

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П.КОРОЛЕВА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»**

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

САМАРА 2014

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королева (национальный исследовательский университет) в качестве методических указаний

САМАРА
Издательство СГАУ
2014

УДК 54(075)
ББК 38.761.2я7

Рецензент: канд. техн. наук, доц. **Ф.М. Шакиров**

Методы анализа и очистки сточных вод : метод. указания / сост. *И.А. Платонов [и др.]*. – Самара: Изд-во СГАУ, 2014. – 32 с.

Приведены сведения по основным характеристикам сточных вод, а также методам очистки сточных вод различного типа. Содержат рекомендации по проведению лабораторных работ по анализу сточных вод, определению жесткости воды, использованию реagentных методов очистки сточных вод и задания для самостоятельной работы.

Предназначены для студентов 4 и 5 факультетов очного и очно-заочного обучения, изучающих дисциплину «Экология», студентов Института печати.

УДК 54(075)
ББК 38.761.2я7

© Самарский государственный
аэрокосмический университет, 2014

Учебное издание

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Методические указания

Составители:

***Платонов Игорь Артемьевич, Мышенцева Юлия Борисовна,
Тупикова Елена Николаевна, Новикова Екатерина Анатольевна***

Редактор И.И. Спиридонова
Доверстка И.И. Спиридонова

Подписано в печать 10.01.14. Формат 60×81 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 2,0. Тираж 200 экз. Заказ

Самарский государственный аэрокосмический университет
443086 Самара, Московское шоссе, 34.

Изд-во Самарского государственного аэрокосмического университета.
443086 Самара, Московское шоссе, 34.

АНАЛИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Цель работы: овладение навыками экспериментального определения загрязнений в промышленных сточных и природных водах.

Теоретические основы эксперимента

В воде хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения нормируются цвет, запах, прозрачность, кислотность, щелочность, сухой остаток, pH, содержание азота, окисляемость, биохимическая потребность в кислороде (БПК), содержание растворенного кислорода, хлоридов, свободного хлора, фосфатов, фторидов и жесткость. Все эти параметры контролируются и в промышленных сточных водах. Однако нередко в них приходится определять и специфические компоненты, характерные для конкретных проб и связанные с особенностями производства (например, содержание тяжелых металлов, цианидов, фенолов).

Цвет.

Качественную оценку цветности воды производят, сравнивая ее с дистиллированной водой. Для этого в стаканы из бесцветного стекла наливают исследуемую и дистиллированную воду и рассматривают их на фоне белой бумаги при дневном освещении сбоку и сверху. При наличии окраски указывают цвет воды, при отсутствии – называют воду бесцветной.

Количественно цветность воды определяют методом колориметрии, сравнивая ее со шкалой эталонов, имитирующих эту цветность.

Запах. При оценке запаха сначала дают его качественную характеристику (болотный, землистый, гнилостный, рыбный, ароматический); затем оценивают запах воды по пятибалльной системе. Наличие запаха в очищенных водах свидетельствует о недостаточной степени очистки или неполном удалении использованных при очистке реагентов (например, хлора).

Прозрачность. Прозрачность воды определяют по предельной высоте столба воды, через который просматривается рисунок черного креста с

толщиной линии 1 мм и четырех черных кружочков диаметром 1 мм на белом фоне. Определение выполняют в цилиндре высотой 35 см, на дне которого лежит фарфоровая пластинка с рисунком (питьевая вода должна иметь прозрачность по кресту не менее 30 см). Прозрачность воды характеризует количество загрязняющих веществ, присутствующих в воде во взвешенном и коллоидном состоянии.

Мутность. Наличие в воде мути объясняется недостаточной степенью удаления грубодиспергированных неорганических и органических примесей. Мутность можно определить гравиметрическим методом, отделив взвеси фильтрованием через плотный фильтр.

Сухой остаток характеризует количество нелетучих примесей, содержащихся в сточных водах. Его выделяют выпариванием взятого объема анализируемой воды и определяют гравиметрическим методом. Потери при прокаливании осадка позволяют установить содержание органических веществ, находящихся в воде во взвешенном состоянии; разность между массой сухого остатка и потерями при прокаливании соответствует общей массе содержащихся в воде минеральных примесей.

Кислотность воды обусловлена присутствием в ней свободной угольной кислоты, а также других кислот или гидролитически кислых солей. Перед сбросом кислых стоков в водоем кислотность должна быть нейтрализована. Кислотность сточных вод определяют титриметрическим методом, используя в качестве индикатора фенолфталеин. **Щелочность** воды зависит от присутствия в ней свободных щелочей или гидролитически щелочных солей. Общая щелочность сточных вод определяется титриметрически, путем титрования воды соляной кислотой по индикатору метиловому оранжевому. Степень кислотности или щелочности сточных вод (рН) определяют потенциометрически с помощью специальных приборов – рН-метров. Контроль рН сточных вод важен не только на выходе из очистных сооружений, но и на входе в них, поскольку для обеспечения нормальной жизнедеятельности микроорганизмов, осуществляющих биохимическую очистку воды, требуется реакция среды, близкая к нейтральной (рН 6,5 – 8,5). В противном случае процесс очистки может нарушиться или полностью прекратиться.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прежде чем приступить к анализу раствора, необходимо внимательно рассмотреть его окраску, а затем определить pH.

По окраске можно сделать предварительный вывод о присутствии некоторых ионов, имеющих окраску, например: Cu^{2+} (синий), Cr^{3+} (зелёный или фиолетовый), Ni^{2+} (зелёный), Co^{2+} (розовый), MnO_4^- (фиолетовый), CrO_4^{2-} (жёлтый), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (оранжевый), Fe^{3+} (жёлтый) и др.

В кислом растворе (при $\text{pH} < 7$) помимо солей сильных кислот и сильных оснований могут присутствовать свободные кислоты, кислые соли, а также соли, образованные сильными кислотами и слабыми основаниями. Анионов слабых кислот, например CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , в таком растворе нет. Щелочная реакция исследуемого раствора исключает возможность присутствия в растворе катионов слабых оснований, образующих малорастворимые и амфотерные гидроксиды, например, Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} . Нейтральный раствор может содержать соли, образованные одинаковыми по силе кислотами и основаниями, например, Na_2SO_4 , KNO_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и др.

После проведения предварительных испытаний приступают к непосредственному обнаружению катионов и анионов. Предложенные модельные образцы сточных вод содержат небольшое число ионов. Поэтому в целях экономии времени анализ лучше проводить дробным методом, используя для обнаружения приведенные ниже качественные реакции. Анализ проводится непосредственно в отдельных порциях анализируемого раствора в присутствии анионов и катионов других элементов. Порядок обнаружения отдельных ионов не имеет при этом значения.

Обнаружение иона Fe^{3+}

1. Взаимодействие с роданидом аммония.

Роданид аммония $\text{NH}_4(\text{SCN})$ образует с ионами Fe^{3+} роданид железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, представляющий собой растворимое в воде вещество кроваво-красного цвета:



Это одна из важнейших и наиболее чувствительных реакций иона Fe^{3+} . Обнаружению мешают сильные окислители (H_2O_2 , KMnO_4 и др.), так как они разрушают роданид-ионы, а также фториды, соли фосфорной, щавелевой,

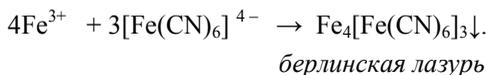
винной, лимонной и некоторых других кислот, образующие с ионом Fe^{3+} малодиссоциирующие комплексные соединения.

Проведение опыта

Поместите в пробирку 1-2 мл исследуемого раствора, столько же HCl и по каплям добавляйте раствор роданида аммония. Появление кроваво-красного окрашивания является признаком присутствия в пробе ионов Fe^{3+} .

2. Взаимодействие с гексацианоферратом (II) калия.

Гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жёлтая кровавая соль) в слабокислых растворах образует с ионами Fe^{3+} тёмно-синий осадок «берлинской лазури»:



Другие катионы не мешают проведению этой реакции.

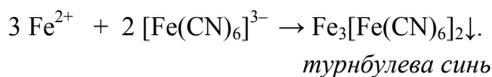
Проведение опыта

К 1-2 мл пробы сточной воды добавьте 1 мл 2 М раствора HCl и по каплям прибавляйте раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образование тёмно-синего осадка свидетельствует о присутствии ионов Fe^{3+} .

Обнаружение иона Fe^{2+}

1. Взаимодействие с гексацианоферратом (III) калия.

Гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровавая соль) в слабокислом растворе образует с ионом Fe^{2+} синий осадок «турнбулевой сини»:



Осадок нерастворим в кислотах, но разлагается щелочами. Эта реакция наиболее характерна для ионов Fe^{2+} . Обнаружению Fe^{2+} с помощью красной кровавой соли не мешают другие катионы.

Проведение опыта

К 1-2 мл исследуемой сточной воды добавьте равный объем соляной кислоты и по каплям прибавляйте раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образование синего осадка турнбулевой сини является доказательством присутствия ионов Fe^{2+} .

Обнаружение иона Co^{2+}

1. Взаимодействие с роданидом аммония.

В слабокислой среде ионы Co^{2+} образуют с NH_4SCN комплексные ионы состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$:



При этом раствор окрашивается в синий цвет. Если к полученному раствору прибавить амиловый спирт, то образовавшееся соединение извлекается спиртом и окрашивает его в синий цвет.

Проведение опыта

Эту реакцию можно провести капельным методом. На фильтровальную бумагу последовательно нанесите каплю анализируемого раствора и раствора NH_4SCN . После этого бумагу аккуратно подсушите над плиткой или над пламенем спиртовки. При наличии ионов Co^{2+} пятно по мере высыхания окрашивается в синий цвет. При таком способе проведения реакции другие катионы не мешают обнаружению Co^{2+} .

Обнаружение ионов хрома (VI)

Если к раствору, содержащему хромат или бихромат-ионы, прибавить серную или азотную кислоту до pH 2-3, а затем пероксид водорода, то появляется синее окрашивание, обусловленное образованием пероксидного соединения хрома – надхромовой кислоты H_2CrO_6 :



Надхромовая кислота в водной среде быстро разлагается. Поэтому рекомендуется прибавлять несколько капель органического растворителя, в котором надхромовая кислота более устойчива. Эта реакция позволяет обнаружить ионы хрома (VI) в присутствии любых других ионов.

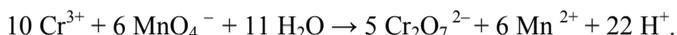
Проведение опыта

К 1-2 мл исследуемого раствора, подкисленного азотной кислотой, прибавьте несколько капель изоамилового спирта, 1-2 мл H_2O_2 и раствор взболтайте. Окрашивание всплывающего наверх слоя органического растворителя в ярко-синий цвет свидетельствует о присутствии в растворе ионов шестивалентного хрома.

Обнаружение иона Cr^{3+}

Обнаружение иона Cr^{3+} основано на его окислении до хрома (VI) с последующим его определением по методике, приведенной в предыдущем опыте. Таким образом, обнаружение Cr^{3+} возможно только при отсутствии в растворе соединений хрома (VI). В щелочной среде в качестве окислителей могут быть использованы галогены: хром, бром, а также пероксид водорода. В кислой среде – перманганат калия или персульфат аммония.

Например, с перманганатом калия реакция протекает в соответствии с уравнением:



Проведение опыта

Налейте в пробирку 1-2 мл испытуемого раствора, столько же H_2SO_4 и 2-3 мл раствора KMnO_4 . Нагрейте реакционную смесь. Чтобы иметь уверенность в том, что перманганата калия хватало на окисление всех присутствующих в растворе восстановителей, в том числе и на окисление Cr^{3+} , добавляйте его до тех пор, пока раствор (по окончании нагревания) не будет окрашен в малиново-фиолетовый цвет. При этом перманганат калия образует при взаимодействии с сульфатом марганца осадок диоксида марганца коричневого цвета

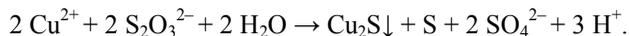


Добившись появления малиново-фиолетового окрашивания раствора, осадок отфильтруйте, а раствор испытайте (после охлаждения) на присутствие ионов хрома (VI) реакцией образования надхромовой кислоты (см. предыдущий опыт).

Обнаружение ионов Cu^{2+}

1. Взаимодействие с тиосульфатом натрия.

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в кислой среде при нагревании образует с ионами Cu^{2+} черный осадок сульфата меди (I) Cu_2S :

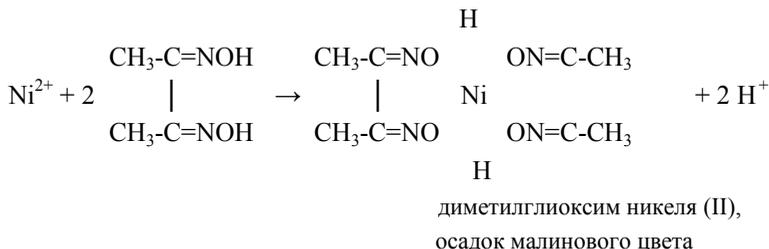


Проведение опыта

Поместите в пробирку 1-2 мл исследуемого раствора, несколько капель 1М раствора H_2SO_4 и 2-3 кристаллика $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Полученную смесь нагрейте почти до кипения. Образование черного осадка свидетельствует о наличии в растворе ионов Cu^{2+} .

Обнаружение ионов Ni^{2+}

Избирательным и чувствительным реагентом для обнаружения ионов никеля является диметилглиоксим. В аммиачном растворе он образует с ионами Ni^{2+} осадок малинового цвета.



Этот осадок растворяется в кислотах и едких щелочах. Обнаружению Ni^{2+} мешают ионы, дающие окрашенные гидроксиды, например, Cu^{2+} и Fe^{3+} . В присутствии ионов Fe^{2+} возникает красное окрашивание, но не осадок.

Проведение опыта

Реакцию проводят капельным методом.

1. В отсутствии мешающих ионов. На фильтровальную бумагу последовательно нанесите по одной капле исследуемого раствора и диметилглиоксима, затем обработайте мокрое пятно парами аммиака (в течении 1-2 мин держите над склянкой с концентрированным раствором аммиака). При наличии в пробе ионов никеля пятно окрашивается в красный цвет.

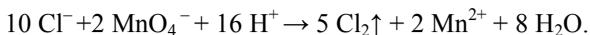
2. В присутствии мешающих ионов. На полоску бумаги поместите каплю раствора Na_2HPO_4 , после чего в центр получившегося влажного пятна нанесите каплю исследуемого раствора, затем еще каплю раствора Na_2HPO_4 . После вторичной обработки раствором Na_2HPO_4 обведите пятно по периферии капилляром с раствором диметилглиоксима и обработайте парами аммиака. В присутствии Ni^{2+} образуется розовое пятно.

Роль Na_2HPO_4 заключается в том, что он образует с катионами, мешающими обнаружению, труднорастворимые фосфаты, например FePO_4 , которые остаются в центре пятна, где его и открывают.

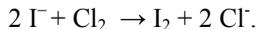
Обнаружение аниона Cl^-

Обнаружение иона хлора основано на окислении хлорид-ионов до образования хлора, а затем проведении качественной реакции на хлор.

Сильные окислители (KMnO_4 , PbO_2 , KClO_3 и др.) в кислой среде окисляют анион Cl^- до свободного хлора, например:



Для обнаружения газообразного хлора можно использовать влажную йодкрахмальную бумагу, которая в присутствии хлора синееет в результате реакции:



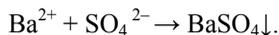
I_2 + крахмал \rightarrow синее окрашивание.

Проведение опыта

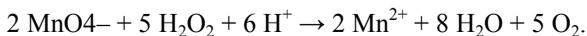
К нескольким каплям испытуемого раствора добавьте такой же объем раствора KMnO_4 , 2-3 капли концентрированной H_2SO_4 и нагрейте (под тягой!). Посинение влажной йодкрахмальной бумаги, поднесенной к выходу из пробирки, свидетельствует о наличии хлорид-ионов в анализируемом растворе. Раствор KMnO_4 в ходе реакции обесцвечивается, а при избытке окислителя образуется коричнево-бурый диоксид марганца.

Обнаружение ионов SO_4^{2-}

Качественной реакцией на серную кислоту и ее соли является реакция образования малорастворимого сульфата бария.



Реакция между SO_4^{2-} и Ba^{2+} становится еще более специфичной при добавлении небольшого количества разбавленного раствора KMnO_4 . При этом образуются смешанные кристаллы красно-фиолетового цвета благодаря частичному захвату KMnO_4 осаждающимся сульфатом бария. Окрашенные изоморфные кристаллы не обесцвечиваются при добавлении пероксида водорода, в то время как KMnO_4 , оставшийся в растворе, восстанавливается с образованием бесцветного Mn^{2+} :

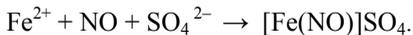
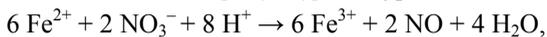


Проведение опыта

К 2-3 каплям испытуемого раствора, подкисленного уксусной кислотой, добавьте 2-3 капли 0,01 н. раствора KMnO_4 и 1-2 капли нитрата бария, а через некоторое время 1-2 капли H_2O_2 . Образование окрашенного красно-фиолетового осадка, не обесцвечивающегося при добавлении H_2O_2 , свидетельствует о присутствии в испытуемом растворе сульфат-ионов.

Обнаружение ионов NO_3^-

Сульфат железа (II) FeSO_4 в присутствии серной кислоты образует с нитрат-ионом комплексное соединение $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ бурого цвета:



Реакции мешают анионы Br^- и I^- , которые дают сходные по окраске Br_2 и I_2 .

Проведение опыта

В пробирку или на часовое стекло поместите 1-2 кристаллика FeSO_4 , добавьте 1-2 капли испытуемого раствора, а затем каплю концентрированной H_2SO_4 . Образование вокруг кристаллов бурого кольца свидетельствует о присутствии нитрат-ионов.

Результаты опыта по качественному анализу сточной воды занесите в таблицу.

Определяемый ион	Уравнение реакции	Условия проведения реакции	Ожидаемый эффект	Наблюдения	Вывод
------------------	-------------------	----------------------------	------------------	------------	-------

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определите суточный расход хлора на хлорирование воды в городе с миллионом жителей, если принять, что расход воды на человека 350 л, а норма расхода хлора $2 \cdot 10^{-4}$ г/л. *Ответ:* 70 кг.

2. Какова минимальная суммарная масса каждого из перечисленных металлов, которые могут ежедневно проходить через городскую сеть водоснабжения мощностью $1 \cdot 10^7$ л в день, если концентрация этих металлов не должна превышать: цинка – 5 мг/л, кадмия – 0,01 мг/л, марганца – 0,05 мг/л, меди – 1 мг/л. *Ответ:* 50; 0,1; 0,5; 10 кг.

3. Сколько литров морской воды нужно обработать, чтобы получить 10^8 кг брома, если концентрация брома 0,67 г/кг или $8,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. *Ответ:* $1,5 \cdot 10^{13}$ л.

4. В пресной воде, предназначенной для водоснабжения, концентрация ионов кальция составляет $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а концентрация бикарбонат-иона равна $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Какое количество гидроксида кальция и карбоната натрия необходимо для снижения уровня содержания ионов кальция в четыре раза, если требуется подготовить $1 \cdot 10^7$ л воды. *Ответ:* 583 и 240,5 кг.

5. Содержание фосфора в морской воде составляет 0,07 г фосфора на 10^6 г воды. Если весь этот фосфор находится в виде фосфат-иона, то каковы будут молярные концентрации фосфата? *Ответ:* $2,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

6. Согласно имеющимся оценкам, все реки мира ежегодно приносят в мировой океан $4 \cdot 10^{15}$ г растворенных солей. Какую долю (в % по массе) составляет это ежегодное поступление от полного количества солей, растворенных в океане? Объем воды мирового океана 1,35 млрд. км³, соленость воды мирового океана 35 г/кг, т.е. 3,5 %. Плотность морской воды принять 1 кг/м³. *Ответ:* 0,00846 %.

7. В аквариум вместимостью 20 л просыпалось 100 г натриевой селитры ($\omega = 80$ %). Сколько времени есть в запасе, чтобы достать новую, пригодную для содержания золотых рыбок воду, если известно, что при концентрации нитрат – ионов 6 г/л рыбки погибают через 6,5 часов, при концентрации 5 г/л – через 37 часов, при 4 г/л – через 80 часов. *Ответ:* 4 г/л.

8. В воде содового источника объемом 1 л содержится 0,1 моль гидрокарбонат-ионов. Рассчитайте, сколько молей натрий-ионов содержится в стакане такой воды емкостью 200 мл. Какое физиологическое действие на организм может оказать такая вода? *Ответ:* 0,02 моль/л.

9. Фтор поступает в организм человека с продуктами питания и водой. В некоторых районах содержание фтористых солей в питьевой воде в пересчете на фторид натрия составляет 2 мг/л. Считая, что человек в среднем потребляет в сутки 2 л воды, вычислите сколько фтора вводится ежедневно в организм человека? Напишите уравнение диссоциации фторида натрия и укажите, в каком виде фтор поступает в организм. К чему может привести избыток фтора в организме? *Ответ:* 1,8 мг.

10. ПДК железа в воде 0,3 мг/л. Содержание железа в Тамбовской области превышено в 4 раза. Это приводит к повышению заболеваемости желудочно-кишечного тракта, ишемической болезни сердца. Предложите способы обезвреживания, учитывая, что в данной области ионы железа находятся в виде гидрокарбоната железа (II), который может перейти в осадок – гидроксид железа (III). Напишите уравнения реакций этого перехода.



11. Химкомбинат по производству азотных удобрений из-за поломки главного конвейера допустил сброс нитрата аммония в близлежащее озеро. Выжили ли ушастые окуни, живущие в озере, если известно, что сбросили 30 т нитрата аммония, а объем озера – 5 тыс. л. Токсическая концентрация нитрата аммония для ушастых окуней составляет 800 мг/л. *Ответ:* $6 \cdot 10^6$ мг/л.

12. Для определения содержания сульфат-ионов в воде минерального источника к 150,0 мл ее прибавили 25,00 мл 0,1115 М раствора хлорида бария. Не фильтруя осадок сульфата бария, добавили к смеси аммонийный буфер, содержащий комплексопат магния, и оттитровали 14,00 мл 0,01242 М ЭДТА. Вычислить концентрацию сульфат-ионов (мг/л). *Ответ:* 67,16 мг/л.

13. Определите молярную концентрацию хлора в воде, если для его удаления из воды объемом 1 м³ потребовался раствор тиосульфата натрия объемом 500 мл ($c = 0,1$ моль/л). *Ответ:* $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

14. Гидроксид магния получают из морской воды путем осаждения ионов магния известковым молоком. Сколько кубометров воды нужно переработать, чтобы получить 1 т гидроксида магния, если общая минерализация морской воды составляет 35 г/л, причем содержание магния в виде хлорида составляет 9,44 %? *Ответ:* 495,7 м³.

15. Для определения кислорода, растворенного в воде, взяли две пробы в склянки емкостью 500 мл. В первую склянку (рабочий опыт) ввели 1,00 мл MnCl_2 и 3,00 мл щелочного раствора йодид-йодатной смеси; во вторую

(контрольный опыт) – 1,00 мл MnCl_2 , 3,00 мл $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{KOH}$ и 5,00 мл HCl (пл. 1,19 г/мл). После соответствующей обработки из каждой склянки отобрали по 100 мл раствора. На титрование йода в 100 мл раствора было израсходовано 10,25 мл в рабочем опыте и 2,20 мл 0,01 н раствора тиосульфата натрия в контрольном опыте ($K = 1,1440$). Вычислить содержание кислорода, растворенного в воде, в мг/л при нормальных условиях. *Ответ:* 7,41 мг/л.

16. Для определения кислорода, растворенного в воде, взяли две пробы. В первую склянку емкостью 200 мл (рабочий опыт) ввели 1,00 мл MnCl_2 и 3,00 мл щелочного раствора иодид-иодатной смеси; во вторую емкостью 180 мл (контрольный опыт) – 1,00 мл MnCl_2 , 3,00 мл $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{KOH}$ и 5,00 мл HCl (пл. 1,19 г/мл). После соответствующих операций на титрование йода в рабочем опыте израсходовано 8,76 мл и 1,40 мл раствора тиосульфата натрия в контрольном опыте $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{O}_2) = 0,0002600$ г/мл. Вычислить содержание кислорода, растворенного в воде, в мг/л при нормальных условиях. *Ответ:* 9,75 мг/л.

17. Для определения сульфат ионов пробу воды обработали катионитом в H^+ -форме. На титрование 100 мл полученной воды после соответствующей обработки было израсходовано 12,20 мл 0,1 н раствора нитрата свинца $K[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0,8875$. Вычислить содержание сульфат ионов в мг/л анализируемой воды. *Ответ:* 519,7 мг/л.

18. На титрование 200 мл воды в присутствии фенолфталеина израсходовано 2,20 мл раствора едкого натра ($T \text{NaOH} = 0,0003628$ г/мл). Сколько мг свободного диоксида углерода содержалось в 1 л анализируемой воды? *Ответ:* 1,99 мг/л.

19. Для определения железа в воде колориметрическим методом в две мерные колбы емкостью 25,00 мл ввели в первую 6,00 мл и во вторую 9,00 мл стандартного раствора железа ($T \text{Fe} = 0,0100$ г/мл), в третью колбу – 20 мл испытуемого раствора. После добавления соответствующих реактивов были определены оптические плотности растворов на фотоэлектроколориметре: $A_1 = 0,33$; $A_2 = 0,63$; $A_x = 0,51$. Вычислить содержание железа в анализируемой воде в мг/л. *Ответ:* 3,9 мг/л.

20. Для определения железа в воде в мерных колбах емкостью 50,00 мл были приготовлены стандартный и испытуемый растворы. Для приготовления стандартного раствора взяли 8,00 мл раствора соли железа (III) ($T \text{Fe} = 0,0100$ г/мл), а для приготовления испытуемого – 25,00 мл воды.

После добавления соответствующих реактивов оптические плотности растворов определили на фотоэлектроколориметре: $A_{\text{ст}}=0,65$; $A_{\text{x}}=0,62$. Вычислить концентрацию железа в испытуемой воде в мг/л. *Ответ:* 3,05 мг/л.

21. На титрование 200 мл воды из Невы было затрачено 2,25 мл 0,1 н раствора KMnO_4 ($K=0,8466$). Вычислить окисляемость воды и сделать вывод о загрязнении ее восстановителями, если норма окисляемости по кислороду 7,6 мг/л. *Ответ:* 7,62 мг/л.

22. На титрование 100 мл воды из Амура было затрачено 2,80 мл 0,1 н раствора KMnO_4 ($K=0,9450$). Вычислить окисляемость воды и сделать вывод о загрязнении ее восстановителями, если норма окисляемости по кислороду 21,2 мг/л. *Ответ:* 21,16 мг/л.

23. На титрование 200 мл воды из Волги было затрачено 2,40 мл раствора KMnO_4 ($T \text{ KMnO}_4/\text{O} = 0,0008240$ г/мл). Вычислить окисляемость воды и сделать вывод о загрязнении ее восстановителями, если норма окисляемости по кислороду 5,5 мг/л. *Ответ:* 9,89 мг/л.

24. Вода Волги содержит 3,32 мг-экв/л карбонатной жесткости, 6,52 мг-экв/л общей жесткости, 1,56 мг-экв/л магния и 11,0 мг-экв/л свободного диоксида углерода. Сколько мг CaO и Na_2CO_3 требуется для пробного умягчения 1 л воды содово-известковым методом. *Ответ:* 165 мг; 196 мг.

25. Осадок оксида серебра (I) при контакте с водой в небольшой степени переходит в раствор. Укажите молекулярную формулу соединения, в виде которого серебро находится в воде. Определите pH его насыщенного раствора при 25°C. Предельно допустимая массовая концентрация ионов Ag^+ в питьевой воде составляет 0,01 мг/л. Докажите расчетом, что значение той же величины в насыщенном растворе над твердым Ag_2O превышает предельно допустимое. Во сколько раз надо разбавить насыщенный раствор, чтобы эти значения стали равными?

26. Во сколько раз за сутки растение элодея канадская массой 200 кг может снизить концентрацию гидрокарбоната кальция в водоеме объемом 1000 м³, если 100 кг этого растения за 10 часов вызывают осаждение 2 кг углекислого кальция? Начальная равновесная концентрация $[\text{CO}_2] = 30$ мг/л. *Ответ:* в 1,2 раза.

ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

Цель работы: изучение понятий карбонатной, некарбонатной и общей жесткости воды, методов их расчета и экспериментального определения, а также методов умягчения природной воды.

Теоретические основы эксперимента

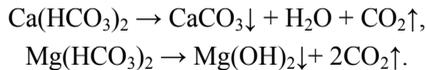
Жесткость воды – это совокупность свойств воды, обусловленная наличием в ней преимущественно ионов кальция и магния. Различают жесткость *кальциевую*, связанную с присутствием в воде ионов Ca^{2+} , и *магниевую*, зависящую от содержания в воде ионов Mg^{2+} . Суммарное содержание этих ионов в воде называется *общей жесткостью воды*. Она подразделяется на *карбонатную жесткость* – концентрацию в воде гидрокарбонатных (и карбонатных при $\text{pH} > 8,3$) солей кальция и магния, и *некарбонатную жесткость* – концентрацию в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот, т.е. сульфатов, хлоридов, нитратов и фосфатов кальция и магния.

Жесткость воды выражается в ммоль-экв/л. Так как 1 ммоль-экв/л соответствует 20,04 мг/л катионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л катионов Mg^{2+} , то общую жесткость воды J_0 можно вычислить по формуле:

$$J_0 = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16}, \quad (1)$$

где $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{Mg}^{2+}]$ – концентрация ионов в мг/л.

Карбонатную жесткость J_k называют *временной*, так как она устраняется при кипячении воды из-за разложения гидрокарбонатов кальция и магния по реакциям:



Выделяющиеся твердые карбонат кальция и гидроксид магния образуют накипь, которая создает многочисленные проблемы при использовании воды. Она забивает просветы труб и оседает на нагревательных элементах, создавая ненужную теплоизоляцию.

Оставшаяся после кипячения некарбонатная жесткость воды $J_{\text{нк}}$ называется *постоянной* жесткостью. Таким образом, $J_0 = J_k + J_{\text{нк}}$. С другой стороны, $J_0 = J_{\text{Ca}} + J_{\text{Mg}}$, где J_{Ca} и J_{Mg} – кальциевая и магниевая жесткость воды.

По величине жесткости воду качественно оценивают следующим образом: очень мягкая – до 1,5 ммоль-экв/л (или единиц жесткости, сокращенно – ед.), мягкая – 1,5÷3,0 ед., умеренно жесткая – 3,0÷6,0 ед., жесткая – 6,0÷9,0 ед., очень жесткая – более 9,0 ед.

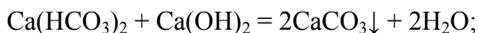
Повышенная жесткость воды, кроме проблемы накипи, увеличивает расход мыла при стирке, так как часть его образует с катионами Ca^{2+} нерастворимый осадок, а качество тканей, стираемых в жесткой воде, ухудшается. В воде с высокой жесткостью плохо развариваются овощи и мясо, так как катионы Ca^{2+} образуют с белками пищевых продуктов нерастворимые соединения. Большая магниевая жесткость придает воде горький привкус. Общая жесткость воды во избежание ухудшения ее органолептических свойств должна быть не более 7 ед. Увеличение общей жесткости воды до 10 ед. иногда допускается по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы.

В поверхностных источниках преобладает, как правило, карбонатная жесткость (70-80% от общей), а магниевая жесткость обычно не превышает 30% от общей. Наибольшего значения жесткость воды достигает в конце зимы, наименьшего – в период паводка. Например, в Волге (г. Н.-Новгород) максимальная жесткость бывает в марте (4,3 ммоль-экв/л), минимальная – в мае (0,5 ммоль-экв/л). В подземных водах жесткость воды более постоянна во времени и зависит от источника.

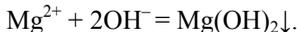
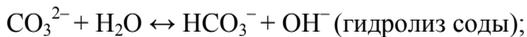
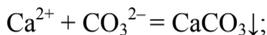
В морях и океанах общая жесткость достигает 65÷130 ед., причем постоянная некарбонатная жесткость гораздо больше временной карбонатной, а магниевая жесткость гораздо больше кальциевой (отсюда горько-солёный вкус морской и океанской воды). Например: Черное море – $\text{Ж}_{\text{Ca}}=12,0$ ед., $\text{Ж}_{\text{Mg}}=53,5$ ед., $\text{Ж}_0=65,5$ ед.; Каспийское море – $\text{Ж}_{\text{Ca}}=36,4$ ед., $\text{Ж}_{\text{Mg}}=30$ ед., $\text{Ж}_0=66,4$ ед.; океан – $\text{Ж}_{\text{Ca}}=22,5$ ед., $\text{Ж}_{\text{Mg}}=108$ ед., $\text{Ж}_0=130,5$ ед.

Умягчение воды. Это процесс обработки воды, поступающей из природных источников на питание паровых котлов и для различных технологических процессов. Цель умягчения воды – удаление из нее ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , обуславливающих жесткость воды, методами химического осаждения или катионирования. Наиболее распространен реагентный известково-содовый метод, т.е. обработка воды гашеной известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и содой Na_2CO_3 .

При добавлении в воду извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снижается карбонатная жесткость воды вследствие протекания реакций:

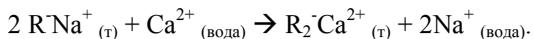


При добавлении в воду соды Na_2CO_3 снижается некарбонатная жесткость воды за счет протекания реакций:



Осадки CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ выделяют из воды фильтрованием. Для более полного осаждения такую обработку производят при температуре 80–90 °С.

В методе *катионирования* происходит обмен ионов, находящихся в твердой фазе, с ионами раствора. Твердое вещество, называемое *катионитом*, при этом не растворяется в растворе и представляет собой природное либо синтетическое полимерное соединение, содержащее функциональные группы, при диссоциации которых в раствор поступают положительные ионы (Na^+ , H^+ или NH_4^+), а твердая поверхность заряжается отрицательно. Катионы из раствора (Ca^{2+} и Mg^{2+}) притягиваются к поверхности твердого тела за счет электростатического взаимодействия и удерживаются катионитом:



Катионит в виде порошка засыпают в колонку и пропускают очищающую воду. После насыщения ионами жесткости катионит регенерируют, пропуская через него раствор хлорида натрия.

Экспериментальная часть

Методы определения жесткости воды

Метод титрования. Карбонатная жесткость $J_{\text{к}}$ определяется кислотно-основным титрованием воды раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого, фиксируется переход окраски из желтой в оранжевую. Общая жесткость определяется J_0 комплексометрическим титрованием пробы анализируемой воды раствором трилона Б в щелочной среде в присутствии индикатора эриохрома темно-синий. Фиксируется переход окраски воды из розовой в голубую. Если комплексометрическое титрование проводить с индикатором мурексид, то можно определить только кальциевую жесткость J_{Ca} . Тогда магниевую жесткость J_{Mg} можно рассчитать по формуле $J_{\text{Mg}} = J_0 - J_{\text{Ca}}$.

Ионометрический метод. Для определения общей жесткости воды используется кальцийселективный электрод, потенциал которого зависит от активности ионов кальция в растворе. Кальцийселективный электрод также чувствителен и к ионам Mg^{2+} , что позволяет определить общую жесткость воды как сумму кальциевой и магниевой жесткости. Используемая в лабораторной работе измерительная система L-микро позволяет непосредственно измерять показатель активности ионов кальция (pCa), представляющий собой отрицательный десятичный логарифм от активности ионов:

$$pCa = -\lg a(Ca^{2+}). \quad (2)$$

Чтобы перейти от активности ионов к их концентрации, нужно построить калибровочный график, измерив величину pCa в растворах с известной концентрацией хлорида кальция.

Опыт 1. Определение карбонатной (временной) жесткости воды методом титрования

Отмерьте по 100 мл водопроводной воды в две конические колбы. Прибавьте в каждую из них по 3 капли индикатора метилового оранжевого и оттитруйте 0,1 н раствором соляной кислоты. Окраска индикатора должна измениться от желтой до розовой. Из двух полученных результатов найдите средний и рассчитайте величину карбонатной жесткости воды (J_k) в ммоль-экв/л по формуле:

$$J_k = \frac{V_{HCl} \cdot C_{HCl} \cdot 1000}{V_{воды}}. \quad (3)$$

где V_{HCl} – объём кислоты, пошедший на титрование, мл;

$V_{воды}$ – объём воды, мл;

C_{HCl} – нормальная концентрация раствора кислоты, моль-экв/л.

Опыт 2. Определение общей жесткости воды ионометрическим методом

Путем последовательного разбавления 1М раствора $CaCl_2$ приготовить растворы концентрацией 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} и 10^{-4} моль/л. Растворы используют в порядке от меньшей концентрации к большей. При смене растворов электроды не ополаскивать, только промокать фильтровальной бумагой!

Для измерения показателя активности ионов кальция открывают программу «L-Химия – практикум», в главном окне нажимают экранную кнопку

«Выбор работы» и переходят в окно выбора эксперимента. Выбирают сценарий «Датчики: Электроды: рСа». В окне запуска эксперимента нажимают экранную кнопку «Проведение измерений» и переходят в окно измерений. Нажимают экранную кнопку «Пуск», в правом верхнем углу появляется значение показателя активности, ждут, когда показание датчика стабилизируется, записывают его и нажимают кнопку «Стоп». Переходят к следующему раствору.

После того, как показатель активности будет измерен во всех приготовленных растворах, электрод промывают дистиллированной водой, промокают фильтровальной бумагой и измеряют значение рСа в водопроводной воде.

Строят графическую зависимость рСа от концентрации Ca^{2+} . По графику, по значению рСа в водопроводной воде, находят молярную концентрацию ионов кальция в водопроводной воде (в моль/л) и пересчитывают её в единицы жесткости, выражая в ммоль-экв/л. Полученная величина есть общая жесткость воды: $J_0 = J_K + J_{\text{нк}}$.

Используя, полученное в первом опыте, значение карбонатной жесткости J_K , вычисляют некарбонатную или постоянную жесткость воды $J_{\text{нк}}$. Делают вывод о степени жесткости исследованной водопроводной воды.

Опыт 3. Устранение карбонатной (временной) жесткости воды

В коническую колбу налейте 100 мл воды с известной жесткостью (результат опыта 2) и прокипятите в течение 30-40 минут. Отметьте выпадение осадка. Какие это соли? Напишите уравнение реакции. Охладив колбу, отфильтруйте осадок, промойте 2 раза дистиллированной водой по 10-15 мл. Ионметрическим методом, аналогично опыту 2, определите жесткость воды и сравните результаты, полученные во всех трех опытах.

Расчетное задание

Определите массы реагентов, необходимых для полного умягчения 10 л исследованной водопроводной воды известково-содовым методом (см. примеры решения типовых задач). Напишите уравнения протекающих реакций.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Вычислите жесткость воды, зная, что в 500 л ее содержится 202,5 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Решение. Рассчитываем жесткость воды по формуле:

$$A = \frac{m}{M_y \cdot V}, \quad (4)$$

где m – масса катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} в воде или соответствующих им солей, мг; M_y – молярная масса эквивалентов катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} или соответствующих им солей, г/моль экв.; V – объем воды, л.

$$M_y(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 1/2M(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 81,05 \text{ г/моль.}$$

Тогда:

$$A = \frac{m_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}}{M_y, \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \cdot V} = \frac{202,5 \cdot 1000}{81,05 \cdot 500} = 5 \text{ ммоль-экв/л.}$$

Пример 2. Сколько граммов CaSO_4 содержится в 1 м^3 воды, если жесткость, обусловленная присутствием этой соли, равна 4 ммоль?

Решение. Из формулы (4):

$$m = A \cdot M_y \cdot V.$$

Молярная масса CaSO_4 136,14 г/моль; молярная масса эквивалента равна $136,14/2 = 68,07$ г/моль.

$$m(\text{CaSO}_4) = 4 \cdot 68,07 \cdot 1000 = 272280 \text{ мг} = 272,280 \text{ г.}$$

Пример 3. Вычислите карбонатную жесткость воды, зная, что на титрование 100 см^3 этой воды, содержащей гидрокарбонат кальция, потребовалось $6,25 \text{ см}^3$ 0,08 н. раствора HCl . Какую массу извести надо добавить к 100 л этой воды для устранения её жесткости?

Решение. Вычисляем карбонатную жесткость:

$$A_{\text{к}} = \frac{\tilde{N}_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{в}} \cdot 100} = \frac{0,08 \cdot 6,25 \cdot 1000}{100} = 5 \text{ ммоль-экв/л.}$$

Массу извести (гидроксид кальция) определяем по закону эквивалентов:

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = J_{\text{к}} \cdot 10^{-3} \cdot V_{\text{воды}} \cdot M_y(\text{Ca}(\text{OH})_2).$$

$$M_y(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/2 \cdot M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 37 \text{ г/моль-экв.}$$

$$\text{Тогда } m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \cdot 37 = 18,5 \text{ г.}$$

Пример 4. Какую массу соды надо добавить к 500 л воды, чтобы устранить ее некарбонатную жесткость, равную 3,7 ммоль-экв/л?

Решение. Массу соды (карбонат натрия) определяем по закону эквивалентов:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = J_{\text{нк}} \cdot 10^{-3} \cdot V_{\text{воды}} \cdot M_y(\text{Na}_2\text{CO}_3).$$

$$M_y(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53 \text{ г/моль-экв.}$$

$$\text{Тогда } m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3,7 \cdot 10^{-3} \cdot 500 \cdot 53 = 98,5 \text{ г.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Чему равна жесткость воды, в 100 л которой содержится 14,632 г гидрокарбоната магния? *Ответ:* 2 ммоль-экв/л.

2. Вычислите карбонатную жесткость воды, зная, что для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 200 см³ воды, требуется 15 см³ 0,08 н. раствора HCl. *Ответ:* 6 ммоль-экв/л.

3. В 1 л воды содержится 36,47 мг ионов магния и 50,1 мг ионов кальция. Чему равна жесткость этой воды? *Ответ:* 5,5 ммоль-экв/л.

4. Какую массу карбоната натрия надо прибавить к 400 л воды, чтобы устранить жесткость, равную 3 ммоль-экв/л. *Ответ:* 63,6 г.

5. Вода, содержащая только сульфат магния, имеет жесткость 7 ммоль-экв/л. Какая масса сульфата магния содержится в 300 л этой воды? *Ответ:* 126,3 г.

6. Вычислите жесткость воды, зная, что в 600 л ее содержится 65,7 г гидрокарбоната магния и 61,2 г сульфата кальция. *Ответ:* 3 ммоль-экв/л.

7. В 220 л воды содержится 11 г сульфата магния. Чему равна жесткость этой воды? *Ответ:* 0,83 ммоль-экв/л.

8. Жесткость воды, в которой растворен только гидрокарбонат кальция, равна 4 ммоль-экв/л. Какой объем 0,1 н. раствора HCl потребуется для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 75 см³ этой воды? *Ответ:* 3 см³.

9. В 1 м³ воды содержится 140 г сульфата магния. Вычислите жесткость этой воды. *Ответ:* 2,33 ммоль-экв/л.

10. Вода, содержащая только гидрокарбонат магния, имеет жесткость 3,5 ммоль-экв/л. Какая масса гидрокарбоната магния содержится в 200 л этой воды? *Ответ:* 51,1 г.

11. К 1 м³ жесткой воды прибавили 132,5 г карбоната натрия. На сколько понизилась жесткость? *Ответ:* на 2,5 ммоль-экв/л.

12. Чему равна жесткость воды, если для ее устранения к 50 л воды потребовалось прибавить 21,2 г карбоната натрия? *Ответ:* 8 ммоль-экв/л.

13. Какая масса CaSO₄ содержится в 200 л воды, если жесткость, обусловливаемая этой солью, равна 8 ммоль-экв/л. *Ответ:* 108,9 г.

14. Какую массу Ca(OH)₂ надо прибавить к 2,5 л воды, чтобы устранить ее жесткость, равную 4,43 ммоль-экв/л. *Ответ:* 0,406 г.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Цель работы: ознакомление с методами очистки сточных вод

Теоретические основы эксперимента

Научно-технический прогресс, улучшая качество жизни человека, одновременно порождает экологические проблемы. В результате деятельности человека в окружающую среду попадает большое число вредных веществ. Большое количество вредных компонентов сбрасывается в водные бассейны. Основными причинами загрязнения гидросферы является сброс сточных вод в реки и озёра.

Сточная вода – это вода, использованная на производственные или бытовые нужды и получившая загрязнения, которые изменили её свойства.

В зависимости от водородного показателя среды pH сточные воды делят на кислые ($\text{pH} < 7$), щелочные ($\text{pH} > 7$) и нейтральные ($\text{pH} \sim 7$). Они могут содержать ионы тяжёлых металлов, нитраты, нитриты, фосфаты и другие токсичные вещества, а также органические вещества различных классов. Наиболее распространёнными загрязняющими веществами в поверхностных водах являются нефтепродукты, фенолы, легкоокисляемые органические вещества, соединения меди, цинка, аммонийный и нитратный азот, лигнин, ксантогенаты, анилин, метилмеркаптан, формальдегид и др., а также тяжёлые металлы и неметаллы II, V и VII групп таблицы Д.И. Менделеева. Например, сточные воды заводов черной и цветной металлургии загрязнены большим количеством взвешенных минеральных веществ, содержат цветные металлы и железо, сульфаты, хлориды, смолы и масла, серную кислоту, железный купорос. Нефтеперерабатывающие заводы и нефтепромыслы сбрасывают нефть и нефтепродукты, хлориды, взвешенные вещества, возможно присутствие железа и сероводорода. Большую опасность представляют сточные воды коксохимических предприятий: смолы, масла, фенолы, аммиак, цианиды, роданиды, большое количество солей неорганических кислот и взвешенных веществ. К сильно загрязненным сточным водам, трудно поддающимся очистке, относятся жидкие стоки целлюлозно-бумажных комбинатов: растворенные органические вещества, волокно, каолин и др. Машиностроительные и автомобильные заводы сбрасывают цианиды, хром, масла и окалину. Основные загрязнители текстиль-

ных предприятий – красители и синтетические поверхностно-активные соединения.

Чаще всего сточные воды предприятий сбрасываются в естественные и искусственные водоемы или систему водоснабжения. В этом случае их требуется очистить до уровня санитарных норм качества воды централизованных систем питьевого водоснабжения или до норм предельно допустимых концентраций (ПДК).

Основные виды методов очистки сточных вод

1. **Механические методы очистки** используются для удаления взвешенных жидких или твердых частиц. При механической очистке из сточных вод путём процеживания, отстаивания и фильтрования удаляется до 90% нерастворимых механических примесей различной степени дисперсности (песок, глинистые частицы, окалина и др.). Вещества, плавающие на поверхности сточных вод (нефть, смолы, масла, жиры, полимеры и др.), задерживают нефте- и маслоловушками и другого вида уловителями, либо выжигаются. Недостатком этого метода является невозможность удаления растворённых в воде органических примесей.

2. **Химические (реагентные) методы очистки** основаны на применении химических реакций, в результате которых загрязнения, содержащиеся в сточных водах, превращаются в соединения, безопасные для окружающей среды или легко выделяются в виде осадков или газов. Они включают в себя нейтрализацию, осаждение, окисление или восстановление примесей.

Сточные воды могут быть кислотными, нейтральными или щелочными. Количественно характер сточной воды выражается значением pH (водородного показателя), который рассчитывается по формуле:

$$pH = - \lg[H^+]. \quad (1)$$

Кислотный характер раствора обусловлен присутствием ионов водорода H^+ , которые образуются при диссоциации кислоты (т.е. при ее распаде на ионы).



В этом случае концентрация ионов водорода будет численно равна концентрации кислоты с учетом коэффициента

$$[H^+] = k \cdot C_M(H_kAn). \quad (2)$$

Значение pH данного раствора будет меньше 7.

Щелочной характер раствора обусловлен присутствием гидроксид-ионов OH^- , которые образуются при диссоциации щелочи (т.е. при ее распаде на ионы).



В этом случае концентрация гидроксид-ионов будет численно равна концентрации щелочи с учетом коэффициента

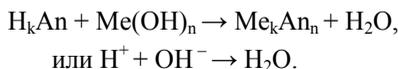
$$[\text{OH}^-] = n \cdot C_M(\text{Me}(\text{OH})_n). \quad (3)$$

Концентрацию ионов водорода находят из соотношения

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}. \quad (4)$$

Значение pH данного раствора будет больше 7.

Если сточные воды имеют кислотный характер, то их нейтрализуют основными реагентами (едким натром NaOH , известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содой Na_2CO_3) и др. Если сточные воды имеют щелочной характер, то их нейтрализуют кислотой. Суть метода нейтрализации можно описать следующим уравнением:



В результате химической реакции ионы водорода «компенсируются» гидроксид-ионами, среда становится нейтральной, значение pH становится практически равным 7.

Ионы тяжёлых металлов можно вывести из воды в виде малорастворимых гидроксидов или солей (например, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, PbSO_4). Осадок собирают, доводят до минимального объёма и захороняют или регенерируют с последующим использованием в производстве.

С помощью окислительно-восстановительных реакций можно превратить вредные вещества в безвредные или в соединения, легко выводимые из раствора. В качестве окислителей обычно используют озон, хлор, гипохлорит натрия и др.

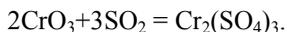
Озонирование применяется для очистки сточных вод от фенолов, нефтепродуктов, сероводорода, мышьяка, поверхностно-активных соединений, цианидов, пестицидов и др. Озон является дезинфицирующим веществом, его используют для нормализации микробиологического состава воды. Достоинством применения озона является отсутствие вредных побочных продуктов, т.к. в результате его восстановления образуется кислород. Широкое применение озона сдерживает его высокая стоимость.

Хлорирование используется для удаления из сточных вод фенолов, крезолов, цианидов, сероводорода и др. Например, цианосодержащие примеси могут быть окислены с помощью хлора до элементарных нетоксичных соединений азота и углерода. Процесс проходит в две стадии:



В некоторых случаях в результате реакции могут образовываться высокотоксичные хлорорганические продукты, поэтому применение хлора стараются ограничивать.

Если сточные воды содержат легко восстанавливаемые примеси, то их можно отделить методом восстановления. В качестве восстановителей используют водород, диоксид серы, сульфиты и др. Например, триоксид хрома CrO_3 можно восстановить диоксидом серы по реакции:



Расчет количества реагента, необходимого для проведения реагентной очистки проводят согласно основному закону стехиометрии:

отношение количеств реагирующих веществ ν (в молях) равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении химической реакции k

$$\frac{\nu_1}{V_2} = \frac{k_1}{k_2}, \quad (5)$$

где индекс 1 относится к очищаемому раствору, а индекс 2 – к реагенту, взятому для реакции.

Количество вещества ν (в молях) может быть рассчитано по следующим формулам:

$$\nu = \frac{m}{M}, \quad (6)$$

$$\nu = z_M \cdot V, \quad (7)$$

где m – масса вещества, z ; M – молярная масса вещества, $z/\text{моль}$; C_M – молярная концентрация вещества в растворе, моль/л ; V – объем раствора, л .

Реагент берут в избытке по сравнению с рассчитанным по уравнению реакции количеством, чаще всего 10%-ным.

3. Физико-химические методы очистки основаны на применении физико-химических процессов. Наиболее распространены следующие методы:

а) **коагуляция** – физико-химический процесс слипания (агрегирования) коллоидных частиц с последующим их выделением механическими метода-

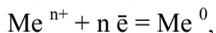
ми. Устойчивость коллоидной частицы обеспечивается отрицательным зарядом ее поверхности, благодаря которому они отталкиваются друг от друга. Специальные вещества – коагулянты – взаимодействуют с коллоидными частицами, в результате чего меняется знак заряда частицы, происходит их сближение и укрупнение. В качестве коагулянтов чаще всего применяются соли железа и алюминия.

б) **флотация** – процесс выделения мелкодисперсных примесей, основанный на различной смачиваемости частиц (капель) жидкостью и на их избирательном прилипании к поверхности раздела фаз «жидкость-газ».

в) **адсорбционные методы** основаны на физическом «сцеплении» молекул извлекаемых веществ с поверхностью твердого тела (адсорбента) без протекания химической реакции. Адсорбенты, применяемые для очистки воды, представляют собой измельченные порошкообразные материалы или гранулы диаметром 0,5-1,0 мм. В качестве адсорбента чаще всего применяют активированный уголь, реже – различные сорта глин, активированный оксид алюминия, полимерные материалы.

г) **ионнообменные методы** очистки сточных вод заключаются в извлечении из раствора иона-загрязнителя и замене его на другие ионы (H^+ , Na^+ , OH^-). Этот процесс протекает на поверхности ионообменных материалов, в структуре которых находят легкоподвижные ионы.

д) **электрохимические методы** предполагают использование электрической энергии для превращения химических соединений и/или их выделения из раствора. Например, при электролизе вредные примеси либо восстанавливаются на катоде, либо окисляются на аноде. Так на катоде, имеющем высококоразвитую поверхность, можно восстановить ионы меди, ртути, олова, свинца, хрома, мышьяка и др. Процесс протекает по схеме:



где Me^{n+} – ион металла с зарядом n^+ , Me^0 – металл.

Количественно процесс электролиза описывается следующей формулой:

$$m = \frac{M \cdot t \cdot I}{n \cdot F},$$

где m – масса выделившегося на электроде или подвергшегося превращению вещества ($г$), M – молярная масса выделившегося на электроде или подвергшегося превращению вещества ($г/моль$), t – время проведения процесса ($сек$), I – сила тока (A), n – количество электронов, $F = 96500 \text{ Кл/моль}$ – постоянная Фарадея.

4. **Биологические (биохимические) методы очистки** основаны на окислении остающихся в воде после механической очистки органических загрязнений с помощью микроорганизмов, способных в процессе своей жизнедеятельности осуществлять минерализацию органических веществ. Подобные микроорганизмы потребляют для своего питания содержащиеся в воде органические соединения и образующие в качестве побочного продукта газы – CO_2 в аэробных условиях (в присутствии кислорода) и CH_4 в анаэробных условиях (в отсутствии кислорода).

В связи со сложностью состава сточных вод для их очистки используют комбинацию различных методов. Например, для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов используют схему, включающую механическую очистку от грубодисперсных примесей, физико-химическую очистку от коллоидных частиц, реагентное обезвреживание сернисто-щелочных стоков и биологическую очистку от органических растворенных примесей. Сточные воды рудообогатительных фабрик содержат преимущественно грубодисперсные примеси, а также различные металлы, кислоты, нефтепродукты, фенолы и крезолы, цианиды, роданиды, мышьяк, поэтому очистка производится в основном тремя методами: механическая очистка, обработка известью, окисление токсичных соединений.

Наилучшим способом очистки является такой, при котором сточные воды от различных предприятий могут нейтрализовать друг друга без выделения токсичных продуктов или осаждают токсичные продукты в виде соединений, которые могут быть где-то использованы. Д.И.Менделеев писал: «В химии нет отходов, а есть неиспользованное сырье».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Очистка сточных вод методом нейтрализации

1. Мерным стаканом отмерьте 20 мл очищаемого раствора № 1. Перелейте в коническую колбу.

2. Определите водородный показатель (рН) очищаемого раствора с помощью бумажного индикатора. Сделайте вывод о характере среды (кислая, щелочная, нейтральная).

3. К кислому раствору добавьте 2-3 капли индикатора фенолфталеина и нейтрализуйте раствор 0,1М раствором щёлочи, приливая его из бюретки по каплям до появления малиновой окраски. Нейтрализацию проводить при постоянном перемешивании. Определите рН с помощью бумажного индикатора.

4. К щелочному раствору добавьте 2-3 капли индикатора метилоранжа и нейтрализуйте раствор 0,1М раствором кислоты, приливая его по каплям из бюретки при постоянном перемешивании до перехода жёлтой окраски в розовую. Нейтрализацию проводить при постоянном перемешивании. Определите рН с помощью бумажного индикатора.

5. Результаты оформите в виде таблицы.

№ очищаемого раствора	рН раствора	Характер среды раствора	Реагент для нейтрализации	Объем реагента, затраченного на нейтрализацию, мл	рН раствора после нейтрализации
1					
2					

6. Напишите уравнение реакции нейтрализации для используемых веществ в молекулярном и ионно-молекулярном видах.

7. Повторите пп. 1-6 для очищаемого раствора № 2.

Опыт 2. Очистка сточных вод от ионов никеля (II) методом осаждения

1. Налейте в стакан 20 мл очищаемого раствора № 3, содержащего сульфат или хлорид никеля (II). Отметьте цвет раствора. *Чем он обусловлен?*

2. Добавьте 10 мл гидроксида натрия. Наблюдайте образование светло-зеленого осадка гидроксида никеля. Напишите уравнение соответствующей реакции в молекулярном и ионно-молекулярном видах.

3. Через 5-10 мин. образовавшийся осадок отфильтруйте. Отметьте, как изменился цвет раствора по сравнению с исходным. *С чем связано изменение цвета раствора?*

Если это необходимо, проведите следующий этап очистки раствора. *Как это определить? Какой этап имеется в виду?*

4. Через осадок на фильтре пропустите 10 мл серной кислоты в коническую колбу. Напишите уравнение соответствующей реакции в молекулярном и ионно-молекулярном видах. Отметьте, каков состав и цвет раствора.

5. Перелейте раствор в склянку или колбу с соответствующей надписью. Этот раствор может быть использован для других целей, либо из него может быть восстановлен металлический никель. Предложите способ восстановления никеля.

Опыт 3. Очистка сточных вод от ионов хрома (VI) методом восстановления

1. Налейте в пробирку 2-3 мл очищаемого раствора № 4, содержащего бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$), и 1 мл 5% раствора серной кислоты, отметьте цвет раствора.

2. Добавьте примерно 2 мл раствора сульфита натрия (Na_2SO_3). Наблюдайте смену окраски раствора на зеленую, что говорит о восстановлении иона $Cr_2O_7^{2-}$ в ион Cr^{3+} . При этом сульфит натрия Na_2SO_3 окисляется до сульфата натрия Na_2SO_4 .

3. Используя метод полуреакций, составьте окислительно-восстановительную реакцию, которая произошла в данном случае.

4. Предложите метод дальнейшей переработки раствора и/или удаления ионов Cr^{3+} из раствора.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Предложите комбинацию методов для очистки сточных вод:

- а) целлюлозно-бумажных комбинатов;
- б) нефтехимического завода;
- в) предприятий цветной металлургии.

2. Начальное значение рН очищаемого раствора равно 13. Предложите реагент для очистки данного раствора. Рассчитайте, какой объём раствора предложенного реагента с концентрацией 0,1 моль/л потребуется для нейтрализации каждого литра данного раствора.

3. Начальное значение рН очищаемого раствора равно 2. Рассчитайте расход соды Na_2CO_3 в год (кг), если годовой объём очищаемой воды равен 1000 м^3 .

4. Для осаждения большинства ионов тяжелых металлов из сточных вод часто применяется гашеная известь – гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Рассчитайте расход гашеной извести в год (кг), если годовой объём очищаемой воды равен 1000 м^3 , а содержание в нем ионов Mn^{2+} составляет 250 мг/дм^3 .

4. Сколько времени (в сутках) понадобится для очищения 1000 м^3 воды, содержащей $12,6 \text{ мг/дм}^3$ ионов меди Cu^{2+} , методом электролиза при силе тока 22 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экология [Текст]: метод. указания / Г.А. Алемаскина, В.А. Векслина [и др.]. – Самара: изд-во СГАУ, 1993. – 44 с.
2. Семенова, И.В. Промышленная экология [Текст]: учеб. пособие для студ. высш. учебн. заведений / И.В. Семенова. – М.: Издательский центр «Академия», 2009. – 528 с.
3. Калыгин, В.Г. Промышленная экология [Текст]: курс лекций / В.Г. Калыгин. – М.: Изд-во МНЭПУ, 2000. – 240 с.
4. Рандольф, Р. Что делать со сточными водами [Текст] / Р. Рандольф; пер. с немец. – М.: Стройиздат, 1987. – 120 с.