### **Дослід 3. Вплив швидкості пропускання**

Через дві вертикальні циліндричні скляні колонки, заповнені сорбентом, пропускають модельну воду, забруднену барвником, зі швидкістю 2 - 4 та 8 - 10 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> год.). Кожні 50 см<sup>3</sup> пропущеної води аналізують на вміст барвника (за допомогою калібрувального графіку).

#### **Дослід 4. Вплив природи барвника**

Через дві вертикальні циліндричні скляні колонки, заповнені сорбентом, пропускають модельні води, забруднені барвниками різної природи, зі швидкістю 2 - 4 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> год.). Кожні 50 см<sup>3</sup> пропущеної води

аналізують на вміст барвника (за допомогою калібрувального графіку).

### **Дослід 5. Вплив природи сорбенту**

Через дві вертикальні циліндричні скляні колонки, заповнені різними сорбентами, пропускають модельну воду, забруднену барвником, зі швидкістю 2 - 4 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> год.). Кожні 50 см<sup>3</sup> пропущеної води аналізують на вміст барвника (за допомогою калібрувального графіку).

### **Розрахунок ступеня очищення води**

Ступінь очищення води від барвнику методом адсорбції (X) обчислюють за формулою, %:

$$X = (C_p^0 - C_{pi}) / C_p^0 \cdot 100,$$

де  $C_p^0$  - концентрація барвнику у вихідній стічній воді, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_{pi}$  - концентрація барвнику пробах води після сорбції, мг/дм<sup>3</sup>.

### **Питання для самоконтролю**

1. Назвіть область застосування методів адсорбційної очистки стічних вод.
2. Характеристика та властивості адсорбентів.
3. Назвіть основні стадії процесу адсорбції.
4. Від яких факторів залежить швидкість сорбції?
5. Основні типи технологічних схем адсорбційної очистки.
6. Принцип дії апаратів адсорбційної очистки.
7. Що є енергетичною характеристикою взаємодії органічної речовини з вуглецевим адсорбентом?
8. Що таке питома адсорбція речовини, адсорбційний об'єм адсорбенту, рівноважна концентрація у розчині, заповнення адсорбційного об'єму?

## Флокуляційне очищення забрудненої води

**Мета роботи:** дослідження впливу флокулянту на процес осадження колоїдно-дисперсних домішок, які містяться в стічних водах

### Теоретичні відомості

Для регулювання стійкості дисперсних систем і, зокрема, суттєвої інтенсифікації процесів очищення води від колоїдно-дисперсних речовин значного поширення набули різні флокулянти. До флокулянтів належать неорганічні або органічні високомолекулярні сполуки, які сприяють утворенню агрегатів у результаті об'єднання кількох часток за допомогою макромолекули адсорбованого або хімічно зв'язаного полімеру. Внесення невеликої кількості флокулянту (тисячі або мільйонні частки від маси твердої фази) істотно змінюють стабільність дисперсій. Вони прискорюють утворення пластівців, збільшують щільність осаду водоочищення та ступінь прояснення води. При цьому значно розширюються межі оптимальних значень рН і зменшується залишковий вміст феруму або алюмінію (в залежності від обраного коагулянту) в очищуваній воді.

Флокулянти, які застосовують для очищення води, можна розділити на три групи: неорганічні полімери, природні високомолекулярні речовини та синтетичні органічні полімери. Серед неорганічних флокулянтів найбільшого поширення набула активна силікатна кислота (АК), її розглядають як колоїдну систему, що складається з часточок, які мають чітку поверхню поділу фаз, тобто як золь  $\text{SiO}_2$ . До високомолекулярних флокулянтів природного походження належать крохмаль та його похідні.

Значно більшого застосування набули синтетичні високомолекулярні флокулянти (ВМФ), які поділяють на неіонні, аніонні

та катіонні.

В технології водоочищення та водовідготовки найчастіше застосовується аніонний флокулянт – поліакриламід (ПАА). Він являє собою полімер акриlamіду –  $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CONH}_2$ .

Додавання ПАА в коагульовану воду після утворення пластівців коагулянту на тому рівні апарату, де відсутнє перемішування й утворення пластівці, навіть у дуже маленьких дозах (0,5-2,0 мг/кг) значно укрупнює й збільшує вагу пластівців коагулянту, що призводить до прискорення їх осадження і дає можливість підвищити швидкість підйому води в освітлювачах і їх продуктивність. Розрив між введенням вапна і ПАА повинен бути не менш ніж 2-3 хв. ПАА випускається у вигляді гелеподібної маси (8-10%) і застосовується у вигляді розчину 0,1-0,2%-вої концентрації.

Поліакриламід, як правило, додається в період паводку, але для вод з великою лужністю, які потребують великої дози коагулянту та вміщують велику кількість завислих частинок, рекомендоване постійне його дозування.

## **Методика виконання роботи**

### **Апаратура**

12 циліндрів номінальним об'ємом  $0,5 \text{ дм}^3$ ; 12 мірних колб номінальним об'ємом  $100 \text{ см}^3$ ; градуйовані піпетки номінальним об'ємом 25, 5 і  $2 \text{ см}^3$  – 2 шт; мірний циліндр номінальним об'ємом  $250 \text{ см}^3$ , турбідиметр, скляні кювети, спектрофотометр, фільтрувальний папір «зелена стрічка».

### **Реактиви та матеріали**

Розчин коагулянту  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ , 0,1% розчини флокулянтів, досліджувана вода з вмістом завислих речовин  $200 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , концентрована сульфатна кислота.

## Хід виконання роботи

### Дослід 1. Вплив дози флокулянту на ефективність очищення

Досліджувану воду наливають по 400 см<sup>3</sup> в 6 мірних циліндрів і додають розраховану кількість сульфату алюмінію, що відповідає оптимальній дозі коагулянту (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 Оптимальна доза коагулянту

Вміст завислих речовин, мг/дм <sup>3</sup>	Доза безводного коагулянту, мг/дм <sup>3</sup>
100	35
200	45
300	50
400	55

Після введення розрахованої кількості коагулянту циліндри закривають кришками та перемішують їх вміст (спочатку швидко, впродовж 20-30 с, а потім повільно впродовж 1-2 хв.). Після цього в циліндри вводять розчин флокулянту в наступних кількостях:

Таблиця 4.2 - Доза флокулянту

Номер циліндру	1	2	3	4	5	6
Доза флокуляту, мг/дм <sup>3</sup>	0	4	8	12	16	18

Проби з внесеним флокулянтом знову перемішують (спочатку три рази перевернути циліндри, попередньо закривши їх пробками, а потім повільно перемішують впродовж 1-2 хв.) та повертають циліндри в штатив. При відстоюванні води в циліндрах відмічають початок утворення пластівців, початок осадження пластівців та їх вигляд. Після осадження основної кількості пластівців, без взмучування осаду, з кожного циліндру піпеткою з верхнього шару води відбирають проби і виконують аналіз на каламутність та кольоровість.

## **Дослід 2. Вплив природи флокулянту на ефективність очищення**

Досліджувану воду наливають в 6 мірних циліндрів і додають розраховану кількість сульфату алюмінію, що відповідає оптимальній дозі коагулянту. Після введення коагулянту циліндри закривають кришками та перемішують їх вміст (спочатку швидко, впродовж 20-30 с, а потім повільно впродовж 1-2 хв.). Після цього в циліндри вводять однакові дози різних флокулянтів (дозу вказує викладач в діапазоні 4-12 мг/дм<sup>3</sup>). Проби з внесеним флокулянтом знову перемішують (спочатку три рази перевернути циліндри, попередньо закривши їх пробками, а потім повільно перемішують впродовж 1-2 хв.) та повертають циліндри в штатив. При відстоюванні води в циліндрах відмічають початок утворення пластівців, початок осадження пластівців та їх вигляд. Після осадження основної кількості пластівців, без взмучування осаду, з кожного циліндру піпеткою з верхнього шару води відбирають проби і виконують аналіз на мутність та кольоровість.

## **Дослід 3. Визначення каламутності води**

Ввімкнути турбідиметр (під'єднати до електромережі та натиснути кнопку ON) та дати йому прогрітись не менше 30 хвилин.

З коагуляційного циліндру відібрати пробу освітленої води. Важливо уникнути скаламучення шару осаду під час відбору. Циліндричну кювету для вимірювання каламутності декілька разів ополоснути зсередини досліджуваним зразком води. Заповнити її досліджуваною водою, закрутити кришку та ретельно протерти кювету до відсутності на її поверхні крапель вологи, розводів, пилу тощо. Помістити заповнену кювету у кюветний відсік за зчитати з дисплея значення каламутності в НОК (NTU). Після вимірювання ретельно вимити кювету та ополоснути дистильованою водою.

Повторити вимірювання для кожного циліндру та вихідної води.

Побудувати графік «каламутність води – доза флокулянту». Зробити висновки про оптимальну дозу флокулянту або найбільш ефективний

флокулянт, відповідність очищеної води стандартам та можливі сфери її застосування.

#### **Дослід 4. Визначення колірності води**

*Приготування основного розчину.* У невеликому об'ємі дистильованої води розчинити окремо у двох стаканах 0,0438 г дихромату калію та 1 г сульфату кобальту гептагідрату. Розчини солей кількісно перенести до мірної колби на 500 см<sup>3</sup>, додати 0,5 см<sup>3</sup> концентрованої сульфатної кислоти та довести дистильованою водою до мітки.

*Приготування розчину сульфатної кислоти.* В колбу об'ємом 1 дм<sup>3</sup> наполовину заповнену дистильованою водою обережно додати 1 см<sup>3</sup> концентрованої сульфатної кислоти та довести до мітки дистильованою водою.

*Побудова калібрувального графіку.* В мірні колби об'ємом 100 см<sup>3</sup> помістити по 0,4; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0; 12,0 та 14,0 см<sup>3</sup> основного розчину, що відповідає колірності 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 50; 60 та 70 градусам колірності за дихромат-кобальтовою шкалою. Вміст колб довести до мітки розчином сульфатної кислоти та перемішати.

Ввімкнути спектрофотометр та дати йому прогрітись не менше 30 хвилин.

Виміряти оптичні густини одержаних розчинів відносно дистильованої води за довжини хвилі 380 нм. Побудувати калібрувальний графік в координатах «оптична густина-колірність».

*Вимірювання колірності зразків води.* З коагуляційного циліндру відібрати пробу освітленої води та відфільтрувати її крізь фільтрувальний папір «зелена стрічка». Виміряти оптичну густина фільтрату за довжини хвилі 380 нм та за калібрувальним графіком знайти колірність води. Побудувати графік «колірність води – доза флокулянту». Зробити висновки про оптимальну дозу флокулянту або найбільш ефективний флокулянт, відповідність очищеної води стандартам та можливі сфери її застосування. Заповнити таблицю 4.3.



Таблиця 4.3 Результати експериментальних досліджень

Номер циліндру	Доза $Al_2(SO_4)_3$ , мг/дм <sup>3</sup>	Доза флок., мг/дм <sup>3</sup>	Початок утворення пластівців, хв	Початок осадження пластівців, хв	Мутність, мг/дм <sup>3</sup>	Колірність, град

**Питання для самоконтролю:**

1. Що таке флокуляція?
2. Назвіть основні види флокулянтів.
3. Основні фізико-хімічні властивості ПАА.
4. Межі застосування методу флокуляційного очищення води.
5. Фактори, що впливають на вибір дози флокулянту.
6. За рахунок яких процесів відбувається флокуляція?
7. Які флокулянти застосовують в Україні?
8. Вкажіть механізми флокуляції.

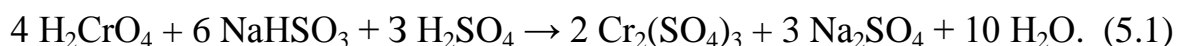
Лабораторна робота №5

**Очищення стічних вод від сполук хрому**

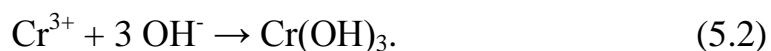
**Мета роботи:** вивчити існуючі методи очищення стічних вод від сполук хрому, провести порівняльну характеристику реагентних і фізико-хімічних методів очищення, визначити ступінь очищення.

## Теоретичні відомості

На виробництв утворюються стічні води, що містять сполуки хрому Cr (III) чи Cr (VI). Джерелами забруднення є гальванічні цехи машинобудівних, металообробних, автомобільних, авіаційних заводів, а також фарбувальні цехи текстильних підприємств, шкіряні, азбестоцементні, поліграфічні, хімічні підприємства. Як відомо, сполуки хрому токсичні, в особливості Cr (VI) - ГДК = 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, ГДК для Cr (III) - 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Тому методи очищення стічних вод від Cr (VI) передбачають, як правило, переведення Cr (VI) у Cr (III). Існує велика різноманітність методів очищення стічних вод від сполук хрому: реагентні (відновні), коагуляційні, сепараційні, флотаційні, електрохімічні, сорбційні, іонообмінні, каталітичні, фотохімічні. В даний час найбільш поширені реагентні та іонообмінні методи. Методи очищення стічних вод від шестивалентного хрому засновані на відновленні його до тривалентного з наступним осадженням у вигляді гідроксиду в лужному середовищі. Як відновник можуть бути використані: активоване вугілля, сульфат феруму (II), гідросульфід натрію, оксид сірки (IV), відходи органічних речовин (наприклад, газетний папір), піритний огарок і інші. На практиці для відновлення хрому найбільш часто використовують розчини гідросульфіту натрію:

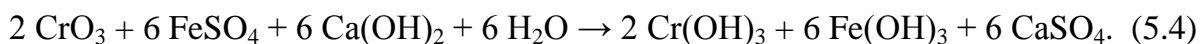


Реакція перебігає швидко при рН 3 - 4 і надлишку сульфатної кислоти. Для осадження тривалентного хрому застосовують лужні реагенти Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH і інші (оптимальне значення рН для осадження 8 - 9,5):



Ефективним для осадження хрому є використання як відновника сульфату феруму (II). Процес можна проводити як у кислому, так і в лужному середовищі:



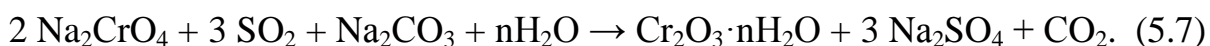


Витрата реагентів залежить від рН середовища і концентрації хрому. Найбільш сприятливі умови ведення процесу: температура 20 °С, рН 7 і витрата FeSO<sub>4</sub> в 1,15-1,3 рази більше стехіометрично розрахованого.

Відновлення оксидом сірки (IV) відбувається за схемою:



Час, необхідний для повного відновлення Cr (VI) залежить від вмісту його у воді. Наприклад, при рН 3 для зменшення концентрації Cr (VI) у розчині від 50 до 5 мг/дм<sup>3</sup> потрібно 1 хв., а від 5 до 0,1 мг/дм<sup>3</sup> - 35 хвилин. У присутності соди в стічних водах хром цілком видаляється:



Процес відновлення проводять при 90 °С, після відділення осаду фільтруванням у стічних водах залишається тільки сульфат натрію. Осад прожарюють при високій температурі з метою одержання стандартного оксиду хрому. Як відновник можна використовувати і гідросульфід цинку або суміш його з вапном у різних співвідношеннях, а також сполуки, що містять фосфор, природний газ, аміак, деревне вугілля, водень та ін. Можливо також осадження Cr (VI) у вигляді нерозчинних сполук без попереднього відновлення його до Cr (III), наприклад, ацетатом барію. У цьому випадку Cr (VI) осаджується у вигляді хромату барію. Перевагою цього методу є можливість одночасного очищення стічних вод і від іонів SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Очищення стічних вод методом іонного обміну останнім часом одержує усе ширше розповсюдження, тому що цей метод дозволяє утилізувати цінні домішки, очищувати воду до гранично допустимих

концентрацій і забезпечує можливість використання очищених стічних вод у виробничих процесах або у системах оборотного водопостачання. Очищення стічних вод від сполук хромової кислоти можливе на сильноосновному аніоніті АВ - 17. Аніоніт не змінює своїх властивостей у продовж тривалого часу при концентраціях  $\text{CrO}_4^{2-}$  до  $1200 \text{ мг/дм}^3$ . Регенерують аніоніт 10 - 15 % розчинами  $\text{NaOH}$ . Однак десорбція хроматів перебігає ефективніше, якщо аніоніт попередньо переводиться у хлоридну форму. При регенерації аніоніту розчином, що містить 2 %  $\text{NaOH}$  і 6 %  $\text{NaCl}$ , десорбується 89 - 99 % хроматів (від кількості сорбованих). Отриманий при регенерації розчин, що містить  $\text{NaCrO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  і  $\text{NaCl}$ , придатний для одержання пасивуючих розчинів. Методом Н-катіонування хромат натрію може бути переведений у хромову кислоту. Слід зазначити, що сильноосновний аніоніт АВ - 17 здатен обмінювати  $\text{OH}$ -іони своєї активної групи на аніони розчинених у воді слабких кислот тільки при відсутності у воді сильних кислот і їх солей.

### **Теоретичні основи фотометричного методу визначення хрому**

Визначити загальний вміст хрому можна відносно легко. В кислих незабарвлених стічних водах також легко можна визначити вміст  $\text{Cr (VI)}$  і за різницею знайти вміст  $\text{Cr (III)}$ . Але у нейтральних або лужних водах роздільне визначення шестивалентного і тривалентного хрому ускладнено тим, що при підкисленні таких вод, якщо вони (як це звичайно буває) містять відновники - солі двовалентного феруму, сульфіти, багато органічних речовин, відбувається відновлення шестивалентного хрому до тривалентного. У водах, забарвлених органічними речовинами, не можна безпосередньо колориметрично визначити шестивалентний хром і в тих випадках, коли ці води мають кислу реакцію.

Дифенілкарбазид реагує у кислому середовищі з дихромат-іонами з утворенням сполуки фіолетового кольору, в якій хром міститься у відновленій формі, у вигляді  $\text{Cr (III)}$ , а дифенілкарбазид окиснений до дифенілкарбазону. Метод дуже чуттєвий: при  $\lambda = 540 \text{ нм}$  молярний

коефіцієнт поглинання  $\varepsilon = 4,2 \cdot 10^4$ .

В одній порції проби проводять окиснення Cr (III) до Cr (VI) персульфатом і визначають сумарний вміст у пробі обох форм хрому, в іншій порції проби окиснення Cr не проводять і визначають тільки вміст Cr (VI). За різницею між отриманими результатами знаходять вміст Cr (III).

Реакція з дифенілкарбазидом майже специфічна для хрому. Мо (VI) та Hg (II) утворюють з дифенілкарбазидом забарвлені сполуки, але при тому значенні рН, при якому визначають хром, обидва ці елементи припустимі у концентраціях до 200 мг/дм<sup>3</sup>. Ванадій заважає, але його присутність припустима у кількостях, що перевищують вміст хрому в 10 разів. Ферум в умовах проведення визначення не заважає. Манган при великому його вмісті в пробі й при відсутності каталізатору нітрату срібла може випасти в осад у вигляді оксиду мангану (IV); осад тоді відділяють фільтруванням крізь скляну пористу пластинку або крізь скляну вату.

## **Методика проведення роботи**

### **Апаратура**

Колби мірні номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup> - 16 шт., циліндр на 400 см<sup>3</sup>, колба номінальним об'ємом 250 см<sup>3</sup>, циліндри на 50 та 100 см<sup>3</sup>, піпетки номінальним об'ємом 1, 5, 10 см<sup>3</sup>, лійка, пробовідбірник, вакуум-насос, колонка з іонітом, мішалка, шпатель, ваги аналітичні, фотоелектроколориметр типу КФК-2.

### **Реактиви та матеріали**

Стандартний розчин Cr з концентрацією  $\text{Cr}^{6+} = 10 \text{ мкг/см}^3$ ; дифенілкарбазид, 0,1 %-вий спиртовий розчин; розчин сульфатної кислоти 1:3 та 2 н розчин; FeSO<sub>4</sub> кристалічний; CaO; модель промислової води, що містить хром; фільтр паперовий.

## **Хід виконання роботи**

### **Очищення модельної стічної води відновно-окисним методом**

Очищення хромовмісних стічних вод відновно-окисним методом здійснюється в лабораторному реакторі з мішалкою. За завданням викладача в реактор додають необхідний об'єм води, що очищується. При постійному перемішуванні впродовж заданого часу з бюретки дозують розраховану кількість реагентів ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Контроль рН реакційного середовища здійснюють за допомогою індикаторного паперу. Потім у цей же реактор, не припиняючи перемішування, дозують задану кількість вапняного молока. Після закінчення процесу пульпу відфільтровують на лабораторному вакуум-фільтрі. Фільтрат аналізують на залишковий вміст хрому.

### **Методика визначення хрому**

#### **Побудова калібрувального графіка**

Калібрувальний графік будують для наступних концентрацій хрому: 10, 20, 30, 40 і 50 мкг. Для цього у мірні колби на  $100 \text{ см}^3$  відбирають піпеткою відповідну кількість стандартного розчину Cr. До кожної проби приливають  $0,5 \text{ см}^3$  сульфатної кислоти,  $0,4 \text{ см}^3$  розчину дифенілкарбазиду і через 10 - 15 хв. визначають оптичну густину по відношенню до холостих розчинів. Холості розчини готують до кожної проби окремо, додаючи всі реактиви, крім дифенілкарбазиду. Вимірювання проводять у кюветах з товщиною шару 1-5 см ( може змінюватися в залежності від інтенсивності забарвлення розчинів) при  $\lambda = 540 \text{ нм}$ . Вимірюють оптичну густину за допомогою калібрувального графіка визначають вміст Cr в  $\text{мкг/см}^3$ .

#### **Розрахунок вмісту хрому та ступеня очищення води**

Вміст хрому визначається за наступною формулою:

$$C_{\text{Cr}} = \frac{C}{V}, \text{ мкг/см}^3,$$

де  $C$  - концентрація хрому за калібрувальним графіком, мкг;

$V$  - об'єм проби,  $\text{см}^3$ .

Ступінь очищення води від хрому обчислюють за формулою, %:

$$X = \frac{(C_{Cr}^0 - C_{Cr})}{C_{Cr}^0} \cdot 100,$$

де  $C_{Cr}^0$  - концентрація хрому у вихідній стічній воді, мкг/  $\text{см}^3$ ;

$C_{Cr}$  - концентрація хрому в пробах води після очищення, мкг/  $\text{см}^3$ .

### Обробка експериментальних досліджень

Результати лабораторних досліджень оформлюють у вигляді таблиці 5.1:

Таблиця 5.1 – Результати експериментальних даних

		Вміст Cr, мкг	Вміст Cr, мкг/ $\text{см}^3$	Ступінь очищення, %
Вихідний зразок стічної				-
Вода після сорбції				
Реагентний метод	1			
	2			
	3			

### Завдання

1. Виконати аналіз вихідного зразка води на вміст хрому фотометричним методом за вище наведеною методикою.

2. Розрахувати за вказівкою викладача кількість реагентів:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

3. Провести очищення хромовмісних стічних вод зазначеним методом, визначивши в очищеній воді залишковий вміст хрому і розрахувати ступінь очищення.

4. Провести очищення хромовмісних стічних вод методом іонного обміну. Для цього необхідно пропустити заданий викладачем об'єм води через колонку з іонітом. У фільтраті визначити залишковий вміст хрому

фотометричним методом. Розрахувати ступінь очищення.

### **Питання для самоконтролю**

1. Охарактеризуйте існуючі методи очищення стічних вод від сполук хрому.
2. Поясніть механізм нейтралізаційного (відновного) методу очищення стічних вод від хрому.
3. Напишіть рівняння реакції іонного обміну для видалення з води іонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  на аніоніті АВ - 17.
4. Порівняйте технологічні схеми очищення хромовмісних стічних вод реагентними та іоннообмінними методами.

### **Лабораторна робота № 6**

## **Кислотна регенерація коагулянту з осадів очищення стічних вод**

**Мета роботи:** дослідження впливу умов кислотного розчинення на ефективність вилучення коагулянту з осадів водоочищення та встановлення раціонального режиму ведення процесу кислотного розчинення

### **Теоретичні відомості**

В останні роки, незважаючи на скорочення промислової діяльності, техногенне навантаження на біосферу все ж продовжує зростати, що проявляється у збільшенні кількості відходів та об'єму стічних вод. Рівень накопичення відходів в Україні сягає 30 млрд.т, з них 17 млрд.т – промислові відходи. Це стосується також текстильної промисловості, оскільки стічні води (СВ) цих підприємств забруднені поверхнево-



активними речовинами (ПАР), барвниками, іонами кольорових металів, нафтопродуктами та мають складний колоїдно-хімічний склад.

Для досягнення задовільного ступеня очищення промислових стічних вод необхідно здійснювати комплекс технологічних прийомів: коагуляцію, фільтрування, адсорбцію на активному вугіллі, озонування, флотацію та окиснення різними регентами.

Найбільш поширеними методами для дестабілізації стійкої колоїдної системи стічних вод текстильних виробництв є коагуляційні методи, оскільки крім зниження забарвлення води, хімічного та біологічного споживання кисню, вмісту ПАР, вони дозволяють видаляти стабілізовані колоїдні домішки, які надають воді високої мутності. Інші методи, такі як озонування, використання пероксиду водню, сорбція, доцільно застосовувати лише як допоміжні методи.

В результаті обробки коагулянтами СВ, що містять барвники та ПАР (табл. 6.1), утворюються осади, які мають аморфну структуру та високий питомий опір фільтруванню.

Таблиця 6.1 - Склад зразків стічної води

Компоненти	Концентрація компонента, мг/дм <sup>3</sup>
<b>Барвники:</b>	
Активні	5-10
Прямі	20-40
Дисперсні	10-15
Кислотні	5-10
<b>Поверхнево-активні речовини (ПАР):</b>	
Аніонного типу АПАР	8,0
Катіонного типу КПАР	4,5
Неіоногенні НПАР	1,5
	1

У промисловості після обробки осаду зневоднюючими реагентами та його фільтрування отриманий шлам вивозять у спеціальні місця – відвали, що має негативний вплив на екологію. Місця складування відходів займають великі території. Тому необхідно регенерувати складові шламу

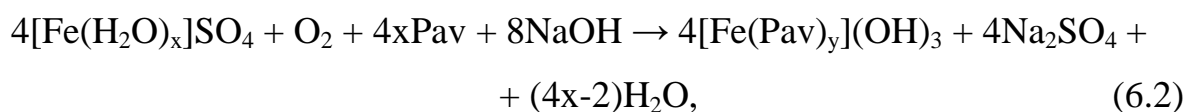
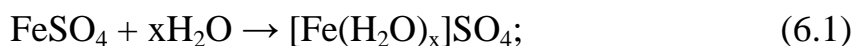
для їх повторного використання, оскільки це сприяє зменшенню об'ємів осаду та його частковій утилізації.

В усіх випадках після коагуляції утворюється осад коричневого кольору з характеристиками, наведеними в табл. 6.2, на кількість якого впливає доза коагулянту та тип ПАР. Утворений осад підлягає обробці з метою вилучення коагулянту для його повторного використання.

Таблиця 6.2 - Основні характеристики отриманого осаду

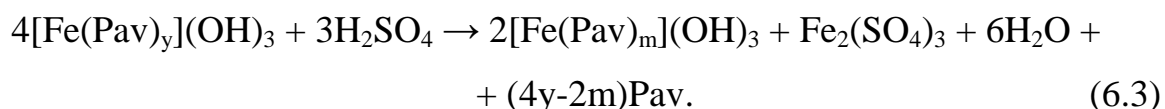
Характеристика шламу	Величина
Питомий опір фільтруванню, см/г	$0,6012 \cdot 10^9$
Густина, г/см <sup>3</sup>	1,0917
Вологість, %	99,5
Вміст органічної частини, %мас.	45 – 50
Кислотність, рН	7
Вміст загального феруму, %	37,4

Сирий осад представляє собою феруморганічний комплекс, що утворюється з аквакомплексу в процесі коагуляції за реакціями:



де Pav - суміш текстильних барвників та поверхнево-активних речовин.

Кислотне розчинення осаду здійснюється за реакції:



## Порядок виконання роботи

### Апаратура

Експериментальна установка для кислотного розчинення; чотири ємності для коагуляції об'ємом 2 дм<sup>3</sup> кожна; стакани порцелянові номінальним об'ємом 200 см<sup>3</sup> – 4 шт.; мірні циліндри номінальним

об'ємом  $100 \text{ см}^3$  – 4 шт.; піпетки місткістю 1, 2,  $10 \text{ см}^3$ ; пробовідбірник; фотоелектроколориметр типу КФК - 2; кювети; ваги аналітичні.

### **Реактиви та матеріали**

Модельний зразок стічної води  $10 \text{ дм}^3$ ; барвник; дистильована вода, розчин коагулянту  $10 \text{ г/ дм}^3 \text{ FeSO}_4$ ; 20 % розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ;

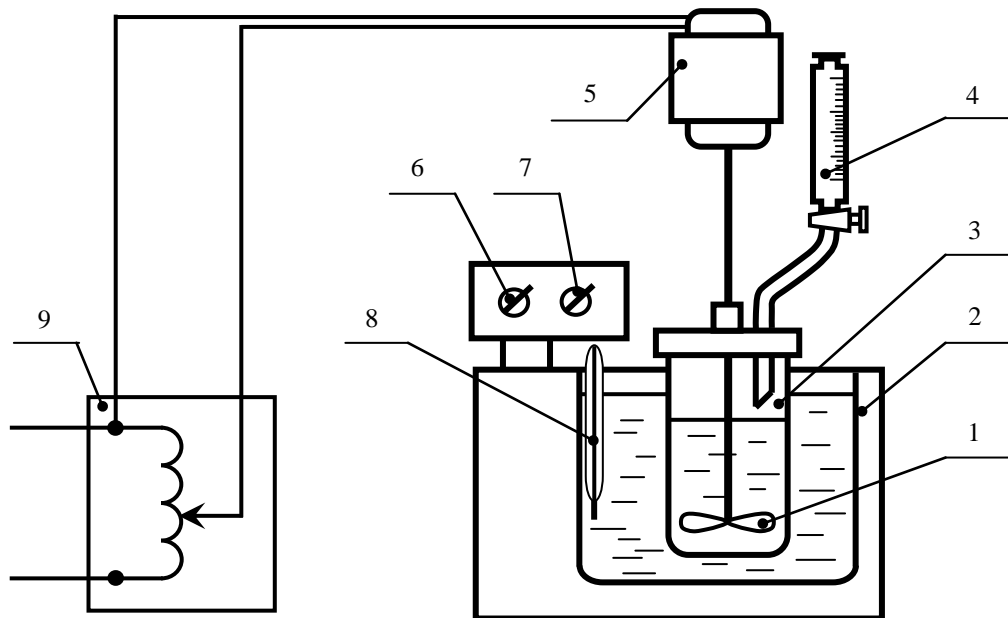
### **Дослід 1. Проведення очищення стічної води коагуляційним методом**

Для очищення модельної стічної води коагуляційним методом як коагулянт використовується  $\text{FeSO}_4$ , (доза коагулянту визначається в індивідуальному порядку, за завданням викладача). Процес проводити в діапазоні рН 9-9,5 (скорегувати розчином  $\text{NaOH}$ ). Час проведення коагуляції 40-60 хв., після чого методом декантації відділити осад від розчину у мірний циліндр на  $100 \text{ см}^3$ . Час відстоювання осаду 20 хв.

### **Дослід 2. Проведення процесу кислотного розчинення осадів водоочищення**

Визначення закономірностей процесу кислотного розчинення осадів очищення СВ забруднених ПАР та барвників проводять на експериментальній установці (рис. 6.1), яка складається з термостату 2, порцелянового реактору 3 та мішалки 1 з електроприводом 5, кількість обертів якої регулюється ЛАТРом 9.

Осад з одного циліндру після коагуляції переносять в реактор 3, додають розраховану кількість сульфатної кислоти заданої концентрації та  $1 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$  концентрацією 30% для окиснення барвнику, який перейде з осаду в розчин регенованого коагулянту. Процес розчинення проводять у турбулентному режимі ( $Re \geq 10000$ ) впродовж 60 хвилин, температура процесу  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



1 – мішалка; 2 – термостат; 3 – реактор; 4 – дозатор; 5 – привод мішалки; 6 – регулятор температури; 7 – вимикач перемішування; 8 – термометр; 9 – ЛАТР.

Рисунок 6.1 - Експериментальна установка для кислотного розчинення осадів водоочищення.

Стехіометричну кількість сульфатної кислоти, необхідної для розчинення осаду, розраховують за формулою:

$$V_{\text{кислоти}} = \frac{3 \cdot m_{\text{Fe}}^{\text{ос}} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 100 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot \rho_{\text{к-ти}} \cdot M(\text{Fe}) \cdot P}, \quad (6.4)$$

де  $M(\text{Fe})$ ,  $M(\text{H}_2\text{SO}_4)$  – молярні маси Fe та  $\text{H}_2\text{SO}_4$  відповідно, г/моль;

$\rho_{\text{к-ти}}$  – густина сульфатної кислоти, яка використовується для кислотного розчинення осаду, г/см<sup>3</sup>;

$P$  – концентрація кислоти, % мас.

Вміст регенованого феруму у розчині визначають фотоколориметрично за стандартною методикою при довжині хвилі  $\lambda$  440 нм і товщині кювети 10 мм.

### **Дослід 3. Визначення загального феруму у присутності сульфосаліцилової кислоти**

У практиці молекулярного абсорбційного аналізу застосовуються лише комплекси, що утворюються в кислому й лужному середовищах. Моносульфосаліцилатний комплекс використовують для визначення Fe (III) у присутності Fe (II), магнію, мангану, міді, алюмінію, рідкоземельних елементів. У лужному середовищі внаслідок легкого окиснення Fe (II) до Fe (III) за допомогою сульфосаліцилової кислоти можна визначити суму Fe (II) і Fe (III).

#### **Апаратура**

Колби мірні номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup> – 7 шт.; колби номінальним об'ємом 250 см<sup>3</sup> – 3 шт.; циліндри мірні номінальним об'ємом 50 та 100 см<sup>3</sup>; лійки; шпатель; піпетки номінальним об'ємом 1, 2, 10 см<sup>3</sup>; пробовідбірник; фотоелектроколориметр типу ФЕК; компресорна установка.

#### **Реактиви**

Стандартний розчин феруму (III), 0,1 мг/см<sup>3</sup>; сульфосаліцилова кислота 10%-вий розчин; 20% розчин сульфатної кислоти; 10%-вий розчин аміаку.

#### **Побудова калібрувального графіку**

*Лужне середовище.* У п'ять мірних колб місткістю 50,0 см<sup>3</sup> вводять стандартний розчин феруму з вмістом (мг): 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 і 0,30 відповідно, 10 см<sup>3</sup> води, 5 см<sup>3</sup> розчину сульфосаліцилової кислоти, 5 см<sup>3</sup> розчину аміаку. Вміст колб розбавляють водою до мітки. Розчини фотометрують відносно води й будують калібрувальний графік. Для визначення феруму в аналізованому розчині аліквоту цього розчину поміщають у мірну колбу місткістю 50,0 см<sup>3</sup>. З розчином проводять ті ж операції й у тій же послідовності, що й при готуванні розчинів, використовуваних для побудови калібровки, а потім фотометрують

відносно води. Вміст феруму визначають за калібрувальним графіком.

#### **Дослід 4. Визначення впливу концентрації сульфатної кислоти на ступінь вилучення феруму з осаду**

Осад після коагуляції переносять в реактор, додають розраховану кількість сульфатної кислоти різної концентрації (діапазон варіювання 10..60%). Кількість сульфатної кислоти розраховували за формулою (7.1). Процес розчинення проводять у турбулентному режимі ( $Re \geq 10000$ ) впродовж 60 хвилин, температура процесу 25 °С.

#### **Дослід 5. Визначення впливу надлишку сульфатної кислоти на ступінь вилучення феруму з осаду**

До сирого осаду після коагуляції додають розраховану кількість сульфатної кислоти. Кількість сульфатної кислоти розраховують за формулою (7.1). Надлишок сульфатної кислоти від стехіометрії  $b$  змінювали від 1.5 до 4. Розчинення проводять у турбулентному режимі ( $Re \geq 10000$ ) впродовж 60 хвилин, температура процесу 25 °С.

#### **Дослід 6. Визначення впливу часу розчинення осаду на ступінь вилучення феруму з осаду**

Утворений осад, переносять в реактор, додають розраховану кількість сульфатної кислоти. Кількість сульфатної кислоти розраховують за формулою (6.4). Розчинення проводять у турбулентному режимі ( $Re \geq 10000$ ) за температури 25 °С. Час кислотного розчинення 30, 40, 50 та 60 хвилин.

#### **Дослід 7. Визначення впливу температури на ступінь вилучення феруму з осаду**

До сирого осаду після коагуляції додають розраховану кількість сульфатної кислоти. Розчинення проводять в термостаті в діапазоні температур від 25 до 50 °С (інтервал варіювання 5 °С). Час розчинення

40 хвилин.

## Завдання

1. Провести очищення модельних зразків стічних вод текстильних підприємств методом коагуляції. В даній роботі коагуляція проводиться на модельних зразках СВ текстильних виробництв. Склад модельних зразків води наведено в таблиці 6.1. Як коагулянт використовується  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  при рН 9-9,5 (рН корегується  $\text{NaOH}$ ).

2. Розрахувати об'єм розчину коагулянту відомої концентрації, який відповідає заданій викладачем дозі коагулянту  $\text{FeSO}_4$  для очищення СВ забруднених барвниками.

3. Провести сульфатно-кислотне розчинення осаду отриманого в результаті очищення модельних зразків стічної води коагуляційним методом.

4. Дослідити вплив температурного режиму процесу кислотного розчинення осадів очищення СВ коагуляційним методом на ступінь вилучення феруму, вплив зміни концентрації сульфатної кислоти та тривалості процесу з метою вилучення з осадів максимальної кількості феруму.

5. Визначити ступінь вилучення феруму з осаду при різних технологічних режимах та підібрати раціональний режим процесу кислотного розчинення.

## Розрахунки:

**1. Оптимальна доза коагулянту в перерахунку на ферум, мг/дм<sup>3</sup>,**

$$D_{\text{Fe}}^{\text{опт}} = D_{\text{FeSO}_4}^{\text{опт}} \cdot M(\text{Fe}) / M(\text{FeSO}_4),$$

де  $D_{\text{Fe}}^{\text{опт}}$  - оптимальна доза коагулянту в перерахунку на залізо, мг/дм<sup>3</sup>;

$D_{\text{FeSO}_4}^{\text{опт}}$  - оптимальна доза коагулянту в перерахунку на безводний сульфат заліза (II), мг/дм<sup>3</sup>;

$M(\text{Fe})$ ,  $M(\text{FeSO}_4)$  – молярні маси Fe та  $\text{FeSO}_4$  відповідно, г/моль.

## 2. Вміст феруму в модельному зразку води під час коагуляції, мг,

$$m_{\text{Fe}} = D_{\text{Fe}}^{\text{опт}} \cdot V_{\text{св}},$$

де  $D_{\text{Fe}}^{\text{опт}}$  - оптимальна доза коагулянту в перерахунку на ферум, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_{\text{св}}$  - об'єм стічної води, взятої для коагуляції, дм<sup>3</sup>.

## 3. Вміст феруму в утвореному осаді після коагуляції, мг,

$$m_{\text{Fe}}^{\text{осад}} = m_{\text{Fe}}.$$

## 4. Об'єм сульфатної кислоти, необхідний для кислотного розчинення, см<sup>3</sup>:

$$V_{\text{кислоти}} = \frac{3 \cdot m_{\text{Fe}}^{\text{ос}} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 100 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot \rho_{\text{к-ти}} \cdot M(\text{Fe}) \cdot P},$$

де  $M(\text{Fe})$ ,  $M(\text{H}_2\text{SO}_4)$  – молярні маси Fe та  $\text{H}_2\text{SO}_4$  відповідно, г/моль.

$\rho_{\text{к-ти}}$  – густина сульфатної кислоти, яка використовується для кислотного розчинення осаду, г/см<sup>3</sup> (із довідника);

$P$  – концентрація кислоти, %.

## 5. Вміст феруму у регенованому розчині коагулянту, мг

$$m_{\text{Fe}} = (C_{\text{к}} / V_{\text{а}}) \cdot V \cdot V_{\text{к}},$$

де  $C_{\text{к}}$  – концентрація Fe, визначена за калібрувальним графіком, мг;

$V_{\text{а}}$  – аліквотний об'єм регенованого розчину коагулянту взятий на аналіз, см<sup>3</sup>

$V$  – розведення;



$V_k$  – об'єм регенованого розчину коагулянту, см<sup>3</sup>.

## 7. Ступінь видалення феруму з осаду, %

$$\alpha = \frac{m_{Fe}}{m_{Fe}} \cdot 100.$$

### Питання для самоконтролю

- 1 Методи видалення з води сполук феруму.
- 2 Розрахувати необхідну кількість регенованого коагулянту для повторної коагуляції з уже відомою дозою коагулянту.
- 3 Навести приблизний механізм кислотного розчинення осадів хлоридною кислотою.
- 4 Визначити вплив характеристик осаду на процес кислотного розчинення осаду.
- 5 Наведіть характер забруднень у регенованому розчині та методи очищення розчину.
- 6 Реактив Фентона та можливість його застосування для очищення промислових стічних вод забруднених барвниками.

### Лабораторна робота № 7

## Дослідження ефективності видалення зі стічних вод синтетичних поверхнево-активних речовин на механічній флотаційній установці

**Мета роботи:** вивчити фізико-хімічний спосіб очищення стічних вод (СВ) від синтетичних поверхнево-активних речовин на флотаційній механічній установці.

## Теоретичні відомості

Синтетичні ПАР широко застосовуються на залізничному транспорті як миючі засоби: при обмиванні вантажних і пасажирських вагонів, цистерн; в механізованих пральнях ; для обмивання двигунів на ремонтних заводах і ін. Наявність ПАР в стічних водах позначається на біологічному очищенні СВ негативно. Для успішного очищення таких СВ необхідне їх розбавлення побутовими СВ. В тих випадках, коли не можна забезпечити відповідного розбавлення виробничих СВ побутовими, необхідне попереднє зниження концентрації органічної складової. Надійним і економічним методом видалення ПАР зі СВ є метод флотації.

Флотація - процес прилипання частинок матеріалу, що флотує, до поверхні розділу двох фаз, звичайно газу і рідини, обумовлений надлишком вільної енергії поверхневих прикордонних шарів, а також поверхневими явищами змочування і адсорбції.

Процес очищення виробничих СВ, що містять ПАР, відбувається внаслідок сполучення молекул або міцел ПАР з повітряними пухирцями, що підіймаються вгору в рідині, що очищається. До повітряних пухирців прилипають також гідрофобні тверді частинки, нафта і нафтопродукти. Тому флотаційні установки застосовують для видалення з СВ масел, жирів, нафтопродуктів, тонко-дисперсних зважених речовин, що мають гідравлічну крупну до 0,01 мм/с.

При безперервній витраті повітря на поверхні СВ утворюється шар піни, насичений ПАР. При руйнуванні піни утворюється водний розчин, що містить до 2000-3000 мг/дм<sup>3</sup> і більш ПАР.

Ефект видалення ПАР зі СВ на імпелерній флотаційній установці залежить від багатьох фізико-хімічних чинників: початкової концентрації ПАР, інтенсивності витрати повітря, розмірів пухирців повітря і рівномірності їх розподілу в об'ємі установки, тривалості флотації (20–60 хв). Чим більше початкова концентрація ПАР, тим вище ефект флотації ПАР зі СВ.

## Методика виконання роботи

### Апаратура

Установка для механічної флотації, колби мірні з притертою кришкою 100 та 1000 см<sup>3</sup>; піпетки номінальним об'ємом 25, 10, 5, 1, см<sup>3</sup>.

### Реактиви та матеріали

Бромфеноловий синій (індикатор); хлороформ ч.д.а.; вода дистильована; сульфонол; буферний розчин з рН 11; розчин натрію гідросульфату; розчин натрію карбонату; поверхнево-активна речовина катіонного типу (КПАР), поверхнево-активна речовина аніонного типу (АПАР).  $C(\text{АПАР}) = 0,00658$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C(\text{АПАР}) = 0,003591$  моль/дм<sup>3</sup>.

## Хід виконання роботи

Установка складається з прозорої камери, в якій встановлений блок статор-імпелер. При обертанні імпелера відбувається засмоктування повітря з атмосфери через патрубок. Патрубок має кран для регулювання кількості повітря.

Енергійне перемішування об'єкту дослідження у флотаційних імпелерних установках створює в ній велике число дрібних вихрових потоків, що дозволяє одержати пухирці певної величини. Над імпелером розташований статор у вигляді диску з лопатками. Потоки води разом з повітрям відкидаються імпелером на нерухомі лопатки статора, відбувається диспергація повітря і утворення пухирців. Піна, що утворюється в процесі флотації переходить з відділення камери змішування в камеру спокою через отвір між ними. Піна, що містить ПАР, віддаляється лопатевим пінознімачем.

## Проведення аналізу

Розчин сульфонолу розводять в 10 разів і заливаємо у флотаційну машину. Кожні 5 хвилин флотації проводять відбір проб по 5 см<sup>3</sup> одержаного розчину і дозують його за допомогою піпетки в колбу на 100 см<sup>3</sup> з притертою пробкою, додають 25 см<sup>3</sup> хлороформу, 25 см<sup>3</sup>

буферного розчину, 1 см<sup>3</sup> індикатору і проводять титрування стандартним розчином КПАР, який розводять заздалегідь в 10 разів. Після введення кожної порції КПАР колбу закривають притертою пробкою і інтенсивно струшують. Титрування проводять до повного переходу фіолетового забарвлення верхнього шару в синій.

Таблиця 7.1 –Таблиця результатів

Час, хвилини	Об'єм КПАР, см <sup>3</sup>	Концентрація сульфонолу після флотації, ммоль/дм <sup>3</sup>
5		
10		
15		
20		
25		
30		

Оскільки сульфонол – аніонний ПАР, то титрування проводять в ході роботи КПАР.

Концентрацію сульфонолу після флотації розраховують за формулою  $V_1C_1 = V_2C_2$ .

Зміну ступеня вилучення органічної складової та залишкової концентрації ПАР в процесі флотації зобразити у вигляді графічної залежності.

#### Питання для самоконтролю:

1. В чому суть процесу флотації?
2. Типи та схеми флотаційного очищення води.
3. В яких випадках застосовують реагентну флотацію?
4. Типи флотаційних машин.
5. Для вилучення яких домішок використовують флотацію?
6. Які сили діють в системі під час процесу флотації?
7. Порівняйте імпелерний і пневматичний флотатори.

## Видалення барвників за допомогою озонування

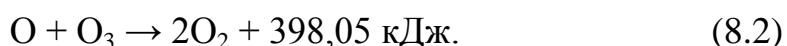
**Мета роботи:** засвоєння методики роботи з озонатором та виявлення закономірностей впливу основних чинників процесу озонування на ефективність знебарвлення стічних вод, що містять барвники.

### Теоретичні відомості

В останні роки зріс інтерес до озону як речовини, здатної видаляти з води органічні забруднення. Окисна дія озону на органічні речовини може проявлятися в різних формах: безпосереднє окиснення шляхом втрати атома кисню, а також шляхом впровадження молекулярного озону в молекулу речовини (озоналіз); каталітичну дію, збільшуючи окисну роль кисню, що міститься в озонованому повітрі.

В результаті окиснення також утворюються шкідливі речовини, які необхідно видаляти, що призводить до ускладнення технологічного процесу і збільшує вартість очищення води.

Озон – володіє сильними знезаражувальними властивостями і є сильним окисником. Озон руйнує органічні сполуки і мікроорганізми, при цьому розкладаючись на кисень.



Сумарна реакція:



Хімічно-активний газ синього кольору з різким запахом, сильний окисник. При великих концентраціях розкладається з вибухом.

Утворюється з кисню при електричному розряді (наприклад, під час грози). Основна маса озону знаходиться у верхньому шарі атмосфери — озоносфері, на висоті від 10 до 50 км із максимумом концентрації на висоті 20-25 км (так званий озоновий шар). Саме він захищає Землю від ультрафіолетового випромінювання космосу. У другій половині ХХ ст. зафіксована тенденція до зменшення цього шару і навіть утворення «озонових дірок» — областей зі зниженою концентрацією озону в озоновому шарі. Це явище пов'язують із антропогенним забрудненням атмосфери, зокрема фреонами.

Використовується у хімічному синтезі, для стерилізації води, дезинфекції й дезодорації повітря, вибілювання тканин, паперу, мінеральних масел тощо. Бактерицидний засіб. Є мутагеном. Гранично допустима концентрація у повітрі —  $1 \text{ мг/м}^3$ .

Озон має дуже високу окисну здатність ( $E_0=+2,07 \text{ В}$ ; в лужному середовищі  $E_0=1,24 \text{ В}$ ) і за нормальної температури руйнує багато органічних сполук. Під час озонування одночасно відбувається окиснення домішок, знебарвлення, дезодорація, знезараження стічної води та насичення її киснем.

Молекула озону триатомна й має трикутну будову (рис. 8.1).

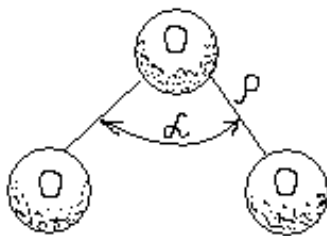
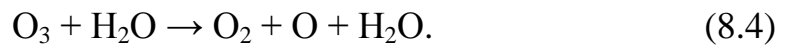


Рисунок 8.1 – Будова молекули озону

У чистому і сухому повітрі розкладання його відбувається повільніше, ніж у вологому і забрудненому. Численними дослідженнями встановлено, що озон має високу бактерицидну дію. Крім того, відзначено більш сильну дію озону на спорові форми, а також і більш швидку

зnezаражуючу дію озону в порівнянні з хлором. Разом з тим обробка води озоном має свої особливості, які часто не дозволяють реалізувати його переваги як зnezаражуючого реагенту. У зв'язку з цим у практиці іноді разом з обробкою води озоном перед подачею в мережу її піддають додатковому зnezараженню хлором.

Розчинність озону у воді залежить від величини рН та кількості домішок у воді. За наявності кислот і солей розчинність озону у воді зростає, за наявності лугів – зменшується. Озон дисоціює на повітрі та у водному розчині, перетворюючись на кисень. У водному розчині озон дисоціює швидше. Розкладання озону у воді різко зростає в разі підвищення рН та температури. Стійкість озону в нейтральному та кислому середовищах пов'язана з утворенням асоціатів  $\text{HO}_3^+$ , гідратна оболонка яких уповільнює реакцію:



Розкладання озону у воді прискорюється за наявності активованого вугілля, металів змінної валентності (мангану, кобальту, феруму) деяких оксидів ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), пероксиду барію ( $\text{BaO}_2$ ). Такі матеріали, як фторо- та хлоровмісні пластмаси, скло, деякі матеріали, не впливають на стійкість озону.

В основу промислового одержання озону покладено реакцію розщеплення молекули кисню на атоми під дією тихого або бар'єрного розряду. Висока реакційна здатність озону зумовлена великою надлишковою енергією молекули:



Озон реагує з насиченими органічними сполуками з утворенням вільних радикалів. Лімітуючою стадією процесу є вплив озону на зв'язок С-Н:



Радикали R·, які утворилися в атмосфері кисню, переважно перетворюються на пероксид радикали помірної активності. Тому ланцюгова реакція окиснення може виникнути лише за достатньо високої температури, коли швидкість реакції зростання ланцюга перевищує реакцію його обриву. За невисокої температури окиснення озоном відбувається неланцюгова реакція з утворенням гідроксигідропероксидів:



Альдегіди в свою чергу, окиснюються до надкислот, які розкладаються в розбавлених водних розчинах до органічних кислот та пероксиду водню. Паралельно може відбуватися реакція окиснення гідроксильного радикалу:



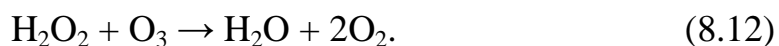
з наступною комбінацією пероксид радикалів:



Проте, насправді, пероксид водню не накопичується і витрата озону в нейтральному та кислому середовищах відповідає реакції:



Мабуть, у момент виділення пероксид водню реагує з озоном:





Крім того, можливо, що озон витрачається на розкладання гідроксипероксидів та надкислот. Швидкість реакції за цих умов зростає, що, ймовірно, зумовлено розкладанням пероксид водню, гідропероксиду, надкислоти та озону. Одночасне збільшення кількості генерованих первинних радикалів ініціює процес окиснення. Отже, для прискорення процесу ініціювання процес окиснення озоном доцільно проводити в лужному середовищі. Для більшості органічних сполук проміжними та кінцевими продуктами окиснення є спирти, альдегіди (кетони) та кислоти.

На практиці озон отримують в спеціальних апаратах – озонаторах, в яких повітря з певною швидкістю пропускається між двома електродами, що з'єднані з джерелом живлення (5-20 кВ).

Для отримання тихого розряду електроди озонаторів розділяють діелектриком з максимально можливим гранично поверхневим опором і діелектричною сталюю. Шар такого матеріалу слугує діелектричним бар'єром, що виключає отримання іскрового чи дугового розряду та обумовлює рівномірну структуру тихого розряду. Одночасно він слугує реактивним буферним опором, що обмежує струм в ланцюгу розряду. Як діелектрик використовуються звичайне або боросилікатне скло, емаль, пластмаси.

В зв'язку з тим, що 85-95% енергії, яку споживає озонатор витрачається на тепловиділення, електродну систему необхідно охолоджувати, бо озон при підвищеній температурі швидко розкладається. Основною величиною, що визначає синтез озону, слугує потужність розряду, віднесена до витрати газу, тобто, кількість енергії, що приходить на об'єм пропущеного через озонатор газу.

## **Методика виконання роботи**

### **Апаратура**

Стакани мірні номінальним об'ємом  $250 \text{ см}^3$  – 2 шт.; колби мірні номінальним об'ємом  $100 \text{ см}^3$  – 6 шт; колба мірна номінальним об'ємом  $1000 \text{ см}^3$ ; шпатель; колби конічні для титрування на  $350 \text{ см}^3$  – 2 шт; піпетки

номінальним об'ємом 1, 2, 10 см<sup>3</sup>; пробовідбірник; фотоелектроколориметр типу КФК - 2; кювети.

### **Реактиви та матеріали**

Готують модельний розчин стічної води забрудненої барвником з концентрацією барвника 40 - 200 мг/дм<sup>3</sup> (як барвник підійде будь-який барвник органічної природи, за завданням викладача) і об'ємом 1 дм<sup>3</sup>. 1н розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 1% розчин крохмалю, 0,005 н розчин Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10% розчин КІ.

### **Побудова калібрувального графіка**

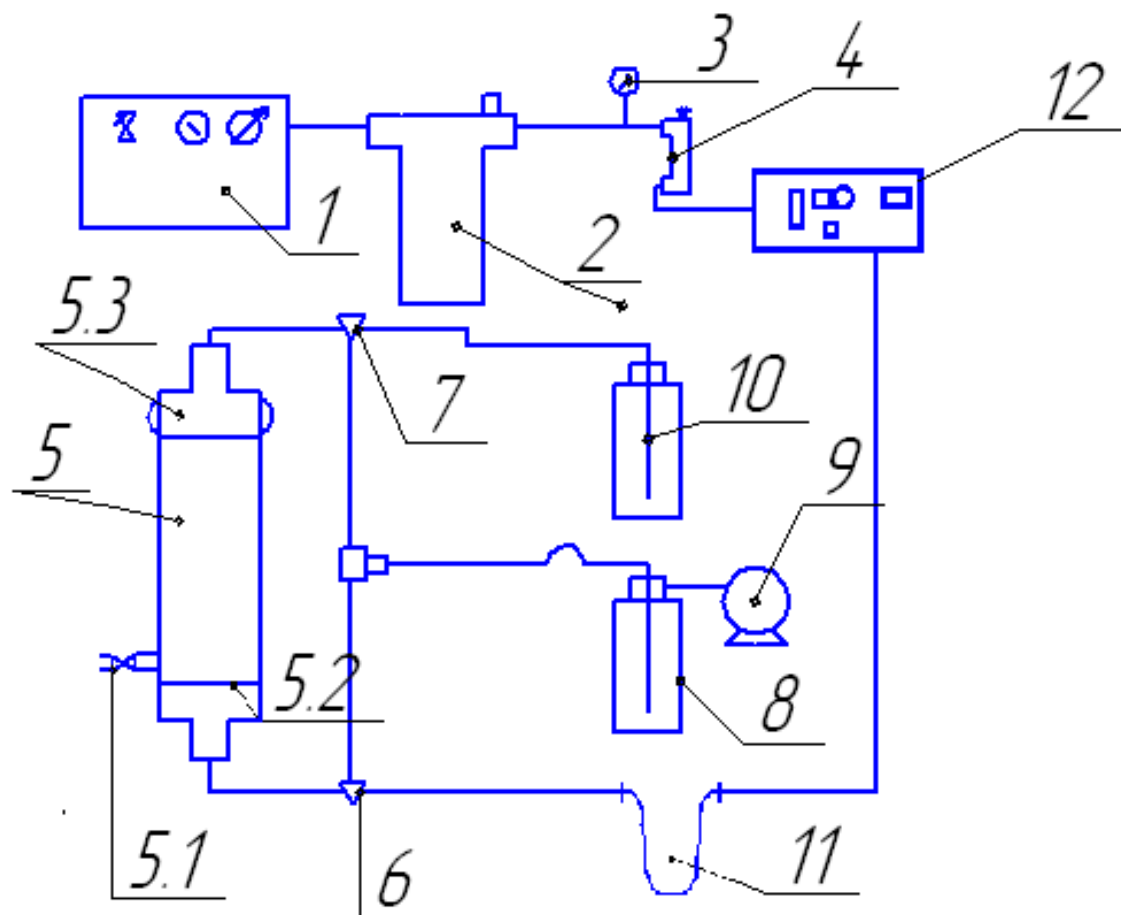
У мірні колби на 100 см<sup>3</sup> поміщають; 2,0; 5,0 10; 20; 50,0 см<sup>3</sup> модельного розчину стічної доводять до мітки дистильованою водою й будують калібрувальний графік, використовуючи спектрофотометр або фотоелектроколориметр КФК-2, залежність концентрації барвника від оптичної густини. За калібрувальним графіком далі визначається залишкова концентрація барвника після процесу озонування.

### **Хід виконання роботи**

Процес озонування проводять на експериментальній установці (рис. 8.2).

Для проведення процесу 600 см<sup>3</sup> модельного розчину стічної води заливають в абсорбційну колону 5, в яку через пористу перегородку 5.2 подається озоно-повітряна суміш (ОПС). Закривають кришку 5.3. В разі коли немає необхідності у визначенні залишкового озону кран 7 переводять в положення 1. При цьому газ після колонки 5 направляється в поглинач 10.

Для визначення залишкового озону кран 7 переводять в положення 2 і проводять згідно методики визначення O<sub>3</sub> в ОПС.



1 - компресор; 2 - фільтр-осушник; 3 - манометр; 4 - система регулювання тиску; 5 - абсорбційна колона: (5.1 - кран відбору проб, 5.2 - пориста перегородка, 5.3 - кришка); 6,7 - триходові крани; 8 - дресель для аналізу; 9 - газовий годинник; 10 - вловлювач озону; 11 - захисна петля; 12 - озонатор: (12.1 - «ВКЛ/ВИКЛ», 12.2 - перемикач режимів, 12.3 - регулятор струму, 12.4 індикатор).

Рисунок 8.2. - Експериментальна установка процесу озонування.

Для встановлення кінетики видалення барвника кожні 5 хв. проводять визначення оптичної густини, пробу для аналізу відбирають через кран 5.1 впродовж 60 хв. або до повного знебарвлення розчину.

Перед початком роботи визначають довжину хвилі для даного барвника та довжину кювети, використовуючи для цього вихідний розчин.

Ступінь знебарвлення визначають за формулою:

$$Z=(A_{\text{вих}}-A)/A_{\text{вих}} \cdot 100\%;$$

де  $A_{\text{вих}}$  – оптична густина вихідного розчину;

$A$  – оптична густина розчину після озонування.

### **Визначення масової частки озону в озоні повітряній суміші (ОПС)**

Визначення озону в ОПС здійснюється об'ємнометричним методом. Для проведення аналізу дрексель 8 заповнюють на 2/3 5÷10% розчином КІ, а колонку дистильованою водою. Вмикають компресор 1: за допомогою системи 4 виставляють витрату (при чому тиск на манометрі 3 не повинен перевищувати 0,15 МПа). Кран 6 повинен бути в положенні в обхід колони 5. Вмикають озонатор і виставляють напругу в межах 20÷35 кВ, пропускають 5÷10 дм<sup>3</sup> ОПС, при чому фіксують час, за який ця суміш пройде дрексель 8. Об'єм встановлюють за допомогою газового годинника 9.

Розчин з дрекселя 8 кількісно переносять в колбу для титрування, додають 20 см<sup>3</sup> 1н Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та 5÷10 крапель 1% розчину крохмалю (крохмаль має бути свіжеприготованим).

Титрують отриману суміш, до знебарвлення, 0,005 н розчином Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Вміст O<sub>3</sub> в ОПС визначають за формулою:

$$X=(V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot K \cdot 0.005 \cdot 24)/V,$$

де:  $X$  – вміст O<sub>3</sub> в ОПС, г/дм<sup>3</sup>;

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – об'єм тіосульфату, що витратився на титрування, см<sup>3</sup>;

$K$  – поправочний коефіцієнт концентрації Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

0,005 – концентрація Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

24 – еквівалент озону;

$V$  – об'єм ОПС.

Далі знаходимо витрату ОПС:

$$W = V/t,$$

де -  $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – витрата ОПС,  $\text{дм}^3/\text{хв}$ ;

$t$  – час, за який пройшло  $V$   $\text{дм}^3$  газу.

А потім визначаємо концентрацію озону, яку продукує озонатор.

$$C(\text{O}_3) = X \cdot W; \text{гO}_3/\text{дм}^3.$$

### Результати роботи:

Барвник:

Концентрація барвника,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ :

Напруга озонатора, кВ:

Довжина хвилі, нм:

Кювета, см.; Графіки  $C(\text{O}_3)_{\text{залишкове}} - t, z-t$ .

Результати досліджень записують в таблиці 8.1., 8.2.

Таблиця 8.1 – Результати експериментальних досліджень

Час, хв	A	V, $\text{дм}^3$	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$	$C_{\text{зал}}, \text{гO}_3/\text{дм}^3$	Z
5					
10					
15					
30					
...					
60					

Таблиця 8.2 – результатів аналізу

V, $\text{дм}^3$	$\tau$ , хв	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ , $\text{см}^3$	X, $\text{гO}_3/\text{дм}^3$	W, $\text{дм}^3/\text{хв}$	$C(\text{O}_3)$ , $\text{гO}_3/\text{хв}$

### Питання для самоконтролю:

1. Як впливають фізико-хімічні властивості середовища на швидкість розкладання озону?
2. Охарактеризуйте умови підвищення процесу деструкції барвників

озонуванням.

3. Порівняйте ефективність вилучення барвників зі стічних вод озонуванням та застосуванні інших окисних методів
4. Чи є технологічна схема озонування енерготехнологічною?

## Лабораторна робота №9

### Очищення стічних вод від фенолу

**Мета роботи:** провести очищення стічних вод від фенолу методом адсорбції. Визначити ступінь очищення води в залежності від способу організації процесу сорбції: а) у нерухомому (фільтруючому) шарі сорбенту, б) в апараті, що імітує псевдозріджений режим контакту сорбент - вода, що очищується. Виміряти ізотерму адсорбції з водного розчину на активованому вугіллі. Розрахувати константу адсорбційної рівноваги та величину зменшення енергії адсорбції.

### Теоретичні відомості

Сорбція є одним з найбільш ефективних методів очищення промислових вод, що містять домішки органічного походження, і дозволяє досягти глибокого очищення води до норм ГДК. Адсорбцію використовують для знешкодження стічних вод від фенолів, гербіцидів, пестицидів, ароматичних нітросполук, поверхнево-активних речовин (ПАР), барвників та ін. Переваги методу: можливість проводити адсорбцію речовин з багатокомпонентних систем, а також висока ефективність, особливо при очищенні низькоконцентрованих стічних вод. З техніко-економічної точки зору адсорбція дуже ефективна для вилучення зі стічних вод цінних продуктів з метою використання їх у замкненому циклі основного виробництва.

Дуже важливим, особливо з практичної точки зору, моментом при

адсорбційному очищенні промислових стічних вод є кінетика процесу, або швидкість адсорбції, що визначає вибір технологічної схеми, габарити апаратів та ін. Швидкість процесу адсорбції залежить від концентрації адсорбенту, температури, природи і структури адсорбату, адсорбтиву та адсорбенту і визначається зовнішньою та внутрішньою дифузією молекул з об'єму розчину до поверхні зерен і у порах адсорбенту, швидкістю власне адсорбції молекул на поверхні і швидкістю витискуючого обміну молекул, що адсорбуються.

Як сорбенти використовуються активоване вугілля, синтетичні сорбенти та деякі відходи виробництва (золи, шлаки, стружка). Мінеральні сорбенти - глини, силікагелі, алюмогелі та гідроксиди металів для адсорбції органічних речовин зі стічних вод використовують мало, так як енергія взаємодії їх з молекулами води велика – іноді перевищує енергію адсорбції. Найбільш універсальним з адсорбентів є активоване вугілля.

Процес адсорбційного очищення стічних вод ведуть при різних умовах: при інтенсивному перемішуванні адсорбенту з водою, при фільтруванні води через шар адсорбенту або у псевдозрідженому шарі на установках періодичної або безперервної дії. При використанні установок фільтруючого типу стічна вода не повинна містити твердих завислих домішок. Установки псевдозрідженого шару доцільно застосовувати при високому вмісті завислих домішок у стічній воді.

Фізична адсорбція - один з видів прояви міжмолекулярної взаємодії, у результаті якої концентрація молекул газів, парів, рідин або компонентів розчину біля поверхні розділу фаз більше, ніж середня концентрація їх в об'ємі.

Виникнення фізичної адсорбції, яка в основному визначає адсорбцію на неполярних поверхнях типу вуглецевих адсорбентів, є дисперсійна (Ван дер Ваальсівська) взаємодія. Ця взаємодія обумовлена погодженим рухом електронів у молекулах, що знаходяться у безпосередньому сусідстві.

Фізична адсорбція органічних речовин - неелектролітів або слабких електролітів з водних розчинів найбільш сильно проявляється при

використанні як адсорбенту вуглецевих матеріалів. Це пов'язано з тим, що енергія Ван дер Ваальсівської взаємодії молекул води з атомами вуглецю набагато менше енергії взаємодії цих атомів з органічними молекулами. У результаті цього спостерігається сильно виражена вибіркова адсорбція органічних речовин на активованому вугіллі, яка використовується у технології очищення води та промислових стоків від органічних сполук. Кількісною мірою адсорбційної взаємодії органічної речовини з вуглецевим адсорбентом є вільна енергія Гельмгольца  $-\Delta F_a^0$ , яка представляє собою різницю вільних енергій адсорбційної взаємодії води  $-\Delta F_b^0$  й органічної речовини  $-\Delta F_{o.p.}^0$  у стандартних умовах, так як з курсу фізичної хімії відомо, що абсолютна величина  $F$  не може бути визначена:

$$-\Delta F_a^0 = -\Delta F_{o.p.}^0 - (-\Delta F_b^0). \quad (9.1)$$

У теперішній час  $-\Delta F_a^0$  визначається експериментально, за величиною теплоти адсорбції або з ізотерми адсорбції, так як  $-\Delta F_a^0$  пов'язана з константою адсорбційної рівноваги рівнянням:

$$-\Delta F_a^0 = R \cdot T \cdot \ln K_a; \quad (9.2)$$

при стандартній температурі 25 °С:

$$-\Delta F_a^0 = 5,71 \cdot \lg K_a, \text{ кДж/моль} . \quad (9.3)$$

$-\Delta F_a^0$  для органічних неелектролітів і слабких електролітів з водних розчинів коливається у межах 10 - 30 кДж/моль. Речовини, що мають  $-\Delta F_a^0 < 10$  кДж/моль, не витісняють воду з адсорбційного об'єму активованого вугілля, тобто практично не адсорбуються з водних розчинів.

У даній роботі  $-\Delta F_a^0$  визначається з ізотерми адсорбції, яка може бути



представлена придатним для більшості практичних цілей рівнянням типу рівняння Ленгмюра, що представляє собою рівняння опуклої параболи:

$$K_a = \frac{1000 \cdot a \cdot V_g \cdot 55,5}{[V_y - a(V_{o.p.} - V_g)]C_p},$$

де  $a$  - питома адсорбція органічної речовини, ммоль/г вугілля;

$V_y$  - граничний адсорбційний об'єм вугілля, визначається експериментально для кожної марки вугілля, см<sup>3</sup>/г;

$V_{o.p.}$  та  $V_v$  - мілімолярний об'єм адсорбату та води відповідно,

$$V = M/\rho, \text{ см}^3/\text{ммоль},$$

де  $C_p$  - концентрація органічної речовини, ммоль/см<sup>3</sup>;

55,5 - кількість моль в 1 дм<sup>3</sup> води.

Як видно, у рівняння  $K_a$  входять лише експериментально вимірювані величини.

## Методика виконання роботи

### Апаратура

Циліндр мірний номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup>; колби мірні номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup> - 5 шт.; колби номінальним об'ємом 250 см<sup>3</sup> з пробками - 10 шт.; лійки - 5 шт.; піпетки номінальним об'ємом 10 та 25 см<sup>3</sup>; бюретка для титрування; шпатель; пробовідбірник; ваги аналітичні; апарат для струшування колб; вертикальна циліндрична скляна колонка.

### Реактиви та матеріали

Модель промислової стічної води, що містить фенол; водний розчин фенолу концентрацією 5 ммоль/дм<sup>3</sup>; вугілля марки КАД; бромід-броматний розчин - 0,1 М розчин; тіосульфат натрію - 0,1 М розчин; йодид калію кристалічний; крохмаль - 1 %-ий розчин; розчин сульфатної кислоти 1:3;

фільтр паперовий.

## **Хід виконання роботи**

### **Видалення фенолу з води за допомогою сорбції у нерухомому (фільтруючому) шарі сорбенту**

Через вертикальну циліндричну скляну колонку, заповнену активованим вугіллям, пропускають воду, забруднену фенолом, зі швидкістю 2 - 4 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>год.). За завданням викладача пропускають визначений об'єм води, після чого у пробах визначають вміст фенолу.

### **Видалення фенолу з води за допомогою сорбції в апараті, що імітує псевдозріджений режим контакту сорбент - вода, що очищується**

У плоскодонні колби вносять наважку активованого вугілля та визначений об'єм вихідної стічної води, після чого колби поміщають в апарат для струшування. За завданням викладача встановлюють час контакту води з сорбентом від 10 хв. до 1 год.

### **Розрахунок ступеня очищення води**

Ступінь очищення води від органічних сполук (фенолу) методом адсорбції (X) обчислюють за формулою, %:

$$X = (C_p^0 - C_{pi}) / C_p^0 \cdot 100,$$

де  $C_p^0$  - концентрація фенолу у вихідній стічній воді, г/дм<sup>3</sup>;

$C_{pi}$  - концентрація фенолу пробах води після сорбції, г/дм<sup>3</sup>.

### **Приготування робочих розчинів фенолу**

Робочі розчини готують розведенням вихідного розчину фенолу з концентрацією 5 ммоль/дм<sup>3</sup> у мірних колбах на 100 см<sup>3</sup> (табл. 9.1).

Таблиця 9.1 - Приготування робочих розчинів

№колб	Об'єм вихідного розчину фенолу $V_{\text{фен}}, \text{см}^3$	Об'єм води, $\text{см}^3$	Концентрація фенолу $C_0, \text{ммоль/дм}^3$
1	20	80	1
2	40	60	2
3	50	50	2,5
4	60	40	3
5	70	30	3,5
6	80	20	4
7	90	10	4,5
8	100	0	5

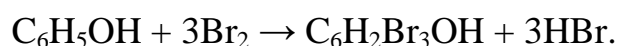
### Вимірювання ізотерми адсорбції органічної речовини на вугіллі

У сухі плоскодонні колби місткістю  $250 \text{ см}^3$  зважують на технічних вагах наважки активованого вугілля КАД по  $0,1 \text{ г}$ . Потім у колби приливають приготовані водні розчини органічної речовини (фенолу) різної концентрації (по  $100 \text{ см}^3$ ). Колби щільно закривають пробками, підписують і струшують до встановлення адсорбційної рівноваги (впродовж 2 години). Після цього вугілля відфільтровують і у фільтраті визначають залишкову (рівноважну) концентрацію органічної речовини. Для фільтрування використовують сухі колби.

### Визначення концентрації фенолу в розчині після адсорбції

Визначення концентрації фенолу у воді проводять бромід-броматним методом, заснованим на бромованні фенолу та визначенні надлишкового бромиду, що залишився після реакції.

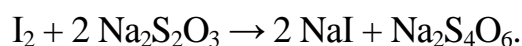
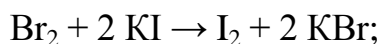
При бромованні фенолу перебігає реакція:



При бромованні фенолу у кислому середовищі розчином, який містить  $\text{KBr}$  і  $\text{KBrO}_3$ , утворюється білий осад трибромфенолу.

Для визначення бромиду, що не прореагував, до розчину додають кристалічний йодид калію. Бром витісняє з йодиду калію йод, який титрують тіосульфатом натрію у кислому середовищі у присутності

крохмалю:



### Методика визначення фенолу

У конічні колби місткістю 250 см<sup>3</sup> відбирають по 25 см<sup>3</sup> досліджуваних розчинів. В усі колби додають піпеткою по 10 см<sup>3</sup> бромід-броматного розчину та 5 см<sup>3</sup> розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3), закривають колби пробками, струшують і залишають на 5 хв.

Для визначення бромиду, що не прореагував, до колб додають по 1 г йодиду калію, закривають пробками та залишають на 3 хв. Йод, що виділився, титрують 0.1 н розчином тіосульфату натрію у присутності крохмалю (5 - 6 крапель) до знебарвлення розчину. Крохмаль додають до розчину перед закінченням титрування, коли розчин, що титрується, стане світло-жовтим.

Перед здійсненням розрахунків необхідно уточнити концентрацію бромід-броматного розчину. Для цього у конічну колбу для титрування додають піпеткою 10 см<sup>3</sup> бромід-броматного розчину та 5 см<sup>3</sup> розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3), закривають колби пробками, струшують та титрують 0.1 н розчином тіосульфату натрію у присутності крохмалю (5-6 крапель) до знебарвлення розчину. Крохмаль додають до розчину перед закінченням титрування, коли розчин, що титрується, стане світло-жовтим.

Знаючи об'єм титранту, його концентрацію та об'єм бромід-броматного розчину визначають його концентрацію та використовують у розрахунках уточнену концентрацію.

Концентрацію фенолу розраховують за формулою:

$$C_p = (V_{\text{Br}} - V_{\text{ts}}) \cdot N_{\text{ts}} / (6 \cdot V_v), \text{ ммоль/см}^3, \quad (9.5)$$

де  $V_{\text{Br}}$  – об'єм бромід-броматного розчину, який взято для визначення (10 см<sup>3</sup>);

$V_{\text{ts}}$  – об'єм розчину тіосульфату натрію, який витратився на титрування, см<sup>3</sup>;

$N_{\text{ts}}$  – концентрація тіосульфату натрію 0,1 моль/дм<sup>3</sup>;

$V$ ; - об'єм досліджуваної проби води  $25 \text{ см}^3$ ;

$b$  - еквівалент фенолу.

### Розрахунок питомої адсорбції та заповнення адсорбційного об'єму вугілля

Питому адсорбцію органічної речовини ( $a$ ) розраховують за співвідношенням:

$$a = (C_0 - C_p) \cdot V_{\text{фен}} / m, \text{ ммоль/г}, \quad (9.6)$$

де  $C_0$  і  $C_p$  - концентрація органічної речовини у розчині до і після адсорбції відповідно,  $\text{ммоль/см}^3$  ;

$V_{\text{фен}}$  - об'єм розчину фенолу, прилитий до наважки вугілля,  $\text{см}^3$ ;

$m$  - наважка вугілля, г.

Заповнення адсорбційного об'єму вугілля органічною речовиною розраховується за формулою:

$$\Theta = a \cdot V_{\text{о.р.}} / V_y. \quad (9.7)$$

Експериментальні дані записують у вигляді таблиці 9.2 і будують за ними ізотерму адсорбції, відкладаючи по осі ординат величину  $a$ , а по осі абсцис величину  $C_p$ .

Таблиця 9.2 - Експериментальні дані

$C_0$ , $\text{ммоль/см}^3$	$V_{\text{тс}}$ , $\text{см}^3$	$C_p$ , $\text{ммоль/см}^3$	$m$ , г	$a$ , $\text{ммоль/г}$	$\lg K_a$	$K_a$	$\Theta$
0,001							
0,002							
0,003							
0,004							
0,005							

## Розрахунок константи адсорбційної рівноваги та величини $-\Delta F_a^0$

Для визначення константи адсорбційної рівноваги використовують експериментальні дані представлені у вигляді графічної залежності:  $\lg K_a = f(\Theta)$ . У логарифмічному вигляді ізотерма адсорбції представляє пряму лінію. Екстраполюючи пряму до перетину її з віссю ординат, тобто в область стандартних умов ( $\Theta \rightarrow 0$ ), отримують на осі ординат відрізок, чисельно рівний значенню  $\lg K_a$ .

Стандартне зменшення диференційної мольної вільної енергії адсорбції органічної речовини з водних розчинів на активованому вугіллі обчислюють із співвідношення (4.3).

### Завдання

1. Провести очищення стічних вод від фенолу:
  - а) у нерухомому (фільтруючому) шарі сорбенту;
  - б) в апараті, що імітує псевдозріджений режим контакту сорбент - вода, що очищується.
2. Розрахувати ступінь очищення води.
3. Виміряти ізотерму адсорбції фенолу з водних розчинів на активованому вугіллі КАД.

Вихідні дані:  $V_{o.p.} = 0,089 \text{ см}^3/\text{ммоль}$ ;  $V_y = 0,25 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $V_b = 0,018 \text{ см}^3/\text{ммоль}$ .

4. Побудувати ізотерму адсорбції фенолу в координатах  $a = f(C_p)$ .
5. Розрахувати значення  $-\Delta F_a^0$  фенолу.

### Питання для самоконтролю

1. Назвіть область застосування методів адсорбційної очистки стічних вод.
2. Характеристика та властивості адсорбентів.
3. Назвіть основні стадії процесу адсорбції.
4. Від яких факторів залежить швидкість сорбції?
5. Основні типи технологічних схем адсорбційної очистки.
6. Принцип дії апаратів адсорбційної очистки.
7. Що є енергетичною характеристикою взаємодії органічної речовини з вуглецевим адсорбентом?

8. Що таке питома адсорбція речовини, адсорбційний об'єм адсорбенту, рівноважна концентрація у розчині, заповнення адсорбційного об'єму?
9. Наведіть рівняння ізотерми адсорбції органічної речовини з водних розчинів на вуглецевому адсорбенті.
10. Як розрахувати стандартне зменшення вільної енергії адсорбції органічної речовини з водного розчину з експериментальних даних?
11. Яка з речовин буде краще адсорбуватися - спирт ( $-\Delta F_a^0 = 14$  кДж/моль) чи п-нітрофенол ( $-\Delta F_a^0 = 22$  кДж/моль)?

## Список рекомендованої літератури

1. Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Технологія та обладнання очищення стічних вод» для студентів хіміко-технологічного факультету спеціальності 7.05130101, 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин» / Уклад.: І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова, Т.І. Обушенко, І.В. Косогіна, Г.В. Крimeць, , О.Б. Костоглод. – К.: 2015 р., 72 с.
2. Фізико-хімічні методи очищення води. Управління водними ресурсами. Астрелін І.М, Герасимов Е., Гіроль А. та ін. Проект «Water Harmony». К.: Ніка-центр, 2015. – 614 с.
3. Запольський А.К., Мішкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М., Брик М.Т., Гвоздяк П.І., Князькові Т.В. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. К.: Лібра, 2000. – 552 с.
4. Природоохоронні технології. Навчальний посібник. Ч.2.: Методи очищення стічних вод / В.Г. Петрук, Л.І Северін, І.В. Васильківський. – Вінниця: ВНТУ, 2014. – 254 с.
5. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters. Part II. Combination with zeolites / H. Kesiz, A. L. Bociz, N. Koprivanac et al. // Dyes and Pigm. – 2007. – Vol. 74, № 2. – P. 388–395.
6. In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the fenton reagent: A potentially important new water treatment technology / J. M. Peralta-Herandez, Y. Meas-Vong, F. J. Rodriguez [et al.] // Water Research. – 2006. – Vol. 40, № 9. – P. 1754–1762.
7. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворённых веществ. - Киев: Наукова думка, 1977. - 222 с.
8. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / Л.А.Кульский, И.Т. Гороновский, А.М. Когановский, М.А. Шевченко. – К.: Наук. думка, 1980. – Ч.1,2. – 1206 с.



9. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
10. Очистка производственных сточных вод. Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В. М.: Стройиздат, 1985. – 335 с.