

Сумській державний університет
Кафедра загальної хімії

Лабораторний журнал

з курсу «Загальна хімічна технологія»

студента 4 курсу факультету ТеСЕТ

група _____

П.І.Б. _____

2013-2014 н.р.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 1

Окисно–відновні реакції

Мета роботи – вивчення окисно–відновні реакції (ОВР) та знайомство з практичним застосуванням хімічних та електрохімічних ОВР.

Теоретичні відомості. ОВР – реакції, в яких змінюється ступінь окиснення елементів за рахунок зміщення електронів від одних атомів чи іонів до інших. Ці реакції широко розповсюджені в природі та техніці. До ОВР відносяться реакції фотосинтезу вуглеводів зеленими рослинами, реакції горіння, більшість реакцій, за рахунок яких одержують енергію живі організми, процеси одержання металів та їх корозії, процес електролізу та багато інших. Особливості ОВР, основні визначення, порядок складання електронних балансів та визначення напрямку ОВР, обчислення електрорушійної сили (ЕРС) гальванічних елементів, реакції, що протікають при електрохімічній корозії заліза та електролізі водних розчинів і розплавів електролітів, слід вивчити самостійно з використанням підручника.

ЕКПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Обладнання, матеріали та реактиви: установка для дослідження, електролізу води, гальванометр, електролітичний місток, стакани, пробірки, фарфорова чашка, цинкові та мідні пластини, шматочки олова та цинку, залізний дріт, електричні проводи, кристалічний дихромат амонію, нітрит калію, магнієва стрічка, розчини: перманганату калію, сірчаної кислоти (2н), їдкового калі (30%), сульфату цинку (1 М), сульфату міді (1 М), гексаціанофероату (III) калію (червоної кров'яної солі).

Дослід. Електролітичне одержання водню.

Схема дослідної установки. Схема, наведена на рис. 1, включає в себе пристосування для випростування та регулювання

параметрів електричного струму 1–5, електролізу ванну 6 та прилади 7–11 для збору та вимірювання кількості киснево-водневої суміші. Ванна для електролізу (6) місткістю 3 л виготовлена із нержавіючої сталі і на дві третини заповнена електролітом – 30% розчином їдкового калі. Корпус ванни – катод. В корпусі розташований трубчастий електрод–анод.

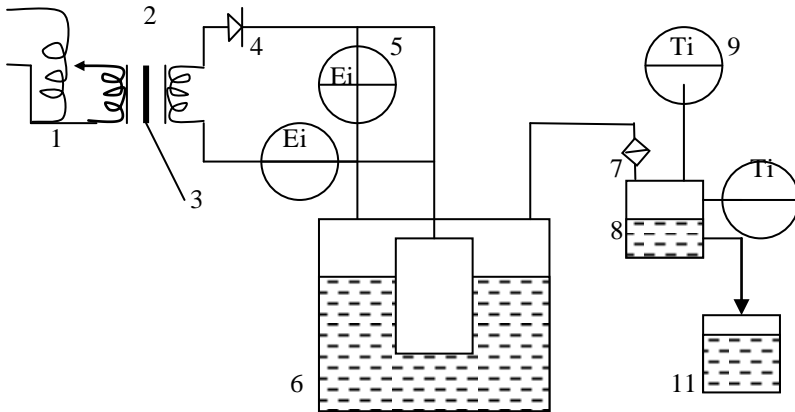


Рисунок 1 – Схема дослідної установки.

- 1 – автотрансформатор; 2 – трансформатор; 3 – амперметр; 4 – випробувач;
 5 – вольтметр; 6 – електролізер; 7 – моностаг; 8 – аспіратор; 9 – манометр;
 10 – термометр; 11 – мірний циліндр

Порядок виконання роботи

1. Під наглядом викладача ввімкнути установку в електромережу.
2. Досягти заданої сили струму і збирати газ, що виділяється в аспіратор, так, щоб зміна тиску. Вимірювана манометром 9, становила 0–20 мл водяного стовпа.
3. Перепад тиску на манометрі 9 регулюється кількістю води, що витікає з аспіратора 8 в мірний циліндр 11.
4. Після досягнення стаціонарного режиму роботи установки виконати задану серію дослідів, зафіксувати за приладами та розрахувати параметри процесу, зазначені в таблиці 1.
5. Математична обробка одержаних даних виконується за методом найменших квадратів.

Таблиця 1 – Енерго–матеріальні балансові характеристики лабораторного електролізера в залежності від сили струму. Час реакції (t) постійні.

Номер досліду	1	2	3
Напруга (U), В			
Перенапруга ванни (ε), В			
Сила струму (I), А			
Фактична про–дуктивність за га–зовою сумішшю ($W_{\text{досл}}^{\Gamma}$), см ³			
Те ж за Н ₂ ($W_{\text{досл}}$), см ³			
Вихід за струмом Н ₂ (η), %			

Перенапруга ванни визначається так:

$$\varepsilon = U - 1,23 \quad (1)$$

де 1,23 – термодинамічна напруга розкладу води, В.

Фактична продуктивність за Н₂ визначається за формулою

$$W_{\text{досл}} = (P/760) \cdot (273/T) \cdot n_{\text{H}_2} \cdot W_{\text{досл}}^{\Gamma}, \quad (2)$$

де P, T – тиск та температура газової суміші в газометрі, мм рт. ст. та К;

n – частка водню в суміші (0,667);

$W_{\text{досл}}^{\Gamma}$ – об'єм газової суміші в газометрі, см³.

Вихід водню за струмом

$$\eta = \frac{100 \cdot W_{\text{досл}}}{W_{\text{теор}}}, \quad (3)$$

де $W_{\text{теор}} = 418 \cdot I \cdot t$, I – сила струму, А; t – термін електролізу, годин.

Звіт о виконанні роботи.

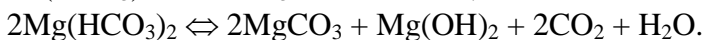
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 2

Визначення загальної твердості води

Мета роботи - визначити загальну твердість в запропонованих зразках природної та водопровідної води.

Теоретичні відомості. Твердість води – один з найважливіших показників її якості. Твердість природних вод обумовлюється наявністю в них солей кальцію і магнію. Вона виражається в мілімолях в літрі іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} . Розрізняють три види твердості: тимчасову, постійну і загальну.

Тимчасова (карбонатна) твердість ($T_{\text{к}}$) обумовлюється головним чином наявністю в воді бікарбонатів кальцію і магнію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ та $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, які під час кип'ятіння випадають у вигляді щільного осаду (нальоту):



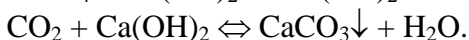
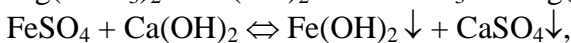
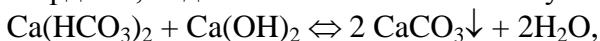
Постійна (некарбонатна) твердість ($T_{\text{н}}$) обумовлюється вмістом у воді хлоридів, сульфатів, нітратів кальцію і магнію, що лишаються під час кип'ятіння в розчиненому стані.

Сума тимчасової і постійної твердості називається загальною твердістю.

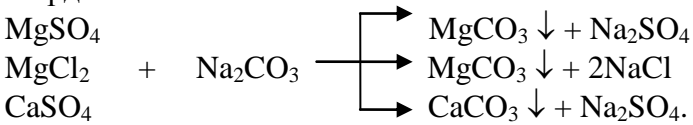
За загальною твердістю, в ммоль/л, Ю природні води поділяють на м'яку ($T_0 < 2$), середню ($T_0 = 2-10$), тверду ($T_0 > 10$).

Пом'якшенням води називається її очищення від солей кальцію і магнію, що створюють твердість води. Одним із найбільш ефективних способів пом'якшення води є вапняно-содовий. У його основі лежать такі реакції:

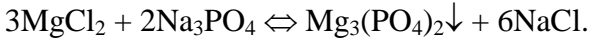
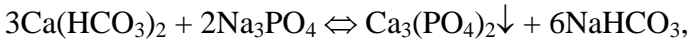
1 Обробка гашеним вапном для усунення тимчасової твердості, видалення іонів заліза і зв'язування CO_2 :



2 Обробка кальцинованою содою для усунення постійної твердості.



3 Обробка тринатрійфосфатом для більш повного осадження катіонів Ca^{2+} та Mg^{2+} :

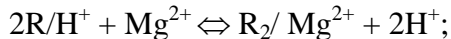
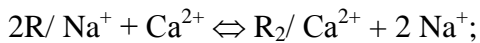


У даний час для пом'якшення, знесолення і знекремнення води застосовують метод іонного обміну. Його суть полягає в тому, що тверде тіло – іоніт – поглинає з розчину електроліту позитивні і негативні іони в обмін на еквівалентну кількість інших однойменно заряджених іонів. У відповідності до знака заряду іонів, що обмінюються розрізняють катіоніти та аніоніти.

Катіоніти – нерозчинні у воді речовини, що являють собою солі або кислоти з аніоном, що обумовлює нерозчинність у воді; катіон (натрій або водень) здатний вступати в обмінну реакцію з катіонами розчину. Катіоніти відповідно називаються Na – катіонітами та H – катіонітами.

Аніоніти – основи чи солі з твердим, нерозчинним катіоном. Вони містять рухому гідроксильну групу (OH – аніоніти).

В основі катіонного процесу пом'якшення лежить реакція обміну іонів Na^+ на H^+ катіонів - на іони Ca^{2+} та Mg^{2+} :



де R – комплекс матриці та функціональної групи без іонного обміну.

Важливою характеристикою іонітів є обмінна ємкість, що показує здатність іоніта поглинати певну кількість іонів за даних умов. Обмінна ємкість визначає тривалість робочого циклу іонітових фільтрів. При досягненні заданої границі обмінної ємкості проводять процес регенерації.

Катіоніти регенерують з розчином NaCl або 1 - 1,5% розчином сірчаної кислоти:



де (n-2) – надлишок NaCl або H₂SO₄ відносно їх стехіометричної кількості.

Під час фільтрування води через шар аніоніта проходить сорбція аніонів за такими рівняннями реакцій:



Регенерація аніонітових фільтрів проводиться, як правило, 4%-ним розчином NaOH:



На рис.2 подана схема установки для пом'якшення води з послідовним використанням Н-катионування та ОН-аніонування. При проходженні води крізь катіоніт вона звільняється від іонів Ca²⁺, Mg²⁺ та Na⁺ в Н-катионовому фільтрі (1), а потім в аніоновому фільтрі (2) з неї видаляються аніони. Далі вода проходить крізь дегазатор (3), де вона вивільняється від кисню і діоксиду вуглецю, і далі крізь збірник (4) до споживача. Для регенерації в фільтр (1) подається розчин сірчаної кислоти, а в фільтр (2) – гідроксид натрію.

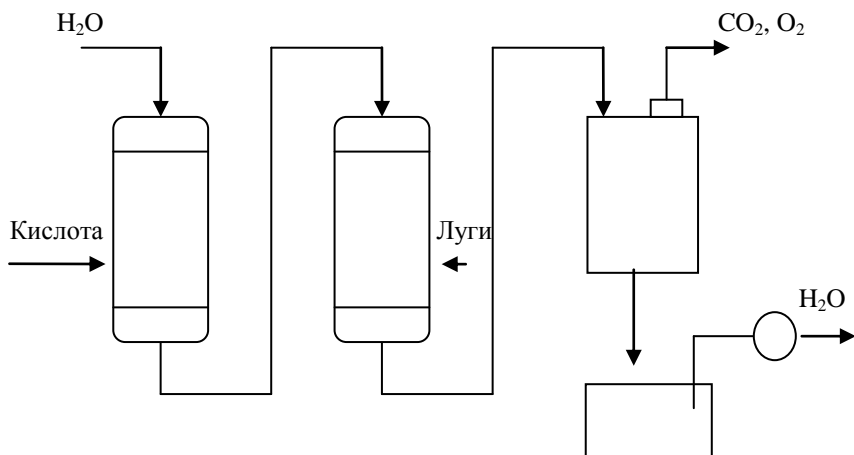


Рисунок 2 - Технологічна схема установки для пом'якшення води

Обладнання, матеріали та реактиви: водопровідна вода для дослідження; розчин ЕДТА з встановленою концентрацією (0,05М); аміачний буферний розчин (рН 8...10); індикатор – еріохром чорний Т (крист.); бюретка; мірний циліндр об'ємом 100 см³ для вимірювання води; мірний циліндр об'ємом 10 мл для вимірювання буферної суміші; колби для титрування (3 шт. на 250 см³), воронки (для бюретонок і для фільтрування води); паперові фільтри; дозатор для піпеток або гумова група; електроплитка.

ЕКПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Бюретку наповнити розчином ЕДТА і з встановленою концентрацією.

Визначити загальну твердість (ЗТ) води. Для цього піпеткою перенести в колбу для титрування 25 см³ водопровідної води, додати 5 мл аміачної буферної суміші (мірний циліндр на 10 мл) та 5-7 крапель індикатора еріохрому чорного Т. Вміст колби титрувати розчином ЕДТА з встановленою концентрацією до переходу з кольору з червоного вина в синій. В кінці титрування розчин ЕДТА повільно додають по одній краплі, щоб червоний відтінок розчину повністю зник. Титрування повторюють до отримання трьох результатів, що збігаються, розраховують середній об'єм ЕДТА (V ЗТ).

Визначити постійну твердість води (ПТ). Для цього 100 см³ водопровідної води кип'ятити протягом 10 хв., відфільтрувати утворений осад, до 25 мл фільтрату додати 5 см³ аміачної буферної суміші, 5-7 крапель індикатора і титрувати робочим розчином ЕДТА Б так само, як і при визначенні загальної твердості. За результатами трьох титрувань, що збігаються, знайти середній об'єм ЕДТА (V ПТ).

Результати титрувань занести до таблиці 2.

Таблиця 2

Номер титрування	V(H ₂ O), см ³	C (ЕДТА), моль/л	V(ЕДТА/ЗТ), см ³	V(ЕДТА/ПТ), см ³
1	25			
2	25			
3	25			

$$ЗТ = \frac{2C(ЕДТА) \cdot V(ЕДТА/ЗТ) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

$$ПТ = \frac{2C(ЕДТА) \cdot V(ЕДТА/ПТ) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

$$ТТ = ЗТ - ПТ,$$

де ЗТ – загальна твердість води, ммоль/л;

C(ЕДТА) – молярна концентрація ЕДТА, моль/л;

V(ЕДТА) – об'єм титранту, що використаний на титрування, см³.

V(H₂O) – об'єм води, взятої для аналізу;

ТТ – тимчасова твердість.

Множники 2 і 1000 введені у формулу для розрахунку загальної твердості води з метою отримання кінцевого результату в вигляді сумарного числа ммоль еквівалентів іонів Ca²⁺ та Mg²⁺ (множник 2) в 1 л води (множник 1000).

Звіт о виконанні роботи.

Оформити протокол лабораторної роботи. Записати рівняння реакцій, що проходять при титруванні, пояснити механізм дії індикатора та роль аміачної буферної суміші.

У висновку навести числові результати для ЗТ, ПТ, ТТ і оцінити якість водопровідної води згідно з ДЕСТ.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 3

Визначення фтору потенціометричним методом

Мета роботи - оволодіти методикою визначення фтору потенціометричним методом.

Теоретичні відомості. Методика необхідна для визначення масової частки фтору в шихті, пилу, готовому продукті.

Методика використовується для визначення масової частки фтору в межах від 0,05 до 4%.

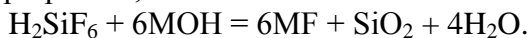
В основі методу лежить пряме потенціометричне визначення масової частки фтору за допомогою фторидного селективного електрода.

Фторид – селективний електрод працює як вимірювальний на пару з допоміжним хлорсрібним електродом. Діючим елементом вимірювального електрода є кристал LaF_3 , розміщений на його кінці.

У хлорсрібному електроді насичений розчин хлористого калію повільно витікає в розчин, що аналізується, крізь пористу перетинку і створює чітку межу між розчином хлористого калію і тим, який аналізується. В цьому випадку дифузійний потенціал між розчинами має дуже слабку стабільну величину, що дозволяє проводити вимірювання з високою точністю. В основі потенціометричного визначення лежить вимірювання е.д.с., що виникає в ланцюжку – допоміжний електрод (хлорсрібний) з постійним потенціалом – вимірювальний (фторселективний), потенціал якого змінюється залежно від концентрації іона в розчині, що аналізується. Під час зміни потенціалу фторселективний електрод разом з хлорсрібним занурюють в розчин, що аналізується. Електродна пара таким чином складає гальванічний елемент, напруга якого вимірюється в мілівольтах.

Графічну залежність е.д.с. від логарифма концентрації стандартних розчинів, що вимірюються, використовують як робочий графік під час визначення концентрації іонів F^- в цьому розчині.

Оскільки в основному в промислових середовищах одночасно наявні іони F^- та SiF_6^{2-} , а мембранний електрод селективний лише до F^- , комплексний іон SiF_6^{2-} , попередньо порушують при $pH = 8,4 - 10$.



При цих значеннях pH в осад випадають оксиди алюмінію і заліза, які можуть утворювати фторидні комплекси і тим самим заважають визначенню фтору. Вплив іонів заліза і алюмінію, що заважає, усувають введенням комплексоутворюючого агента – цитратного буферного розчину ($pH=6$).

Вміст в пробах фосфат-іона не заважає визначенню масової частки фтору за допомогою фторселективного електрода.

Нижня межа виявлення фтору – 10^{-5} моль/дм³, або 0,002%.

Лінійність градуувального графіка спостерігається до $2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Тривалість аналізу – 25-30 хвилин.

Обладнання, матеріали та реактиви: іонометр; фторселективний електрод; хлорсрібний електрод; сушильна шафа; аналітичні терези; технічні терези; мірні циліндри об'ємом 25 см³; мірні колби об'ємом 1000, 500, 250, 50 см³; піпетки об'ємом 50, 10 см³; оцтова кислота (льодяна); гідроокис натрію (крист.); аміак водний (25% розчин); натрій фтористий (крист.); натрій хлористий (крист.); натрій лимонно-кислий (крист.); кислота соляна, розведена 1:1; кислота азотна, розведена 1:1; фенолфталеїн (індикатор) - спиртовий розчин з масовою часткою 1%, спирт етиловий технічний.

Експериментальна частина

1. Побудова градуувального графіку

Для побудови градуувального графіку готують серію розчинів для порівняння: в чотири стакани місткістю 50 см³ кожен вносять по 30-40 см³ розчину порівняння різної концентрації. Стакани по черзі ставлять на магнітну мішалку,

занурюють в них іони електрода і під час перемішування вимірюють величину е.д.с.

Зняття градуовального графіка ведуть від розчину з найменшою концентрацією $C(\text{NaF}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ до більшої $C(\text{NaF}) = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³.

За отриманими даними будують градуовальний графік на міліметровому папері, відміряючи на осі абсцис концентрації фтору в розчинах порівняння в моль/дм³, а на осі ординат – значення е.д.с., мВ, що їм відповідають.

Кожна точка градуовального графіка має бути середнім арифметичним двох паралельних вимірювань.

2. Розкладення проб пилу і шихти

Наважку проби пилу або шихти масою 1 г, взяту з похибкою не більше 0,02 г, помістити в мірну колбу місткістю 250 см³, приливати циліндром 10 см³, суміші соляної і азотної кислот, розведених 1:1, та нагрівати на електроплитці, періодично помішуючи майже до кипіння, але не кип'ятити. Після розчинення наважки колбу охолоджують, довести вміст колби до мітки і перемішують.

3. Виконання вимірювань

10 см³ отриманого розчину піпеткою перенести у мірну колбу місткістю 50 см³, додати 3-5 крапель фенолфталеїну і по краплях доливати розчин аміаку з масовою часткою аміаку 25% до появи рожевого кольору, потім додати циліндром 25 см³ буферного розчину, довести вміст колби до мітки і перемішати.

Вимірюють е.д.с. отриманого розчину на іонометрі, як при знятті градуовального графіка, після кожного вимірювання ретельно миючи електроди дистильованою водою.

4. Обробка результатів аналізу

Масову частку фтору (X) у відсотках розраховують за формулою

$$X = \frac{a \cdot 19 \cdot 50 \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot 10 \cdot H} = \frac{a \cdot 2375}{H},$$

де a – молярна концентрація фтору, отримана за градувальним графіком, моль/дм³; 19 – атомна маса фтору; H – маса наважки проби, що аналізується, г.

Звіт о виконанні роботи.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 4 - 5

Технологія виробництва суперфосфату

Мета роботи – вивчити технологію виробництва суперфосфату, освоїти фотоколориметричну методику аналізу фосфорних добрив.

Теоретичні відомості. Основною сировиною для виробництва суперфосфату є фторапатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Процес виробництва складається з таких стадій:

- 1 Змішування апатиту з сірчаною кислотою.
- 2 Утворення та твердіння суперфосфатної пульпи.
- 3 Дозрівання суперфосфату на складі.
- 4 Нейтралізація та гранулювання.
- 5 Уловлювання сполук фтору.

Кінцевий продукт утворюється у два етапи на стадіях 2 і 3.

На першому етапі відбувається хімічне розчинення зовнішнього шару частинок апатиту:

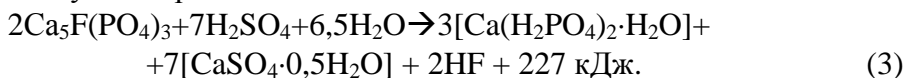


Фосфогіпс, що утворюється і кристалізується на поверхні частинок апатиту, утруднює доступ до внутрішньої зони частинок. Крім того, структурна мережа кристалів фосфогіпсу утримує значну кількість рідини, сметаноподібна пульпа вихідних апатиту та сірчаної кислоти твердішає.

Друга стадія проходить повільно і завершується лише на складі:



Підсумкова реакція



Це складний гетерогенний процес, швидкість якого обумовлюється дифузійними стадіями. Найсильніше впливають на швидкість і вихід продукту концентрація сірчаної кислоти, температура та дисперсність апатиту.

Кількісне визначення вмісту фосфору у мінеральних добривах проводять колориметричним методом, шляхом вимірювання оптичної густини розчину, що містить продукт відновлення комплексної фосфорномолібденової кислоти.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Обладнання, матеріали та реактиви. Мірний циліндр; мішалка; повітряний термостат; фотоелектро-колориметр; мірні колби; піпетки; стакани; соляна кислота 20 %; сірчана кислота ($d=1,84 \text{ г/см}^3$); відновлювальний розчин (готується з метолу, перосульфату натрію); розчини молібдату амонію, ацетату натрію; стандартний розчин фосфату калію.

МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ СУПЕРФОСФАТУ

Норму сірчаної кислоти, яка потрібна для розкладання фторапатиту, розраховують за рівнянням реакції (3). На 3 моля P_2O_5 (426 г P_2O_5) потрібно 7 молів H_2SO_4 (686 г), тобто на 1 ваг.ч. P_2O_5 потрібно 1,61 ваг.ч. моногідрату H_2SO_4 .

Приклад. Розрахувати норму 68% H_2SO_4 для розкладання 100 г апатитового концентрату, який містить 39 % P_2O_5 .

Розв'язок. Для цього потрібно моногідрату $1,61 \cdot 39,0 = 62,8$ г, або 68% розчину кислоти:

$$62,8 \cdot 100 / 68 = 92,3 \text{ г.}$$

Об'єм кислоти на розкладання 100 г апатиту дорівнює

$$92,3 / 1,5878 = 58,2 \text{ см}^3,$$

де 1,5878 – густина 68% H_2SO_4 при 20^0C , г/см³.

Дослід 1 Одержання суперфосфату

Відміряти мірним циліндром потрібну кількість 68% сірчаної кислоти. Кислоту налити у фарфоровий стакан місткістю 250 мл і підігріти до $60-70^0\text{C}$. Протягом 3-5 хвилин внести у стакан наважку апатиту і змішати з кислотою. Стакан поставити на годину у повітряний термостат (сушильну шафу) з

температурою 100-105⁰С. Одержаний у результаті суперфосфат перенести із стакана у фарфорову чашку, подрібнити і перенести у слоїк. Визначити вміст P₂O₅ у суперфосфаті.(дослід 2)

Дослід 2 Визначення вмісту P_2O_5

Наважку суперфосфату (2 г з точністю до 0,001 г) перенести у стакан або конічну колбу місткістю 250–300 мл, додати декілька мілілітрів дистильованої води і 50 мл 20% розчину соляної кислоти. Накрити колбу годинниковим склом, довести до кипіння і кип'ятити 30 хвилин, періодично помішуючи.

Реакційну масу розвести удвічі дистильованою водою і перенести у мірну колбу місткістю 250 мл. Охолодити до $20^{\circ}C$, долити водою до позначки і профільтрувати.

У мірну колбу місткістю 100 мл перенести піпеткою 1 мл фільтрату, додати 49 мл дистильованої води, 5 мл відновлюючого розчину, 10 мл розчину молібдату амонію і залишити на 10 хвилин. Потім додати 20 мл розчину ацетату натрію, долити водою до позначки і перемішати.

Розрахувати вміст P_2O_5 (C) за формулою

$$C(P_2O_5) = \frac{250 \cdot 100 \cdot a}{1,0 \cdot g} \% \quad (7)$$

де g – наважка суперфосфату, мг;

a – вміст P_2O_5 за градувальним графіком.

Калібрувальний графік побудувати з використанням модельних зразків фосфатів з відомим вмістом P_2O_5 .

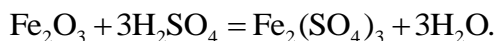
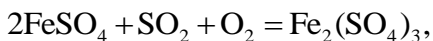
Звіт о виконанні роботи.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

Химия воды. Коагуляционная очистка сточных вод

Вода - главный компонент живых организмов и той среда, в которой живет человек, она в громадных количествах образуется и используется в технологических процессах, коммунальном хозяйстве, животноводстве. Свойства воды предстоит рассмотреть на примере коагуляционного осветления и обесцвечивания сточных вод (коагуляция - это свертывание, сгущение, слипание в хлопья взвешенных и коллоидных частиц).

Для водных систем эффективными коагулянтами (веществами, вызывающими коагуляцию) являются соли алюминия и железа. При очистке сточных вод экономически выгодно использовать сульфат оксида железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, получаемый из отходов:



Эколого-экономическая ценность получаемых таким образом коагулянтов заключается в полезном использовании малоценных вторичных ресурсов и создании устойчивых звеньев безотходного производства.

Цель работы - Ознакомиться с химией воды, технологией и теорией коагулирования коллоидных частиц. Осуществить очистку сточной воды железным коагулянтом.

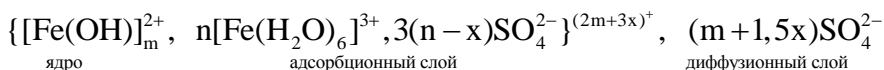
Теоретическая часть.

Коллоидные растворы

Гидролиз $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ заканчивается образованием высокодисперсной системы, называемой коллоидным раствором или золем, состоящим из отдельных сложных частиц мицелл и жидкой дисперсной среды - воды. На поверхности ядра, например, агрегатов молекул $[\text{Fe}(\text{OH})_m]^{2+}$, обладающего большой поверхностью, адсорбируется $2n$ гидратированных ионов Fe^{3+} и

$3(n - x)$ ионов SO_4^{2-} , которые вместе образуют так называемый адсорбционный слой. Последний в целом оказывается положительным заряженным, так как число SO_4^{2-} -ионов меньше числа Fe^{3+} -ионов.

Ядро с адсорбированными ионами называют частицей. Частица вместе с противоионами, образующими так называемый диффузионный слой и нейтрализующими ее, составляет мицеллу



Коагуляция. Механизм и технология

Коллоидные частицы, содержащиеся в воде, обычно заряжены отрицательно. Отталкиваясь друг от друга, они длительное время (месяцы, годы) не выпадают в осадок. При контакте противоположно заряженных коллоидов происходит их взаимная нейтрализация, коагуляция и седиментация (выпадение осадка), вода осветляется. За счет адсорбции удаляются также ионы тяжелых металлов, фтора и фосфатов, микроорганизмы, механические примеси, гуминовые и другие красящие вещества, вода обесцвечивается и обеззараживается.

Мицеллы, концентрация которых в большом объеме воды очень мала, находятся в непрерывном движении. В результате диффузионный слой как бы отстаёт, отрывается от частицы. Часть анионов теряется. Коллоидная частица приобретает положительный, а вода - отрицательный заряд. Между частицей и раствором возникает разность потенциалов (рис.1). Этот скачок потенциалов называется электрокинетическим или ξ (дзета) - потенциалом, чем он больше, тем устойчивей коллоидный раствор.

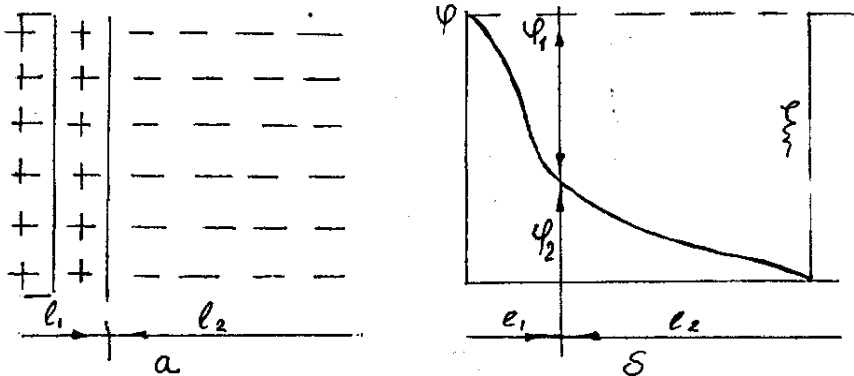
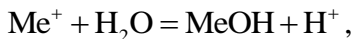


Рисунок 1 - Двойной электрический слой (а) и падение потенциала $\varphi(\sigma)$ у частицы коллоида:

l_1 - адсорбционный слой ; l_2 - диффузионный слой

При попадании коагулянта в воду происходит сильное сжатие двойного электрического слоя у частицы загрязнителя. Это открывает возможность для лишения их заряда и слипания в хлопья. Особенно быстро коагуляция идет при $\xi = 0$ (изоэлектрическое состояние).

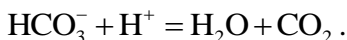
Процесс коагулирования происходит в несколько стадий. При смешивании раствора коагулянта с водой никаких видимых изменений не происходит. Затем вода мутнеет, вследствие гидролиза соли образуется большое количество мельчайших частиц – гидроксидов железа (до 5000 штук в 1 см^3), которые в дальнейшем агрегируют в более крупные хлопья. После того как число частиц в 1 см^3 достигает 5-10, начинается осаждение хлопьев. Лимитирующий процесс – стадия образования частиц гидроксидов металлов



где Me^+ - катион соли.

Скорость этого процесса прямо пропорциональна концентрации катиона. Однако на практике процесс осуществляется лишь в узкой зоне соотношения концентрации коагулянта и частиц мути в воде. При избытке коагулянта может произойти перезарядка коллоидных частиц мути, и коагуляция

последней не осуществится. Согласно принципу Ле-Шателье равновесие реакции (5) может быть смещено вправо путем связывания ионов водорода. Это значит, что повышение pH раствора будет способствовать более полному гидролизу соли. На практике связывание выделяющихся H^+ -ионов производится гидрокарбонат-ионами HCO_3^- , содержащимися в воде и определяющими ее временную жесткость:



При недостатке HCO_3^- -ионов (кислые и нейтральные воды) очищаемую воду искусственно поддерживают известковым молоком $Ca(OH)_2$, которое связывает H^+ -ионы гидроксильными группами.

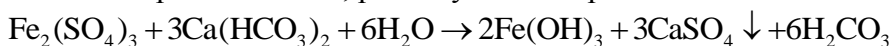
Технология очистки воды коагулированием включает следующие процессы:

- приготовление и дозирование раствор коагулянта;
- смешивание коагулянта с водой;
- хлопьеобразование и адсорбция примесей на хлопья;
- укрупнение взвесей и отделение их от вода;
- обеззоливание осадков.

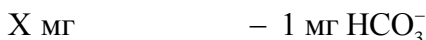
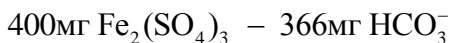
Эти процессы обычно осуществляются в составе современных комплексов биохимической очистки сточных вод, предусматривающих аэробную переработку органических загрязнений активным илом (бактериями) и анаэробное сбраживание избыточного ила с выделением метана CH_4 .

Параметры процесса

Время пребывания сточных вод в промышленных камерах – хлопьеобразователях составляет от 15 до 60 минут. Дозы коагулянтов для доочистки биологически очищенных сточных вод составляют 3-15 г/м³, а для очистки городских сточных вод - 30-50 г/м³ (в пересчете на Al_2O_3). Максимальное количество коагулянта находится в соответствии с содержанием в воде бикарбонат-ионов, расходуемых по реакции

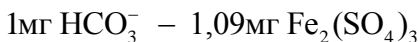


Согласно реакции 400 мг $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ вступает в реакцию с шестью миллимолями ионов HCO_3^- (или $6 \times 61 = 366$ мг HCO_3^- -ионов), а один мг HCO_3^- -ионов – соответственно с 1,09 мг $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



Отсюда $X = 1,09$ мг.

Например, пусть временная жесткость воды 3 ммоль/л ($3 \times 61 = 183$ мг HCO_3^- /(л)). Тогда максимальная доза коагулянта будет равна



Отсюда $X = 199,5$ мг $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /(л) или в перерасчете на $\text{Al}_2\text{O}_3 - 50$ г/м³.

Определив расчетным путем максимальную дозу коагулянта, ставят серию визуальных опытов по установлению его потребной дозы.

Воду подвергают дальнейшему анализу, определяя ее прозрачность, цветность, окисляемость с тем, чтобы данные показатели отвечали стандарту.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1 *Определение осветляющей способности коагулянта*

Использовать 1 мл 5% раствора коагулянта и эталонный мутнитель (для искусственной мутности вода), приготовленные лаборантом.

В 6-10 цилиндров емкостью 250 мл налить искусственно замутненную воду и мерной пипеткой добавить раствор коагулянта по 0,5; 1,0; 1,5 и т.д. мл. Перемешать смесь пятикратным опрокидыванием в руках цилиндров (закрывать ладонью) после чего оставить в покое на 30 минут и визуально

отметить номер цилиндра, где произошло лучшее осветление воды. Рассчитать оптимальную дозу коагулянта.

Пример. Лучшее осветление наблюдается в цилиндре №3 при добавлении к воде 1,5 мл (1,5 г) 5% раствора коагулянта. Из определения процентной концентрации имеем:

в 100 г раствора коагулянта содержится 5 г

1,5 г X г

Откуда $X = 0,075$ г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на 250 мг воды или 0,300г/л, или 300 г/м³ воды. Делаем пересчет на Al_2O_3 :

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

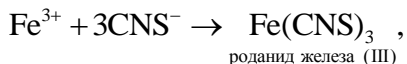
400 г - 102 г

300 г - X г.

Откуда $X = 75$ г/м³.

Опыт 2 Определение содержания остаточного Fe^{3+} -иона

1. Подготовить стандартную шкалу цветности. Взять пять цилиндров емкостью 100мл, в которые внести соответственно 1, 2, 3, 4 и 5 мл стандартного раствора с содержанием 1 мл 0,1 мг Fe^{3+} -ионов. Разбавить водой до 50 мл и внести в каждый цилиндр по 2 мг концентрированной HNO_3 и 5 мл 10% раствора NH_4CNS . Протекает характерная реакция на Fe^{3+} -ион:



$\text{Fe}(\text{CNS})_3$ обладает интенсивной красной окраской.

Довести объем дистиллированной водой до 100 мл и перемешать.

2. Подготовить пробу исследуемой воды. Взять цилиндр на 100 мл, внести 50 мл осветленной воды (в нашем примере это вода из цилиндра №3), прилить 2 мл концентрированной HNO_3 и 5 мл NH_4CNS , дистиллированной водой довести до метки.

3. Произвести сравнение полученных ярко-красных растворов со стандартной шкалой.

Рассчитать содержание Fe^{3+} -иона m мг/л в осветленной воде:

$$m = \frac{d \cdot 1000}{V}$$

где d - количество Fe^{3+} -иона в стандартном режиме (цилиндре), который по окраске подходит к определенной пробе, мл; V - количество осветленной воды, взятой для анализа, мл.

ВЫВОДЫ

- 1 Изложить свои наблюдения о физико-химических свойствах сточных вод.
- 2 Записать результаты расчетов и визуального анализа максимальной и оптимальной доз коагулянтов, содержания железа в осветленной воде.