

Міністерство освіти і науки України
Національний університет водного господарства та
природокористування
Кафедра водопостачання, водовідведення та бурової справи

03-06-108

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни
«Водопостачання промислових підприємств»
для здобувачів вищої освіти другого (магістерського) рівня
за освітньо-професійною програмою «Водопостачання і
водовідведення» спеціальності 192 «Будівництво та цивільна
інженерія» всіх форм навчання

Рекомендовано науково –
методичною радою
з якості ННІ БА
Протокол № 5 від 5.05.2020 р.

Рівне – 2020

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни «Водопостачання промислових підприємств» для здобувачів вищої освіти другого (магістерського) рівня за освітньо-професійною програмою «Водопостачання і водовідведення» спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» всіх форм навчання, [Електронне видання] / Романенко Т. В., Литвиненко Л. Л., Квартенко О. М. – Рівне : НУВГП, 2020. – 29 с.

Укладачі: Литвиненко Л. Л., канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри водопостачання, водовідведення та бурової справи; Квартенко О. М., д-р. техн. наук, доцент, професор кафедри водопостачання, водовідведення та бурової справи.

Відповідальний за випуск: Мартинов С. Ю., д-р.техн.наук, професор, завідувач кафедри водопостачання, водовідведення та бурової справи.

Керівник групи забезпечення
освітньо-професійної програми

Мартинов С. Ю.

© Романенко Т. В.,
Литвиненко Л. Л.,
Квартенко О. М., 2020
© НУВГП, 2020

ЗМІСТ

1. Лабораторна робота №1 „Дослідження роботи На- катіонітового фільтра”.....	4
2. Лабораторна робота №2 „Вивчення роботи діафрагмового електролізера для змінення рН і Eh водного середовища.”.....	11
3. Лабораторна робота №3 „Визначення витрати струму для електрохімічної очистки води від іонів шестивалентного хрому”.....	17
4. Лабораторна робота №4 „Іонообмінна очистка води від амонійного азоту на фільтрах із цеолітовим завантаженням”.....	24

Лабораторна робота № 1

Дослідження роботи Na- катіонітового фільтра

I. Мета роботи

1. Дослідити основи катіонітового пом'якшення води.
2. Засвоїти робочі, операції на Na -катіонітовому фільтрі.
3. Вивчити методи контролю якості води при пом'якшенні.

2. Основні теоретичні положення

Пом'якшення води за методом іонного обміну базується на властивостях катіонітів обмінювати катіони, якими попередньо "заряджені" його активні групи, на катіони кальцію та магнію, які знаходяться у воді. Внаслідок реакції катіоніт віддає у воду замість поглинутих обмінні катіони.

Залежно від того, яким обмінним іоном „заряджений” катіоніт: натрієм, воднем або амонієм - розрізняють процеси Na^+ , H^+ , NH_4^+ - катіонування.

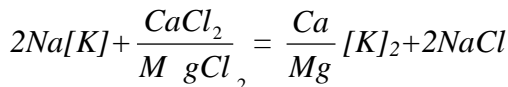
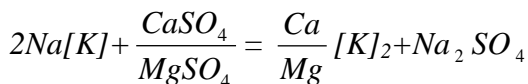
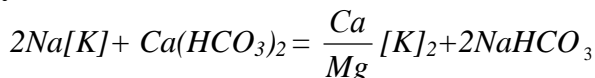
При пом'якшенні води, яка вміщує іони кальцію та магнію, Na-катіонуванням кальцій та магній будуть переходити у катіоніт, а натрій з катіоніта буде переходити у воду. Внаслідок обмінної реакції кальцій та магній займуть місце витисненого натрію у катіоніті, а натрій займе місце магнію та кальцію в пом'якшеній воді. Обмін іонів між катіонітом і розчинами (водою) відбувається еквівалентно: з катіоніта іони Na^+ витискаються в кількості, еквівалентній кількості іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} , які поглинаються з розчину. Обмін іонів є не тільки еквівалентним, але й зворотнім процесом. Зворотність обміну іонів полягає в тому, що швидкість обміну іона, який було витиснено з катіоніта, і іона, поглиненого із розчину, при умовах рівноваги, практично однакова. Під час проведення процесу Na -катіонування в практиці головною метою є максимальне використання іонообмінної здатності катіоніту, тому що від неї і міри іонізації активних груп катіоніту залежить ефективність

застосування іонообмінного процесу. Важливий вплив на обмінну здатність катіоніту, має природа поглинених катіонітів. Будь-який катіон може поглинатися катіонітом повністю, проте величина робочої ємкості поглинання при цьому буде залежати від того, який саме катіон поглинається. Інтенсивність поглинання підпорядкована визначеній закономірності: $Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$. Тут кожний наступний катіон поглинається катіонітом більш інтенсивно ніж попередній.

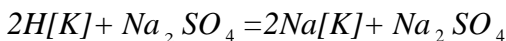
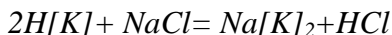
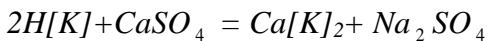
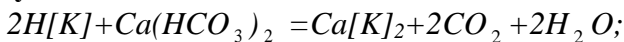
На практиці катіонітове пом'якшення води здійснюється шляхом її фільтрування через шар катіоніту, який завантажений в спеціальні фільтри. В якості катіонітів застосовують штучно отриманні матеріали. Найбільш часто застосовуються сульфовугілля та іонообмінні смоли, зокрема КУ-2.

Процеси пом'якшення можуть бути подані наступними схематичними реакціями у молекулярній формі:

Na-катіонування



H - катіонування



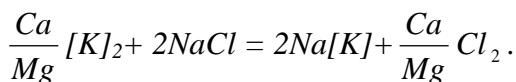
Аналогічний характер будуть мати реакції H- катіонування по відношенню до магнієвих солей.

Як бачимо, з наведених вище реакцій, після пом'якшення води катіонітовим способом вона має або високу залишкову

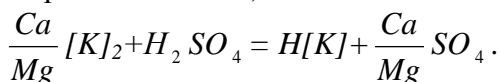
лужність (при Na - катіонуванні у випадку високої карбонатної жорсткості вихідної води), або підвищену кислотність (при H-катіонуванні у випадку підвищеного вмісту у вихідній воді хлористих та сірчаноокислих солей).

Під час фільтрування жорсткої води через шар катіоніту він поступово втрачає здатність пом'якшувати воду. Вся обмінна здатність катіоніту буде вичерпана тоді, коли всі активні групи витратять іони натрію або водню і будуть замінені іонами кальцію та магнію.

Регенерація Na - катіоніту досягається пропусканням крізь нього розчину з великим вмістом натрію, наприклад 10%-ним розчином кухонної солі.



Отримані в процесі фільтрування через катіоніт розчини солей кальцію та магнію скидаються у дренаж з наступною відмивкою катіоніта від продуктів регенерації. Регенерація H-катіоніту досягається пропусканням через нього розчину сірчаної або соляної кислоти (частіше всього застосовують 1-5%-ний розчин сірчаної кислоти):



Затримані катіонітом іони кальцію та магнію при регенерації його кислотою заміщаються водневими іонами кислоти.

На період регенерації катіоніту фільтри по черзі вимикають з роботи. Процес регенерації включає наступні операції: розпушування катіоніту; регенерація катіоніту; відмивка катіоніту від продуктів регенерації і невитраченого регенераційного розчину.

3. Схема установки

Установка складається (рис.1) з бачка постійного рівня 1 з переливною трубою, вертикального Na – катіонітового фільтру 2, збірної ємності 3, трубопроводів з вентилями, утримуючого штатива 4. Крім цього, до схеми додається ємність для приготування регенеруючого розчину .

Фільтр складається із скляної трубки висотою 300 мм із внутрішнім діаметром 20 мм. Зверху і знизу фільтра розташовані щілинні ковпачки, які забезпечують рівномірний розподіл води, яка подається на фільтр, і безпеку виносу зерен катіоніту. Фільтр завантажений катіонітом – сульфовугіллям висотою шару 150-200мм. Фільтр має трубопроводи з запірною арматурою, перемиканням якої здійснюється потрібний напрямок потоків води і регенераційного розчину залежно від операцій які проводяться на фільтрі.

Приготування розчину кухонної солі для регенерації проводиться у солерозчиннику (прозорі посуду із оргскла розміром у плані 150x150 мм і висотою 500мм). Розчин кухонної солі, який отримується в ньому, для прояснення фільтрують через шар піску.

Для створення постійного напору водопровідна вода на установку подається через бак постійного рівня 1.

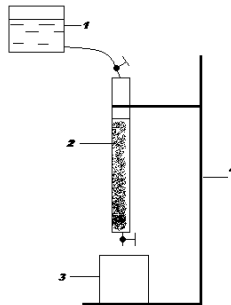


Рис 1. Схема одноступеневої Na- катіонітової установки.

Для виконання роботи потрібні: секундомір; мірна колба; реактиви: - трилон В, 0,05Н розчин (розчиняють 9,307г препарату трилона В у дистильованій воді в мірній колбі (1л) та розводять до позначки 1 л дистильованою водою); - буферний розчин (розчиняють 50 г хімічно чистого NH_4Cl у дистильованій воді, додають 250 мл концентрованого розчину NH_4OH та доводять об'єм дистильованої води до 1л); - суміш індикатора ЕТ-90 з $NaCl$; - сіль кухонна.

4. Хід роботи

Пом'якшення води. Вода подається на фільтр зверху вниз швидкістю фільтрування $V_a=10-25$ м/год (залежно від жорсткості вихідної води). Для цього на установці вода пропускається через вентилі 2;1;4, шар катіоніту та відводиться через вентиль 8. Швидкість фільтрування визначається за формулою

$$V_a = \frac{Q}{F}, \text{ м/год,}$$

де F - площа фільтра в m^2 ; Q - витрата води, в $m^3/\text{год}$, яка проходить через фільтр. Вона визначається об'ємним способом:

$Q = \frac{W}{t}$, де W - об'єм мірної колби, в m^3 ; t - час наповнювання мірної колби, в год. Тривалість корисної роботи фільтра між регенераціями складає 8-12 год..

Розпушування катіоніту. Операція розпушуючої промивки має за мету усунення ущільнення маси катіоніту, який злежався. Розпушування проводиться водою, яка подається на обробку перепусканням її знизу уверх з інтенсивністю $q=3-4$ л/с m^2 . Для цього на установці вода пропускається через шар катіоніту і відводиться. Інтенсивність промивки визначається за формулою

$$q = \frac{Q}{F}, \text{ л/с } m^2$$

де F - площа фільтру, в м^2 ; Q - витрата води, в л/с, яка проходить через фільтр і визначається об'ємним способом.

Регенерація катіоніту. Для відновлення зм'якшувачих властивостей катіоніту через Na -катіонітовий фільтр пропускають розчин кухонної солі, який подається зверху униз на протязі 15-30 хвилин. Для проведення цієї операції завантажують сіль в солерозчинник і відкриттям вентиля на подаючому воді трубопроводі заповнюють його водою. Після повного розчинення солі направляють її розчин на фільтр. Продукти регенерації скидають у каналізацію. Швидкість руху розчину при регенерації $V_{\text{рег}}=3\text{-}5\text{м/год}$. Витрата розчину NaCl - 2-5-ної концентрації приблизно $1,2\text{ м}^3$ на 1 м^3 катіоніту. Витрата солі на одну регенерацію катіонітового фільтру визначається за формулою

$$Y = \frac{q_c E a 100}{1000 b_c}, \text{ (кг)}$$

де b_c - вміст NaCl в технічному продукті ($b_c=98\text{-}99\%$); q_c - витрата кухонної солі на 1 г-екв. затриманих катіонів Ca^{2+} та Mg^{2+} , в г (можна прийняти $q_c=200\text{г(г-екв)}$); E - ємкість поглинання 1 м^3 сульфовугілля, в г-екв/ м^3 ; a -кількість сульфовугілля, яке завантажено в один катіонітовий фільтр, в м^3 .

Відмивка. Після регенерації катіоніту необхідно провести відмивку його від продуктів регенерації. Відмивка проводиться водою пропусканням її зверху вниз з швидкістю $V_{\text{відм}}=6\text{-}10\text{м/год}$ протягом 30-60 хвилин. Воду на промивання катіоніту подають від водопроводу. Витрачається 4-5 м^3 води на 1 м^3 катіоніту.

5. Контроль пом'якшення води

Ця операція полягає у періодичному контролю за якістю пом'якшеної води і у визначенні моменту переведення фільтра на наступні операції. Для забезпечення контролю, в конічну колбу вводять піпеткою 25 мл води, яку досліджують, розводять дистильованою водою і доводять загальний об'єм до 50 мл, додають 1 мл буферного розчину та 100-150 г індикатора ET-90

з $NaCl$. Розчин перемішують та повільно титрують 0,05Н розчином трилона В до зміни забарвлення із винно-червоного до яскраво-блакитного. При подальшому додаванні трилона колір його та інтенсивність не змінюються. Розрахунок жорсткості $Жз$ проводять за формулою

$$Жз = (V_1 - V_2) N + 1000/a \quad (\text{мл-екв/л}),$$

де, V_1 - об'єм 0,05Н розчину трилона-В, у мл, який заливають в бюретку; V_2 - об'єм 0,05 Н розчину трилона В у мл, який залишився в бюретці після титрування;

N - нормальність розчину трилона В; a - об'єм води у мл, який взято на визначення.

Дані лабораторної роботи записують у таблицю 1.1 та будують залежність $Жз = f(Q_i)$.

Контрольні запитання

1. Сутність методу вилучення із природних вод катіонів жорсткості Ca^{2+} , Mg^{2+} на катіонітових фільтрах.
2. Визначення терміну робочої обмінної ємкості катіонітових фільтрів.
3. Яку величину залишкової лужності (при Na -катіонуванні) має вода після пом'якшення?
4. Яким чином відбувається процес регенерації Na -катіоніту?
5. Які реагенти застосовуються при регенерації H -катіонітового фільтра?

Література

1. Орлов В. О., Литвиненко Л. Л., Орлова А. М. Водопостачання промислових підприємств : навчальний посібник. К. : Знання, 2014. 278 с.
2. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води : підручник. К. : Вища школа, 2005. 671 с.

3. Хімія води і водних розчинів : навчальний посібник / Б. Т. Камінський, та ін. Житомир : ЖІТІ. 2000. 415 с.

Лабораторна робота № 2

Вивчення роботи діафрагмового електролізера для зміни рН і Eh водного середовища

Мета роботи:

Визначення витрати струму і витрати електроенергії, необхідних для електрохімічної зміни активної реакції (рН) та окислювально – відновного потенціалу (Eh) водного середовища.

Матеріальне забезпечення:

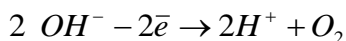
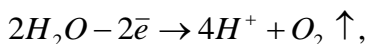
- водопровідна вода;
- прилад для визначення рН і Eh середовища (іономір);
- діафрагмовий електролізер;
- елементи електричної схеми згідно рис2: регулюючий випрамляч, вимикач, амперметр;
- секундомір;
- скляні колби;
- скляночки для вимірювання рН і Eh.

Загальні відомості

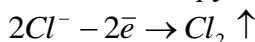
В технологічних процесах очистки води найбільш розповсюдженим методом регулювання активної реакції (рН) та окисно-відновного потенціалу (Eh) середовища є реагентний метод. Однак при введенні хімічних реагентів поряд з вилученням забруднюючих компонентів підвищується мінералізація очищеної води, що негативно впливає на можливість повторного використання очищених вод у системах водопостачання промислових підприємств. Тому використання електрохімічних методів для очистки виробничих стічних вод має широку перспективу, оскільки у цьому випадку реагенти

для зміни рН і Eh утворюються безпосередньо із складових компонентів водної фази.

При електролізі води з використанням інертних анодів під дією постійного електричного струму на аноді протікають наступні реакції: розряд молекул води і гідроксидних іонів з виділенням газоподібного кисню:



при наявності у вихідній воді іонів хлору може виникнути розряд з виділенням газоподібного хлору:

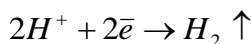
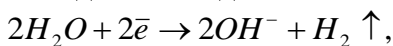


У прианодному просторі (аноліті) накопичується кислота (іони H^+) у вигляді H_2SO_4, HNO_3, HCl тощо (знижується рН середовища) і частково розчинюються у водній фазі гази O_2 і Cl_2 , які мають окисні властивості, при цьому Eh середовища підвищується.

Особливо значні окисні властивості мають хлор і продукти його гідролізу у воді: іон гіпохлориду (OCl^-) і хлорноватиста кислота ($HOCl$):



У свою чергу на катоді виникає розряд молекул води і водневих іонів з виділенням газоподібного водню:



У прианодному просторі (католіті) накопичується лужність (іони OH^-) у вигляді $NaOH$ (підвищується рН середовища) і частково розчиняється у водній фазі газ H_2 , який має відновні властивості (Eh середовища знижується).

Крім того, зміна Eh відбувається також за рахунок зсування рН згідно рівнянню:

$$Eh = -0,061g[H^+]$$

Отже, зміна рН середовища на 1 одиницю спричиняє зворотне зсування Eh середовища на 0,06 В, тобто зменшення рН викликає зростання окислювальних (зменшення відновних) властивостей середовища, збільшення рН – зниження окисних (зростання відновних) властивостей середовища.

Таким чином, зростання рН (зниження Eh) середовища у катодному просторі завжди пов'язане із зниженням рН (зростанням Eh) середовища у анодному просторі, в результаті чого при електролізі води завжди утворюються католіт і аноліт, які мають протилежні кислотно – лужні і окислювально – відновні властивості.

Для запобігання змішування католіту і аноліту, що викликає їх взаємну нейтралізацію виконують розділення катодного і анодного просторів діафрагмою або мембраною, які пропускають електричний струм.

Таким чином, електролізер для електрохімічного зміна рН і Eh (електрокоректор) конструктивно повинен мати ємність, яка містить катод з будь – якого металу, анод з інертного матеріалу (графіт, ОРГА, нержавіючої сталі та ін.) і діафрагму, яка розділяє електроди, виконану, зокрема, з хімічностійкої тканини (хлорин, бельтінг, брезент та ін.).

Хід виконання лабораторної роботи:

Діафрагмовий електролізер заповнюють водопровідною водою (або досліджуваною) водою. Електроди електролізера підключають до випрямляча таким чином (рис.2). Перед тим, як почати експеримент, визначають орієнтовну величину струму, необхідну для електрохімічної обробки. Для цього розраховують величину струму (I , А) за формулою:

$$I = i \cdot S = i \cdot a \cdot h$$

де i - густина струму на електродах, А/м² (приймається у межах 20...40 А/м² або 0,2...0,4 А/дм²);

S - площа внутрішньої сторони одного електроду, м²;

a - ширина електроду, м;

h - висота електроду, що змочується водою, м.

Після включення електричного ланцюга, за допомогою випрямляча, встановлюють потрібну величину струму і пропускають його протягом певного проміжку часу, який фіксують секундоміром. Потім через гумові трубки католіт і аноліт зливають у скляночки, спостерігаючи за тим, щоб рівні католіту і аноліту у катодному і анодному просторах понижувалися однаково. Далі визначають рН і E_h католіту і аноліту.

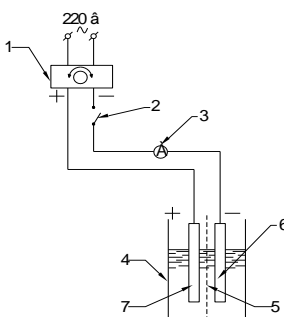


Рис.2. Електрична схема для обробки води:

1 – регулюючий випрямляч електричного струму; 2 – вмикач; 3 – амперметр; 4 – корпус електролізера; 5 – діафрагма; 6 – катод; 7 – анод.

Після цього електролізер заповнюють порцією свіжої води, вмикають випрямляч і пропускають струм на протязі проміжку часу, продовжуючи експеримент, як описано вище. Дослід продовжують декілька разів, фіксуючи величини рН і E_h католіту і аноліту і напругу електролізу. Результати дослідження заносять у таблицю 2.1.

Витрату струму, необхідну для обробки католіту (D_k , Кл/л) і аноліту (D_a , Кл/л), визначають за формулою:

$$(D_a) D_k = I t / W \hat{e}(\hat{a}),$$

де $W\hat{e}(\hat{a})$ - об'єм католіту (аноліту), л; t - тривалість обробки, сек.

Таблиця 2.1.

Зміна рН і Eh води при обробці у діафрагмовому електролізері

Тривалість електролізу, сек			0	60	120	240	480	960
Католіт	рН	од.						
	Eh	мВ						
Аноліт	рН	од.						
	Eh	мВ						
Витрата струму	Кл/л							
Напруга	В							

Для більш наочного вивчення кінетики змін рН і Eh результати дослідження зображені у вигляді графіків (рис.3) Оптимальна потрібна величина витрати струму (D_{opt}), необхідна для змін рН і Eh до потрібних значень, визначається за графіками, наприклад рис.4 у точці їх переходу у горизонтальну лінію. Для глибокого кількісного вивчення зміни властивостей католіту і аноліту після кожного дослідження можна визначити кислотність і лужність у католіті і аноліті і за отриманими даними побудувати графік, подібний рис.3 у координатах „кислотність (лужність), мг/екв-л – витрата струму, Кл/л”.

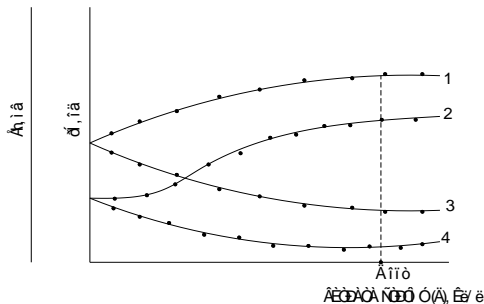


Рис.3. Залежність зміни рН (1,2) і Eh (3,4) католіту (1,4) і аноліту (2,3) від витрати струму при обробці води у діафрагмовому електролізері

Витрату електроенергії (E , квт-год/м³), необхідну для обробки води до потрібного значення рН і Eh (або для змін концентрацій інгредієнтів), визначають виходячи з отриманого значення (D_{onm} , Кл/л), напруги електролізу (U, V), яку знімають з випрамляча.

$$E = D_{onm} U / 3,6$$

Контрольні запитання

1. Які методи є найбільш розповсюдженими для регулювання активної реакції (рН) та окисно-відновного потенціалу (Eh) середовища? Їх переваги та недоліки.
2. Сутність електрохімічного методу коригування величин рН-Eh середовища.
3. Які процеси відбуваються при електролізі води на інертних анодних пластинах під дією постійного електричного струму?
4. Які процеси відбуваються в прианодному просторі в процесі електролізу водних розчинів?
5. Які матеріали використовуються для виготовлення катодів, анодів та розподільних діафрагм? Схема електролізера.

Література:

1. Якименко Л. И., Модылевская И. Д., Ткачек З. А. «Электролиз воды». М., 1970.
2. Рогов В. М., Филипчук В. Л. Электрохимическая технология изменения свойств воды. Львов : Вища школа, 1989.
3. Филипчук В. Л. Очищення багатоконпонентних металовміщуючих стічних вод промислових підприємств : монографія. Рівне : УДУВГП, 2004. 232 с.

Лабораторна робота № 3

Визначення витрати струму для електрохімічної очистки води від іонів шестивалентного хрому

Мета роботи:

Визначення витрати струму, яка необхідна для очистки стічної води від іонів шестивалентного хрому електрохімічним методом з використанням залізних електродів.

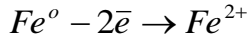
Матеріальне забезпечення:

- елементи електричної схеми згідно рис. 4: регулюючий випрямляч, амперметр;
- електродна система, що складається з двох плоскопаралельних електродів, виготовлених з ст.0 або ст.3 і зафіксованих між собою на віддалі 10 мм;
- секундомір;
- промивна стічна вода гальванічного цеху з наявністю іонів шестивалентного хрому 10...50 мг/л, або розчин двохромово-кислого калію, що містить 50 мг/л хрому (VI), приготовлений на водопровідній воді;
- склянка об'ємом 100 мл;
- реактиви для якісного визначення іонів шестивалентного хрому: розчин 2Н сірчаної кислоти і 0,1 % розчин дефенілкарбазиду;
- дистильована вода;
- скляні пробірки;
- піпетки.

Загальні відомості:

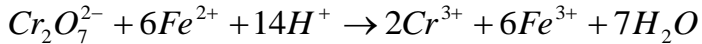
В останні роки для очистки стічних вод від іонів шестивалентного хрому, зокрема у виробництвах гальваніки, друкованих плат та ін., з метою повторного використання очищених стічних вод у системах водопостачання підприємств розповсюджений електрохімічний метод з використанням розчинених залізних електродів („електрокоагуляція”). Суть методу полягає в тому, що під дією постійного електричного

струму, який поданий на залізні електроди, що знаходяться у стічній воді, відбувається іонізація (розчинення) залізних анодів з утворенням іонів двохвалентного заліза:

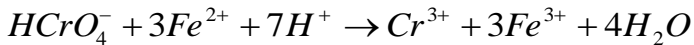


Іони двохвалентного заліза відновлюють іони шестивалентного хрому, що знаходиться у стічній воді:

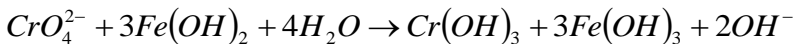
- у кислому середовищі



- у нейтральному середовищі

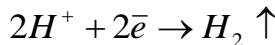


Частково відновником буде також гідроксид заліза (II), утворений у нейтральному та лужному середовищах:

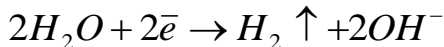


На катоді, внаслідок електродної реакції, виділяється газоподібний водень:

- у кислому середовищі



- у нейтральному та лужному середовищах



Після електрохімічної обробки до води додають луг з метою виділення гідроксидів хрому і заліза. Далі суспензію гідроксидів відділяють від водної фази флотацією, відстоюванням, освітленням, фільтруванням. Кількість утворених іонів заліза (II) при обробці води пропорційна кількості електричного струму (P, Кл), що пройшов через електричну систему:

$$P = I \cdot t$$

де I - величина струму, А; t - тривалість проходження струму, сек.

Загальна кількість електричного струму (P_z , Кл) і отже, кількість іонів заліза (II), необхідна для відновлення іонів хрому

(VI), прямопропорційна концентрації цих іонів ($C_{Cr^{6+}}$, мг) в одиниці об'єму води, що належить обробити:

$$P_3 = P \cdot C_{Cr^{6+}} = I \cdot t \cdot C_{Cr^{6+}}$$

Кількість електричного струму, що пройшов через електричну систему, віднесена до об'єму рідини, називається **витратою струму** (D , Кл/л), яку визначають за формулою:

$$D = P/W = I t/W$$

де W - об'єм стічної води, л (у даній роботі береться $W = 0,05$ л).

Теоретична витрата струму (D_m , Кл/л), необхідна для відновлення певної кількості іонів хрому (VI), розраховується за формулою:

$$D_m = 3,23 C_{Cr^{6+}}/K = 11,2 C_{Cr^{6+}}/K$$

де 3,23 – теоретична кількість заліза, що витрачається на відновлення хрому (VI); $C_{Cr^{6+}}$ - концентрація хрому (VI), мг/л; K – вихід по струму заліза (II); 0,289 – електрохімічний еквівалент заліза, мг/Кл.

Теоретична витрата струму (D_m , Кл/л) у розрахунку на 1 мг хрому (VI) при різних виходах по струму заліза (II) наведена у табл. 1.1.

Таблиця 1.1.

Теоретична витрата струму у розрахунку на 1 мг хрому (VI) при різних виходах по струму заліза (II)

K	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4
$D_{теор}$ Кл/л	11,2	12,4	14,0	16,0	18,7	22,4	28,0

Експериментальні дані витрати струму ($D_{експ}$, Кл/л), необхідної на відновлення 1 мг хрому (VI) в залежності від рН розчину наведені у табл.1.2.

Таблиця 1.2.

Витрата струму, необхідна на відновлення 1 мг хрому (VI) в залежності від рН розчину

pH	2	3	4	5	6	7
$\frac{D_{експ}}{Кл/л}$	6,0	12,0	17,2	20,6	24,4	27,7

Розрахункова витрата струму ($D_{розр}$, Кл/л) необхідна для відновлення іонів хрому (VI), що знаходяться у стічній воді, визначається за формулою:

$$D_{розр} = D_{експ} C_{Cr^6}$$

Хід виконання

У склянку об'ємом 100 мл наливають 50 мл промивної стічної води гальванічного цеху з наявністю іонів хрому (VI) 10...50 мг/л, або розчин $K_2Cr_2O_7$, що містить 50 мг/л шестивалентного хрому, приготовленого на водопровідній воді. Потім у склянці розташовують два плоскопаралельних залізних електроди. Перед проведенням досліду для знімання окалини електроди оброблюють на протязі 10...15 хвилин у розчині соляної кислоти, розведеної водою у відношенні 1:3. Електроди підключають до електричної схеми згідно рис 1.1.

Перед проведенням експерименту визначають величину струму, необхідну для електрохімічної обробки (I , A) за формулою:

$$I = i \cdot S = i \cdot a \cdot h$$

де i - густина струму на електродах, A/m^2 (приймається у межах 30...100 A/m^2). У даній роботі приймається $i = 100 A/m^2$;

S - площа внутрішньої сторони одного електроду, m^2 ;

a - ширина електроду, m ;

h - висота електроду, що змочується водою, м.

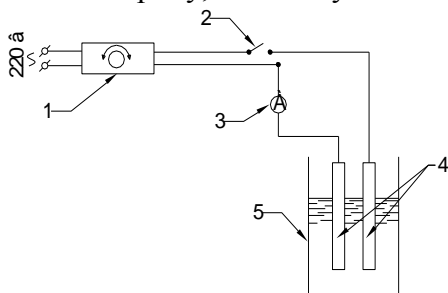


Рис. 1.1. Електрична схема для обробки хромомісткої стічної води: 1 – регулюючий випрямляч електричного струму; 2 – вимикач; 3 – амперметр; 4 – електроди; 5 – склянка з стічною водою.

Потім, після включення ланцюгу, за допомогою випрямляча установлюють необхідну величину струму і починають періодично пропускати струм через розчин, фіксуючи час його проходження, та визначають наявність іонів хрому (VI) у воді, що обробляють. Для цього після кожного виключення випрямляча у склянку пробірку наливають 0,5 мл 0,1 % розчину дефінілкарбазиду, декілька крапель 2Н сірчаної кислоти (для створення кислого середовища) і 1 мл води, яку обробляють (проводять якісне визначення наявності іонів хрому (VI)). Якщо рідина у пробірці забарвлюється у червоно - фіолетовий колір, то це вказує на наявність у воді іонів хрому (VI). Дослід продовжують, періодично пропускаючи струм і якісно визначаючи хром (VI), до того часу, поки у воді будуть відсутні іони хрому (VI) (реагенти не забарвлюють воду у червоно – фіолетовий колір). Результати експерименту записують у табл. 1.3.

Обробка результатів:

Використовуючи дані табл. 1.3 і формулу (1.9) визначають оптимальну витрату струму (D_{opt} , Кл/л), необхідну для очистки стічної води від іонів шестивалентного хрому:

$$D_{onm} = I t / W$$

Таблиця 1.3

Наявність іонів хрому (VI) у стічній воді в залежності від часу електрохімічної обробки

t, сек	0	60	120	180	240	300	360	420	480	540
Наявність хрому (VI)										
Витрати струму Д, Кл/л										

Примітка: (+) - наявність іонів хрому (VI); (-) - відсутність іонів хрому (VI).

Висновок: У даній роботі оптимальна витрата струму, необхідна для очистки стічної води від іонів шестивалентного хрому складає..... Кл/л.

Додаткові відомості: Візуально процес відновлення хрому (VI) іонами заліза (II) можна контролювати за кольором гідроксидів заліза, утворених при електрохімічній обробці стічної води. До моменту повного відновлення хрому (VI) у воді будуть знаходитися гідроксиди заліза (III), які забарвлені у рудо – жовтий колір. Після повного відновлення хрому (VI) у хром (III) у воді утворюються гідроксиди заліза (II), які забарвлені у зеленувато – сірий колір. Поява у рідині гідроксидів заліза (II) зеленувато – сірого кольору вказує на закінчення реакції відновлення хрому (VI) і на недоцільність дальшого проведення експерименту.

Для вивчення кінетики зниження концентрації хрому (VI) у процесі електрообробки промивної стічної води після кожного періоду часу пропускання електричного струму визначають

концентрацію хрому (VI) у фільтрованій стічній воді. Потім будують графік зміни концентрації хрому (VI) залежно від витрати струму, за яким визначають D (див. рис.1.2).

Для оцінки оптимального значення оптимальної витрати струму (D_{opt}), необхідної для відновлення хрому (VI), розраховують теоретичну витрату струму ($D_{теор.}$) за формулою (1.10) і розрахункову витрату струму ($D_{розр.}$) за формулою (1.11).

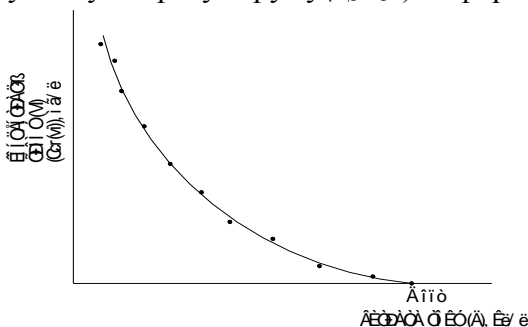


Рис.1.2. Зміна концентрації хрому (VI) залежно від витрати струму.

Контрольні запитання

1. Назвіть методи які використовуються для очистки стічних вод від іонів шестивалентного хрому.
2. Сутність методу електрохімічної коагуляції.
3. Реакція відновлення іонів шестивалентного хрому катіонами Fe^{2+} у кислому середовищі.
4. Який газ виділяється на катоді, внаслідок електродної реакції?
5. Послідовність технологічних процесів при видаленні йонів шестивалентного хрому при очищенні стічних вод цехів гальваніки.
6. Надати пояснення терміну «витрата струму».
7. Як візуально можливо контролювати процес відновлення хрому (VI) іонами заліза (II)?

Література:

1. Фізико – хімічні основи очищення стічних вод : підручник / Запольський А. К. та ін. Київ, Лібра, 2000. 367 с.
2. Долина Л. Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: монография Дн-вск.: Континент, 2008. 254 с.
2. Филипчук В. Л. Очищення багатокomпонентних металомішуючих стічних вод промислових підприємств : монографія. Рівне : УДУВГП, 2004. 232 с.
4. Яковлев С. В., Краснобородько И. Г., Рогов В. М. Технология электрохимической очистки воды. Л. : Стройиздат, 1987.

Лабораторна робота №4

Іонообмінна очистка води від амонійного азоту на фільтрах з цеолітовим завантаженням

Мета роботи:

Ознайомлення з методом вилучення з води амонійного азоту шляхом іонного обміну на цеолітах.

Матеріальне забезпечення:

- фільтруюча колонка \varnothing 1,5 см; L=22 см;
- цеолітове завантаження з різним діаметром гранул;
- секундомір;
- реактиви визначення NH_4^+ ;
- колби мірні місткістю 50 см³;
- піпетки.

Загальні відомості

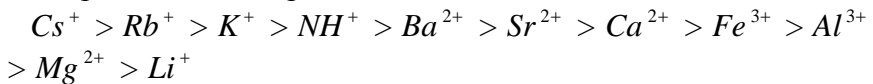
Показником забрудненості підземної води є наявність в ній сполук азоту у вигляді амоніаку, амонійних солей, нітратів і нітритів. Джерела надходження сполук азоту в природні, зокрема підземні води, різноманітні: атмосферні опади, неорганічні азотні добрива та гній, стічні води тваринницьких комплексів, побутові та виробничі стічні води (переважно хімічної та харчової промисловості; стоки сміттєзвалищ).

Для вилучення амонійного азоту з води використовують різні методи: віддування вільного амоніаку, хлорування, в тому числі іонний обмін.

З погляду наявності в Україні значних природних копалин цеоліту (зокрема у Карпатському регіоні) економічно доцільним є метод іонообмінно-сорбційного очищення природної води за допомогою цеолітових порід. Особливістю цеолітів є наявність системи порожнин і каналів у їх структурі, що обумовлює їх високі сорбційні і іонообмінні властивості.

Найбільш розповсюджений представник цеолітів - кліноптилоліт. Узагальнена хімічна формула має вигляд: $(K, Na, 0.5Ca)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 8H_2O$

Основною характеристикою іонообмінної поведінки кліноптилоліту є вибірковість до певних іонів, яка визначається експериментальним рядом селективності Амоса:



Методика проведення дослідів

Для визначення залежності ефективності видалення азоту амонійного на цеолітових фільтрах дослідження проводяться з використанням різних типів цеолітів, а також при різних термінах фільтрування при однакових швидкостях фільтрування:

а) Вихідну воду, яка вміщує іони амонійного азоту, пропускають крізь фільтрову колонку завантажену цеолітом заданого діаметра та заданою висотою завантаження. При пропусканні води через колонку з завантаженням визначають швидкість фільтрування (підтримуючи її постійною) та вміст азоту амонійного в профільтованій воді. Об'ємну швидкість фільтрування води V розраховують за формулою: $V=W/S$, де W - об'єм відібраної проби за певний період часу t , S -площа фільтруючого завантаження. Проби фільтрату відбирають через 5, 10, 20, 40, 60 хвилин, підтримуючи при цьому постійну

швидкість фільтрування. Ступінь очищення води обчислюється за формулою

$$A = \frac{C_0 - C}{C_0} 100\%,$$

де: C_0 - концентрація NH^+ в вихідній воді;

C – концентрація NH^+ в фільтраті.

Концентрація амонійного азоту в воді визначається за стандартною методикою.

Отримані дані заносимо в таблицюб. 1

Таблиця 6.1

№ п р о б и	Об'єм про фільт рова ної води, л	Кон цент рація NH_4^+ в вихідні й воді, мг/л	Тер мін фільт рування t , хв.	Кон центра ція NH_4^+ в фільтра ті, мг/л	Ефек тивність видален ня NH_4^+ , %	Швид кість у фільтрі, м/с	Товщи на заван тажен ня цеолі ту, см
1			5				
2			10				
3			20				
4			40				

За результатами дослідів будуємо графічну залежність $A = f(t)$ для даного типу цеоліту будуємо графічну залежність $A = f(d)$.

б). Визначаємо залежність ефективності видалення NH_4^+ із води при використанні цеолітів різної крупності гранул (d).

При проходженні вихідної води крізь завантаження, яке представлено цеолітом з $d_1 = A$, мм, $d_2 = B$, мм, $d_3 = C$, мм, при однаковій швидкості фільтрування та однаковій товщині шару завантаження. Контролюємо концентрацію іонів NH_4^+ у вихідній воді і фільтраті. Дані наводимо у таблиці 6.2

Таблиця 6.2

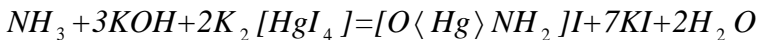
№	Завантаження цеолітом з діаметром гранул, d, мм	Об'єм проби W, мл	Термін часу проходження t, хв.			Швидкість фільтр. V, м/с	Товщина завантаження, Н см	Концентрація іонів NH ₄ у воді, С ₀ мг/л	Концентрація іонів NH ₄ у фільтраті, С, мл/л	Ефективність очищення, А, %
			1	2	4					
1	d ₁ =		0	0	0					
2	d ₂ =									
3	d ₃ =									

За даними досліджень будемо графічну залежність $A = f(d)$.

Методика визначення азоту амонійного

Фотометричний метод визначення азоту амонійного з реактивом Неслера.

1. Метод ґрунтується на взаємодії амонію з тетраїодомеркуратом калію у лужному середовищі (реактивом Неслера) з утворенням коричневого нерозчинного у воді йодистого меркуроамонія.



Який при малому вмісті іонів амонію переходить в колоїдний стан з утворенням розчину жовтого кольору.

Реактиви: безаміачна вода – готують фільтруванням дистильованої води крізь катіонні марки К4-2-8. зберігають без аміачну воду в скляній склянці з хлоркальцієвою трубкою; реактив Неслера, сегнетова сіль, 50% розчин; сульфат міді, 10%

розчин; їдкий натр, 15% розчин; сірчаноокислий алюміній, 2% розчин.

Підготовка проби до аналізу

Колориметричному визначенню азоту амонійного заважають кольоровість води і завислі речовини. Для знебарвлення та освітлення, в воду додають 2% розчин сірчаноокислого алюмінію і відстоюють 1 годину. Після цього фільтрують через паперовий фільтр (при вмісту аміаку менше 3 мг/л фільтрування не рекомендується) і відразу визначають азот амонійний. Для визначення завислих речовин потрібно в 100мл проби додати 2мл сульфату міді та 2мл їдкого натру, перемішати та залишити на 1 годину. Після відстоювання пробу фільтрують і визначають азот амонійний.

Проведення аналізу

25мл або менше (в залежності від кількості азоту амонійного у воді) підготовленої проби вносять в мірну колбу місткістю 50мл, додаючи 2-4 краплі сегнетової солі, перемішують, після чого приливають 1мл реактива Неслера. Доливають до мітки без аміачну воду та перемішують. Отриманий розчин повинен бути прозорим. Якщо проба мутна, то визначення треба повторити, при цьому збільшити кількість сегнетової солі і вливати реактив Неслера по краплям при постійному перемішуванні. Оптичну густину отриманого розчину визначають через 10 хвилин в кюветі $l=5$ см і довжині хвилі $\lambda=400$ Нм по відношенню до холостої проби, яка готується на без аміачній воді з додаванням всіх реагентів.

Вміст іонів амонію C_{HN_4} обчислюють за формулою

$$C_{HN_4} = \frac{C_{ep} \cdot 50}{V}, \text{ мг/л.}$$

Вміст азоту амонійного $C_{N(NH_4)}$ обчислюють за формулою

$$C_{N(NH_4)} = \frac{C_{ep} \cdot 50}{V \cdot 1,285}, \text{ мг/л}$$

C_{sp} - концентрація іонів амонію, яка знайдена за калібрувальним графіком, мг/л;
 V – Об'єм досліджуваної води, мл
 $1,285$ – коефіцієнт перерахунку концентрації $C_{N(NH_4)}$ в C_{NH_4} .

Після проведення дослідної частини та розрахунків необхідно проаналізувати отримані результати і зробити висновки що до впливу на ефективність вилучення з води іонів амонійного азоту терміну фільтрування „ t ”, та використання різних типів цеолітів.

Контрольні запитання

1. Перерахувати джерела надходження сполук азоту в природні води.
2. Які методи застосовуються для вилучення амонійного азоту з води?
3. Сутність іонообмінно-сорбційного методу очищення води від сполука азоту.
4. Чим обумовлені високі сорбційні властивості кліноптиолітів?
5. Які речовини заважають колориметричному визначенню азоту амонійного?

Література

1. Література:

1. Фізико – хімічні основи очищення стічних вод : підручник / Запольський А. К. та ін. Київ, Лібра, 2000. 367 с.
- 2.Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. К. : Наукова думка, 1981.
- 3.Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита : монографія / перевод с английского А. Л. Клячко, И. В. Мишина, В. И. Якерсон. М. : Мир, 1976. 780 с.