

Владимирский государственный университет

**Промышленная экология.
Прикладная экология**

**Методические указания к лабораторным работам
Часть 2**

Владимир 2003

Министерство образования Российской Федерации
Владимирский государственный университет
Кафедра экологии

ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ. ПРИКЛАДНАЯ ЭКОЛОГИЯ

Методические указания для проведения к лабораторным работам

Часть 2

Составители:
Н.В. СЕЛИВАНОВА
Р.И. БАТЫГИНА
Л.А. ШИРКИН

Владимир 2003

УДК 628.33

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент
Владимирского государственного университета

Л.А. Дуденкова

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Владимирского государственного университета

Промышленная экология. Прикладная экология: Метод. указания к лабораторным работам: В 2 ч./ Сост.: Н.В. Селиванова и др.; Владим. гос. ун-т. Владимир, 2003. Ч. 2. 34 с.

Разработаны для проведения лабораторных работ по дисциплинам «Промышленная экология» (специальность 320700), «Прикладная экология» (специальность 013100), а также могут быть использованы при изучении дисциплины «Охрана окружающей среды» (специальность 290700) и «Рекуперация отходов» (специальность 320700).

В 1-й части рассматривались лабораторные работы по дисциплинам «Промышленная экология», «Прикладная экология», «Охрана окружающей среды».

Предназначены для студентов IV – V курсов дневной и заочной форм обучения.

Табл. 7. Ил. 5. Библиогр.: 5 назв.

УДК 628.33

Лабораторная работа № 1

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЯ-СЫРЦА ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ

Цель работы

Изучение процесса получения угля-сырца из отходов древесины и определение его характеристик.

Оборудование и материалы

Установка, сушильный шкаф, муфельная печь, щипцы для тиглей, весы аналитические, секундомер, древесные опилки.

Общие положения

Промышленные отходы, содержащие различные виды органических веществ (например опилки, стружки, обрезки – в деревообрабатывающей промышленности; косточки и скорлупа плодов, остатки стеблей, кора и стержни початков – в сельском хозяйстве; кости животных – в пищевой промышленности и т.д.), могут послужить наряду с другими естественными и искусственными органическими материалами прекрасным сырьём для получения пористых углеродных адсорбентов – активных углей, широко используемых в промышленности с целью очистки жидких, газообразных сред, рекуперации содержащихся в них ценных компонентов и производства катализаторов.

Активные угли выпускаются промышленностью в двух видах: порошкообразном и гранулированном. Производство активных углей включает следующие основные операции:

- термическую обработку сырья без доступа воздуха с получением угля-сырца (карбонизацию, сухую перегонку, пиролиз, термолиз, пирогенетическое разложение);
- активацию угля-сырца при повышенных температурах с использованием различных агентов активации, приводящую к образованию товарного продукта.

Цель первой операции – удаление из отходов летучих веществ, влаги, смол при $t = 250 - 450$ °С, скорость нагревания должна быть невысокой. При нагревании до 150 °С удаляется в основном влага, при 170 – 280 °С выделяются оксид и диоксид углерода, а также небольшое количество уксусной кислоты и спиртов (табл. 1).

Таблица 1

Выход важнейших продуктов при сухой перегонке древесины

Продукт	Выход, в абс %	
	Берёза	Сосна
Уголь древесный	31,80	37,83
Углекислый газ (CO ₂)	9,96	19,13
Угарный газ (CO)	3,32	3,74
Метан	0,54	0,59
Непредельные углеводороды	0,19	0,23
Уксусная кислота	7,08	3,50
Метиловый спирт	1,60	0,83
Ацетон	0,19	0,18
Метилацетат	0,02	0,01
Смола растворимая	0,15	8,03
Смола нерастворимая	7,93	11,79
Вода	до 100	до 100

В среднем при пиролизе и сухой перегонке из отходов древесины получается 32 – 38 % угля-сырца, 45 – 50 % жидких веществ, 16,5 – 18 % газообразных продуктов. Выход продуктов зависит от качества сырья, от его крупности и влажности, температуры и скорости нагрева. Увеличение скорости процесса ведёт к уменьшению выхода угля и возрастанию выхода смолы.

Активация угля-сырца имеет цель развить в нём микропористую структуру. Методы активации:

- окисление угля сырца при повышенных температурах газом или водяным паром (наиболее часто встречается газ диоксид углерода, температура – около 900 °С);
- обработка различными реагентами.

Окисление водяным паром осуществляется по следующим реакциям:

- 1) $C + H_2O = CO + H_2\uparrow$;
- 2) $CO + H_2O = CO_2 + H_2\uparrow$.

Порядок выполнения работы

Опилки массой m (≈ 250 г) помещают в кварцевую трубку, которая закрывается с обоих концов специальными пробками (рис. 1).

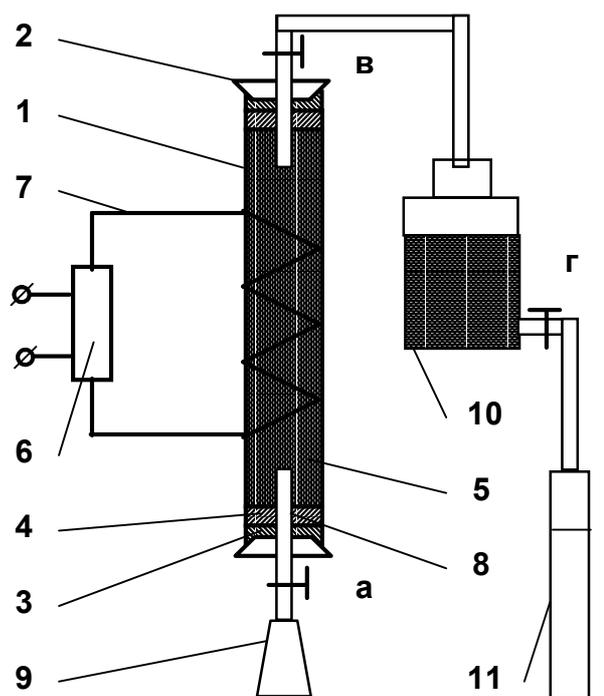


Рис. 1. Схема лабораторной установки:
 1 – кварцевая трубка; 2, 3, 4 – пробки; 5 – исходный продукт;
 6 – латр; 7 – нагревательный элемент; 8 – трубки; 9 – ёмкость;
 10 – аспиратор; 11 – цилиндр; а, в, г – краны

При закрытых кранах с помощью латра температура в кварцевой трубке повышается до 150 °С, и при этой температуре выдерживают опилки 30 мин. Открывают краны *в* и *г* и поднимают температуру в

кварцевой трубке до 250 – 300 °С, которая выдерживается в течение 1 ч. При этом выделяются пары воды и газообразные продукты через кран *в* попадают в аспиратор, где вода вытесняется через кран *г*. В цилиндре 11 масса воды будет равна массе выделившихся газа и пара. Закрывают краны *в* и *г*, отключают латр и открывают кран *а*. Смольный дистиллят через кран *а* стечёт в ёмкость 9. После полного охлаждения установки уголь-сырец вынимается и взвешивается с точностью до 0,1 г.

Определяются выход и характеристики угля-сырца и других продуктов:

1. Влажность.
2. Зольность.
3. Сорбционная ёмкость [2].

Определение влажности. Навеска исходного продукта $m_{исх}$ (не менее 10 г) взвешивается с точностью до 0,01 г, помещается в сушильный шкаф, где сушится при $t = (105 \pm 5) ^\circ\text{C}$ до постоянного веса $m_{кон}$.

Определение зольности. Исходное сырьё навеска $m_{исх} = (1 \pm 0,1)$ г помещается в фарфоровую чашку, ставится в муфельную печь, нагретую до 250 – 300 °С. Постепенно температуру в муфеле поднимают до $(660 \pm 25) ^\circ\text{C}$ и выдерживают в течение 1 ч. Тигель щипцами вынимают из печи, охлаждают до 20 °С и взвешивают ($m_{кон}$).

Обработка результатов

Исходная навеска – m , г;

Масса жидкого смольного дистиллята – m_1 , г;

Масса угля-сырца – m_2 , г

Объём воды в цилиндре – V , мл;

Масса газа + пара – m_3 , г;

Влажность – w , %;

Плотность воды – ρ , г/см³.

1. Выход угля сырца:

$$m_2 = m - m_1 - m_3;$$

От исходного влажного материала, %:

$$\gamma = \frac{m_2}{m} 100;$$

От исходного материала (по сухому), %:

$$\gamma' = \frac{m_2}{m \left(1 - \frac{w}{100} \right)} 100.$$

2. Выход дистиллята:

x_1 – к исходному влажному материалу, %:

$$x_1 = \frac{m_1}{m} 100;$$

x_2 – с учётом влажности исходного материала, %:

$$x_2 = \frac{m_2}{m \left(1 - \frac{w}{100} \right)} 100.$$

3. Влажность w , %:

$$w = \frac{m_{\text{исх}} - m_{\text{кон}}}{m_{\text{исх}}} 100.$$

4. Зольность A , %:

$$A = \frac{m_{\text{исх}} - m_{\text{кон}}}{m_{\text{исх}}} 100;$$

в пересчёте на абсолютно сухое вещество:

$$A_c = \frac{A}{1 - \frac{w}{100}}.$$

5. Выход газообразной фракции (газ + пар), %:

$x_3 = \frac{V_p}{m} 100$ – от исходного влажного материала;

$x_4 = \frac{100V_p}{m(100 - w)} 100$ – от исходного материала по сухому.

Техника безопасности

1. Работы в лаборатории должны проводиться только при наличии исправного оборудования.
2. При отключении силовой нагрузки всё электрооборудование должно быть немедленно отключено.
3. Все работы с ЛВЖ и ГЖ должны проводиться в вытяжном шкафу при работающей вентиляции, с выключенными газовыми горелками и электронагревательными приборами.
4. При случайных проливах ЛВЖ необходимо немедленно выключить все источники открытого огня. Место пролитой жидкости следует засыпать песком, загрязнённый песок собрать деревянной лопатой или совком и прожечь.
5. По всем вопросам, возникшим в ходе работы, обращаться только к преподавателю.
6. Содержать рабочее место в чистоте, не загромождать его посторонними предметами.

Контрольные вопросы

1. Каковы способы получения активных углей?
2. Что служит сырьём для получения угля-сырца?
3. Как определить выход газообразной фракции (без пара)?
4. Для чего необходимо знание влажности отходов при их дальнейшей переработке?
5. Древесные отходы каких пород наиболее часто используют для получения активных углей?

Библиографический список

1. Лабораторные опыты по технологии рекуперации вторичных материалов промышленности: Ч.1 / Под ред. А.Н. Родионова, Х.Х. Зелымханова. – М.: Изд-во МХТИ, 1980. – 48 с.
2. Промышленная экология. Прикладная экология: Метод. указания к лабораторным работам: Ч. 1 / Сост.: Н.В. Селиванова и др.; Владим. гос. ун-т. – Владимир, 2002. – С. 11 – 15.

Лабораторная работа № 2

УТИЛИЗАЦИЯ ШЛАМОВ ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ

Цель работы

Определить влажность гальваношламов.

Исследовать кинетику выщелачивания металлов из гальваношламов в зависимости от концентрации кислоты и от времени выщелачивания.

Определить степень извлечения металлов в раствор и построить график зависимости степени извлечения от времени выщелачивания, от концентрации кислоты (по заданию преподавателя).

Оборудование и материалы

Установка (рис. 2), весы технические, стеклянные бюксы, фарфоровая ступка с пестиком, колбы конические на 250 мл, воронки для фильтрования, фильтры, реактивы, вода дистиллированная, гальваношлам.

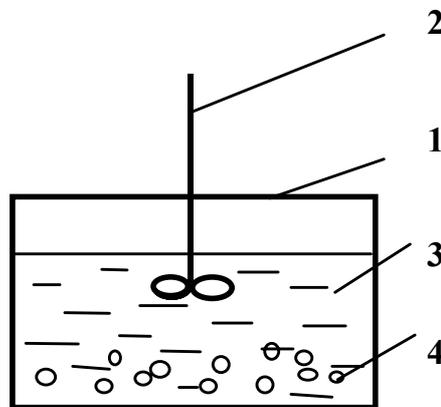


Рис. 2. Схема лабораторной установки:
1 – ёмкость; 2 – мешалка; 3 – раствор кислоты;
4 – гальваношлам

Общие положения

Отходы гальванического производства загрязнены солями тяжелых металлов (Cr(III), Cr(VI), Zn, Cu, Ni, Cd, Mn, W и др.), а также гидроксидами этих металлов $Me(OH)_2$ и $Me(OH)_3$. В осадках

гальванопроизводств концентрация тяжелых металлов в ионной форме превышает ПДК в сотни и тысячи раз.

Шламы очень обводнены и аморфны, следовательно плохо поддаются фильтрации. Для уменьшения влажности шламов используются следующие методы:

1. Обезвоживание шламов.
2. Дополнительная обработка растворами солей Fe, Al, Ca (для повышения фильтрационной способности).
3. Электрокоагуляция жидких шламов (электрокондиционирование). Недостаток этого метода – большой расход электроэнергии (600 кВт на 1 м³ шламов). Достоинство – хорошее уплотнение шлама и влажность 75 %. Объем шламов уменьшается в 4 раза.
4. Замораживание жидких шламов. Шламы выдерживаются при $t = -9 \dots -12$ °С, в течение 2 – 2,5 ч, затем их быстро оттаивают. После этого сильно возрастают водоотдающие свойства шламов. Влажность уменьшается до 67 – 80 %. Скорость фильтрации возрастает в 2 – 2,5 раза.

Аппараты, которые используют в промышленных условиях для обезвоживания:

- центрифуги;
- вакуум-фильтры, конечная влажность 70 – 75 %, при влажности шламов менее 95 %, производительность менее 25 – 30 кг/(м²·ч);
- фильтрпрессы, давление 0,4 – 1 МПа, производительность около 15 кг/(м²·ч), марки: ФПАМ, ФПАМ/СП.

Для обезвоживания и обезвреживания шламов используют также методы химической фиксации тяжелых металлов с использованием различных органических и неорганических веществ и приемов.

Пути утилизации шламов:

1. Получение нерастворимых отвержденных блоков.
2. В производстве строительных материалов.
3. Сырье для извлечения ценных компонентов (металлов).

Примеры методов утилизации и химической фиксации:

1. Хромсодержащих осадков:

- 1) Сушка до гигроскопической влажности.

2) Прокаливание до озоления, с целью удаления органических веществ и получения оксидов металлов.

3) Озоленный осадок можно использовать в качестве красителя при производстве декоративного стекла, оттенки от серого до салатого. Осадка в шихту добавляется лишь 0,5–1%.

2. Гальваношламов предприятий радиотехнической промышленности:

Состав: Cr (2,5 – 5,4 %); Ni (4,7 – 5,2 %); Cu (1,6 – 6,8 %); Zn (2,2 – 6,0 %); Fe (3 – 6,2 %).

Остальное: CaO; MgO; Al₂O. Влажность 65 %.

Добавляют осадок в асфальтобетон в количестве 10 – 20 %.

3. Получение высокоценных сложных ферритов из осадков, обогащенных железом.

4. Обжиг гальваношламов с добавлением силикатов. Соотношение 1:1, $t = 800 - 1100$ °C. При этом Cr(VI) переходит в Cr(III). Металлы растворяются в силикатах. Образуются труднорастворимые силикаты металлов. Сплав используется без дальнейшей обработки для облицовки зданий.

5. Получение нерастворимых отвержденных блоков на основе различных связующих (портландцемент); обязательное условие – отсутствие органических веществ в шламах:

1) Обезвоживание.

2) Сушка.

3) Обжиг для удаления органических веществ.

6. Производство черепицы. Обжиг при $t = 950 - 1000$ °C. При этом Cr(VI) переходит в Cr(III).

При всех методах химической фиксации проводится проверка изделий к устойчивости кислот (рН=5,5; обычно используют CH₃COOH, HCl) и к повышенным температурам.

Все вышеперечисленные методы переработки гальваношламов не исключают вторичного загрязнения окружающей среды ионами тяжелых металлов (ТМ), поэтому наиболее перспективно использование гальваношламов в качестве сырья для извлечения из них металлов. При этом первым этапом технологического процесса является выщелачивание ТМ, чаще всего кислотное.

Основные параметры, влияющие на эффективность выщелачивания: состав гальваношламов, их влажность, тип и концентрация кислоты, соотношение Т:Ж, температура, время выщелачивания, крупность частиц гальваношлама и др.

Порядок выполнения работы

1. Определенная навеска гальваношламов (около 10 г) помещается в емкость с мешалкой. Добавляется заданное количество серной или соляной кислоты определенной концентрации и перемешивается в течение заданного промежутка времени.
2. Полученную массу отфильтровывают через взвешенный на весах фильтр, дважды промывают дистиллированной водой (≈ 40 мл).
3. Осадок сушится не менее 2 ч до постоянной массы при температуре 105 ± 5 °С.
4. Высушенные осадки взвешиваются. Данные и полученные результаты заносят в табл. 2.

Таблица 2

Исходные, экспериментальные и расчетные данные

№	Масса навески до анализа m_1 , г	Концентрация C и тип кислоты	Количество приливаемой кислоты V , мл	Время перемешивания раствора τ , мин	Масса навески после высушивания m_2 , г	Степень извлечения металлов в раствор кислоты γ , %
1		0,1 н	30			
2		1 н	30			
3		2 н	30			
4		1 н	15			
5		1 н	30			
6		1 н	45			

- Для определения влажности на технических весах взвешивается отдельная навеска гальваношлама. Ее масса задается преподавателем. Навеска помещается в сушильный шкаф, где высушивается до постоянного веса при температуре $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

Обработка результатов

- Влажность гальваношламов w , %:

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_1} 100,$$

где m_1 и m_2 – масса навески до сушки и после высушивания соответственно.

- Степень извлечения металлов в раствор кислоты с учётом гальваношлама γ , %:

$$\gamma = \frac{m_1 \left(\frac{100 - w}{100} \right) - m_2}{m_1 \left(\frac{100 - w}{100} \right)} 100.$$

По полученным данным строится график зависимости количества растворенных металлов от времени выщелачивания и от концентрации кислоты.

Техника безопасности

- Все без исключения реактивы и шламы нельзя пробовать на вкус.
- Для приготовления растворов серной, азотной и других кислот их необходимо переливать в воду тонкой струёй при непрерывном перемешивании. Приливать воду в кислоту запрещено.
- Набирать в пипетки ртом кислоты, щёлочи, аммиак и другие сильнодействующие вещества запрещено. Для этого следует применять резиновую грушу.
- Разлитые кислоты или щёлочи необходимо немедленно засыпать песком, нейтрализовать и лишь после этого проводить уборку.
- Работы в лаборатории должны проводиться только при наличии исправного оборудования.

6. При отключении силовой нагрузки всё электрооборудование должно быть немедленно отключено.
7. По всем вопросам, возникшим в ходе работы, обращаться только к преподавателю.
8. Содержать рабочее место в чистоте, не загромождать его посторонними предметами.

Контрольные вопросы

1. Каков состав гальваношлама, образующегося при нейтрализации сточных вод с помощью $\text{Ca}(\text{OH})_2$?
2. Каковы основные направления утилизации гальваношламов?
3. Какие факторы влияют на кислотное выщелачивание гальваношламов?
4. Каково рекомендуемое соотношение Т:Ж при выщелачивании?
5. Как выглядит на графике зависимость степени выщелачивания гальваношламов от времени (при $C = \text{const}$) и от концентрации кислоты (при $\tau = \text{const}$).

Литература

Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. – М.: Стройиздат, 1990. – 352 с.

Лабораторная работа № 3

ИЗУЧЕНИЕ ИОНООБМЕННОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Цель работы

Ознакомиться с ионообменным методом очистки сточных вод (СВ) от ионов тяжелых металлов. Установить основные характеристик процесса

ионообменной очистки сточных вод, содержащих ионы меди Cu^{2+} , с целью возврата очищенных растворов в производство.

Оборудование и материалы

Лабораторная установка, смола ионообменная, медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), стаканы на 50 мл, колбы конические на 100 – 250 мл, пипетки на 10 – 25 мл, бюретки с ценой деления 0,1 мл. Лабораторная установка состоит из ионообменной колонки, напорного резервуара, трубок для подачи раствора и отвода фильтрата. Концентрация ионов Cu^{2+} определяется на фотоэлектроколориметре или с помощью тест-полос.

Общие положения

Ионообменная очистка применяется для извлечения из сточных вод металлов (цинка, меди, хрома, никеля и др.), а также соединений мышьяка, фосфора, цианистых соединений и радиоактивных веществ.

Ионный обмен представляет собой процесс взаимодействия раствора с твёрдой фазой, обладающей свойствами обменивать ионы, содержащиеся в ней, на другие ионы, присутствующие в растворе. Вещества, составляющие твёрдую фазу носят название ионитов. Они практически нерастворимы в воде. Те из них, которые способны поглощать из растворов электролитов положительные ионы, называются катионитами, а отрицательные – анионитами. Первые обладают кислотными свойствами, вторые – основными. Если иониты обменивают и катионы, и анионы, их называют амфотерными (или амфолитами).

Поглотительная способность ионитов характеризуется обменной ёмкостью, которая определяется числом эквивалентов ионов, поглощаемых единицей массы или объема ионита.

Различают полную, статическую, динамическую обменные ёмкости.

Полная обменная ёмкость (ПОЕ) – это количество поглощаемого вещества при полном насыщении единицы объема или массы ионита.

Статическая обменная ёмкость (СОЕ) – это обменная ёмкость ионита при равновесии в данных рабочих условиях. Статическая обменная ёмкость обычно меньше полной.

Динамическая обменная ёмкость (ДООЕ) – это ёмкость ионита до «проскока» ионов фильтрации. Динамическая ёмкость обычно меньше статической.

Различают природные и синтетические иониты. Иониты бывают неорганические (минеральные) и органические. Это могут быть природные вещества или вещества, полученные искусственно.

К неорганическим природным ионитам относятся цеолиты, глинистые минералы, полевые шпаты, различные слюды.

Органические природные иониты – это гуминовые кислоты почв и углей. Они проявляют слабокислотные свойства.

Синтетические ионообменные смолы представляют собой высокомолекулярные соединения, углеводородные радикалы которых образуют пространственную сетку с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами.

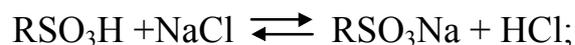
Отечественная промышленность выпускает ряд катионитов и анионитов в виде порошка, зёрен, волокнистого материала, листов и плиток.

Катиониты – практически нерастворимые в воде вещества, представляющие собой соли или кислоты с анионом, обуславливающим нерастворимость в воде; катион же (натрий или водород) способен вступать в определённых условиях в обменную реакцию с катионами раствора, в котором находится катионит. В качестве Na-катионитов применяют алюмосиликаты: глауконит, цеолит, пермутит и др.; в качестве H-катионитов – сульфуголь, синтетические смолы.

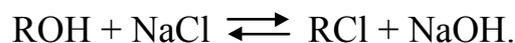
Аниониты – основания или соли с твёрдым нерастворимым катионом. Аниониты содержат подвижную гидроксильную группу (ОН⁻-аниониты). К ОН⁻-анионитам относятся искусственные смолы сложного состава, например карбамидные.

Реакция ионообмена протекает следующим образом:

– при контакте с катионитом

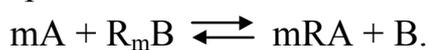


– при контакте с анионитом



Ионообмен происходит в эквивалентных отношениях и в большинстве случаев является обратимым.

Реакции ионного обмена протекают вследствие разности химических потенциалов обменивающихся ионов. В общем виде эти реакции можно представить следующим образом:



Реакция идет до установления ионообменного равновесия. Следует отметить, что примеси, удаляемые из воды методом ионного обмена, не образуют осадка и что такая обработка не требует непрерывного дозирования компонентов.

Порядок выполнения работы и обработка результатов

Для проведения работы используются модельные растворы следующего состава (табл. 3)

Таблица 3

Состав модельных растворов сточной воды*

№ раствора	Содержание, г/л	
	Cu ²⁺	H ₂ SO ₄
1	1	2
2	2	2
3	4	2

* По заданию преподавателя

В качестве сорбента используется кондиционированный сульфокатионит КУ-2 в виде воздушно-сухих гранул диаметром 0,5 – 0,8 мм.

1. Подготовка ионита к определению обменной ёмкости в статических и динамических условиях.

1.1. Для определения ПОЕ сульфокатионита КУ-2 по меди берётся навеска воздушно-сухого ионита в H⁺-форме с известным влагосодержанием в количестве, соответствующем 1,0 г смолы в пересчёте

на сухую массу. Взятая навеска помещается в плоскодонную колбу вместимостью 300 – 500 мл, заливается 200 мл 0,1 н раствора CuSO_4 и оставляется стоять на 24 ч при периодическом перемешивании.

С целью получения возможно более точного результата описанная операция дублируется.

1.2. Для определения статической обменной ёмкости сульфокатионита КУ-2 по меди и её зависимости от состава раствора электролита в три плоскодонные колбы вместимостью 50 мл помещаются взвешенные на аналитических весах навески ионита в количестве около 1 г в пересчёте на сухое вещество. Колбы маркируются химическим карандашом и в каждую из них заливается по 25 мл одного из растворов электролита (по заданию). Колбы закрываются пробками и оставляются на 3 – 4 сут.

Для изучения кинетики процесса аналогичные манипуляции осуществляются 1 – 3 (по заданию) сериями в таких же плоскодонных колбах, причём в этом случае во все колбы одной серии заливается одинаковый раствор электролита и отмечается время его контакта с ионитом. Периодически (через 5, 10, 30, 60, 240 мин от начала эксперимента) одна из колб каждой серии изымается для анализа с целью определения содержания в растворе Cu^{2+} , из колбы отбирается 1 мл электролита и помещается в мерную колбу вместимостью 100 мл. В дальнейшем отбор таких проб производится через 1 и 2 сут. Последний результат берётся по данным определения статической обменной ёмкости.

1.3. Для нахождения динамической обменной ёмкости сульфокатионита КУ-2 по Cu берётся навеска ионита в количестве около 30 – 70 г в пересчёте на сухой продукт (с точностью до 0,1 г) и помещается в химический стакан достаточно большой вместимости с тем, чтобы туда же можно было добавить пятикратный объём (по отношению к объёму, занимаемому ионитом) дистиллированной воды. После добавления воды стакан накрывается часовым стеклом и оставляется на 24 ч для набухания ионита. Параллельно также готовится вторая порция ионита.

Задачи, аналогичные предложенным в пп. 1.1 – 1.3, могут решаться и в отношении ионов других тяжёлых металлов.

1.4. С целью приобретения навыков проведения анализов обрабатываемых растворов, необходимых в последующих экспериментах,

проводится определение содержания ионов ТМ в исходных растворах электролитов, использованных для определения статической обменной ёмкости ионита по меди.

2. Определение полной обменной ёмкости катионита в статических условиях. Динамические испытания обменной ёмкости катионита по меди.

2.1. Для определения ПОЕ сульфокатионита КУ-2 навеска ионита, находившаяся в контакте с 0,1 н раствором NaOH в течение 24 ч, отделяется от раствора фильтрованием. Затем в плоскодонную колбу вместимостью 100 – 150 мл отбирается 25 мл полученного фильтрата и титруется 0,1 н раствором HCl в присутствии индикатора метилового красного.

Значение ПОЕ (мг-экв/г) определяется по формуле:

$$\text{ПОЕ} = \frac{200N_1K_1 - 8VN_2K_2}{R},$$

где N_1 и N_2 – теоретические нормальности раствора щелочи и кислоты; K_1 и K_2 – поправочные коэффициенты 0,1 н раствора щелочи и 0,1 н раствора кислоты; V – объём 0,1 н раствора кислоты, израсходованной на титрование, мл; R – навеска катионита в пересчёте на сухое вещество, г.

Исходные и экспериментальные данные сводятся в табл. 4.

Таблица 4

Определение ПОЕ сульфокатионита КУ-2

№ опыта	Масса навески воздушно-сухого ионита, г	Влагосодержание ионита, %	Объём 0,1 н раствора HCl, израсходованного на титрование пробы, мл	ПОЕ, мг-экв/г	Среднее значение ПОЕ, мг-экв/г

2.2. Определение динамической обменной ёмкости ионита проводится на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 3.

Известное количество набухшего в воде катионита в H^+ -форме переносится вместе с водой в ионообменную колонку. Эта операция требует осторожности и тщательности: суспензия катионита (с целью предотвращения образования в колонке воздушных пузырьков, влияющих на эффективность её работы) медленно, но непрерывно вводится по стенкам колонки с одновременным удалением избытка воды через нижний кран. В случае возникновения в слое залитого водой ионита пузырьков воздуха, последние должны быть удалены осторожным постукиванием или лёгким встряхиванием колонки. Слой катионита в колонке прикрывается сверху стекловолокном.

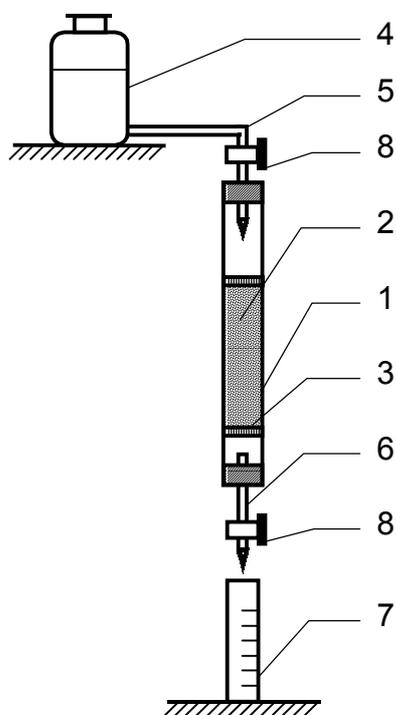


Рис 3. Схема лабораторной установки для определения обменной ёмкости ионитов:

- 1 – ионообменная колонка;*
- 2 – слой ионита;*
- 3 – пористая перегородка;*
- 4 – напорный резервуар;*
- 5 – трубка для подачи раствора;*
- 6 – трубка для отвода фильтрата;*
- 7 – мерный цилиндр (колба);*
- 8 – регулирующие зажимы*

Затем к колонке присоединяется напорный резервуар с раствором электролита в объёме до 1 л. Поворотом регулирующих зажимов устанавливается скорость фильтрации раствора электролита, равная $(1,0 \pm 0,1)$ мл/(мин·см²).

Фильтрат собирается отдельными порциями по 10 – 25 мл. В каждой порции фильтрата определяется содержание Cu^{2+} . Фильтрацию раствора через катионит прекращают после того, как содержание Cu^{2+} в фильтрате станет равным его концентрации в исходном растворе электролита.

Параллельно на такой же установке осуществляется аналогичный эксперимент с другим раствором электролита. Экспериментальные данные заносятся в табл. 5.

Таблица 5

Экспериментальные данные по динамике сорбции Cu^{2+}
на сульфокатионите КУ-2

№ раствора электролита	Количество ионита в колонке (сухая масса), г	Объём пробы фильтрата, мл	Концентрация в пробе фильтрата, г/л	Порядковый номер пробы фильтрата					
				1	2	3	...	n	

По экспериментальным данным табл. 5 строятся кривые динамики сорбции, представляющие собой зависимости количества сорбированного вещества от объёма раствора электролита, пропущенного через слой катионита (рис. 4).

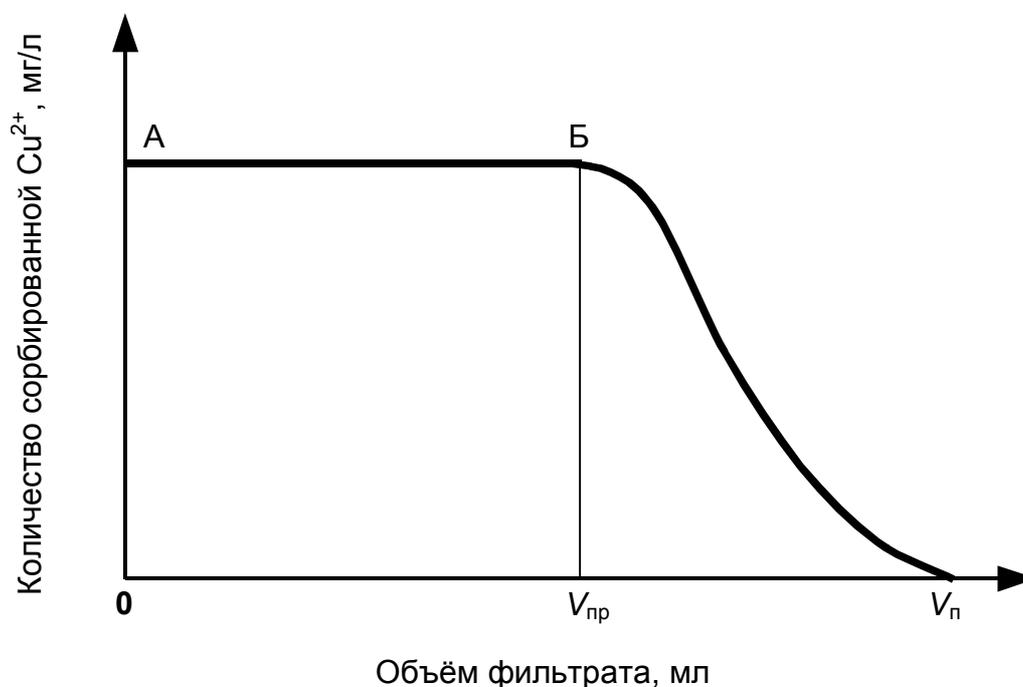


Рис. 4. Выходная кривая процесса сорбции

Зная массу загруженной в колонку навески сульфокатионита КУ-2 и определив по выходной кривой объём раствора электролита, пропущенного через колонку с ионитом до момента появления в фильтрате (проскока) меди ($V_{пр}$), путём деления площади $ABV_{пр}O$ (см. рис. 4) на количество загруженного сорбента находят динамическую (рабочую) обменную ёмкость (ДОЕ) катионита по меди (в мг-экв/г).

Аналогичным путём вычисляют значение полной динамической обменной ёмкости (ПДОЕ) сульфокатионита КУ-2 по меди, используя в этом случае площадь $ABV_{п}O$. Полученные характеристики ёмкости катионита в динамических условиях сравнивают со значениями ПОЕ и СОЕ и делают вывод об эффективности использования ёмкостных показателей сульфокатионита КУ-2 в данных конкретных условиях.

Одновременно на основании полученных результатов отмечается характер влияния на процесс динамики сорбции исходных концентраций меди и оценивается величина сорбции меди и степень очистки воды η , %:

$$\eta = \frac{C_H - C_K}{C_H} 100,$$

где C_H и C_K – начальная и конечная концентрации меди в очищаемой воде.

3. Определение статической обменной ёмкости сульфокатионита КУ-2 по меди. Определение кинетики сорбции меди из растворов электролитов. Регенерация катионита.

3.1. По истечении 3 – 4 сут с момента начала эксперимента проводится анализ жидкой фазы плоскодонных колб на медь и согласно его результатам определяется статическая обменная ёмкость (мг-экв/г) катионита по меди по формуле:

$$COE = \frac{25(C_H - C_P)}{P},$$

где C_H и C_P – концентрации меди соответственно в исходном и равновесном растворах, мг/мл; P – навеска ионита, г.

Сравнить полученные значения СОЕ с ранее определённым значением ПОЕ. Охарактеризовать влияние начальной концентрации металла в растворе электролита на величину СОЕ.

3.2. Задавая разную скорость пропускания сточной воды через колонку и определяя при этом степень очистки воды, построить график зависимости степени очистки η от скорости пропускания фильтрата V_c .

Результаты анализа на медь проб, периодически отбираемых из раствора, оформляются в виде табл. 6.

Таблица 6

Результаты анализа проб электролита на содержание меди

Параметр	Скорость пропускания сточной воды V_c , мл/мин					

C_k , мг/мл						
η , %						

На основании данных табл. 6 строится кривая $\eta=f(V_c)$.

3.3. Для решения практических задач с использованием ионитов весьма важными являются вопросы, связанные с их регенерацией. Обычно в производственных условиях для индивидуальных ионитов производится химическая регенерация, осуществляемая их контактированием с реагентами, содержащими вытесняющий ион. Для регенерации катионитов, в частности, применяются растворы HCl или H₂SO₄.

При определении способности ионитов к регенерации и удельных расходов регенерирующих растворов удобно использовать иониты после операций установления их полной динамической обменной ёмкости.

Регенерация сульфокатионита КУ-2 осуществляется следующим образом. После определения полной динамической обменной ёмкости через слой катионита в колонке пропускают сверху вниз дистиллированную воду до отрицательной реакции фильтрата на Cu²⁺. После этого взрыхляют слой катионита, пропуская дистиллированную воду снизу вверх в течение 5 мин.

Через подготовленный таким образом ионит пропускают 2 н раствор HCl со скоростью 1 мл/(мин·см²). Фильтрат отбирают порциями по 20 мл и в каждой из них определяют содержание меди. Регенерацию прекращают, когда содержание Cu²⁺ в фильтрате не будет обнаруживаться или не станет меньше 0,05 мг-экв/л.

Экспериментальные данные сводятся в табл. 7, и на основании этих данных в координатах объёма пропущенного раствора HCl (мл) и концентрации вытесняемого иона Cu^{2+} (мг/мл) строятся выходные кривые регенерации (десорбции).

Таблица 7

Экспериментальные данные по десорбции Cu^{2+} из сульфокатионита КУ-2

Значение ПДОЕ ионита в колонке	Количество ионита в колонке, г (сухая масса)	Объём пробы фильтрата, мл	Концентрация в пробе фильтрата, мг/мл	Порядковый номер пробы фильтрата				
				1	2	3	...	n

По выходным кривым регенерации определяют величину обменной ёмкости катионита в процессе десорбции и путём деления последней на величину ПДОЕ в цикле поглощения находят способность ионита к регенерации (полноту регенерации), выражая её в процентах.

Удельный расход регенерирующего вещества находят как отношение израсходованного его количества (в мг-экв) при данной полноте регенерации к количеству вытесненного иона (в мг-экв). Расчёт ведут на 1 г сухого ионита.

На основании расчётных данных делается вывод о качестве осуществлённой регенерации.

Техника безопасности

1. Работу начинать после получения допуска от преподавателя.
2. Для приготовления растворов серной и других кислот необходимо приливать кислоту в воду тонкой струёй при непрерывном перемешивании. Приливать воду в кислоту запрещено.
3. Набирать в пипетки ртом кислоты, щёлочи и другие сильнодействующие вещества запрещено. Для этого следует применять резиновую грушу.

4. По всем вопросам, возникшим в ходе работы, обращаться только к преподавателю.
5. Содержать рабочее место в чистоте, не загромождать его посторонними предметами.
6. Соблюдать правила работы со стеклянной посудой.

Контрольные вопросы

1. Каковы основные преимущества ионообменной очистки сточных вод?
2. Какие факторы влияют на процесс ионообменной очистки сточных вод?
3. Как классифицируют иониты?
4. Что такое полная обменная ёмкость? Как она определяется?
5. Что такое статическая обменная ёмкость?
6. Что такое динамическая обменная ёмкость? Как она определяется?
7. Каков общий вид выходной кривой процесса сорбции?
8. Каков общий вид зависимости степени очистки сточной воды от скорости прохождения раствора через ионит?
9. Каков общий вид выходной кривой процесса десорбции?

Библиографический список

1. Лабораторные опыты по технологии рекуперации вторичных материалов промышленности: Ч.1 / Под ред. А.Н. Родионова, Х.Х. Зелымханова. – М.: Изд-во МХТИ, 1980. – 48 с.
2. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справ. / Под ред. акад. Б.Н. Ласкорина; / ВНИИХТ. – М., 1989. – 150 с.

Лабораторная работа № 4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АБСОРБЕНТОВ
В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ГАЗОВОЙ СМЕСИ
ОТ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА**

Цель работы

Исследовать эффективность различных абсорбентов в процессе очистки газовой смеси от сернистого ангидрида.

Оборудование и материалы

Печь, абсорбер, абсорбенты, ЛАТР, кварцевая лодочка, метилоранж, сера, HCl – 0,1 н.

Схема лабораторной установки приведена на рис. 5.

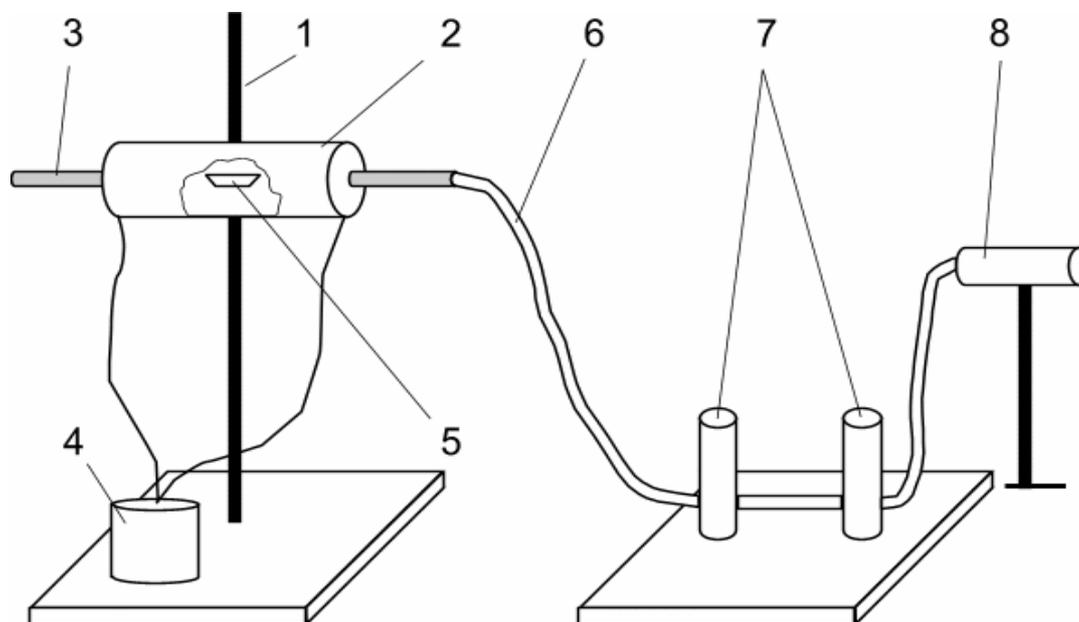


Рис. 5. Схема лабораторной установки:

*1 – штатив; 2 – электрическая печь; 3 – кварцевая трубка; 4 – ЛАТР;
5 – кварцевая лодочка; 6 – газоход; 7 – склянки-абсорберы; 8 – газодувка*

Установка состоит из трубчатой электрической печи 2, напряжение на которой регулируется ЛАТРОм 4. В печь вставлена кварцевая трубка 3, в которую помещается кварцевая лодочка 5 с серой. Трубка соединена со стеклянной гребёнкой-газоходом 6. С гребёнкой соединены последовательно две поглотительные склянки-абсорберы 7. Последним по ходу газа подключён абсорбер, заполненный 0,1 н раствором иода. Воздух, содержащий сернистый ангидрид, протягивается через всю систему газодувкой 8.

Общие положения

В химической промышленности абсорбцию применяют для получения готового продукта путём поглощения газа жидкостью (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_3PO_4), разделения газовых смесей с целью выделения одного или нескольких ценных компонентов, очистки газов от примесей вредных компонентов.

Абсорбция как метод очистки газов характеризуется образованием значительных объёмов жидких отходов, которые, как правило, подлежат дальнейшей переработке (регенерации), связанной с десорбцией, фильтрацией и другими операциями.

При использовании абсорбционных методов очистки следует учитывать необходимость подвода или отвода тепла, использования повышенного давления, наличия в газовых потоках дисперсной фазы и т.д.

Различают абсорбцию двух видов: физическую и химическую (хемосорбцию). При физической абсорбции растворение газов не сопровождается химической реакцией.

Статика абсорбции, т.е. равновесие между фазами, определяется термодинамическими свойствами, составом газа и абсорбента.

Эффективность процесса абсорбции в значительной степени зависит от коэффициента массопередачи, движущей силы процесса и поверхности контакта фаз, которые входят в основное уравнение массопередачи:

$$M = K_y \cdot \Delta y_{cp} \cdot F \text{ или } M = K_x \cdot \Delta x_{cp} \cdot F ,$$

где M – масса целевого компонента, перенесённого из одной фазы в другую в единицу времени; K – коэффициент массопередачи; F – площадь

поверхности контакта фаз; $\Delta x_{\text{ср}}$ и $\Delta y_{\text{ср}}$ – средние движущие силы абсорбции для газовой и жидкой фаз соответственно.

Уравнение материального баланса процесса абсорбции имеет вид:

$$G(y_{\text{н}} - y_{\text{к}}) = L(x_{\text{к}} - x_{\text{н}})$$

где G – расход инертного газа, кмоль/с; $y_{\text{н}}$ и $y_{\text{к}}$ – начальная и конечная концентрация газа в газовой фазе, кмоль компонента / кмоль инертного газа; L – расход абсорбента, кмоль/с; $x_{\text{н}}$ и $x_{\text{к}}$ – начальная и конечная концентрации газа в жидкой фазе, кмоль компонента / кмоль растворителя.

Хемосорбция по сравнению с физической абсорбцией позволяет более полно извлекать компоненты из газовых потоков, а при утилизации их получать продукты с заданным составом. Ускорение абсорбции за счёт химической реакции в жидкой фазе учитывают либо увеличением коэффициента массопередачи, если принимать движущую силу такой же, как при физической абсорбции, либо увеличением движущей силы, если принимать коэффициент массопередачи таким же, как при физической абсорбции.

Оба способа учёта этого явления связаны соотношением:

$$W_{\text{А}} = \beta'_{\text{ж}} \cdot F \cdot \Delta_{\text{ж}} = \beta_{\text{ж}} \cdot F \cdot (\Delta_{\text{ж}} + \delta),$$

где $\beta_{\text{ж}}$ – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при физической абсорбции; $\beta'_{\text{ж}}$ – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при хемосорбции; $\Delta_{\text{ж}} = C_{\text{р}} - C$ – движущая сила при физической абсорбции; δ – величина, показывающая увеличение движущей силы в жидкой фазе при протекании в ней реакции.

Коэффициент ускорения абсорбции α в жидкой фазе при протекании в ней реакции рассчитывается по формуле

$$\alpha = \frac{\beta'_{\text{ж}}}{\beta_{\text{ж}}} = 1 + \frac{\delta}{\Delta_{\text{ж}}}.$$

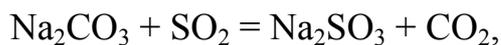
Абсорбент должен удовлетворять следующим требованиям: обладать достаточно высокой поглотительной способностью по отношению к извлекаемому из газа компоненту, легко регенерироваться при десорбции, иметь высокую селективность по отношению к извлекаемому компоненту, невысокую летучесть, обладать достаточными кинетическими свойствами и термохимической устойчивостью, не оказывать коррозионного

воздействия на аппаратуру, иметь возможно низкую стоимость и доступность для промышленного применения.

В качестве абсорбентов, отвечающих указанным требованиям, используют воду, её растворы, а также малолетучие органические растворители. Ниже приведены некоторые, наиболее часто применяемые для очистки отходящих газов от сернистого ангидрида, водные растворы: Na_2SO_3 (18 – 25 %); NH_4OH (5 – 15 %); $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 (15 – 20 %); NaOH (15 – 20 %); KOH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (20 – 25 %); ZnSO_3 , K_2CO_3 ; суспензии CaO , MgO , CaCO_3 , ZnO , золы; ксилидин – вода в отношении 1:1; диметиланилин $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$.

В результате хемосорбции получают химические соединения, которые выделяются на последующих операциях и могут использоваться как продукты в различных отраслях.

Абсорбция хемосорбентами на основе натрия:

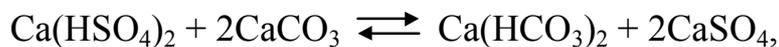
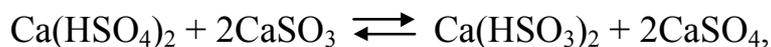
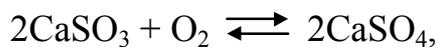
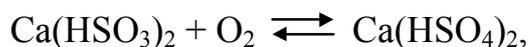
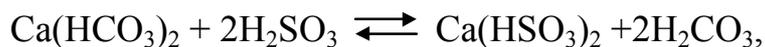
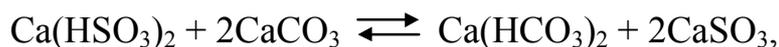
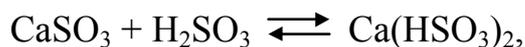
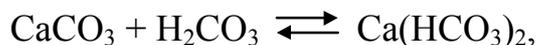
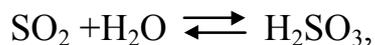


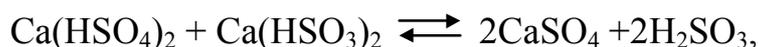
При абсорбции NaOH , NH_4OH , KOH также образуются сульфит-бисульфитные растворы.

В некоторых технологических схемах сульфит могут переводить в сульфат за счёт дополнительной подачи воздуха в реактор.

Чаще эти процессы являются циклическими, абсорбент возвращают в процесс, а соли удаляют из системы.

Абсорбция SO_2 по известковому методу:

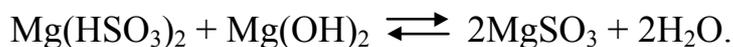
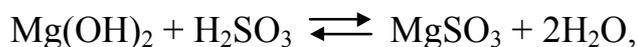
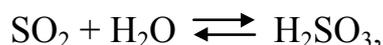
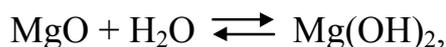




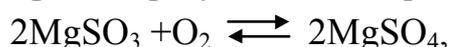
Способ является нециклическим. Сульфат кальция или захоранивают или используют в дорожном строительстве.

Магnezитовый метод.

В абсорбере протекают следующие реакции:



Растворимость MgSO_3 в воде ограничена, избыток его в воде $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ выпадает в осадок. В абсорбере кроме сульфита образуется некоторое количество сульфата:



но его образование не желательно, т.к. магнезитовый способ является циклическим. MgSO_3 разлагают при 300 °С.



MgO снова возвращают на абсорбцию, а концентрированный SO_2 отправляют на переработку до элементарной серы или H_2SO_4 .

MgSO_4 разлагается до MgO и SO_2 при более высокой температуре (1200 – 1300 °С), поэтому, не разлагаясь в условиях процесса, он забивает трубопроводы.

Порядок выполнения работы

1. Получить допуск у преподавателя. Включить печь, по ЛАТРу установить необходимое напряжение.
2. Насыпать в кварцевую лодочку ровным слоем 0,5 г элементарной серы.
3. Залить в абсорбер 100 мл исследуемого абсорбента.
4. Проверить герметичность схемы, обратив внимание на положение краников.

5. Включить газодувку. Через абсорбент должно быть пробулькивание пузырьков воздуха, их отсутствие говорит о негерметичности установки.
6. Задвинуть осторожно в кварцевую трубку лодочку с серой, чтобы она встала в центре печи. Сера сгорает: $S_2 + 2O_2 = 2SO_2$.
7. Следить, чтобы пробулькивание пузырьков газа было через раствор абсорбента и раствор иода на протяжении всего опыта.
8. Сжечь всю серу, ориентируясь по времени (не менее 10 мин).
9. После окончания сжигания серы отключить газодувку, ЛАТР вывести на «0».
10. Слить из абсорбера раствор абсорбента и титрованием кислотой 0,1н HCl определить его концентрацию.
11. Рассчитать степень абсорбции сернистого ангидрида исследуемым абсорбентом.

Обработка результатов

Примерный расчёт степени абсорбции сернистого ангидрида. На титрование 5 мл абсорбента (после поглощения SO_2) пошло 32,73 мл 0,1 н HCl. Концентрация раствора KOH после абсорбции:

$$C_{\text{KOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{KOH}}} = \frac{0,1 \cdot 32,73}{5,0} = 0,655 \text{ н.}$$

В 100 мл раствора масса KOH составляет:

$$m_{\text{KOH}_2} = C_{\text{KOH}} \cdot V \cdot M_{\text{KOH}} = 0,655 \cdot 0,1 \cdot 56 = 3,666 \text{ г.}$$

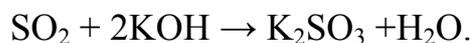
Таким образом, после пропуска SO_2 через раствор KOH (с исходной концентрацией 5 %) количество едкого калия составляет 3,666 г на 100 мл раствора. Содержание KOH в исходном 5%-м растворе составляет

$$m_{\text{KOH}_1} = \frac{5 \cdot 104,5}{100} = 5,225 \text{ г.}$$

Следовательно, израсходованное количество KOH

$$m_{\text{KOH}_1} - m_{\text{KOH}_2} = 5,225 - 3,666 = 1,559 \text{ г.}$$

Такое количество KOH прореагировало с SO_2 по реакции:



$$\frac{64_{\text{SO}_2} - 112_{\text{KOH}}}{x_{\text{SO}_2} - 1,559_{\text{KOH}}}, \text{ где } x = 0,891 \text{ г.}$$

Теоретическое количество SO_2 , которое должно получиться при полном сжигании 1 г элементарной серы, составляет 2 г.

Степень абсорбции SO_2 составляет:

$$\eta = \frac{G_{\text{ул}}}{G_{\text{нач}}} = \frac{0,891}{2} = 0,445, \text{ или } 44,5\%$$

Техника безопасности

1. Соблюдать правила техники безопасности при работе на электроустановках. Выполнение работы сопряжено с опасностью поражения электрическим током от металлических корпусов печи, ЛАТРа, газодувки.
2. Нельзя работать без заземления установки.
3. Нельзя работать при неисправной установке.
4. Работу проводить только после получения допуска у преподавателя.

Контрольные вопросы

1. В чём заключается процесс абсорбции?
2. Дайте определение понятиям «абсорбент», «абсорбат», «абсорбтив».
3. Чем отличается хемосорбция от физической абсорбции?
4. Что является движущей силой абсорбции?
5. От каких параметров зависит величина движущей силы абсорбции?
6. Как рассчитывается степень (КПД) абсорбции?
7. Что такое коэффициент ускорения абсорбции?
8. Приведите примеры использования абсорбции в промышленности.
9. Приведите примеры очистки газовых выбросов от сернистого ангидрида с регенерацией и без регенерации абсорбента.

Литература

Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. – М.: Химия, 1989

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Лабораторная работа № 1. Получение угля-сырца из отходов древесины</i>	3
<i>Лабораторная работа № 2. Утилизация шламов гальванопроизводств</i>	9
<i>Лабораторная работа № 3. Изучение ионообменного метода очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов</i>	14
<i>Лабораторная работа № 4. Исследование эффективности абсорбентов в процессе очистки газовой смеси от сернистого ангидрида</i>	26

ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ. ПРИКЛАДНАЯ ЭКОЛОГИЯ

Методические указания к лабораторным работам
В двух частях
Часть 2

Составители:
СЕЛИВАНОВА Нина Васильевна
БАТЫГИНА Раиса Ивановна
ШИРКИН Леонид Алексеевич

Ответственный за выпуск – зав. кафедрой, профессор Т.А. Трифонова

Редактор И.А. Арефьева
Корректор В.В. Гурова
Компьютерный набор и вёрстка Л.А. Ширкин

ЛР №020275. Подписано в печать 01.12.03.
Формат 60×84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 2,06. Тираж 100 экз.
Заказ.

Редакционно-издательский комплекс
Владимирского государственного университета.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.