

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ
СРЕДЫ ОБИТАНИЯ

Учебное пособие

Краснодар
2019

УДК 502.174 : 628.5

ББК 35

ПЗ5

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор,

Т.Г. Цюпко

Доктор химических наук, профессор,

В.И. Васильева

ПЗ5 Физико-химические и электрохимические методы защиты среды обитания: учеб. пособие / Н.Д. Письменская, С.А. Мареев, Д.Ю. Бутыльский, В.В. Никоненко. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2019. 140 с. – 500 экз.

ISBN 978-5-8209-1627-4

Рассматриваются теоретические основы, принципы аппаратного оформления и условия ведения некоторых химических, электрохимических, физических и комплексных процессов переработки жидких, газообразных отходов и реабилитации почв. Предлагаются лабораторные работы, выполняя которые студенты могут закрепить пройденный материал. Приводится список рекомендуемой литературы.

Адресуется студентам факультета химии и высоких технологий, обучающихся в рамках бакалавриата, магистратуры и аспирантуры по направлениям подготовки «Химия» и «Техносферная безопасность». Может быть использован для любых химических, химико-технологических, технических и экологических направлений высшего профессионального образования.

УДК 502.174 : 628.5

ББК 35

ISBN 978-5-8209-1627-4

© Кубанский государственный университет, 2019

ВВЕДЕНИЕ

В результате человеческой деятельности происходит изменение физической и химической среды – газового состава, качества воды и пищи, климата, потока солнечной энергии и других факторов, которые отражаются на работоспособности и здоровье людей. Техническая мощь человека достигла масштабов, соизмеримых с биосферными процессами. В связи с развитием производительных сил возникают качественно новые круговороты веществ в биосфере, которые уже сейчас привели к росту механически извлекаемого материала земной коры вследствие разработки месторождений; массовому потреблению (сжиганию) продуктов фотосинтеза прошлых геологических эпох (нефть, газ, уголь); рассеиванию энергии, а не ее накоплению; появлению и рассеиванию в биосфере в массовом количестве веществ, ранее в ней отсутствующих. Вызванная перечисленными факторами деградация окружающей природной среды сказывается на здоровье человека. Именно поэтому всё большее значение приобретают знания в области защиты среды обитания и безопасности жизнедеятельности в техносфере.

Защитить среду обитания можно двумя способами:

- предотвратить доставку не свойственных ей веществ;
- вернуть к исходному состоянию то, что уже испорчено.

Для этого необходимо:

- создавать ресурсо- и энергосберегающие технологии;
- разрабатывать методы очистки, не приводящие к вторичным загрязнениям.

В данном издании рассмотрены основы некоторых ресурсосберегающих малоотходных технологий, а также технологии, которые в той или иной степени имитируют процессы, имеющие место в природных системах. Эти технологии бурно развиваются в последнее время и не нашли пока достаточно полного отражения в учебной литературе. Каждую главу завершают лабораторные работы и контрольные вопросы, которые могут способствовать лучшему усвоению материала.

1. АБСОРБЦИЯ ГАЗОВ

1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ АБСОРБЦИИ

При абсорбции происходит взаимодействие между газом и раствором, в котором содержится вещество, реагирующее с этим газом. Иногда растворяющийся газ реагирует непосредственно с самим растворителем. Например, углекислый газ: растворяясь, он может взаимодействовать с водой (растворителем) или NaOH (растворенным веществом).

Процесс абсорбции является следствием отсутствия равновесного состояния системы.

Равновесие в системах газ – жидкость

Равновесие – это такое состояние системы, когда движущие силы процесса равны нулю. В рамках термодинамики этому состоянию отвечает равенство химических потенциалов газа в газовой фазе (г):

$$\mu_{\text{г}} = \mu_{\text{г}}^0 + RT \ln p_i, \quad (1.1)$$

и в растворе (ж):

$$\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{ж}}^0 + RT \ln x_i, \quad (1.2)$$

где $\mu_{\text{г}}$ – химический потенциал газа в рассматриваемой фазе; $\mu_{\text{г}}^0$ – химический потенциал при единичном давлении (или концентрации); p_i – парциальное давление i -го компонента в газах при равновесии; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; x_i – мольная доля i -го компонента в растворе.

Приравняв эти химические потенциалы, получим

$$RT \ln p_i = (\mu_{\text{г}}^0 - \mu_{\text{ж}}^0) + RT \ln x_i. \quad (1.3)$$

Для чистого растворителя, т.е. при $x=1$ имеем

$$RT \ln p_i^0 = \mu_{\text{г}}^0 - \mu_{\text{ж}}^0, \quad (1.4)$$

откуда

$$RT \ln p_i = RT \ln p_i^0 + RT \ln x_i \text{ или } p_i = p_i^0 x_i. \quad (1.5)$$

Это выражение называется *законом Рауля*. Смысл его в том, что *парциальное давление насыщенного пара растворителя и растворенного вещества над раствором пропорционально их мольным долям в растворе*. Для вывода данного выражения использовалось предположение о том, что силы взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества равны таковым для индивидуального вещества.

Когда концентрация растворенного газа мала, а температура и давление далеки от критических значений, равновесие в системах газ – жидкость определяется *законом Генри*. Этот закон найден опытным путем для растворов газов в жидкостях (1803 г.), но базируется на строгих термодинамических доказательствах:

$$p_i = H_i \bar{x}_i \quad (1.6)$$

или

$$x_i^* = \left(\frac{H_i}{p} \right) \bar{x}_i = \left(\frac{l}{\Gamma} \right) \bar{x}_i, \quad (1.7)$$

где x_i^* – молярная доля i -го компонента в газовой фазе при равновесии; H_i – константа Генри i -го компонента, имеющая размерность давления; p – общее давление; \bar{x}_i – молярная доля i -го компонента в жидкости; $\Gamma = P/H_i$ – безразмерная константа.

Закон Генри гласит: *парциальное давление пара растворенного вещества пропорционально его мольной доле*.

Константа Генри увеличивается с ростом температуры, причем соблюдается соотношение

$$\frac{d \ln H_i}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \Delta H / R, \quad (1.8)$$

где ΔH – теплота абсорбции.

В случае, когда газ вступает в растворе в химическую реакцию, закон Генри следует применять не к общей концентрации растворенного газа, а к концентрации не прореагировавшего газа.

Кинетические закономерности абсорбции

Как правило, абсорбция состоит из нескольких последовательных стадий: это подвод абсорбтива из парогазовой смеси к границе раздела абсорбтив / абсорбат, перенос через эту границу, проникновение целевого компонента внутрь поглотителя и далее – физическое или химическое взаимодействие с молекулами растворителя или растворенных в нем соединений. Часто оказывается, что сопротивление одной из последовательных стадий преобладает над суммарным сопротивлением всех других стадий. Эту стадию называют *лимитирующей*.

Теоретическое описание этих процессов сложно. В инженерных расчетах, как правило, пользуются уравнениями *массоотдачи*. Так, в случае *физической абсорбции*, которая протекает за счет *физических взаимодействий абсорбтива и абсорбента*, перенос вещества в пределах фазы определяется как

$$G_A = \beta_g S (y - y_p); \quad (1.9)$$

$$G_A = \beta_{ж} S (x_p - x). \quad (1.10)$$

Перенос вещества из одной фазы в другую выражается как

$$G_A = K_g S (y - y^*); \quad (1.11)$$

$$G_A = K_{ж} S (x - x^*). \quad (1.12)$$

Связь коэффициентов массопередачи с коэффициентами массоотдачи:

$$\begin{aligned} 1/K_g &= \left(1/\beta_g \right) + \left(m/\beta_{ж} \right); \\ \left(1/K_{ж} \right) &= \left(1/\beta_g m \right) + \left(1/\beta_{ж} \right). \end{aligned} \quad (1.13)$$

Здесь G_A – поток или количество вещества, переносимого в единицу времени при физической абсорбции, кмоль/ч; β_g и $\beta_{ж}$ – коэффициенты массоотдачи соответственно в газовой и жидкой фазах, м/ч; S – поверхность контакта фаз, м²; y и x – концентрации передаваемого компонента в газовой и жидкой фазах, кмоль/м³; y_p и x_p – концентрации передаваемого компонента на границе раздела фаз в газе и жидкости, кмоль/м³; K_g , $K_{ж}$ – коэф-

коэффициенты массопередачи, отнесенные к концентрации в газовой и жидкой фазах, м/ч; y^* – концентрация компонента в газе, равновесная с концентрацией газа в жидкости, кмоль/м³; x^* – концентрация компонента в жидкости, равновесная с концентрацией газа, кмоль/м³; m – константа фазового равновесия ($y_P = m \cdot x_P$). Движущей силой процесса является разность текущей и равновесной концентраций газа Δ_G , $\Delta_{ж}$.

В системах с **высокой растворимостью** m приближается к нулю, поэтому $K_G \approx \beta_G$. Следовательно, в системе газ – жидкость всё сопротивление массопередаче сосредоточено на стороне газа (на практике это означает, что необходимо обеспечить увеличение доставки газа к границе газ / раствор в газовой фазе). **При малой растворимости** газа в жидкости m имеет большое значение, поэтому $K_{ж} \approx \beta_{ж}$. В этом случае все сопротивление массопередаче сосредоточено в жидкой фазе (т.е. необходимо интенсифицировать процесс растворения или связывания газа в растворе).

При протекании химической реакции в жидкой фазе *абсорбируемый компонент вступает в реакцию с поглотителем* с образованием малолетучих или малорастворимых химических соединений. Такой процесс называют **хемосорбцией**. Градиент концентраций у поверхности раздела возрастает по сравнению с физической абсорбцией, скорость поглощения увеличивается. Чем выше скорость химической реакции, тем больше ускорение абсорбции. В инженерных расчетах этот эффект может быть учтен увеличением коэффициента массоотдачи в жидкой фазе $\beta'_{ж}$ (если движущую силу считать такой же, как и при физической абсорбции) или увеличением движущей силы при равенстве коэффициентов массоотдачи в жидкой фазе на величину δ (для одновременного протекания физической абсорбции и хемосорбции):

$$G'_A = \beta'_{ж} S \Delta_{ж} = \beta_{ж} S \Delta_{ж} + \delta. \quad (1.14)$$

Связь коэффициента массопередачи с коэффициентом массоотдачи при хемосорбции определяется уравнениями

$$1/K'_G = (1/\beta_G) + (m_1/\beta'_{ж}); \quad (1.15)$$

$$1/K'_{\text{ж}} = (1/\beta_{\text{г}} m_1) + (m_1/\beta'_{\text{ж}}). \quad (1.16)$$

Здесь обозначения со штрихом соответствуют параметрам абсорбции, сопровождаемой химической реакцией; $\Delta_{\text{ж}}$ – движущая сила абсорбции; m_1 – константа фазового равновесия для физической абсорбции с поправкой на ионную силу раствора; δ – величина, на которую повышается движущая сила в жидкой фазе при протекании в ней химической реакции.

Коэффициент ускорения абсорбции в жидкой фазе при протекании химической реакции имеет вид

$$\gamma = \beta'_{\text{ж}}/\beta_{\text{ж}} = 1 + \delta/\Delta_{\text{ж}}. \quad (1.17)$$

Коэффициент ускорения процесса абсорбции γ растет с увеличением скорости химической реакции, площади поверхности раздела жидкой и газообразной фаз и интенсивности конвективного перемешивания потоков.

Физико-химические взаимодействия абсорбтива с абсорбентом

Рассмотрим физико-химические взаимодействия абсорбтива с абсорбентом на примере очистки атмосферного воздуха от углекислого газа путем поглощения его водой и щелочными растворами.

Абсорбция углекислого газа водой. Растворенный в воде углекислый газ существует в виде угольной кислоты H_2CO_3 и слабо гидратированной формы $\text{CO}_2(\text{aq})$. Концентрация углекислого газа в воде растет с увеличением атмосферного давления и понижением температуры (табл. 1.1).

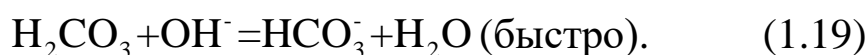
Адсорбция углекислого газа водными растворами щелочей и солей угольной кислоты. В соответствии с константами химического равновесия насыщение растворов солей угольной кислоты углекислым газом приводит к понижению рН раствора: 100% содержанию гидрокарбонат-ионов соответствует рН = 8,35, перевод всех анионов угольной кислоты в углекислый газ осуществляется при рН = 4,4 (рис. 1.1). Напротив, удаление из системы углекислого газа сдвигает рН в щелочную область и способствует превращению однозарядных анионов в двухзарядные.

Таблица 1.1

Содержание углекислого газа в воде, равновесно насыщенной им при атмосферном давлении и соответствующей концентрации газа в воздухе (типичное содержание CO_2 в атмосфере 0,1 – 0,3%)

CO_2 , см ³ /100 г H_2O	171,3	119,4	87,8	75,9	66,5	0,0
CO_2 , мг/дм ³	3,3	2,3	1,7	–	1,2	0,0
t , °C	0	10	20	25	30	100

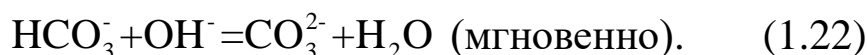
Нейтрализация CO_2 происходит двумя путями. В случае $\text{pH} < 8$ основное направление реакции – непосредственная гидратация углекислого газа:



Константа скорости реакции подчиняется уравнению первого порядка:

$$-d[\text{CO}_2]/dt = k_{\text{CO}_2} [\text{CO}_2] \rightarrow k_{\text{CO}_2} = 0,03 \text{ с}^{-1}. \quad (1.20)$$

При $\text{pH} > 10$ преобладающей реакцией является прямое взаимодействие CO_2 и OH^- :



Этот процесс служит результатом основного катализа и подчиняется иному закону:

$$\begin{aligned} -d[\text{CO}_2]/dt &= k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \cdot [\text{CO}_2], k_{\text{OH}^-} = \\ &= 8500 \text{ с}^{-1} (\text{моль/дм}^3)^{-1}. \end{aligned} \quad (1.23)$$

В области $\text{pH} 8\text{--}10$ важны оба механизма превращений.

Как и большинство реакций, протекающих в процессе хемосорбции, реакции (1.18) – (1.22) являются экзотермическими и обратимыми, поэтому при повышении температуры образующееся химическое соединение разлагается с выделением исходных компонентов.

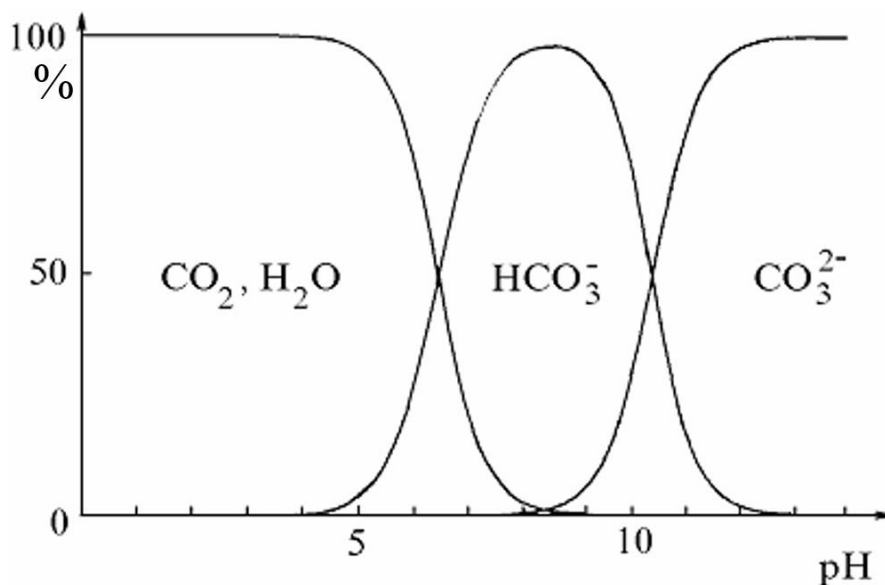


Рис. 1.1. Содержание в растворе CO_2 и ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} (%) в зависимости от pH

Десорбцию растворенного газа (или регенерацию растворителя) проводят либо снижением общего или парциального давления, либо повышением температуры, либо использованием обоих приемов одновременно.

1.2. КОНСТРУКЦИИ АБСОРБЕРОВ И ОБЛАСТИ ПРИЛОЖЕНИЯ МЕТОДОВ АБСОРБЦИИ

При проектировании абсорберов особое внимание уделяют организации контакта газового потока с жидким растворителем и выбору поглощающей жидкости (абсорбента). Выбор абсорбента определяется растворимостью в нем извлекаемого компонента и зависимостью этого процесса от температуры и давления.

Организация контакта газового потока с жидким растворителем осуществляется либо пропусканием газа через насадочную колонну, либо распылением жидкости, либо барботажем газа (рис. 1.2) через слой абсорбирующей жидкости.

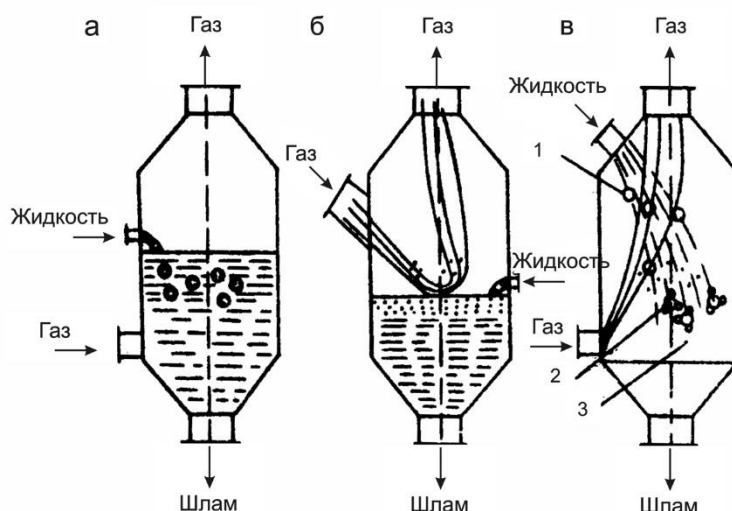


Рис. 1.2. Схема основных способов абсорбции газов, совмещённых с:
а – пылеулавливанием в объеме жидкости; *б* – пленками жидкости,
в – распылённой жидкостью:

1 – пузырьки газа; *2* – капли жидкости; *3* – твердые частицы

Методы абсорбции наиболее распространены в металлургии, химической и нефтехимической промышленности при удалении из газовых смесей SO_2 , H_2S , меркаптанов, оксидов азота, галогенов и их производных. Они также используются в системах жизнеобеспечения для удаления окиси и двуокиси углерода. Абсорбционные методы классифицируют по типу хемосорбентов. Например, при очистке кислых газов выделяют сульфит-бисульфитный, магнезитовый, цинковый, двойной щелочной, аммиачный методы, абсорбцию расплавами солей, ароматическими аминами и др.

1.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

УДАЛЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ АБСОРБЕНТОВ

Цель работы – ознакомление с абсорбционным методом и методом регенерации абсорбента на примере очистки атмосферного воздуха от углекислого газа с использованием дистиллированной воды или щелочных растворов.

Химическая посуда, реактивы и оборудование:

– установка для изучения процесса абсорбции углекислого газа, содержащая устройство для измерения скорости подачи ат-

мосферного воздуха, компрессор, барботёр с пробкой, соединительные шланги для подвода и отвода атмосферного воздуха (рис. 1.3);

- секундомер;
- рН-метр со стеклянным электродом и электродом сравнения;
- термометр;
- мерные цилиндры на 100 и 250 см³, мерная кружка на 500 см³;
- стакан для измерения рН растворов на 50 см³;
- кристаллизатор на 1 000 см³;
- тонкостенная круглодонная колба из химического стекла на 500 см³ (2 шт.);
- ёмкость для дистиллированной воды;
- фильтровальная бумага;
- магнитная мешалка;
- штатив;
- колба-нагреватель;
- вода дистиллированная;
- 0,001 М и 0,01 М раствор Na₂CO₃;
- 0,001 М и 0,01 М раствор NaHCO₃;
- 0,01 М и 0,01 М раствор NaOH.

Порядок выполнения работы

Вариант 1

Собрать установку, показанную на рис. 1.3.

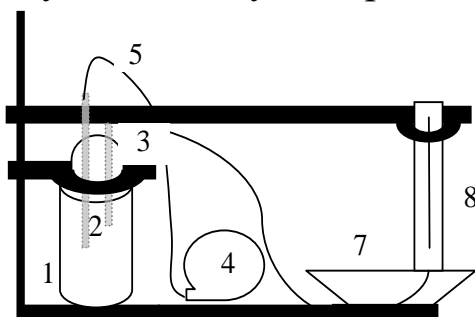


Рис. 1.3. Установка для изучения процесса адсорбции углекислого газа: барботёр (1) с распылителем (2) и притертой пробкой (3), компрессор (4), шланги подвода (5) и отвода (6) атмосферного воздуха, устройство для измерения скорости подачи атмосферного воздуха, состоящее из заполненного водой кристаллизатора (7) и мерного цилиндра (8)

Набрать в мерную кружку 400–450 см³ дистиллированной воды.

Налить 300–350 см³ дистиллированной воды из кружки в круглодонную колбу. Включить колбонагреватель на максимальную температуру. Кипятить дистиллированную воду в течение 20 мин.

Выключить колбонагреватель. Закрывать колбу пробкой и осторожно перенести в кристаллизатор, наполовину заполненный водой комнатной температуры. Меняя воду в кристаллизаторе, быстро охладить содержимое колбы до комнатной температуры.

В химический стакан на 50 см³ налить дистиллированную воду из мерной кружки. Измерить её рН и температуру. Занести полученные данные в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Основные характеристики абсорбента и абсорбата до и после регенерации

<i>Абсорбент</i>	Абсорбция CO ₂			Десорбция CO ₂	
	<i>C, M</i>	pH	<i>t, °C</i>	pH	<i>t, °C</i>
H ₂ O (<i>дист.</i>)	–				
NaHCO ₃	0,001				
	0,01				
Na ₂ CO ₃	0,001				
	0,01				
NaOH	0,001				
	0,01				
<i>Абсорбат</i>					
H ₂ O (<i>дист.</i>)	–				
NaHCO ₃	0,001				
	0,01				
Na ₂ CO ₃	0,001				
	0,01				
NaOH	0,001				
	0,01				

В стакан на 50 см³ налить кипяченую дистиллированную воду из мерной кружки. Измерить рН и температуру воды. Занести полученные данные в табл. 1.2.

Заполнить кристаллизатор водой на две трети объема. Заполнить мерный цилиндр в устройстве для определения скорости

подачи газа водой до верха. Плотно закрыть цилиндр покровным стеклом, перевернуть вверх дном и погрузить в воду так, чтобы до дна кристаллизатора оставалось 3–4 см. Аккуратно убрать покровное стекло (не вынимая цилиндр из воды!), зафиксировать цилиндр с помощью штатива. Подвести к входному отверстию цилиндра конец трубки, отводящей газ из барботёра.

Отмерить цилиндром 200 см³ кипяченой охлажденной воды и залить её в барботёр, сняв предварительно пробку.

Плотно закрыть барботёр пробкой, следя за тем, чтобы распылитель газа находился посередине как можно ближе к дну барботёра.

Включить компрессор; поворачивая ручку, регулирующую скорость подачи газа, добиться мелкодисперсного распыления атмосферного воздуха через барботёр. Засечь время начала эксперимента.

Определить скорость прокачки газа V , измеряя объем вытесняемой газом жидкости \bar{V} в мерном цилиндре через равные промежутки времени t и занося данные в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Скорость прокачки газа через барботёр

Измерение №	1	2	3	4
\bar{V} , см ³				
t , с				
V , см ³ /с				

Прекратить измерения скорости, когда вся жидкость из цилиндра будет вытеснена воздухом.

Пропускать атмосферный воздух через абсорбент в течение 30 мин.

Через заданное время выключить компрессор, открыть пробку, перелить раствор в чистый стакан для измерения рН и быстро измерить рН и температуру абсорбата. Занести полученные данные в табл. 1.2.

Примечание. Перед экспериментом и после него тщательно промывать дистиллированной водой барботёр и измерительные электроды рН-метра.

Вариант 2

Заполнить кристаллизатор водой на две трети объема. Заполнить мерный цилиндр в устройстве для определения скорости подачи газа водой до верха. Плотнo закрыть цилиндр покровным стеклом, перевернуть вверх дном и погрузить в воду так, чтобы до дна кристаллизатора оставалось 3–4 см. Аккуратно убрать покровное стекло (не вынимая цилиндр из воды!), зафиксировать цилиндр с помощью штатива. Подвести к входному отверстию цилиндра конец трубки, отводящей газ из барботёра.

Отмерить цилиндром 200 см^3 $0,001\text{ М}$ абсорбента (по указанию преподавателя) и залить его в барботёр, сняв предварительно пробку.

Плотнo закрыть барботёр пробкой, следя за тем, чтобы распылитель газа находился посередине как можно ближе к дну барботёра.

Включить компрессор; поворачивая ручку, регулирующую скорость подачи газа, добиться мелкодисперсного распыления атмосферного воздуха через барботёр. Засечь время начала эксперимента.

Определить скорость прокачки газа V , измеряя объем вытесняемой газом жидкости \bar{V} в мерном цилиндре через равные промежутки времени t и занося данные в табл. 1.3. Прекратить измерения скорости, когда вся жидкость из цилиндра будет вытеснена воздухом.

Пропускать атмосферный воздух через абсорбент в течение 30 мин.

Через заданное время выключить компрессор, открыть пробку, перелить раствор в чистый стакан для измерения рН и быстро измерить рН и температуру абсорбата. Занести полученные данные в табл. 1.2.

Хорошо промыть стакан и измерительные электроды рН-метра дистиллированной водой. Налить в чистый стакан для измерения рН исходный абсорбент, быстро измерить рН и температуру абсорбента. Занести полученные данные в табл. 1.2.

Повторить эксперимент с абсорбентом, концентрация которого равняется $0,01\text{ М}$.

Примечание. Перед экспериментом и после него тщательно промывать дистиллированной водой барботёр и измерительные электроды рН-метра.

Вариант 3

Налить в кристаллизатор воды на две трети объёма. Заполнить мерный цилиндр в устройстве для определения скорости подачи газа водой до верха. Плотнo закрыть цилиндр покровным стеклом, перевернуть вверх дном и погрузить в воду так, чтобы до дна кристаллизатора оставалось 3–4 см. Аккуратно убрать покровное стекло (не вынимая цилиндр из воды!), зафиксировать цилиндр с помощью штатива. Подвести к входному отверстию цилиндра конец трубки, отводящей газ из барботёра.

Отмерить цилиндром 200 см^3 0,01 М абсорбента (по указанию преподавателя) и залить его в барботёр, сняв предварительно пробку.

Плотнo закрыть барботёр пробкой, следя за тем, чтобы распылитель газа находился посередине как можно ближе к дну барботёра.

Включить компрессор; поворачивая ручку, регулирующую скорость подачи газа, добиться мелкодисперсного распыления атмосферного воздуха через барботёр. Засечь время начала эксперимента.

Определить скорость прокачки газа V , измеряя объем вытесняемой газом жидкости \bar{V} в мерном цилиндре через равные промежутки времени t и занося данные в табл. 1.3. Прекратить измерения скорости, когда вся жидкость из цилиндра будет вытеснена воздухом.

Пропускать атмосферный воздух через абсорбент в течение 30 мин.

Через заданное время выключить компрессор, открыть пробку, перелить раствор в чистый стакан для измерения рН и быстро измерить рН и температуру абсорбата. Занести полученные данные в табл. 1.2.

Хорошо промыть стакан и измерительные электроды рН-метра дистиллированной водой. Налить в чистый стакан для из-

мерения рН исходный абсорбент, быстро измерить рН и температуру абсорбента. Занести полученные данные в табл. 1.2.

Повторить эксперимент с другим абсорбентом (по указанию преподавателя) той же концентрации.

Примечание. Перед экспериментом и после него тщательно промывать дистиллированной водой барботёр и измерительные электроды рН-метра.

Обработка полученных результатов

Определить среднюю скорость прокачки газа через абсорбент по формуле

$$V = \Delta \bar{V} / \Delta t. \quad (1.24)$$

Используя рис. 1.1, оценить процентное соотношение (%) анионов и молекул угольной кислоты в исходном абсорбенте, абсорбате и регенерированном абсорбенте. Найти молярные концентрации компонентов в исходном абсорбенте, абсорбате и регенерированном абсорбенте по формуле

$$C_i = C_{исх} (\%) / 100, \quad (1.25)$$

где $C_{исх}$, C_i соответственно молярная концентрация i -го аниона (или угольной кислоты) до и после проведения эксперимента. Занести полученные результаты в табл. 1.4.

Рассчитать по формуле

$$\Delta C = C_i - C_{исх} \quad (1.26)$$

количество поглощенного абсорбентом (*варианты 1–3*) или удаленного при регенерации абсорбата (*вариант 1*) углекислого газа.

Определить среднюю скорость абсорбции и десорбции углекислого газа, используя уравнения (1.20), (1.23).

В случае H_2O (дист.) считать, что исходная вода содержит $0,0001 \text{ M NaHCO}_3$.

Оценить процентную концентрацию углекислого газа в атмосферном воздухе $(\%)_{CO_2}^B$, считая, что в результате абсорбции имеет место 100% удаление CO_2 из газовой смеси, а газовая смесь подчиняется законам для идеальных газов. Оценку произвести по формулам

$$q_{CO_2} = \Delta C \bar{V}_a; \quad (1.27)$$

$$(\%)_{\text{CO}_2}^{\text{B}} = \frac{22,4q_{\text{CO}_2}}{Vt_{\text{эксп}}} 100, \quad (1.28)$$

где q_{CO_2} – количество молей углекислого газа, поглощенного в течение эксперимента, моль; V – скорость пропускания газа через абсорбент, $\text{дм}^3/\text{с}$; $t_{\text{эксп}}$ – время ведения эксперимента, с.

Таблица 1.4

Концентрации компонентов в абсорбенте и абсорбате до и после регенерации

Показатель	CO ₂	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	OH ⁻	H ⁺
	Эксперимент				
	1	2	3	4	5
Доля компонента в абсорбенте, %					
Концентрации компонентов абсорбента, М					
Доля компонента в абсорбате, %					
Концентрации компонентов абсорбата, М					
Доля компонента в регенерированном абсорбате, %					
Концентрации компонентов в регенерированном абсорбате, М					

Найти коэффициент ускорения (или замедления) абсорбции в жидкой фазе в эксперименте 2 по сравнению с экспериментом 1. Оценку произвести по уравнению (1.17) в предположении, что коэффициенты массоотдачи прямо пропорциональны значениям ΔC .

Контрольные вопросы и задания

1. Каковы механизмы абсорбции и хемосорбции газов?
2. В чем разница между абсорбентом, абсорбтивом и абсорбатом?
3. Сформулируйте законы Генри и Рауля, объясните физический смысл входящих в них величин.
4. В чем сходство и различие уравнений массоотдачи для физической и химической абсорбции?

5. Перечислите способы интенсификации процесса абсорбции газов.
6. Какие факторы влияют на абсорбцию углекислого газа?
7. Как осуществляют регенерацию абсорбентов?
8. Какое оборудование используют для проведения процессов абсорбции?

Рекомендуемая литература

1. Белов, С.В. Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды (техносферная безопасность): учебник / С.В. Белов. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Юрайт, 2011.
2. Гарин, М.В. Экология для технических вузов: учебник / М.В. Гарин, И.А. Кленова, В.И. Колесников; под общ. ред. В.М. Гарина. – Ростов н/Д: Феникс, 2001.
3. Зиганшин, М.Г. Проектирование аппаратов пылегазоочистки [Электронный ресурс]: учеб. пособие / М.Г. Зиганшин, А.А. Колесник, А.М. Зиганшин. – Электрон. дан. – СПб.: Лань, 2014. – Режим доступа: URL: <https://e.lanbook.com/book/53696>.
4. Описание существующих методов очистки воздуха от вредных газообразных примесей. [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: http://www.air-cleaning.ru/d_method_rev.pHp
5. Семенова, И.В. Промышленная экология: учеб. пособие для студентов вузов / И.В. Семенова. – М.: Академия, 2009.
6. Тимонин, А.С. Инженерно-экологический справочник: учеб. пособие / А.С. Тимонин. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003

2. АДСОРБЦИЯ

2.1. АДСОРБЦИЯ НА ТВЕРДЫХ СОРБЕНТАХ

Сорбционные процессы широко применяются для очистки воды и воздуха, осушки и разделения веществ, и по характеру поглощения они делятся на два типа: абсорбцию и адсорбцию. Адсорбцией называется концентрирование какого-либо вещества в поверхностном слое в результате самопроизвольного перехода его из объема фазы. Различают следующие случаи адсорбции: адсорбция на межфазной границе твердая поверхность – газ (пар), адсорбция на межфазной границе жидкость – газ (пар) и адсорбция на межфазной границе твердая поверхность – жидкость.

Главное требование к твердым материалам, которые используются для адсорбции, – высокая удельная поверхность. Установлено, что наиболее высокая адсорбционная активность наблюдается у сорбентов, поверхность и объем которых пронизаны капиллярами, порами, трещинами и царапинами, а также у использующихся в форме порошков и зольей.

Поры в адсорбенте могут сообщаться или с другими порами и внешней средой, или только с внешней средой, или вообще не сообщаться ни с другими порами, ни с внешней средой. Соответственно они называются *сквозными*, *тупиковыми* и *замкнутыми*. Пространство открытых пор (сквозных и тупиковых) называется активным. В нем протекают сорбционные процессы. В зависимости от характера формирования пор в материале различают *первичную* и *вторичную пористую структуру*. Первичная пористая структура образуется в результате сцепления частиц друг с другом. В этом случае поровое пространство представляет собой объем между первичными частицами. К системам с первичной пористостью относятся спекшиеся частицы стекла, керамики, плотные осадки на фильтрах и др. Вторичная пористая структура образуется в системах под воздействием химических или физических процессов и сопровождается выделением (или введением новой фазы, обычно жидкой или газообразной) или фазовыми превращениями. К материалам со вторичной пористой структу-

рой относятся твердые пены, активированный уголь, пористые пластмассы и т. п.

Наиболее широко применяются активированные угли, силикагель («белая сажа»), цеолиты, целлюлоза.

По природе адсорбционных сил адсорбцию делят на *физическую* и *химическую*. В процессе физической адсорбции между адсорбентом и веществом возникает слабое межмолекулярное взаимодействие за счет *сил Ван-дер-Ваальса*. При химической адсорбции (*хемосорбции*) происходит химическое взаимодействие, на поверхности образуются новые соединения, которые удерживаются значительно прочнее, чем при физической. Такой вид сорбции называют *хемосорбцией*. Главными отличительными признаками хемосорбции являются *необратимость и специфичность реакций взаимодействия, а также их высокий тепловой эффект*. Хемосорбция практически всегда мономолекулярна и зачастую начинается с физического взаимодействия.

В некоторых случаях вещество, закрепившись на поверхности, диффундирует вглубь и распределяется по всему объему, это явление называется *абсорбцией*. Если механизм неизвестен или же одновременно протекают различные процессы, то применяют общие термины: *сорбция, сорбент, сорбтив*.

Одновременно с сорбцией протекает противоположный процесс – *десорбция*. При равенстве скоростей сорбции и десорбции в системе наступает *адсорбционное равновесие*, которое может установиться через определенное время (от секунд до часов, дней, недель). При физической адсорбции десорбция усиливается с ростом температуры, при химической – требуются специфические условия. Процесс десорбции с целью очистки адсорбента называется *регенерацией*.

На адсорбцию из растворов сильно влияют полярность и пористость адсорбента. Неполярные адсорбенты, как правило, лучше адсорбируют неполярные адсорбтивы, а полярные адсорбенты – полярные адсорбтивы. Влияние пористости адсорбента зависит от соотношения размеров пор адсорбента и молекул адсорбтива. При увеличении пористости адсорбента адсорбция малых молекул адсорбтива из растворов обычно возрастает.

Особый класс адсорбтивов, наиболее часто содержащихся в промышленных стоках, представляют **поверхностно-активные вещества (ПАВ)**, которые способны снижать поверхностное натяжение и состоят из двух частей – полярной группы и неполярного углеводородного радикала (*дифильность молекул*). Относительно воды поверхностно-активными веществами являются многие органические соединения – жирные кислоты и их соли (мыла), спирты, амины и др.

Процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей (правило Л.А. Ребиндера). Если дисперсная фаза и дисперсионная среда резко различаются по полярностям, то взаимодействие между ними незначительно, а поверхностная энергия – велика, что создает благоприятные условия для адсорбции именно растворенного вещества. Чем больше свободная поверхностная энергия на межфазной границе, тем больше вероятность снижения ее за счет адсорбции растворенного вещества, обладающего обычно промежуточной полярностью (ПАВ). Необходимо, таким образом, создать условия для проявления поверхностной активности и, следовательно, преимущественной адсорбции второго компонента. Например, для адсорбции бензойной кислоты из водного раствора следует применять неполярный адсорбент – уголь, для адсорбции ее из раствора в бензоле – полярный адсорбент, например, силикагель. Если применить силикагель для водного раствора, то произойдет адсорбция полярных молекул воды.

Из правила Л.А. Ребиндера также следует, что дифильные молекулы поверхностно-активного вещества должны ориентироваться на границе раздела адсорбент – среда таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная часть – к неполярной. Ориентацию молекул дифильных веществ на границе раздела между различными фазами поясняет схема, представленная на рис. 2.1.

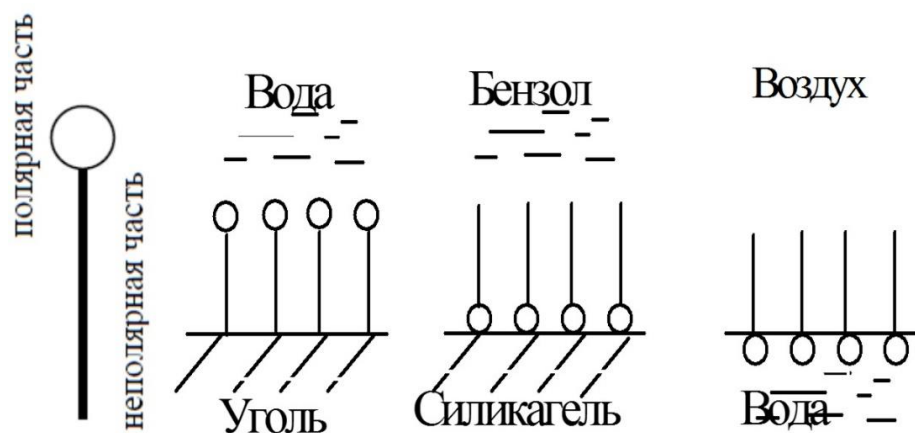


Рис. 2.1. Расположение молекул ПАВ на поверхности адсорбента в соответствии с правилом Ребиндера

Исходя из сказанного, можно сделать заключение, что все полярные гидрофильные поверхности должны хорошо адсорбировать поверхностно-активные вещества из неполярных или слабополярных жидкостей, и наоборот, неполярные гидрофобные поверхности хорошо адсорбируют поверхностно-активные вещества из полярных жидкостей (например, из водных растворов).

2.2. ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ

Изотерма адсорбции – это зависимость количества адсорбированного вещества от его равновесной концентрации (давление для газов) при постоянной температуре.

Молекулярная адсорбция (адсорбция из растворов неэлектролитов или слабых электролитов) подчиняется универсальному уравнению Гиббса

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dC} \right), \quad (2.1)$$

где Γ – гиббсовская адсорбция, моль/м²; C – концентрация раствора, моль/л; $\frac{d\sigma}{dC}$ – изменение поверхностного натяжения с изменением концентрации.

Из уравнения Гиббса следует, что, *если при адсорбции поверхностное натяжение уменьшается с ростом концентрации, т.е. $dC/d\sigma < 0$, то адсорбция положительна, $\Gamma > 0$.*

Если поверхностное натяжение растет с ростом концентрации, т.е. $d\sigma/dC > 0$, то адсорбция отрицательна, $\Gamma < 0$.

Последнее правило характеризует **поверхностно-инактивные вещества (ПИАВ)**. К ним относятся сильные электролиты: кислоты, щелочи, соли. Однако деление веществ на поверхностно-активные и поверхностно-инактивные относительно и зависит от природы растворителя.

Трудность измерения поверхностного натяжения на границе твердое тело–раствор не позволяет непосредственно использовать уравнение Гиббса. Экспериментально адсорбцию растворенных веществ на твердом адсорбенте оценивают, измеряя молярную концентрацию раствора до контакта с адсорбентом (C_0) и после наступления адсорбционного равновесия (C_p):

$$A = \frac{(C_0 - C_p)V}{m}, \quad (2.2)$$

где A – удельная адсорбция (количество адсорбированного вещества, приходящееся на 1 г адсорбента), моль/г; V – объем раствора, из которого идет сорбция, л; m – масса адсорбента, г.

Иногда, когда известна удельная поверхность адсорбента, величину адсорбции относят к единице поверхности (обычно к см^2).

Зная удельную адсорбцию при различных равновесных концентрациях, строят изотерму адсорбции, которая примерно в 30% случаев имеет классический вид (рис. 2.2).

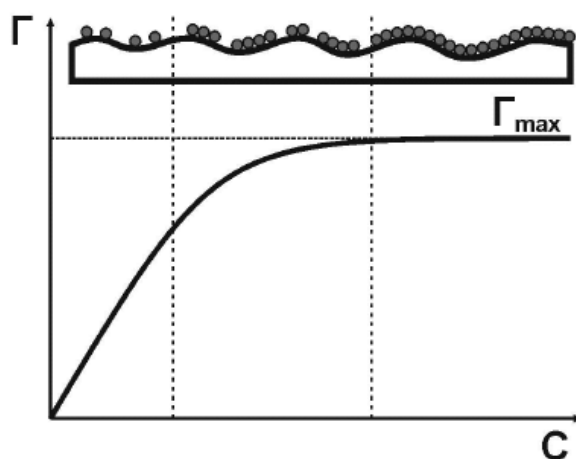


Рис. 2.2. Изотерма адсорбции и соответствие количества заполненных мест на поверхности адсорбента

Вначале адсорбция растет пропорционально концентрации или давлению газа, но постепенно этот рост замедляется, и при достаточно высоких концентрациях наступает насыщение поверхности мономолекулярным слоем адсорбата.

Общего уравнения изотермы, описывающего адсорбцию из растворов, нет. Однако на начальных участках изотерм допустимо использование уравнения Ленгмюра. Кроме того, для анализа экспериментальных изотерм адсорбции растворенных веществ из растворов часто используют уравнения Фрейндлиха, Генри, Дубинина – Астахова и др.

Число мест на поверхности, на которых могут разместиться молекулы адсорбата, ограничено – концентрация вещества A , c_a , в мономолекулярном слое может быть повышена лишь до некоторого предельного значения, c_{am} , при котором все места, пригодные для адсорбции данного вещества, уже заняты. Влияние этого фактора на вид изотермы адсорбции проще всего рассмотреть, предполагая, что молекулы адсорбируются только на свободных местах поверхности адсорбента, с которыми они образуют адсорбционный комплекс. Связь с адсорбентом может быть при этом химической или физической, но достаточно сильной для того, чтобы молекула не перемещалась вдоль поверхности. В этом случае наблюдается *локализованная* адсорбция в отличие от *нелокализованной*, когда молекулы адсорбата могут свободно перемещаться вдоль поверхности адсорбента. Так как поверхность адсорбента состоит из атомов, ионов или молекул, то для перемещения молекулы вдоль поверхности необходимо преодолеть потенциальные барьеры. Поэтому при низких температурах физически адсорбирующиеся молекулы преимущественно локализованы, а при высоких – не локализованы.

Для вывода уравнения изотермы локализованной адсорбции рассмотрим химическую или квазихимическую (для локализованной физической) реакцию:

Молекула газа + свободное место на поверхности адсорбента = локализованный адсорбционный комплекс

Это равновесие может быть описано уравнением Ленгмюра

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (2.3)$$

где A – величина адсорбции, моль/г; A_∞ – предельная мономолекулярная адсорбция (ёмкость монослоя); K – константа равновесия, равная отношению констант скоростей процессов адсорбции и десорбции; C – концентрация адсорбата в растворе, М.

В соответствии с допущениями, сделанными при его выводе, это уравнение локализованной адсорбции на однородной поверхности при отсутствии сил притяжения между молекулами адсорбата. Силы отталкивания учитываются тем, что одно место на поверхности адсорбента может быть занято только одной молекулой адсорбата.

Экспериментальные результаты адсорбции обрабатывают с помощью уравнения Ленгмюра, записанного в линейной форме так:

$$\frac{C}{A} = \frac{C}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty K}. \quad (2.4)$$

Графическая зависимость $\frac{C}{A} = f(C)$ выражается прямой, пересекающей ось ординат (рис. 2.3). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, позволяет найти константу адсорбционного равновесия K , а тангенс угла наклона прямой определяет величину, обратную ёмкости монослоя, A_∞ .

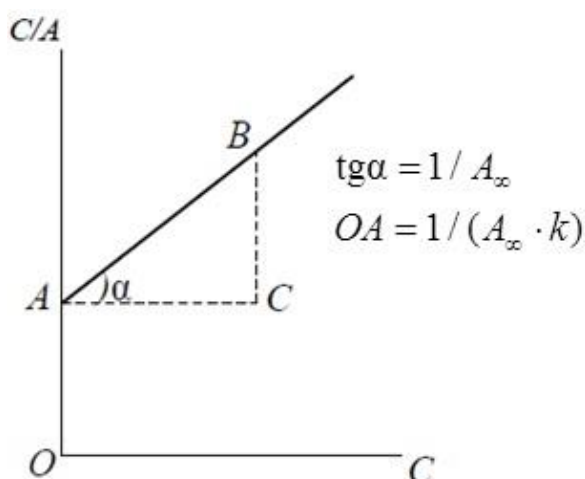


Рис. 2.3. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Уравнение Ленгмюра широко используются для определения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов и других дис-

персных систем. Удельная поверхность, $S_{уд}$, связана с емкостью монослоя, A_{∞} , соотношением

$$S_{уд} = A_{\infty} N_A S_0, \quad (2.5)$$

где N_A – число Авогадро; S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в насыщенном адсорбционном слое.

Величину S_0 находят из ван-дер-ваальсовых размеров молекулы, ее ориентации у поверхности и упаковки.

Зная величину $S_{уд}$, можно определить поверхностную концентрацию

$$C_n = A / S_{уд} \quad (2.6)$$

и степень заполнения поверхности:

$$\theta = C_n / A_{\infty}. \quad (2.7)$$

2.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

АДСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД УДАЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПАВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Цель работы – ознакомление с адсорбционным методом удаления примесей ПАВ из водных растворов, расчет удельной адсорбции ПАВ и построение изотермы адсорбции; расчет константы уравнения Ленгмюра и проверка его применимость к адсорбции ПАВ из их водных растворов.

Химическая посуда, реактивы и оборудование:

- аппарат для перемешивания растворов в колбах;
- весы аналитические;
- плоскодонные колбы вместимостью 250 см³ с притертыми пробками (12 шт.);
- стеклянные воронки (6 шт.);
- пипетки Мора вместимостью 25 см³ и 20 см³ (2 шт.);
- стеклянная палочка;
- фарфоровая ступка;
- березовый активированный уголь БАУ (таблетированный);
- природная глина;
- бумажные фильтры;

- раствор 0,1 М ПАВ (уксусная или пропионовая, янтарная, винная кислота или др.);
- раствор фенолфталеина;
- раствор 0,05 и 0,01 М NaOH.

Порядок выполнения работы

Приготовить 6 растворов ПАВ по указанию преподавателя последовательным разбавлением в мерных колбах на 50 см³ путем добавления 25 см³ исходного раствора ПАВ и 25 см³ дистиллированной воды в первую колбу и последующим разбавлением этого раствора в 2 раза.

Внести в каждую колбу с раствором ПАВ 0,25 г адсорбента по указанию преподавателя и закрыть пробкой. Растворы с адсорбентом тщательно перемешать и поместить на перемешивающее устройство на 40–60 мин для ускорения достижения адсорбционного равновесия.

Определить концентрацию исходного раствора ПАВ C . Для этого в 3 колбы отобрать пипеткой по 10 см³ исходного раствора ПАВ и титровать 0,05 М раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. Из трех определений найти средний результат и рассчитать концентрацию. Использовать полученное значение концентрации C для расчета исходных концентраций растворов ПАВ C_0 .

Отфильтровать суспензию адсорбата по истечении заданного времени адсорбции (40–60 мин) через бумажные фильтры, смоченные растворителем, в конические колбы вместимостью 250 см³. Первые порции фильтратов (2–3 см³) отбросить, так как в них концентрация ПАВ может быть понижена за счет адсорбции ПАВ фильтровальной бумагой.

Определить концентрацию равновесного раствора ПАВ C_p в фильтратах так же, как и C , но для титрования растворов с более низкой концентрацией (начиная с третьей колбы) применить раствор щелочи меньшей концентрации (0,01 М). Из результатов трех титрований найти средний для каждого раствора.

Обработка полученных результатов

1. Рассчитать значения удельной адсорбции A по формуле (2.2), зная концентрацию раствора ПАВ до контакта с адсорбентом (C_0) и после наступления адсорбционного равновесия (C_p).
2. Полученные значения записать в табл. 2.1.
3. Построить изотермы адсорбции в координатах $A - C$, $C/A - C$.

Таблица 2.1

Результаты исследования адсорбции ПАВ

№ колбы	C_0 , М	C_p , М	A , моль/г	C/A
1				
2				
3				
4				
5				
6				

4. Определить ёмкости монослоя A_∞ и рассчитать константу адсорбционного равновесия K .
5. Зная площадь молекулы адсорбата S_0 (например, 21×10^{-20} м² для уксусной кислоты), рассчитать удельную поверхность адсорбента $S_{уд}$, м²/г, по формуле (2.5), а также поверхностную концентрацию C_n и степень заполнения поверхности θ по формулам (2.6) и (2.7) соответственно.

Контрольные вопросы и задания

1. Чем отличается адсорбция от абсорбции? Назовите наиболее распространенные адсорбенты.
2. Какие виды адсорбции принято выделять? Чем обусловлен процесс того или иного вида адсорбции?
3. Чем отличается локализованная адсорбция от нелокализованной?
4. Чем определяется площадь молекулы в адсорбционном слое?
5. Напишите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Объясните физический смысл входящих в него величин.

6. Как определяют константы уравнения Ленгмюра? Какие термодинамические и геометрические характеристики можно рассчитать, зная эти константы?

7. В чем заключается правило Ребиндера? Как оно применяется при извлечении конкретного компонента из раствора?

8. Что такое поверхностно-активные вещества? Какие факторы влияют на эффективность адсорбции ПАВ?

9. Почему для адсорбции CH_3COOH из водного раствора в качестве адсорбента используют уголь?

10. Какие уравнения для анализа экспериментальных изотерм адсорбции растворенных веществ из растворов Вам известны? При каких условиях они применяются?

Рекомендуемая литература

1. Акинин, Н.И. Промышленная экология: принципы, подходы, технические решения: учеб. пособие / Н.И. Акинин. – Изд. 2-е, испр. – Долгопрудный: Интеллект, 2011.

2. Будыкина, Т.А. Процессы и аппараты защиты гидросферы: учеб. пособие для студентов вузов / Т.А. Будыкина, С. Г. Емельянов. – М.: Академия, 2010.

3. Ветошкин, А.Г. Инженерная защита водной среды [Электронный ресурс]: учеб. пособие / А.Г. Ветошкин. – Электрон. дан. – СПб.: Лань, 2014. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/49467>.

4. Письменская, Н.Д. Методы защиты среды обитания в техносфере: учеб. пособие / Н.Д. Письменская, В.В. Ганыч, В.В. Никоненко. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2007.

5. Сумм, Б.Д. Коллоидная химия: учеб. для студентов учреждений высшего профессионального образования / Б.Д. Сумм. – 4-е изд., перераб. – М.: Академия, 2013.

6. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы: [учеб. для вузов] / Ю.Г. Фролов. – Стер. изд., [перепечатка с изд. 2004 г.]. – М.: Альянс, 2014.

3. КОАГУЛЯЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

3.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КОАГУЛЯЦИИ

Физико-химические механизмы процесса коагуляции

Коагуляция – это процесс слипания дисперсных частиц с образованием более крупных агрегатов и с потерей седиментационной и фазовой устойчивости, сопровождающийся последующим разделением фаз – разрушением дисперсной системы. Возникающие в результате потери агрегативной устойчивости коагуляты представляют собой осадки (или всплывающие образования) различной структуры – плотные, творожистые, хлопьевидные, волокнистые, кристаллоподобные.

Для коллоидных частиц характерно образование на поверхности частиц двойного электрического слоя. Одна часть двойного электрического слоя (ДЭС) фиксирована на поверхности раздела фаз, а другая создает облако ионов, т.е. одна часть ДЭС неподвижна, а другая подвижна (диффузный слой). Разность потенциалов, возникающая между неподвижной и подвижной частями двойного электрического слоя (в объеме жидкости), называется дзета-потенциалом ξ , или электрокинетическим потенциалом, отличным от термодинамического потенциала ϕ , который представляет собой разность потенциалов между поверхностью частиц и жидкостью. Дзета-потенциал зависит как от ϕ , так и от толщины двойного электрического слоя. Его значение определяет величину электростатических сил отталкивания частиц, которые предохраняют частицы от слипания друг с другом. Малый размер коллоидных частиц загрязнений и, как правило, отрицательный заряд, распределенный на их поверхности, обуславливают высокую стабильность коллоидной системы.

Чтобы вызвать коагуляцию коллоидных частиц, необходимо снизить величину дзета-потенциала до критического значения добавлением ионов, имеющих многозарядный противоион. Таким образом, при коагуляции происходит дестабилизация колло-

идных частиц вследствие нейтрализации их электрического заряда (рис. 3.1).

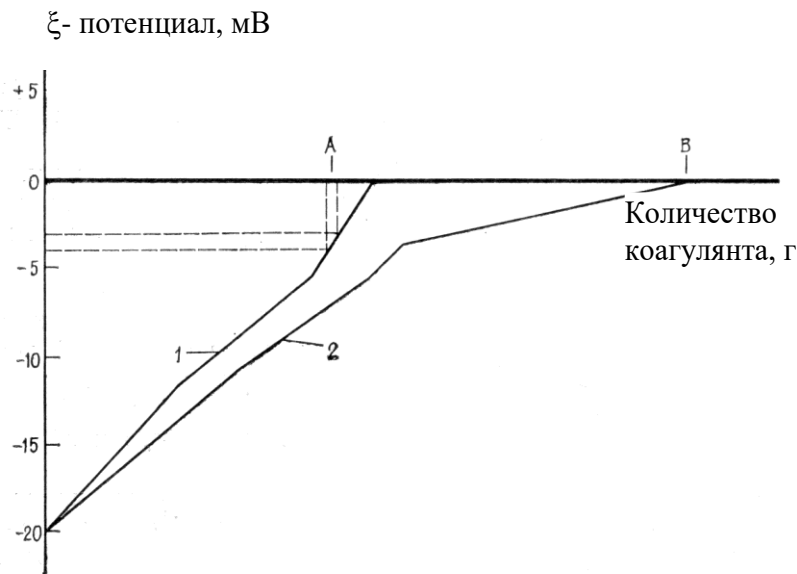


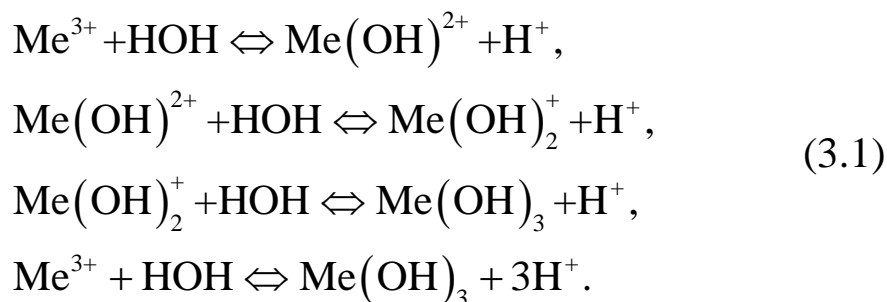
Рис. 3.1. Зависимость дзета-потенциала коллоидных частиц от массы добавленного в коллоидный раствор коагулянта

Интенсивность процесса коагуляции зависит от валентности иона коагулянта, несущего заряд, противоположный знаку заряда коллоидной частицы. Чем больше эта валентность, тем выше коагулирующее действие коагулянта.

Для начала коагуляции частицы должны приблизиться друг к другу на расстояние, при котором между ними действуют силы притяжения и химического сродства. Сближение частиц происходит в результате броуновского движения, а также при ламинарном или турбулентном движении потока воды.

Коагулянты

Коагулирующее действие солей поливалентных катионов есть результат гидролиза, который следует за растворением коагулянта. Например, в случае поливалентных анионов металлов его можно представить как:



В действительности процесс гидролиза протекает значительно сложнее. Ион металла образует ряд промежуточных соединений. Эти соединения имеют положительный заряд и легко адсорбируются отрицательно заряженными коллоидными частицами. Промежуточные соединения не только определяют изменения, необходимые для нейтрализации коллоидов, но способны к полимеризации, т.е. образованию «мостиков» между коллоидами, чем обеспечивается инициация процессов *флокуляции*.

В качестве коагулянтов обычно используют соли алюминия, железа или их смеси. Выбор коагулянта зависит от концентрации органических примесей, рН и солевого состава воды, а также от состава, физико-химических свойств и стоимости самого коагулянта.

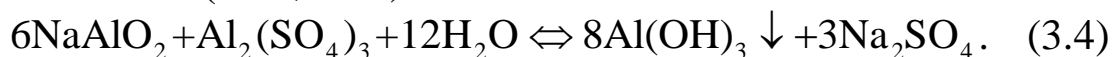
Соли алюминия. В качестве коагулянтов используют сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; алюминат натрия NaAlO_2 ; гидроксохлорид алюминия $\text{Al}_2(\text{ОН})_5\text{Cl}$; квасцы – алюмокалиевые $\text{KA1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и аммиачные $\text{NH}_4\text{A1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Из них наиболее распространен сульфат алюминия, который эффективен в интервале значений рН = 5–7,5. Он хорошо растворим в воде и имеет относительно низкую стоимость. Его применяют в сухом виде или в виде 50% раствора. Сульфат алюминия взаимодействует с гидрокарбонатами, имеющимися в воде, с образованием гидроокиси алюминия:



Алюминат натрия применяют в сухом виде или в виде 45% раствора. Он является щелочным реагентом и при рН = 9,3–9,8 образует быстро осаждающиеся хлопья. Для нейтрализации избыточной щелочности можно использовать кислоты или дымовые газы, содержащие CO_2 :

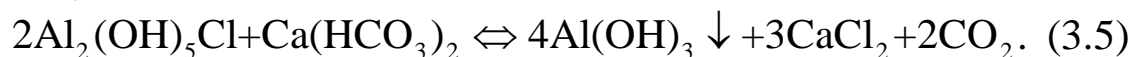


В большинстве случаев используют смесь $\text{NaAlO}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в соотношении (10:1; 20:1):



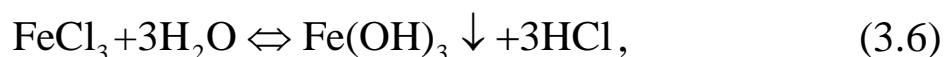
Совместное применение этих солей дает возможность повысить эффект осветления, увеличить плотность и скорость осаждения хлопьев, расширить оптимальную область значений pH среды.

Оксихлорид алюминия обладает меньшей кислотностью и поэтому годен для очистки слабощелочных вод. Ввиду высокого содержания в нем водорастворимого алюминия ускоряется хлопьеобразование и осаждение коагулированной взвеси, например, по реакции

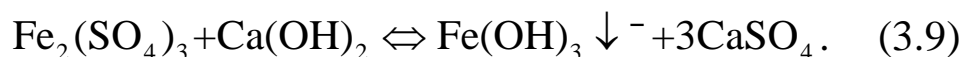
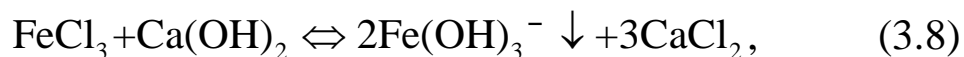


Соли железа. Из солей железа в качестве коагулянтов используют сульфаты железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а также хлорное железо FeCl_3 . Наибольшее осветление происходит при использовании солей трехвалентного железа. Хлорное железо применяют в сухом виде или в виде 15% растворов. Сульфаты железа используют в виде порошков. Доза коагулянта зависит от pH сточных вод. Для Fe^{3+} pH равен 6–9, а для Fe^{2+} pH = 9,5 и выше.

Образование хлопьев в водных растворах протекает по реакциям



Для подщелачивания сточных вод используют NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Соли железа как коагулянты имеют ряд *преимуществ* по сравнению с солями алюминия: лучшее действие при низких температурах; более широкая область оптимальных значений pH среды, большая прочность хлопьев; возможность использования для вод с более широким диапазоном солевого состава; способность устранять вредные запахи и вкусы, обусловленные присут-

ствием сероводорода. Однако имеются и *недостатки*: образование при взаимодействии катионов железа с некоторыми органическими соединениями окрашенных растворимых комплексов; сильные кислотные свойства, усиливающие коррозию аппаратуры; менее развитая поверхность хлопьев.

При использовании смесей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeCl_3 в соотношении от 1:1 до 1:2 достигается лучший результат коагулирования, чем при раздельном использовании реагентов. Происходит ускорение осаждения хлопьев. Кроме названных коагулянтов для обработки сточных вод могут быть использованы различные глины, алюминий содержащие отходы производства, травильные растворы, пасты, смеси, шлаки, содержащие диоксид кремния.

Факторы, определяющие скорость коагуляции

Скорость коагуляции зависит от концентрации электролита. Кинетическая кривая коагуляции показана на рис. 3.1. При малых концентрациях введенного электролита эффективность соударений коллоидных частиц α , равная отношению числа столкновений, окончившихся слипанием, к общему числу столкновений близка к нулю ($\alpha = 0$). По мере роста концентрации скорость коагуляции увеличивается, но не все столкновения эффективны – такую коагуляцию называют медленной. При $\alpha = 1$ наступает быстрая коагуляция, при которой все столкновения частиц заканчиваются образованием агрегатов.

В *полидисперсных системах коагуляция происходит быстрее*, чем в монодисперсных, так как крупные частицы при оседании увлекают за собой более мелкие. Форма частиц также влияет на скорость коагуляции. Например, удлинённые частицы коагулируют быстрее, чем шарообразные.

В практике обработки воды термин *коагуляция* принято относить к процессам дестабилизации, а термин *флокуляция* – к укрупнению (агломерации) нейтральных коллоидов.

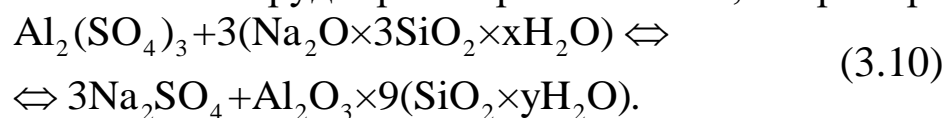
Флокуляция и флокулянты

Флокуляция – это процесс агрегации взвешенных частиц при добавлении в сточную воду высокомолекулярных соединений, называемых флокулянтами. В отличие от коагуляции при флокуляции агрегация происходит не только при непосредственном контакте частиц. Механизм действия флокулянтов основан на *адсорбции* молекул флокулянта на поверхности коллоидных частиц; *ретикуляции* (образование сетчатой структуры) молекул флокулянта; *слипанию* коллоидных частиц за счет сил ван-дер-ваальса. В результате при действии флокулянтов между коллоидными частицами образуются трехмерные структуры, способные к более быстрому и полному отделению от жидкой фазы.

Использование флокулянтов позволяет снизить дозы коагулянтов, уменьшить продолжительность процесса коагуляции и повысить скорость осаждения образующихся хлопьев.

Для очистки сточных вод используют природные и синтетические флокулянты. К природным флокулянтам относятся крахмал, декстрин, эфиры, целлюлозы и др. Синтетические флокулянты можно классифицировать на неорганические и органические.

Активная кремнекислота (АК) – наиболее распространенный **неорганический** флокулянт. Она представляет собой частично структурированный коллоидный раствор диоксида кремния ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). АК готовят на месте применения непосредственно перед использованием из силиката натрия (жидкое стекло – силикатный клей). Процесс активации силиката натрия заключается в частичной нейтрализации щелочности и получении свободной кремниевой кислоты или ее труднорастворимых солей, например



Концентрация силиката натрия, степень нейтрализации, продолжительность вызревания и время хранения оказывают наибольшее влияние на эффективность флокулирующего действия АК. Оптимально использование золь АК с концентрацией по SiO_2 0,5–3,5% и общей щелочностью 10–15 ммоль/дм³ при времени вызревания 50–80% от времени гелеобразования (в зави-

симости от применяемых реагентов это от 10 мин до 2 ч). Наилучшие результаты АК дает в сочетании с $Al_2(SO_4)_3$.

Органические флокулянты. В соответствии с ионным характером активных групп синтетические полимеры, общеизвестные как полиэлектролиты, подразделяются на три группы:

– неионогенные полимеры, представленные исключительно полиакриламидами (ПАА) с молярной массой от 1 до 30 млн г/моль;

– анионные полиэлектролиты с молярной массой в несколько млн г/моль; они содержат как группы, обуславливающие адсорбцию, так и отрицательно заряженные группы (карбоксылные или сульфогруппы), которые удлиняют полимер; наиболее известны полиакриламиды, частично гидролизованные содой;

– катионные полиэлектролиты, имеющие в своих цепях положительный заряд благодаря наличию аминной, иминной или аммониевой группы.

В случае использования катионного полиэлектролита его положительные заряды нейтрализуют отрицательные заряды коллоидов и снижают дзета-потенциал. При большом количестве макромолекул вероятность столкновения с коллоидными частицами возрастает, поэтому снижение дзета-потенциала и агрегирование коллоидных частиц идет в несколько раз быстрее, чем в случае использования других реагентов.

Эффективность любого флокулянта рассчитывают по формуле

$$\eta = (V_{\phi} - V)q / V, \quad (3.11)$$

где V и V_{ϕ} – скорость осаждения коагулировавших частиц (хлопьев) в отсутствии и присутствии флокулянта соответственно, мм/с; q – расход флокулянта на 1 т твердого вещества, г.

Процесс очистки сточных вод коагуляцией и флокуляцией состоит из следующих стадий: дозирование и смешение реагентов со сточной водой; хлопьеобразование и осаждение хлопьев.

Осаждение хлопьев

Если концентрация осаждаемого вещества мала, то диспергированные хлопья осаждаются так, как если бы каждая из частиц находилась в единственном числе. Вследствие столкновения отдельных хлопьев с более мелкими частицами их масса и размер увеличиваются в процессе осаждения. Соответственно скорость осаждения (седиментации) возрастает. Такой процесс называют **диффузным осаждением**. В случае высокой концентрации большое количество хлопьев служит причиной замедленной седиментации с явно выраженной границей раздела между массой осадка и жидкостью над ним. Такой процесс называют **зонным осаждением**. Он типичен для активного ила и флокулированной химической суспензии при концентрации выше 500 мг/дм^3 . Процесс такого осаждения может быть описан *теорией Кинша*. Основные предположения сводятся к тому, что скорость падения частиц зависит только от местной концентрации частиц C . Для зонного осаждения в трубе, когда измеряется глубина слоя осадка в зависимости от времени, получают кривую (рис. 3.2, а), на которой различаются фазы:

- от A до B , где граница раздела определяется не очень отчетливо; это фаза коалесцентной флокуляции, которая наблюдается не всегда;

- от B до C отрезок прямой, соответствующий постоянной скорости отстаивания V_0 (линейный градиент); для трубы заданных размеров скорость отстаивания зависит от начальной концентрации сухого вещества C_0 и флокуляционных свойств суспензии: если C_0 увеличивается, то V_0 уменьшается (например, для активного ила городских сооружений с концентрацией от 1 до 4 г/дм^3 значение V_0 варьируется в пределах от 6 до $1,8 \text{ м/ч}$);

- вогнутый участок CD соответствует постепенному уменьшению скорости движения верхней границы слоя осадка;

- от D и до конца процесса хлопья приходят во взаимный контакт, что вызывает сжимающее действие на нижние слои осадка.

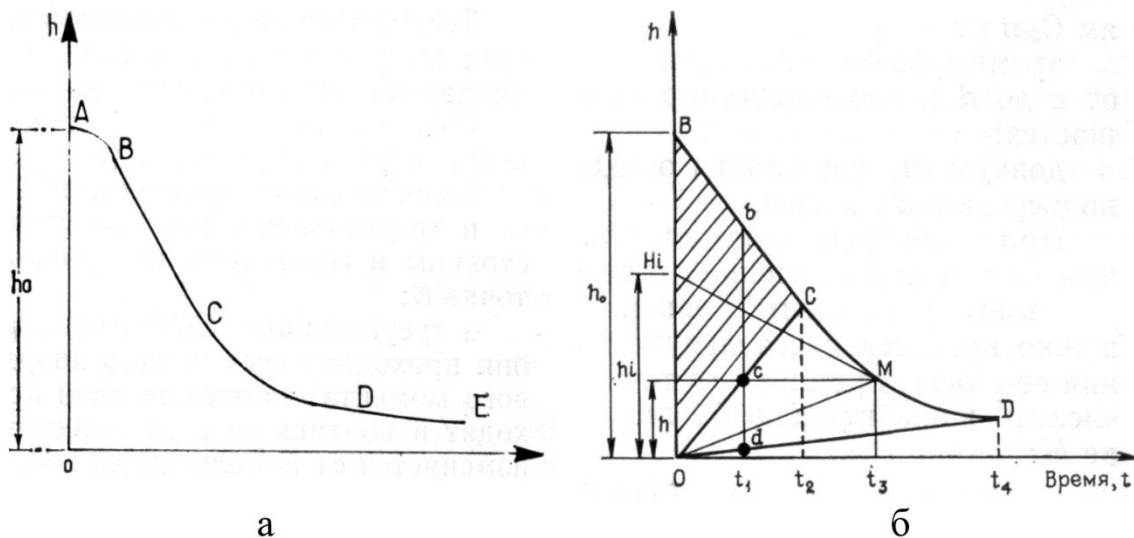


Рис. 3.2. Зависимость глубины столба неосветлённой жидкости от времени осаждения (кривые Кинша)

Теория Кинша применима к измерению скорости падения частиц на участках BC и CD , которые охватывают важнейший диапазон осаждения, в частности, активного ила.

В случае, когда при осаждении *коалесцентная* фаза (фаза укрупнения частиц) отсутствует (рис. 3.2, б):

- в треугольнике BOC концентрация и скорость падения постоянны и соответственно равны их начальным значениям в точке B ;

- в треугольнике COD линии равных концентраций прямые; они проходят через начало координат, это означает, что с первого момента осаждения слои осадка, находящиеся у дна, приходят в контакт со всей взвесью, и концентрация в этих слоях изменяется от начальной величины до той концентрации, которая соответствует точке D , где начинается сжатие слоев.

Слой осадка с глубиной t_1b при времени t_1 , таким образом, имеет три различные зоны:

- верхнюю зону bc , где концентрация и скорость снижения уровня осадка постоянны и остаются равными их начальным значениям C_0 и V_0 (OC);

- промежуточную зону cd , где концентрация постепенно возрастает от c до d и вследствие чего скорость непрерывно уменьшается;

– донную зону dt_1 , где хлопья осадка контактируют между собой и подвергаются сжатию.

При некотором среднем значении времени t_2 верхняя зона исчезает, а при времени t_4 остается только донная зона.

Чтобы рассчитать концентрацию хлопьев в произвольной точке M участка CD , нужно провести касательную к кривой в точке M до пересечения её с осью ординат (в точке H_i). По глубине h_i можно вычислить концентрацию C_i для поверхности раздела фаз в точке M :

$$C_i = C_0 h_0 / h_i, \quad (3.12)$$

для которой соответственно скорость осаждения частиц составляет $V_i = dh/dt$ (градиент от MH_i).

Средняя концентрация осадка после прохождения всей высоты h будет

$$C_i = C_0 h_0 / h. \quad (3.13)$$

Результаты анализа кривой Кинша (см. рис. 3.2, б) используют при проектировании следующих сооружений с зонным осаждением:

– отстойников и осветлителей, где участок BC соответствует сооружениям с вертикальным движением потока как с фиксированным (комбинированные устройства), так и со взвешенным слоем осадка (пульсатор); участок CD соответствует сооружениям с вертикальным или горизонтальным потоком, в которых желательна или необходимо уплотнение осадка (отстойники со скребковым устройством и осветлители);

– концентраторов осадка (уплотнителей), для которых используют участок DE .

На кривой Кинша имеются особые точки, используемые как характеристики осадка. Например, это значение ординаты, соответствующее получасовому отстаиванию осадка, по которому нетрудно рассчитать его объем. Определение массы m (г) взвешенных веществ в этом объеме \bar{V} (см^3) позволяет получить:

– *объемный индекс* \bar{V} / m – объем (см^3), который занимает 1 г осадка; эта величина известна как *индекс Мольмана* I_M ;

– *индекс плотности* m / \bar{V} – масса 1 см^3 осадка после 30 мин отстаивания, или *индекс Дональдсона* I_D , $\text{г}/\text{см}^3$:

$$I_M \cdot I_D = 1. \quad (3.14)$$

Эти характеристики нельзя соотнести с обычными физическими константами, однако они легко измеряются и используются для инженерных расчетов очистных сооружений.

3.2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ КОАГУЛЯЦИИ

Цель работы – ознакомление с методом очистки природных и сточных вод методом коагуляции, а также способом подбора коагулянтов, их оптимальных доз и методами оценки кинетических параметров процесса.

Химическая посуда, реактивы и оборудование:

- цилиндры мерные на 100 см³ (3 шт.);
- пипетки мерные на 50 см³, 10 см³, 5 см³;
- линейка мерная;
- стеклянная палочка для перемешивания раствора;
- секундомер;
- штатив с держателем для цилиндра;
- транспортир;
- гибкий шланг длиной 30–40 см;
- чашки для выпаривания жидкости (3 шт.);
- термошкаф;
- аналитические весы;
- торфяная вытяжка, содержащая смесь гуминовых и фульвовых кислот;
- природная вода, содержащая мелкодисперсные частицы глины;
- сточная вода с минерализацией более 500 мг/дм³;
- коагулянты: 50% раствор Al₂(SO₄)₃; 15% раствор FeCl₃; 50% раствор Fe₂SO₄;
- флокулянты – активированная кремниевая кислота (АК), полиакриламид (ПАА).

Порядок выполнения работы

Вариант 1

В мерные цилиндры 1–3 внести по 30 см³, 50 см³, 90 см³ очищаемого раствора (по указанию преподавателя).

Объём довести дистиллированной водой до 90 см³. Перемешать стеклянной палочкой раствор.

Добавить 10 см³ коагулянта по указанию преподавателя, быстро перемешать содержимое цилиндра и начать отсчет времени. Проводить замеры глубины столба неосветленной жидкости в каждом из цилиндров с интервалом 0,5–2 мин, занося результаты измерений в табл. 3.1.

После окончания эксперимента слить осветленный раствор с помощью гибкого шланга, используя принцип сообщающихся сосудов. Перенести осадок в предварительно взвешенную керамическую чашку для выпаривания. Выпарить полученный осадок в термошкафу. Определить массу осадка на весах. Полученные данные занести в табл. 3.2.

Вариант 2

В мерные цилиндры внести 80 см³ очищаемого раствора (по указанию преподавателя).

В цилиндры 1, 2 и 3 добавить соответственно 10 см³, 15 см³, 20 см³ указанного преподавателем коагулянта. Добавить дистиллированной воды до метки 100 см³. Быстро перемешать содержимое цилиндра. Начать отсчет времени.

Проводить замеры глубины столба неосветленной жидкости в каждом из цилиндров с интервалом 0,5–2 мин, занося результаты измерений в табл. 3.1.

После окончания эксперимента слить осветленный раствор с помощью гибкого шланга, используя принцип сообщающихся сосудов. Перенести осадок в предварительно взвешенную керамическую чашку. Выпарить в термошкафу. Определить массу осадка. Полученные данные занести в табл. 3.2.

Вариант 3

В мерные цилиндры внести 90 см³ очищаемого раствора (по указанию преподавателя).

В цилиндры 1, 2 и 3 добавить по 10 см³ соответственно раствора Al₂(SO₄)₃; FeCl₃ и их смеси в соотношении 1:4. Быстро перемешать содержимое цилиндра. Начать отсчет времени.

Проводить замеры глубины столба неосветленной жидкости в каждом из цилиндров с интервалом 0,5–2 мин, занося результаты измерений в табл. 3.1.

После окончания эксперимента слить осветленный раствор с помощью гибкого шланга, используя принцип сообщающихся сосудов. Перенести осадок в предварительно взвешенную керамическую чашку. Выпарить в термошкафу. Определить массу осадка. Полученные данные занести в табл. 3.2.

Вариант 4

В мерные цилиндры внести по 90 см³ указанного преподавателем очищаемого раствора.

При помощи штатива с держателем мерный цилиндр 1 расположить под углом 45° относительно поля силы тяжести Земли.

Добавить в цилиндры 1–3 по 10 см³ указанного преподавателем коагулянта. Начать отсчет времени, быстро перемешав содержимое цилиндров.

Через 1 мин после начала эксперимента в цилиндр 2 добавить 1 см³ указанного преподавателем флокулянта.

Проводить замеры глубины столба неосветленной жидкости в каждом из цилиндров с интервалом 0,5–2 мин, занося результаты измерений в табл. 3.1.

После окончания эксперимента слить осветленный раствор с помощью гибкого шланга, используя принцип сообщающихся сосудов. Перенести осадок в предварительно взвешенную керамическую чашку. Выпарить в термошкафу. Определить массу осадка. Полученные данные занести в табл. 3.2.

Обработка полученных результатов

Перед проведением вычислений выяснить концентрацию удаляемого компонента в указанном преподавателем растворе C_p .

Рассчитать исходную концентрацию этого компонента в цилиндре C_0 по формуле

$$C_0 = C_p V_p / V_{ж}, \quad (3.15)$$

где \bar{V}_p и $\bar{V}_ж$ – объем взятого для очистки раствора и суммарный объем жидкости после добавления туда дистиллированной воды и коагулянтов ($\bar{V}_ж = 100 \text{ см}^3$).

Таблица 3.1

Зависимость глубины столба неосветленной жидкости от времени коагуляции

Цилиндр 1		Цилиндр 2		Цилиндр 3	
t, мин	h, мм	t, мин	h, мм	t, мин	h, мм

По результатам измерений, занесенных в табл. 3.1:

– построить кривую Кинша для каждой из исследованных систем;

– определить на кривых фазы коалесцентной флокуляции, постоянной скорости отстаивания, постепенного уменьшения скорости движения верхней границы слоя осадка, а также фазу уплотнения осадка;

– найти скорость осаждения хлопьев на участке ВС кривой Кинша;

– вычислить концентрацию C_i для поверхности раздела фаз в точке М, указанной на кривой преподавателем, а также среднюю концентрацию осадка C после окончания осаждения.

Пользуясь данными, занесенными в табл. 3.2, определить индексы Мольмана и Дональдсона для процесса осаждения в каждом из цилиндров.

Таблица 3.2

Масса выпавшего в процессе коагуляции осадка

Цилиндр №	1	2	3
Время, прошедшее после внесения коагулянта, мин			
Объем выпавшего осадка, см^3			
Масса выпавшего осадка, г			

Проанализировать, как влияет тип и концентрация коагулянта и флокулянта, а также положение цилиндров в поле силы тяжести Земли на время полного осаждения осадка.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое коагуляция? Каков её механизм?

2. Что такое дзета-потенциал и от чего он зависит?
3. Какие условия необходимы для успешного проведения коагуляции?
4. Какие реактивы чаще всего используют в качестве коагулянтов и почему?
5. От чего зависит скорость и полнота коагуляции?
6. Что такое флокуляция?
7. Приведите примеры неорганических и органических флокулянтов.
8. В чем различия диффузного и зонного осаждения?
9. Опишите фазы зонного осаждения.
10. Какие индексы используют для инженерных расчетов очистных сооружений, в которых осуществляются процессы коагуляции и флокуляции с последующим осаждением осадков?

Рекомендуемая литература

1. Будыкина, Т.А. Процессы и аппараты защиты гидросферы: учеб. пособие для студентов вузов / Т.А. Будыкина, С.Г. Емельянов. – М.: Академия, 2010.
2. Ветошкин, А.Г. Технологии защиты окружающей среды от отходов производства и потребления [Электронный ресурс]: учебное пособие / А.Г. Ветошкин. – Электрон. дан. – СПб.: Лань, 2016. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/72577>.
3. Ветошкин, А.Г. Инженерная защита водной среды [Электронный ресурс]: учеб. пособие / А.Г. Ветошкин. – Электрон. дан. – СПб.: Лань, 2014. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/>
4. Гандурина, Л.В. Характеристики синтетических флокулянтов, применяемых для очистки сточных вод / Л.В. Гандурина // Вода и экология. – 2006. – № 1.
5. Другов, Ю.С. Мониторинг органических загрязнений. 500 методик: Практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – 2-е изд., доп. и перераб. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – (Методы в химии).
6. Ксенофонтов, Б. С. Флотационная обработка воды, отходов и почвы // Б.С. Ксенофонтов. – М.: Новые технологии, 2010.

4. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ. ДИСТИЛЛЯЦИЯ

Термические методы очистки сточных вод, как правило, применяют, если воды характеризуются достаточно высоким содержанием минеральных веществ.

Установки термического обезвреживания должны соответствовать следующим требованиям:

- обеспечивать снижение концентрации вредных веществ в очищаемой воде до значений ниже предельно допустимых;
- иметь незначительную чувствительность к составу стоков;
- иметь высокую производительность;
- быть надежными в работе.

Очистка или концентрирование сточных вод могут быть проведены в испарительных, вымораживающих и кристаллогидратных установках непрерывного и периодического действия. Классификация этих методов приведена на рис. 4.1.

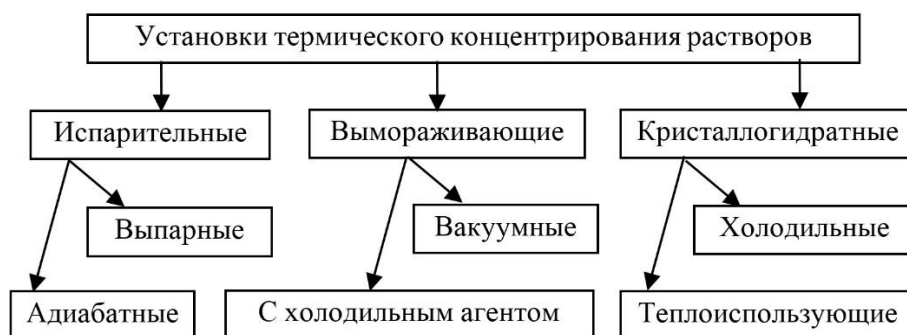


Рис. 4.1. Установки термической очистки растворов

Как правило, это энергоемкие процессы. Например, при осуществлении процесса выпаривания затраты энергии идут на нагрев сточных вод от начальной температуры до температуры испарения; деформирование и перенос центров парообразования; работу, затрачиваемую для разделения растворителя и раствора; формирование поверхности паровых пузырей при испарении; транспортирование пузырей до границы раздела фаз и преодоление этой границы.

Наиболее распространенным методом очистки воды в мировой практике является метод дистилляции. Широкому применению дистилляции в системах очистки воды способствует воз-

возможность получать чистую воду из любого источника: систем городского водоснабжения, скважин, открытых водоемов. Процесс дистилляции, который реализуется в лабораторных и промышленных установках, полностью аналогичен естественному природному процессу кругооборота воды (испарение, конденсация, сбор воды в виде осадков).

4.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ ДИСТИЛЛЯЦИИ

При испарении бинарного раствора между жидкостью и паром устанавливается равновесие, представляющее частный случай равновесия в двухфазной двухкомпонентной системе. В простейшем случае парообразную фазу можно рассматривать как смесь идеальных газов, в которой каждый компонент обладает определенным парциальным давлением. Однако парциальное давление компонента в паре определяется (наряду с общим давлением и температурой) концентрацией данного компонента в растворе, так как по условиям равновесия химические потенциалы i -го компонента в фазах 1 и 2 равны $\mu_i^2 = \mu_i^1$.

Условие равенства химических потенциалов определяет связь между содержанием данного компонента в растворе (фаза 1) и парциальным давлением насыщенного пара (фаза 2) этого компонента. Как уже упоминалось в гл. 1, наиболее простая зависимость выражается для раствора **законом Рауля**: *парциальное давление насыщенного пара любого компонента идеального раствора линейно возрастает с увеличением его мольной доли в растворе*

$$p_i = p_i^0 x_i^1, \quad (4.1)$$

где p_i – давление насыщенного пара над жидкостью, представляющей собой чистый i -й компонент ($x_i = 1$); x_i^1 – мольная доля i -го компонента в растворе.

Смеси идеальных газов характеризуются аддитивностью парциальных давлений, которая выражается **законом Дальтона**:

$$p = p_A^2 + p_B^2 + p_C^2 \dots, \quad (4.2)$$

где p – общее давление; p_A^2, p_B^2, p_C^2 – парциальные давления соответствующих компонентов в фазе пара.

Парциальное давление компонента смеси идеальных газов равно общему давлению, умноженному на мольную долю компонента в парообразной фазе

$$p_i = p_i x_i^2, \quad (4.3)$$

где p_i – парциальное давление пара i -го компонента; x_i^2 – мольная доля i -го компонента в фазе пара.

Мольная доля i -го компонента в фазе пара равна его парциальному давлению, деленному на общее давление всех газов в смеси

$$x_i^2 = p_i^2 / p, \quad (4.4)$$

или, учитывая закон Рауля,

$$x_i^2 = p_i^0 x_i^1 / p. \quad (4.5)$$

В случае двухкомпонентной системы (компоненты A и B) уравнение (4.5) можно представить в виде

$$x_A^2 / x_B^2 = p_A^0 x_A^1 / p_B^0 x_B^1. \quad (4.6)$$

Из уравнения (4.6) следует, что у идеальных растворов состав пара должен отличаться от состава жидкости (если только величины давления пара над чистыми веществами не равны друг другу). В соответствии с **первым законом Коновалова насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором относительно богаче тем компонентом, добавление которого в системе повышает полное давление пара**. Компонент с меньшим давлением насыщенного пара должен иметь большую температуру кипения. Возрастанию давления насыщенного пара соответствует понижение температур кипения. Другими словами, *насыщенный пар над жидкостью, как правило, обогащен более летучим компонентом*. Состав пара и состав жидкости отличаются также и у неидеальных растворов, за исключением особых случаев образования азеотропных растворов, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара.

Из четырех параметров (температура T , давление p , составы обеих фаз x_i^1, x_i^2) в двухфазных двухкомпонентных равновесных системах только два независимы. Таким образом, при заданных

значениях T и p находиться в равновесии могут только раствор и пар строго определенных составов. Вместе с тем давление пара над раствором при $T = const$ или температура кипения раствора при $p = const$ однозначно определяются составом любой из сосуществующих фаз.

Равновесие между раствором и паром удобно рассмотреть на графике. Наиболее часто эти равновесия изображают на диаграммах (рис. 4.2), выражающих зависимости: давления пара от состава жидкости и от состава пара при $T = const$ (рис. 4.2, а); температуры кипения жидкости от ее состава и от состава пара при $p = const$ (рис. 4.2, б).

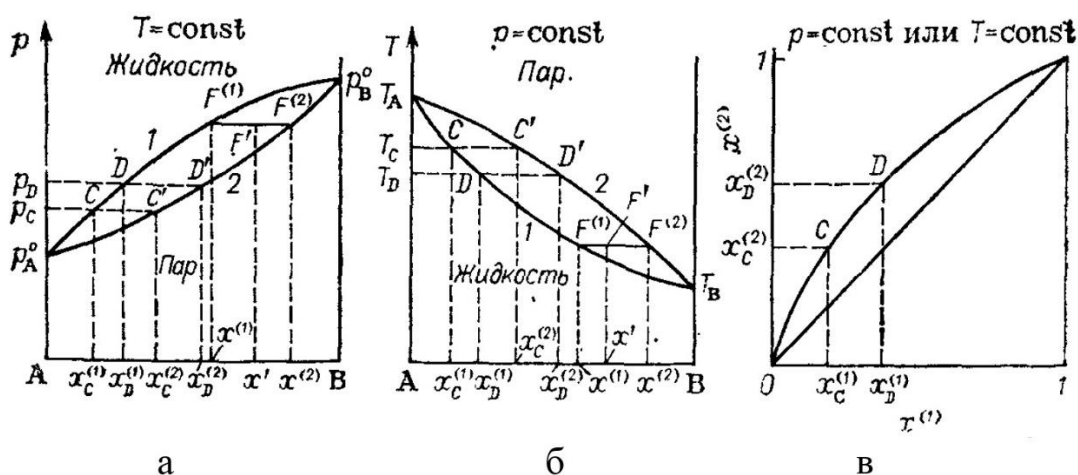


Рис. 4.2. Давление паров при $T=const$ (а), температура кипения при $p=const$ (б) и зависимость состава жидкости от состава пара при T или $p = const$ (в)

Линию, выражающую зависимость p или T от состава раствора, кратко называют *кривой жидкости* (кривая 1), а линию, выражающую зависимость p или T от состава пара, — *кривой пара* (кривая 2). Ради единообразия в обозначениях на диаграммах принято слева направо откладывать концентрацию компонента (в мольных долях), имеющего в чистом виде более высокое давление насыщенного пара и более низкую температуру кипения так называемого легколетучего компонента (здесь компонент В).

Поскольку сумма мольных долей обоих компонентов равна единице, то в том же масштабе на оси абсцисс справа налево откладывается $(1 - x)$ концентрация компонента (здесь компонент А), имеющего в чистом виде более высокую температуру

кипения и более низкое давление насыщенного пара. Очевидно, что концевые точки оси абсцисс соответствуют чистым компонентам. Линией жидкости с одной стороны и линией пара с другой на обеих диаграммах ограничивается область одновременного сосуществования двух фаз (гетерогенная область). Выше и ниже равновесных кривых располагаются области составов, соответствующих устойчивым гомогенным системам: жидкой или газообразной.

Различие составов газообразной и жидкой фаз успешно используется в промышленной и лабораторной практике для разделения и очистки веществ.

Простая перегонка. В лабораторных условиях наиболее распространен метод очистки жидкостей простой перегонкой, проводимой в колбах Вюрца. Суть процесса заключается в *постепенном испарении жидкости с непрерывным отводом и конденсацией образующихся паров*. Разделение обычно ведут в изобарных условиях, так как закрепить постоянным давление на практике легче, чем температуру.

Ход простой перегонки бинарной системы можно проследить на диаграмме равновесий жидкость – пар (рис. 4.3, а). Если исходить из жидкости состава x_C^1 , то первая порция образовавшегося пара будет иметь состав x_C^2 . Будучи конденсированным, этот пар превратится в жидкость того же состава (точка x_C^2 на оси абсцисс), которая затем удаляется из системы. В результате конденсации и удаления из системы какого-то количества дистиллята содержание легколетучего компонента в жидкости уменьшится, и она будет иметь состав x_C^1 , а равновесный с ней пар – состав x_D^2 .

Точки, отвечающие составу дистиллята, собранного во время испарения жидкости (которое в свою очередь вызывает изменение ее состава в зависимости от x_C^1 до x_D^1), располагаются между точками x_C^2 и x_D^2 .

С помощью такого постепенного испарения раствора и удаления дистиллята можно достичь смещения точки состава жидкости практически к началу координат, т. е. добиться получения в

колбе почти чистого труднолетучего компонента, освобожденно-го от низкокипящих примесей.

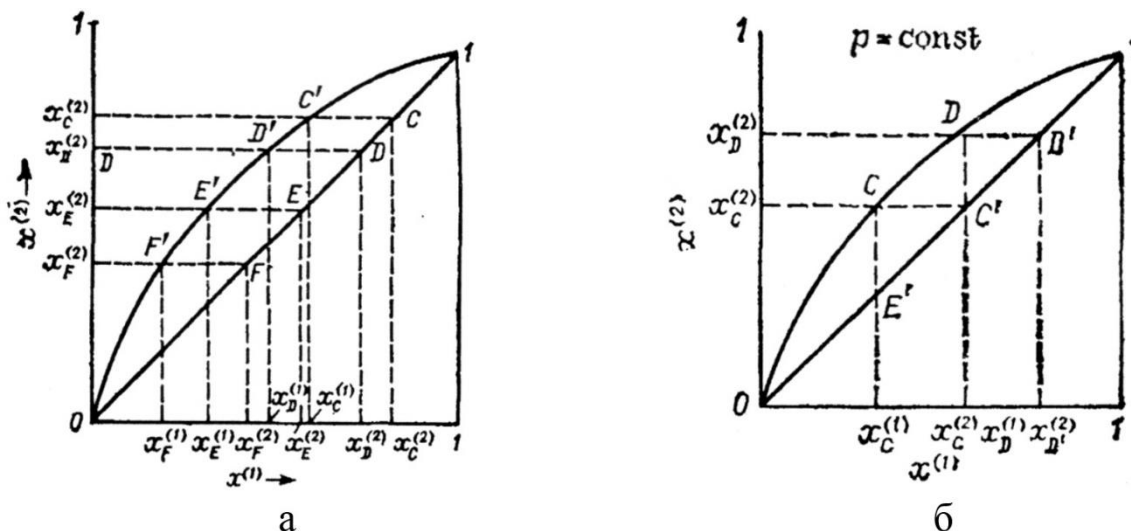


Рис. 4.3. Процесс открытого испарения (а) и фракционной перегонки (б) бинарного раствора

Получить чистый легколетучий компонент при простой перегонке не удастся. Высококипящего вещества в чистом виде также получается очень мало, так как большая часть раствора уходит при перегонке в виде промежуточной фракции. Целесообразным применением простой перегонки (дистилляции) может быть лишь при очень большой разнице в составах пара и жидкости (грубо эта разница характеризуется различием в температурах кипения чистых компонентов). Более эффективным методом разделения веществ служит фракционная перегонка.

Фракционная перегонка заключается в многократном повторении процессов испарения и конденсации (рис. 4.3, б). Пусть исходная жидкость имеет состав x_C^1 , а равновесный с нею пар – состав x_C^2 . Будучи сконденсирован целиком, пар состава x_C^2 даст такую же по составу жидкость (точка x_D^1). При последующем испарении этой жидкости образуется равновесный с нею пар состава x_D^2 , который снова конденсируется. Каждый акт однократного испарения и последующей конденсации изображается на диаграмме ступенькой типа $E'CC'$ ($C'DD'$). В результате многократного повторения последовательных процессов однократного

испарения может быть достигнуто практически *полное выделение легколетучего компонента из раствора*. Число таких процессов, необходимое для получения низкокипящего вещества в чистом виде, зависит от того, насколько велико различие в составах жидкости и пара в данной системе.

Как можно представить из анализа рис. 4.3, б, чем дальше отстоит кривая равновесия жидкость – пар от прямой, соответствующей равенству составов фаз, тем меньше ступенек, характеризующих процессы однократного испарения между кривой и прямой.

4.2. ЛАБОРАТОРНЫЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЫ

Простейшая установка для организации процесса перегонки с последующей конденсацией жидкости (рис. 4.4) представляет собой емкость 1, соединенную с теплообменником 2. Жидкость в емкости 1 доводится до кипения открытым (расположенные на малом расстоянии друг от друга электроды) или закрытым (электродплитка) источником тепла 3. В теплообменнике происходит интенсивный обмен теплом образовавшегося пара и охлаждающего агента (воды), приводящий к конденсации пара. Для интенсификации процесса охлаждающий агент пускают в направлении, противоположном движению пара. Конденсат (дистиллят) собирают в емкость 4.

Отсутствие в испаряемой воде ионов жесткости снижает образование отложений в дистилляторной установке, облегчает обслуживание и многократно продлевает срок службы оборудования. В зависимости от метода хранения очищенной воды и целей ее использования на выходе системы могут применяться различные установки обеззараживания, такие, как УФ-обработка или озонирование.

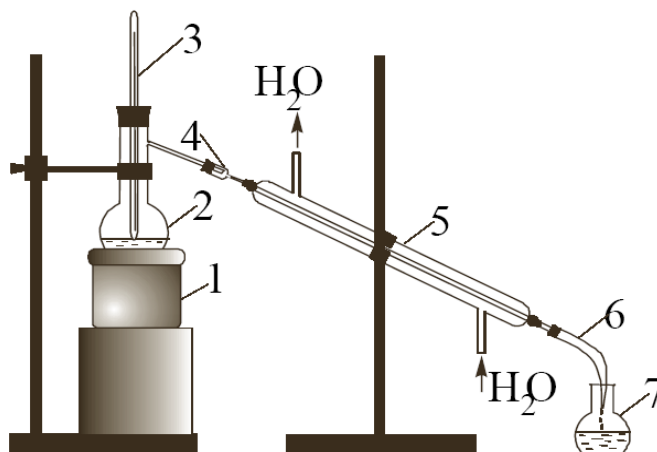


Рис. 4.4. Схема лабораторной установки для получения дистиллированной воды: 1 – колбонагреватель; 2 – колба Вюрца; 3 – термометр; 4 – форштосс; 5 – холодильник Либиха; 6 – аллонж; 7 – приемник

Отечественные дистилляторы для получения дистиллированной воды медицинского, бытового и технического назначения изготавливаются из пищевой нержавеющей стали 12Х18Н10Т или термостойкого стекла и проходят обязательную регистрацию Министерства здравоохранения Российской Федерации. Качество получаемой дистиллированной воды регламентирует ГОСТ Р 51232-98.

Напомним, что процесс дистилляции весьма энергозатратен. Поэтому наиболее современные промышленные установки для дистилляции используют технологию сжатия пара или состоят из нескольких последовательных камер, которые позволяют многократно снизить расходы энергии на получение чистой воды за счет использования тепла пара для нагрева вновь поступающей воды.

Комплектация конкретной системы водоподготовки в реальном производстве зависит от таких параметров, как: источник исходной воды и ее химический состав, производительность и требования, предъявляемые к очищенной воде. В зависимости от источника, из которого берется вода, системе водоподготовки перед дистилляцией могут предшествовать фильтры удаления крупных взвешенных примесей. Дистилляции также должны предшествовать удаление органики, с которым хорошо справля-

ются фильтры из активированного угля, и процесс умягчения воды. Чаще всего для умягчения воды в современных установках применяют способ Na^+ -катионирования, осуществляемый с использованием ионообменных смол.

Примером оборудования, где используют метод сжатия пара, является установка NORLAND серии VC (США) (рис. 4.5). В установках этого типа специальный компрессор сжимает водяной пар, который разогревается от сжатия до перегретого состояния и поступает в теплообменник. При конденсации пара выделяется тепло. В теплообменнике, расположенном в камере кипячения, это тепло передается воде, что ускоряет парообразование и многократно снижает энергозатраты. Конденсат, который остается очень горячим, дополнительно передает свое тепло поступающей воде, разогревая ее перед подачей в камеру кипячения. Теплообменники используют технологию встречного потока, так что на выходе из установки дистиллированная вода имеет температуру всего около 20°C .

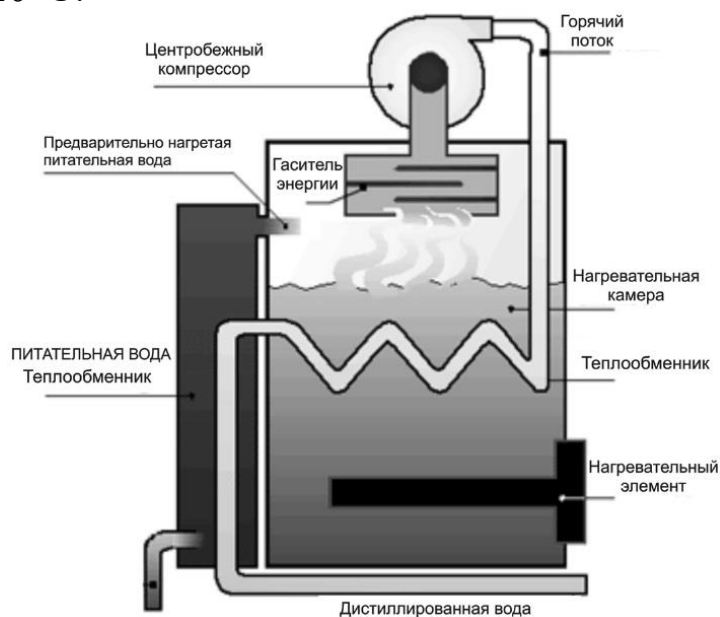


Рис. 4.5. Схема работы дистиллятора NORLAND VC

Установки типа NORLAND серии ME (рис. 4.6) используют конструкцию последовательно расположенных камер, где производится кипячение воды. Количество камер от 2 до 6. В установках этого типа тепловая энергия водяного пара, образовавшегося в одной камере, используется для нагрева воды в последующих

камерах. Около 98% тепла нагретого пара передается новой поступающей для дистилляции воде.

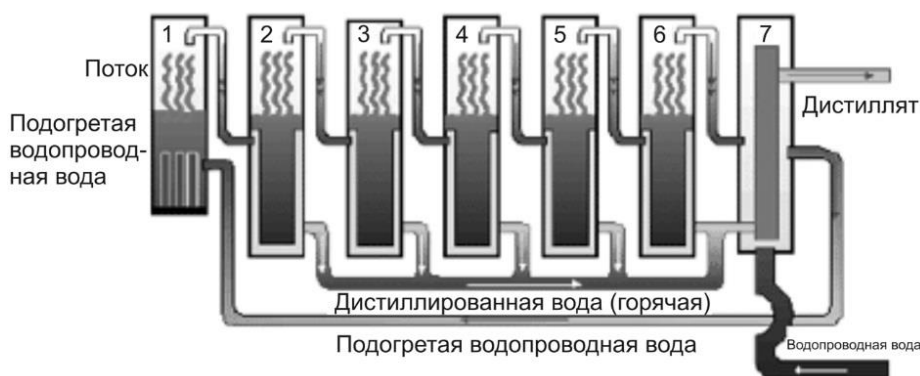


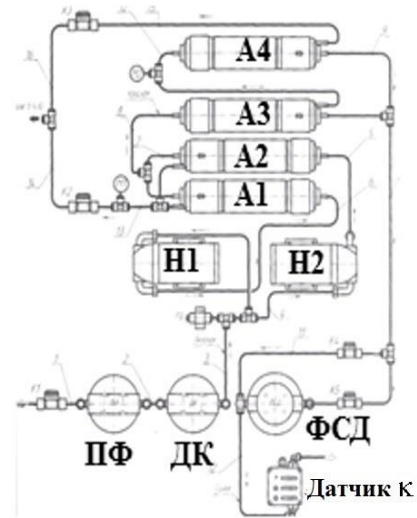
Рис. 4.6. Схема работы дистиллятора NORLAND ME

Для производства 1 дм³ дистиллированной воды достаточно всего 0,03 кВт/ч электроэнергии. Рост популярности таких систем обусловлен предельно простой их конструкцией, отсутствием движущихся частей (кроме соленоидальных клапанов, управляющих потоком водяного пара в камерах) и, как следствие, практически полным отсутствием износа. Надежность таких систем в совокупности с фактором энергосбережения делает дистилляторы этого типа весьма привлекательными для решения задач с потреблением воды до 2 м³ в день. Использование в данной конструкции метода фракционной перегонки позволяет получать воду с удельным сопротивлением 200–500 кОм·см.

Для снижения энергоемкости процесса получения дистиллята в современной промышленности применяют комбинированные методы. Примером оборудования, где используется комбинация баромембранного метода, адсорбции, комплексообразования и ионного обмена может служить дистиллятор мембранный ДМ-2/Б «Оптима» (рис. 4.7). Дистиллятор состоит из следующих основных узлов и деталей: узла предочистки (предфильтра-дехлоратора ПФ, узла ввода ингибитора осадкообразования, ДК); электронасосов Н1 и Н2; узла обратноосмотического разделения первой ступени с мембранными аппаратами А1 и А2; узла обратноосмотического разделения второй ступени с мембранными аппаратами А3 и А4; фильтра смешанного действия (ФСД), с ионообменными смолами и датчика удельной электропроводности к.



а



б

Рис. 4.7. Дистиллятор мембранный

ДМ-2/Б «Оптима»: а – внешний вид; б – его гидравлическая схема

Предфильтр-дехлоратор представляет собой корпус с установленным в нем сменным фильтрующим картриджем, заполненным активированным углем, который задерживает механические примеси размером более 10 мкм и предназначен для удаления активного хлора и низкомолекулярных органических соединений из очищаемой водопроводной воды. Узел ввода ингибитора осадкообразования – это корпус фильтра, имеющий крышку с пористой перегородкой, через которую происходит дозирование гексаметафосфата натрия в исходную воду. Гексаметафосфат натрия препятствует образованию осадка нерастворимых солей на поверхности обратноосмотических мембран. В мембранных аппаратах А1-А4 установлены рулонные фильтрующие элементы с обратноосмотическими мембранами. Фильтр смешанного действия имеет корпус с установленным в нем сменным фильтрующим картриджем, заполненным смесью ионообменных смол. При выработке ресурса данный картридж заменяется на новый.

Принцип действия установки заключается в фильтрации исходной водопроводной воды через предфильтр-дехлоратор и узел ввода ингибитора осадкообразования. Далее вода поступает на вход насосов, с которых подается на рулонные фильтрующие

элементы мембранных аппаратов, где происходит ее разделение на обессоленную воду (фильтрат первой ступени) и концентрат. Концентрат сливается в канализацию, а фильтрат первой ступени подается на рулонные фильтрующие элементы мембранных аппаратов второй ступени, где происходит его повторное разделение на обессоленную воду (фильтрат второй ступени) и концентрат. Фильтрат второй ступени проходит через фильтр смешанного действия и подается потребителю.

Широкое применение дистилляции в системах очистки воды дает возможность получать чистую воду из любого источника: систем городского водоснабжения, скважин, открытых водоемов. Кроме того, дистилляция оказывается эффективным и достаточно простым нехимическим средством исключения микробиологических загрязнений воды. Однако энергозатраты на процесс всё ещё достаточно высоки.

4.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА **ДИСТИЛЛЯЦИЯ В СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ**

Цель работы – ознакомление с принципами получения дистиллированной и бидистиллированной воды, а также с термическим методом очистки воды от легколетучих органических веществ.

Химическая посуда, реактивы и оборудование:

- дистиллятор мембранный ДМ-2/Б «Оптима»;
- дистиллятор лабораторный;
- колба нагретель;
- двугорлая колба;
- обратный холодильник;
- термометр со шлифом;
- стеклянный переходник;
- плоскодонные колбы со шлифами на 100 см³ и пробками (4 шт.);
- колба на 100 см³ без шлифа для титрования растворов;
- мерный стакан на 500 см³;
- стаканы на 50 см³ (2 шт.);
- бюретка на 25 см³;

- воронка для заливания титранта в бюретку;
- пипетка на 10 см³ для отбора проб;
- фильтровальная бумага;
- емкость с дистиллированной водой;
- рН-метр;
- кондуктометр;
- секундомер;
- 0,01 М раствор Трилон Б;
- аммиачный буферный раствор;
- индикатор: хромоген черный или мурексид.

Порядок выполнения работы

Вариант 1

Включить лабораторный мембранный дистиллятор ДМ-2/Б «Оптима». Подождать пока на панели перестанет гореть индикатор «РЕЛЕ» и удельная электропроводность опустится до нормального значения (5 мкСм/см). Спустя 5–10 мин в колбу 1 на 100 см³ отобрать 80 см³ очищенной воды после двух ступеней обратного осмоса, предварительно ополоснув эту колбу 2–3 раза отбираемой пробой воды.

Открыть кран для подачи потока воды после обратного осмоса на фильтр смешанного действия. Подождать пока на панели перестанет гореть индикатор «РЕЛЕ» и электропроводность опустится до нормального значения. Спустя 5–10 мин в колбу 2 на 100 см³ отобрать 80 см³ очищенной воды после фильтра смешанного действия, предварительно ополоснув эту колбу 2–3 раза отбираемой пробой воды.

В колбу 3 на 100 см³ отобрать 80 см³ из трубки для сброса концентрата, предварительно ополоснув эту колбу 2–3 раза отбираемой пробой воды.

В колбу 4 на 100 см³ отобрать 80 см³ водопроводной воды, предварительно ополоснув эту колбу 2–3 раза отбираемой пробой воды.

При помощи цилиндра на 300 см³ и секундомера измерить объемную скорость истечения очищенной воды и концентрата. Измерение повторить 3 раза для каждого потока.

С использованием кондуктометра и рН-метра-иономера измерить значение рН, температуры и удельной электропроводности в колбах 1–4 и занести результаты в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Характеристики водопроводной и дистиллированной воды

Номер колбы	1	2	3	4
Удельное сопротивление, $R_{уд}$, кОм·см				
рН				
t , °С				
Объем титранта, см ³ (проба 1)				
Объем титранта, см ³ (проба 2)				
Объем титранта, см ³ (проба 3)				
Среднее значение объема титранта, см ³				
Общая жесткость, ммоль/дм ³				

Далее провести титрование растворов в колбах 1–4. Для этого в чистую плоскодонную колбу на 100 см³ отобрать 10 см³ раствора из колбы 1, добавить к нему 0,5 см³ аммиачного буферного раствора и 1–2 капли индикатора хромогена черного. При наличии в пробе ионов Ca²⁺ и/или Mg²⁺ раствор окрасится в розово-малиновый цвет. Этот раствор медленно титровать раствором Трилона Б до изменения цвета на синевато-серый. Значение пошедшего на титрование объема Трилона Б занести в табл. 4.1. Повторить титрование ещё 2 раза. Аналогично поступить с растворами в колбах 2–4.

Вариант 2

В плоскодонную колбу 1 со шлифом отобрать 50 см³ воды из-под крана, закрыть колбу пробкой.

При помощи лаборанта включить лабораторный дистиллятор. Используя мерную кружку на 500 см³ и секундомер, измерить скорость течения воды, выбрасываемой в канализацию после пропускания её через теплообменник дистиллятора. Записать полученные данные в табл. 4.2.

Тщательно ополоснуть кружку дистиллированной водой, начавшей поступать из дистиллятора. Вылить первые 100–200 см³ этой воды в канализацию. Включить секундомер и начать

сбор дистиллята. Измерить время, за которое в кружку наберется 500 см³. Записать полученные данные в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Расход водопроводной воды на процесс дистилляции

Характеристики процесса	\bar{V} , дм ³	t , с	V , дм ³ /с
Вода, выбрасываемая в канализацию			
Дистиллят			

В тщательно вымытую плоскодонную колбу 2 со шлифом отобрать 50 см³ дистиллята, закрыть колбу пробкой.

Собрать установку, изображенную на рис. 4.4. В верхнее отверстие двугорлой круглодонной колбы залить 400–450 см³ полученной дистиллированной воды. Вставить в это отверстие термометр со шлифом. Включить воду, омывающую обратный холодильник.

Включить колбонагреватель.

Следить, чтобы во время эксперимента в двугорлой колбе оставалось не менее 100 см³ дистиллята.

Измерять температуру закипевшей воды с интервалом 1 мин. После того как температура закипевшей жидкости перестанет изменяться, увеличить интервал между измерениями до 5 мин. Собрать в плоскодонную колбу 3 со шлифом около 60 см³ бидистиллята.

Аккуратно заменить эту колбу другой (колба 4). Собрать ещё 60 см³ бидистиллята.

Выключить колбонагреватель.

Выключить воду, омывающую обратный холодильник.

Колбы 3 и 4 немедленно после отсоединения от установки закрыть пробками. Привести температуру жидкостей в колбах 1–4 до значения комнатной температуры.

Тщательно промыть дистиллированной водой кондуктометрическую ячейку. С использованием кондуктометра измерить последовательно сопротивление дистиллята в колбе 2, сопротивление бидистиллированной воды в колбах 3 и 4, сопротивление водопроводной воды в колбе 1. Занести полученные данные в табл. 4.1. Промыть и поместить кондуктометрическую ячейку в дистиллированную воду.

С помощью рН-метра последовательно измерить рН дистиллята, бидистиллята и водопроводной воды из колб 1–4, предварительно промыв несколько раз измерительные электроды исследуемой жидкостью. Занести полученные данные в табл. 4.1. Для ускорения процедуры измерения и более устойчивой работы цифрового рН-метра в дистилляте и бидистилляте можно добавить в емкость с пробой несколько кристалликов NaCl.

Отобрать из колбы 1 10 см³ раствора в чистую плоскодонную колбу на 100 см³. Добавить 0,5 см³ аммиачного буферного раствора и 1–2 капли индикатора хромогена черного. При наличии в пробе ионов Ca²⁺ и (или) Mg²⁺ раствор окрасится в розово-малиновый цвет. Далее этот раствор медленно титровать раствором Трилон Б до изменения цвета на синевато-серый. Значение объема (см³) титранта, пошедшего на титрование, занести в табл. 4.1. Повторить титрование 3 раза.

Аналогичным образом титровать раствор в колбах 2–4. Полученные данные занести в табл. 4.1.

Обработка полученных результатов

Рассчитать скорость истечения воды в канализацию (V_k) и скорость получения дистиллята (V_d) по формуле

$$V = \bar{V} / t. \quad (4.7)$$

Определить объем водопроводной воды, расходуемой на производство 1 дм³ дистиллята

$$\bar{V}_k^{\text{расход}} = \frac{V_k}{V_d \bar{V}_d}. \quad (4.8)$$

Рассчитать величину общей жёсткости исследуемого раствора по формуле

$$\text{ОЖ} = \frac{\bar{V}_T C_T}{\bar{V}_{\text{пр}}} 1000, \quad (4.9)$$

где $\bar{V}_T, \bar{V}_{\text{пр}}$ – соответственно объем пробы и титранта (Трилон Б), см³; C_T – концентрация титранта, моль/дм³.

Множитель 1000 в формуле (4.9) введен для перехода от размерности моль/дм³ к ммоль/дм³.

Определить степень обессоливания γ при однократной (1) и двукратной (2) дистилляции, а также суммарную степень обессоливания ($\gamma_{\text{сум}}$) по формулам

$$\begin{aligned}\gamma^1 &= (R^{\text{Д}} - R^{\text{В}}) / R^{\text{Д}}, \\ \gamma^2 &= (R^{\text{БД}} - R^{\text{Д}}) / R^{\text{БД}}, \\ \gamma^{\text{сум}} &= (R^{\text{БД}} - R^{\text{В}}) / R^{\text{БД}},\end{aligned}\quad (4.10)$$

считая, что суммарное солесодержание обратно пропорционально сопротивлению раствора ($C_i \approx 1 / R_i$). Индексы В, Д, БД соответствуют водопроводной воде, дистилляту и бидистилляту. Занести полученные данные в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Деминерализация воды в процессе дистилляции

Показатель	γ	$\gamma_{\text{ож}}$
Однократная дистилляция (1)		
Двукратная дистилляция (2)		
Суммарная величина ($\gamma_{\text{сум}}$)		

По формулам, аналогичным (4.10), рассчитать степени удаления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Принимая во внимание, что

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}, \quad (4.11)$$

найти концентрацию ионов водорода в каждой из исследуемых жидкостей.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте закон Рауля.
2. Сформулируйте закон Дальтона.
3. Сформулируйте первый закон Коновалова.
4. В чем суть метода простой перегонки (дистилляции)?
5. Чем фракционная перегонка отличается от простой перегонки?
6. Покажите линию жидкости и линию пара на диаграммах давления пара (температуры) от состава жидкости.
7. Каково аппаратное оформление метода дистилляции?
8. Какие приемы используются для снижения энергозатрат

и увеличения степени очистки воды при использовании метода дистилляции?

9. Является ли метод дистилляции ресурсосберегающим?

Рекомендуемая литература

1. Карманов, А. П. Технология очистки сточных вод: учеб. пособие / сост. А.П. Карманов, И.Н. Полина. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Инфра-Инженерия, 2018.

2. Хохрякова, Е.А. Современные методы обеззараживания воды/ Е.А. Хохрякова. – М.: Издательский центр «Аква-Терм», 2014.

3. Комарова, Л. Ф. Использование воды на предприятиях и очистка сточных вод в различных отраслях промышленности / Л.Ф. Комарова, М.А. Полетаева. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2010.

4. Первов, А.Г. Применение комбинированных систем обратного осмоса и ионного обмена для подготовки питательной воды паровых котлов / А.Г. Первов, В.И. Бондаренко, Г.Г. Жабин // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – №. 5. – С. 25–27.

5. Ветошкин, А.Г. Инженерная защита водной среды [Электронный ресурс]: учеб. пособие / А.Г. Ветошкин. – Электрон. дан. – СПб.: Лань, 2014. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/49467>.

6. Письменная, Н.Д. Методы защиты среды обитания в техносфере: учеб. пособие / Н.Д. Письменная, В.В. Ганыч, В.В. Никоненко. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2007.

5. ИОННЫЙ ОБМЕН

5.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОННОГО ОБМЕНА

Ионный обмен – обратимое стехиометрическое замещение подвижного иона, связанного с ионогенной группой ионообменной смолы, на другой одноименно заряженный ион, находящийся в растворе. Ионообменные смолы (иониты) – это высокомолекулярные соединения с функциональными ионогенными группами, которые называются *фиксированными ионами*. Электрический заряд фиксированных ионов нейтрализуется противоположно заряженными ионами – *противоионами*.

В зависимости от знака заряда фиксированных групп иониты делятся на *катиониты* (отрицательно заряженные фиксированные группы), *аниониты* (положительно заряженные фиксированные группы) и *амфолиты* – иониты, содержащие фиксированные группы обоих знаков зарядов.

Природные минеральные иониты – это, как правило, кристаллические силикаты, жесткая решетка которых несет избыточный заряд. Наиболее важными представителями этой группы являются *цеолиты*, способные к обмену катионов. К ним относятся такие минералы, как *анальцим, шабазит, гармотом, гейландит и натролит*. Они обладают правильной пространственной сетчатой структурой со сравнительно большими расстояниями между узлами решетки.

Ионный обмен имеет некоторое сходство с адсорбцией. При ионном обмене, как и при адсорбции, твердое тело поглощает растворенное вещество. Главное различие между этими процессами состоит в том, что ионный обмен представляет собой стехиометрическое замещение: в обмен на каждый эквивалент одного иона, поглощенного из раствора, ионит отдает в раствор один эквивалент другого иона с зарядом того же знака. При адсорбции адсорбент поглощает растворенное вещество (электролит или неэлектролит), не отдавая в раствор никакого другого вещества.

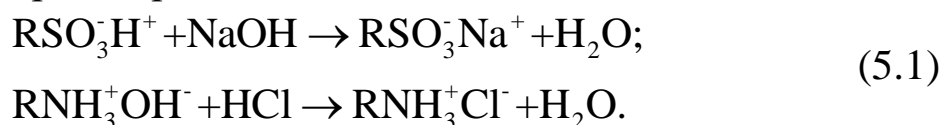
Хотя это различие и кажется достаточно отчетливым, на практике часто трудно провести границу между названными процессами, так как ионный обмен почти всегда сопровождается ад-

сорбцией, а большая часть обычных адсорбентов, например окись алюминия и активированный уголь, могут действовать как иониты.

Подобно адсорбции, ионный обмен, за некоторыми исключениями, является обратимым процессом. Например, катионит, который отдал все ионы Na^+ в ходе ионного обмена, может быть регенерирован раствором NaCl .

Количественной характеристикой эффективности ионита является *полная обменная емкость (ПОЕ)*. В литературе емкость ионитов выражают обычно в миллиэквивалентах фиксированных групп на грамм (мэкв/г) отмытого от адсорбированных веществ и высушенного ионита, находящегося в H^+ -форме.

Определение ПОЕ можно осуществить статическим или динамическим методом, основанном обычно на реакциях, протекающих в водных растворах



При статическом методе смолу, например катионит в H^+ -форме, титруют раствором щелочи.

При динамическом методе ПОЕ определяется с помощью хроматографических колонок: через колонку, заполненную ионообменной смолой, пропускают раствор электролита и регистрируют зависимость концентрации поглощаемого иона в выходящем растворе (элюате) от объема прошедшего раствора.

Другая важная характеристика – *селективность* ионита, которая определяет предпочтительное поглощение ионитом противоионов одного сорта по сравнению с другими противоионами.

Комплексообразование с коионами – процесс, помогающий влиять на селективность ионита. Очень похожие друг на друга катионы, которые при обычных условиях почти одинаково поглощаются катионитом, могут образовывать с определенными анионами комплексы различной устойчивости. При образовании комплекса заряд противоиона или уменьшается, или полностью нейтрализуется, или образуется анионный комплекс.

Поскольку катионит предпочтительно поглощает катионы, имеющие больший заряд, а отрицательно заряженные ионы ис-

ключаются из катионита, образование комплексов с анионами уменьшает сродство катионита к соответствующему катиону. Катионит предпочтительно поглощает те катионы, которые в растворе с анионами не образуют никаких комплексов. Это правило применимо, когда влияние других противоположно действующих факторов мало. Разница в устойчивости комплексов, которые образуют очень похожие по свойствам катионы, дает возможность количественно разделять эти катионы. В качестве типичного примера можно привести разделение редкоземельных элементов при помощи ионообменной хроматографии.

5.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Хроматография – это физико-химический метод разделения и анализа смесей веществ, а также изучения их свойств. Сущность хроматографического метода состоит в различной скорости передвижения разных веществ в колонке, заполненной сорбентом (неподвижная фаза), распределенных в газовой/жидкой подвижной фазе (*элюент*).

Существуют различные *способы классификации* хроматографических методов: по агрегатному состоянию неподвижной и подвижной фаз (жидкостная и газовая хроматография); по аппаратному оформлению (колоночная, плоскостная, капиллярная хроматография и хроматография в полях); по механизму взаимодействия (распределительная, ионообменная, адсорбционная, эксклюзионная, осадочная и адсорбционно-комплексобразовательная хроматография) и т.д.

Для обеспечения анализа многокомпонентных смесей с высокой чувствительностью жидкостный хроматограф должен включать следующие основные блоки: разделительную колонку, насос для прокачивания элюента через неё, дозатор для введения пробы, детектор и систему сбора и обработки данных.

Разделительная колонка представляет собой трубку, заполненную адсорбентом, через которую течет элюент. При введении в верхнюю часть колонки смеси веществ (сорбатов) их молекулы, обозначенные белыми и черными кругами на рис. 5.1, начинают

двигаться вдоль колонки, диффундируют внутрь пор сорбента и адсорбируются на нем. Время, в течение которого молекулы находятся в адсорбированном состоянии, определяется силой межмолекулярного взаимодействия сорбатов с сорбентом. В случае очень слабого взаимодействия сорбатов с сорбентом разделение смеси не происходит, как и в случае очень сильного взаимодействия. Разделение смеси достигается за счет различия скорости непрерывных актов сорбции-десорбции для разных сорбатов.

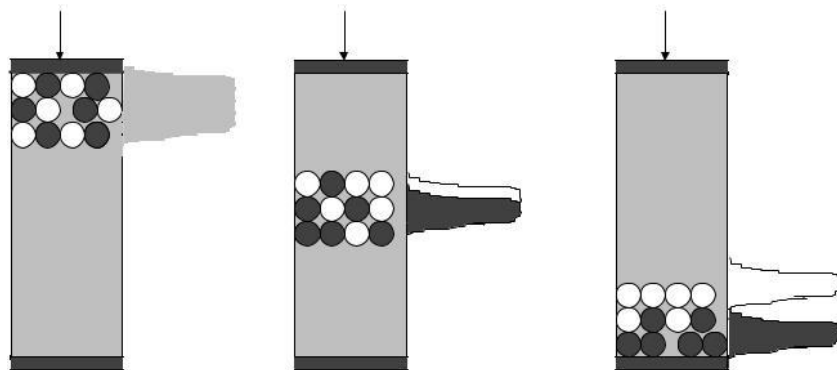


Рис. 5.1 Хроматографическое разделение смеси двух веществ

Хроматограмма, регистрируемая системой сбора и обработки данных, обычно состоит из базовой линии и пиков (рис. 5.2). *Пики* представляют собой кривые, приближающиеся к кривой гауссовского распределения, которые описывают постепенное нарастание концентрации на выходе из колонки и последующее ее уменьшение, величина которой пропорциональна сигналу *детектора*.

Время появления максимума пика, соответствующего выходу отдельного вещества, на хроматограмме называется *временем удерживания* t_R . Иногда в начальной части хроматограммы регистрируется пик, природа которого связана с кратковременным нарушением равновесия в колонке при вводе пробы. Этому пику соответствует время удерживания несорбируемого вещества – *мертвое время* t_0 .

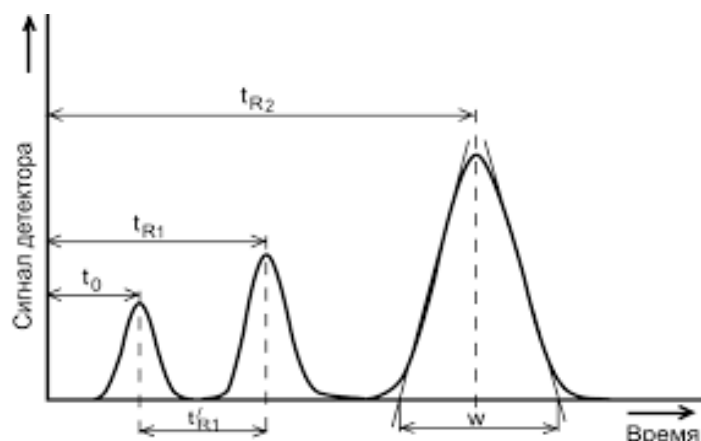


Рис. 5.2. Хроматограмма разделение смеси двух веществ

Сравнительную термодинамическую характеристику двух разделяемых пиков веществ дает *относительное удерживание* или *селективность* разделения (α), которая определяется по формуле

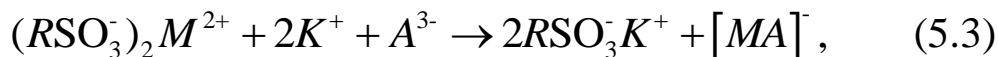
$$\alpha = \frac{t_{R_1} - t_0}{t_{R_2} - t_0}, \quad (5.2)$$

где t_{R_1} и t_{R_2} – время удерживания компонента 1 и 2 в смеси.

При *ионообменной хроматографии* разделение основано на селективности ионита (неподвижная фаза) по отношению к противоионам смеси. Большинство ионитов проявляют почти одинаковое сродство по отношению к близким между собой ионам, разделение которых особенно важно. Если подобрать комплексобразователь, который с ионами смеси дает комплексные соединения различной прочности, то успешное разделение ионов становится вполне возможным. Чем прочнее комплекс, образуемый в растворе противоионом, тем в меньшей степени этот ион будет поглощаться ионитом.

Например, кобальт и медь могут быть разделены в колонке с сульфокатионитом при помощи десорбента (элюента) – раствора цитрата калия (рис. 5.3). Если пропустить через катионит в Me^+ -форме раствор, содержащий небольшое количество разделяемых элементов в отсутствии комплексобразователя, то ионы кобальта и меди поглощаются в верхнем слое смолы. Разделить кобальт и медь динамическим методом, промывая колонку раствором, содержащим ионы Me^+ , трудно, так как константы обмена ионов

Co^{2+} и Cu^{2+} на ион Me^+ отличаются мало. Однако если через колонку пропускать раствор цитрата калия (десорбент), то при контакте его со смолой происходит частичная десорбция меди и кобальта вследствие комплексообразования, например:



где A^{3-} – комплексообразующий ион лимонной кислоты.

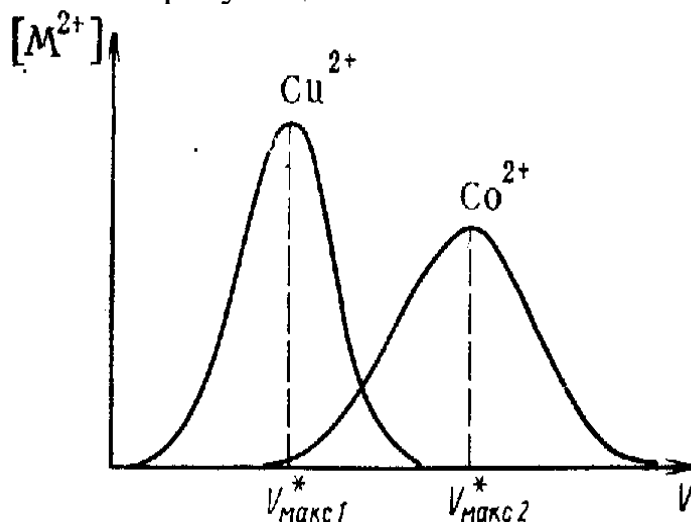


Рис. 5.3. Кривые хроматографического разделения ионов меди и кобальта

С лимонной кислотой ионы кобальта и меди образуют несколько различных комплексных соединений $[\text{MA}]^-$, $[\text{MA}_2]^{-4}$ и др., которые не адсорбируются на катионите.

Общая концентрация ионов меди или кобальта в растворе равна

$$c_0 = [\text{M}^{2+}] + \sum_1^i [\text{MA}_i] = [\text{M}^{2+}] \left(1 + \sum_1^i \beta_i [\text{A}]^i \right), \quad (5.4)$$

где i – число комплексообразующих ионов в комплексном соединении; β_i – константы устойчивости комплексных ионов.

Таким образом, в присутствии комплексообразователя уменьшается концентрация катионов, способных адсорбироваться на катионите, возрастает концентрация неадсорбирующихся комплексных соединений (при постоянном c_0) и в результате увеличивается скорость перемещения ионов данного вещества по колонке. При протекании элюента через колонку происходит многократная десорбция и сорбция разделяемых ионов, причем

катионы меди, образующие более устойчивые комплексные соединения, перемещаются вдоль слоя смолы с большей скоростью, чем ионы кобальта. В результате в колонке формируются различные по окраске зоны – для меди голубая, для кобальта оранжевая; первым из колонки выходит раствор, содержащий комплексные соединения меди, затем – кобальта (см. рис. 5.3).

В реальных условиях равновесие не успевает полностью установиться вследствие медленной диффузии ионов в зернах смолы, что приводит к размытию хроматографической зоны и уширению пиков на хроматограммах.

Для регистрации аналитического сигнала в виде пиков на кривой хроматографического разделения, площадь которых пропорциональна концентрации разделяемых веществ, в ионообменной хроматографии чаще всего используют кондуктометрический детектор, действующий по принципу измерения удельной электропроводности разбавленных растворов, и фотометрический детектор, работающий на основе закона Бугера – Ламберта – Бера.

5.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

Цель работы – ознакомление с принципами селективного извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов методом ионного обмена.

Химическая посуда, реактивы и оборудование:

- хроматографическая колонка, заполненная 5 г смолы КУ-2;
- градуированные пробирки (10 шт);
- колбы мерные на 10 см³ (14 шт);
- спектрофотометр;
- растворы HCl 3 М и 0,6 М;
- раствор NaCl 1,5 М;
- раствор сульфата кобальта (II) с концентрацией 30 мг/мл;
- раствор сульфата меди (II) с концентрацией 30 мг/мл;

- раствор КОН 0,2 М;
- раствор 0,15 М Трилон Б;
- цитратный буфер (раствор, содержащий 0,15 моль/л однозамещенного цитрата калия и 0,15 моль/л двузамещенного цитрата калия).

Порядок выполнения работы

Перевести катионит в K^+ -форму, для чего пропустить через колонку последовательно растворы 3М HCl (20 см³), 1,5 М KCl (40 см³), H₂O (20 см³) со скоростью 2 капли в 1 с.

Пропустить через смолу 5 см³ раствора разделяемой смеси ионов меди и кобальта. Раствор приготовить путем добавления по 2,5 см³ исходных растворов в колбу на 10 см³ и доведения объема до метки дистиллированной водой.

Промыть колонку небольшим количеством (15 см³) воды. При этой операции ионы Cu^{2+} и Co^{2+} поглощаются в верхней части катионита (этот слой приобретает бурую окраску).

Пропускать через колонку элюент по указанию преподавателя и собирать элюат в градуированные пробирки (10 шт.) по 3,0 мл до окончания пробоотбора. Скорость элюирования должна соответствовать 1 капле в 1 с.

После пробоотбора добавлять периодически элюент и проводить элюирование до полного выхода кобальта из колонки, о чем свидетельствует исчезновение оранжевой окраски элюата.

С помощью спектрофотометра измерить оптическую плотность A каждой порции элюата при длине волны **810 нм** (для определения содержания меди) и **510 нм** (для определения содержания кобальта). В качестве раствора сравнения использовать элюент.

Построить калибровочный график, путем измерения оптической плотности A растворов, приготовленных из стандартных согласно табл. 5.1. Измерения оптической плотности растворов для калибровочного графика провести аналогично измерению оптической плотности проб.

По калибровочным графикам, построенным с использованием стандартных растворов солей меди и кобальта, найти концентрации Cu^{2+} и Co^{2+} в каждой пробе.

Полученные результаты записать в табл. 5.2 и построить выходную кривую хроматографического разделения Cu^{2+} и Co^{2+} (рис. 5.3).

По уравнению (5.2) рассчитать селективность разделения ионов меди и кобальта.

Таблица 5.1

Растворы для построения калибровочных графиков солей кобальта (II)/ меди (II)

№	Объем раствора соли кобальта (II)/меди(II), мл	Объем элюента, мл	Содержание определяемого иона, мг/мл	A при 810 нм	A при 510 нм
1	0	10,0	0		
2	0,5	9,5	1,5		
3	1,0	9,0	3,0		
4	2,0	8,0	6,0		
5	3,0	7,0	9,0		
6	4,0	6,0	12,0		
7	5,0	5,0	15,0		

Таблица 5.2

Результаты по хроматографическому разделению Cu^{2+} и Co^{2+}

Номер пробы	Объем пробы, мл	A при 810 нм	$[\text{Cu}^{2+}]$, г/л	A при 510 нм	$[\text{Co}^{2+}]$, г/л	Объем элюата V, мл
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое ионный обмен?
2. Опишите структуру синтетического ионита? В чем сходство и различие синтетических и природных ионитов?
3. Приведите примеры природных ионитов.

4. Какими параметрами можно количественно охарактеризовать эффективность ионитов?
5. В чем сходство и различие адсорбции и ионного обмена?
6. Что такое хроматография?
7. Как классифицируются хроматографические методы?
8. Опишите устройство хроматографа.
9. Чем элюент отличается от элюата?
10. Что такое время удерживания и какие факторы влияют на его величину?
11. От каких факторов зависит эффективность разделения компонентов в хроматографических колонках?
12. Какие детекторы наиболее часто применяются в ионообменной хроматографии?

Рекомендуемая литература

1. Антуганова, Ю.О. Кинетика обмена ионов меди и кобальта на неорганических сурьмяносодержащих ионообменниках / Ю.О. Антуганова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – №. 12. – С. 1687–1692.
2. Бёкер, Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза / Ю. Бёкер. – М.: Техносфера, 2009.
3. Будыкина, Т.А. Процессы и аппараты защиты гидросферы: учеб. пособие для студентов вузов / Т.А. Будыкина, С. Г. Емельянов. – М.: Академия, 2010.
4. Ветошкин, А.Г. Инженерная защита водной среды [Электронный ресурс]: учеб. пособие / А.Г. Ветошкин. – Электрон. дан. – СПб.: Лань, 2014. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/49467>.
5. Гимаева, А.Р. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами / А.Р. Гимаева [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – №. 3. – С. 350–356.
6. Письменская, Н.Д. Методы защиты среды обитания в техносфере: учеб. пособие / Н.Д. Письменская, В.В. Ганыч, В.В. Никоненко. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2007.

6. ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ. КОРРЕКЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТОЧНЫХ ВОД И ПОЧВЫ

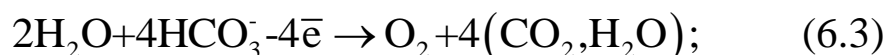
6.1. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Схема простейшего электролизёра и протекающие в нём электрохимические реакции

Электрохимические методы защиты среды обитания основаны на получении необходимых для этого химических реагентов у границы электрод / раствор вследствие электронного перекрывания между содержащимися в растворе реагентами и материалом электрода. Для осуществления электрохимической реакции необходимо создать электрохимическую цепь. Основными элементами такой цепи являются металлические или полупроводниковые электроды, которые соединены с источником электрического тока, и находящийся между ними раствор. Тот электрод, который *принимает электроны*, называют *анодом*. На нем идет реакция *окисления*. Электрод, *отдающий электроны*, называют *катодом*, на нем идет реакция *восстановления*.

Схема установки с электролизёром периодического действия представлена на рис. 6.1. Подвергаемая переработке природная или сточная вода, как правило, содержит ионы хлора, растворенный углекислый газ и гидрокарбонаты, ионы жесткости, коллоидные частицы, бактерии, токсичные примеси, в частности, ионы тяжелых металлов.

При наложении электрического поля на *аноде* протекают следующие реакции:



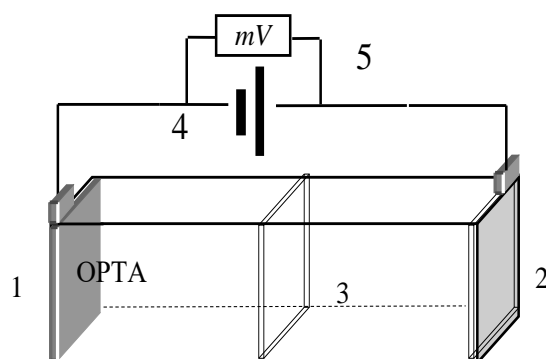
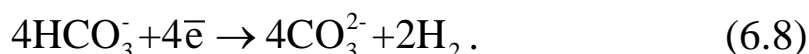
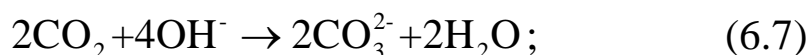


Рис. 6.1. Схема простейшего электролизёра:

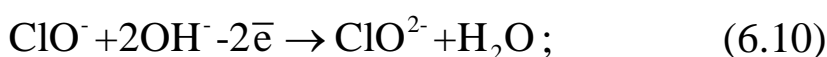
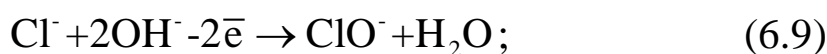
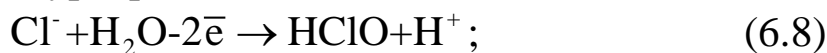
- 1 – анод, изготовленный из ОРТА; 2 – катод из нержавеющей стали или графита; 3 – полупроницаемая перегородка (пористый титан);
4 – источник постоянного тока; 5 – вольтметр

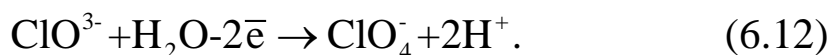
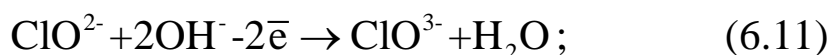
Таким образом, *на аноде* образуются газообразный кислород, озон, хлор, углекислый газ и протоны, подкисляющие прилегающий к нему раствор. Продукты этих реакций, обладающие высокой реакционной способностью, могут длительное время сохраняться в анолите, имеющем низкие значения рН (2–4) и высокий окислительно-восстановительный потенциал (800–1260 мВ).

На катоде идет восстановление ионов металлов, генерируются газообразный водород и гидроксил-ионы, обеспечивающие подщелачивание раствора. Растворенный в воде углекислый газ и гидрокарбонат-ионы трансформируются в двухзарядные карбонат-ионы:



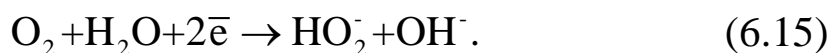
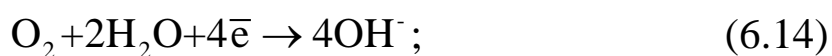
Кроме того, идет процесс образования гипохлорита и других кислородосодержащих соединений хлора. Последний может рассматриваться как процесс одновременного разряда ионов хлора и воды (или OH^- -ионов). Реакции протекают по-разному в зависимости от рН и температуры реакционной зоны:





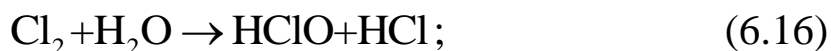
Получаемую совокупность кислородсодержащих соединений хлора называют *активным хлором*. Доминирующим компонентом в этой смеси являются ионы гипохлорита ClO^- , поэтому концентрацию активного хлора, как правило, определяют по содержанию этого иона в растворе.

Растворенный в воде кислород может восстанавливаться на катоде:



Водный раствор католита, как правило, характеризуется $\text{pH}=7-14$ и значениями окислительно-восстановительного потенциала от 0 до -960 мВ. Продукты электрохимических реакций в воде с низким значением окислительно-восстановительного потенциала и $\text{pH} > 9$ сохраняются длительное время (от нескольких десятков минут до нескольких часов), если отсутствует воздействие дестабилизирующих факторов, таких, как перемешивание с воздухом, встряхивание, циклы нагрева – охлаждения и др.

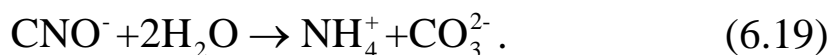
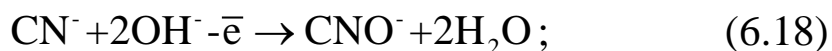
Продукты реакций, протекающих у анода и катода, могут взаимодействовать с водой или друг с другом в межэлектродном пространстве, например, с образованием *гипохлорит-ионов*



Для *предотвращения катодного восстановления* ионов гипохлорита в раствор вводят добавки, которые образуют на катоде пленки, препятствующие соприкосновению NaClO с катодом. Лучшей добавкой является *бихромат калия*, однако он образует окрашенные растворы, поэтому чаще применяют несколько менее эффективные добавки, например, *хлористый кальций*. С увеличением в электролите хлористого кальция выход активного хлора по току растет, достигая максимального значения при соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ = 1 : 3$.

Для обеззараживания природных вод зачастую достаточно 5–10 мг/дм³ гипохлорита. В случае обеззараживания бытовых и особенно больничных стоков требуются более высокие концентрации этого реагента.

И это далеко не полный перечень протекающих электродных реакций. Таким образом, в *прианодном пространстве* в растворе появляются *мощные окислители*, при взаимодействии с которыми *цианиды, роданиды, спирты, альдегиды, нитросоединения, меркаптаны* полностью распадаются с образованием *углекислого газа, аммиака и воды* или образуются более простые и нетоксичные вещества, которые можно удалять другими методами. Например, при обезвреживании сточных вод черной и цветной металлургии с рН 8–12, анодное окисление цианидов протекает по реакциям



Для повышения электропроводности сточных вод в целях снижения энергозатрат к водам добавляют NaCl.

В *прикатодном пространстве* образуются *восстановители*, широко используемые для восстановления ионов *тяжелых металлов* (свинец, олово, ртуть, медь, мышьяк, хром). Например, при восстановлении соединений хрома концентрация ионов металла в воде может быть снижена с 1000 до 1 мг/дм³:



Причем металлы, осаждающиеся на катоде, могут быть рекуперированы, т.е. возвращены в производство.

Заметим, что *активность веществ, получаемых электрохимическим методом, выше, чем при использовании реагентных методов*. Единого мнения о причинах этой активности нет. Наиболее вероятно появление промежуточных соединений – заряженных комплексов (или радикалов). Время жизни этих соединений невелико, поэтому их воздействие проявляется непосредственно вблизи электродов, т.е. там, где они образуются.

Следует подчеркнуть, что и у катода, и у анода идет *интенсивное образование пузырьков газа*, которые могут быть использованы в процессах *флотации* гидрофобных соединений, напри-

мер, при очистке воды от нефтепродуктов. Таким образом, электрохимические методы обезвреживания от токсичных примесей, обеззараживания, электрокоагуляции, электрофлотации позволяют комплексно решать проблемы, которые не всегда под силу реагентным методам, и получают всё более широкое применение в практике защиты окружающей среды от техногенных воздействий.

Закономерности протекания тока в электрической цепи

Если замкнуть разомкнутую электрохимическую систему на внешний источник напряжения, то в ней возникает электрический ток. Закономерности протекания тока в электрохимической цепи определяются свойствами всех её элементов. Для электрохимических процессов, протекающих на межфазных границах, естественно, применимы законы сохранения вещества и энергии. Закон сохранения вещества принимает форму хорошо известных **законов Фарадея**:

1) количество вещества, прореагировавшего на электроде при пропускании постоянного электрического тока, пропорционально силе тока и времени электролиза;

2) при постоянном количестве пропущенного через электрод электричества масса продукта реакции пропорциональна его химическому эквиваленту.

Оба эти закона можно объединить простым выражением

$$q = Q/F = I \cdot t / F, \quad (6.21)$$

где q – число грамм-эквивалентов вещества, вступившего в электрохимическую реакцию при пропускании через границу раздела фаз Q кулонов (А·с) электричества; $F = 96485$ А·с/г-экв – число Фарадея; I – сила тока; t – время протекания процесса.

Скорость электрохимического превращения, как и скорость любой гетерогенной реакции, выражается массой вещества (моль), прореагировавшего на единице поверхности (m^2) в единицу времени (с). Её называют плотностью потока j_i . Для i -го компонента плотность потока j равняется

$$j_i = i_i / (zF), \quad (6.22)$$

где $i_i = I_i/S$ – это *плотность тока* (сила тока, отнесенная к площади поверхности электрода).

Поверхность электродов всегда шероховата. Реальную площадь электродов измерить нелегко, поэтому чаще всего измеряемый ток относят к единице видимой (так называемой *габаритной*) *поверхности*. При этом скорость электрохимической реакции, получаемая экспериментально, оказывается завышенной. Возможен и обратный процесс. В ходе переработки природных или сточных вод электроды частично покрываются осадком. В этом случае измеряемая скорость реакции занижена. Таким образом, *чтобы увеличить скорость электрохимической реакции (при прочих равных условиях), надо увеличивать площадь электродов и оберегать их от осадкообразования*.

Уравнение (6.22) характеризует процесс, когда на электроде протекает только одна реакция. Если реакций несколько, суммарная плотность тока складывается из парциальных токов, отвечающих каждой химической реакции:

$$i_{tot} = \sum i_i. \quad (6.23)$$

Величину, характеризующую долю тока, обусловленную образованием и переносом целевого продукта, называют *выходом по току*:

$$\eta = i_i / i_{tot}. \quad (6.24)$$

В системе с вынужденной конвекцией (прокачкой) раствора выход по току можно определить по формуле

$$(C_i^{in} - C_i^{out})W = n\eta_i I / |z_i| F, \quad (6.25)$$

где C_i^{in} , C_i^{out} – концентрации целевого продукта на входе и выходе электролизёра; W – объемная скорость протока раствора через все камеры электролизёра; n – количество камер электролизёра.

Из уравнения (6.25) следует, что сумма выходов по току на каждом из электродов равна единице. Таким образом, *чем ближе значение η к единице, тем эффективнее электрохимический процесс*.

Перечислим преимущества электрохимических методов по сравнению с реагентными методами.

1. Генерация окислителей и восстановителей идет непосредственно из компонентов, содержащихся в обрабатываемом растворе, т.е. реагенты извне не требуются. В результате:

– дополнительного загрязнения внесенными ионными примесями не происходит;

– снимается проблема хранения и транспортировки высокотоксичных окислителей и восстановителей.

2. Скорость электрохимических реакций поддается автоматизации.

3. Установки компактны.

4. Возможна организация непрерывных процессов. Недостатком является большая энергоемкость метода.

6.2. КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОЛИЗЁРОВ

Рассмотрим аппаратное оформление процесса на примере установок, предназначенных для получения активного хлора из растворов хлорида натрия. Различают электролизёры периодического и непрерывного действия. Принципиальная схема электролизёра периодического действия представлена на рис. 6.1. Помимо него в установку для электролиза обычно входят: блок питания, задающий постоянный ток; растворные и расходные баки для растворения и хранения хлорида натрия. Электролиз в таких установках проводят до достижения заданной концентрации гипохлорита. Перемешивание раствора в межэлектродном пространстве осуществляется за счет естественной конвекции. Для обеспечения максимального выхода по току рекомендуют располагать катод над анодом.

Электролизёры непрерывного действия имеют проточные камеры с расстоянием между электродами 3–8 мм. Схема проточного электролизёра для получения гипохлорита представлена на рис. 6.2.

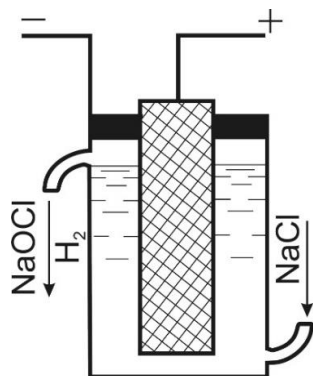


Рис. 6.2. Схема проточного электролизёра для получения гипохлорита

Анод расположен посередине цилиндрического сосуда. Кожух сосуда является катодом. В процессе электролиза концентрация NaOH у катода возрастает. Хлор, выделяющийся на аноде, растворяется в электролите. Щелочь вследствие тепловой конвекции и перемешивания электролита газом перемещается в анодное пространство и на некотором расстоянии от анода вступает в реакцию с хлором, образуя гипохлорит натрия. Последний по мере накопления принимает участие в электролизе.

В крупнотоннажном производстве обеззараживающих растворов, как правило, используют бездиафрагменные аппараты. Для получения анолита и католита в медицинских целях межэлектродное пространство электролизёров разделяют полупроницаемыми мембранами из инертных материалов, не подверженных коррозии. Чаще всего это керамические мембраны или пористый титан (см. рис. 6.1).

Для снижения джоулева разогрева растворов в процессе электролиза аппараты помещают в охлаждающие кожухи. Промышленные аппараты такого типа содержат от 10 до 100 элементарных ячеек (рис. 6.3).

Во время работы установки рассол циркулирует внутри электролизёра через зазоры под электродами. Циркуляция электролита происходит в результате разности плотностей раствора, находящегося в ванне, и раствора, заключенного между электродами и насыщенного пузырьками газов. При достижении заданной концентрации гипохлорита процесс прекращают и сливают раствор в сборный бак.

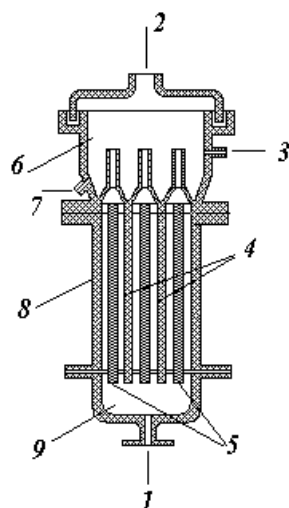


Рис. 6.3. Многокамерный проточный электролизёр:

1 – патрубков для отвода раствора; 2 – штуцер для отвода газообразных продуктов; 3 – отвод раствора; 4 – катоды; 5 – аноды; 6 – разделительная камера; 7 – штуцер для отвода солей жесткости; 8 – электродная камера; 9 – впускная камера

6.3. ХРАНЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВНОГО ХЛОРА

Скорость кислородного разложения активного хлора увеличивается с повышением температуры в присутствии легкоокисляемых органических веществ и катализаторов. Разложение активного хлора в присутствии легкоокисляемых соединений сопровождается их интенсивным окислением, при этом образование не обладающих окислительной способностью хлоратов полностью подавляется. Если же в растворе находятся трудноокисляемые органические примеси, то скорость кислородного разложения активного хлора увеличивается незначительно и наблюдается образование хлоратов.

Бактерицидная активность растворов анолита, в которых активный хлор получен электрохимическим путем, проявляется дольше, чем в случае его химического получения. Например, при хранении растворов в темноте и при охлаждении до температуры +4–8°С в герметично закрытой посуде без прослоек воздуха стабильность концентрации гипохлорита натрия в пределах 40 мг/дм³ сохраняется в течение 35 суток и до 5 суток при хранении на свету при комнатной температуре.

Активный хлор и другие продукты электродных реакций в анолите обладают антимикробной активностью, являются ингибиторами биологических процессов и проявляют противовоспалительные свойства. Существует несколько гипотез о механизмах бактерицидного действия активного хлора. Согласно одной из них *наибольшей бактерицидностью обладают активные свободные радикалы* ClO^\cdot , Cl^\cdot , OH^\cdot , источником которых может быть как HClO , так ClO^- . Причем наиболее высокая окислительная способность анолита проявляется в случаях, когда эти формы присутствуют вблизи поверхности (s) оболочки бактериальной клетки. Распад промежуточного активированного комплекса $\text{ClO}\dots\text{s}\dots\text{HClO}$ сопровождается образованием ионов O^\cdot , H^+ и Cl^- на поверхности биополимера RNH_2 , что приводит к ее окислению.

По другой гипотезе анолит выступает в качестве акцептора активных форм кислорода. Окисляя каталитические группы в активном центре, кислород мешает участию ферментов в отрыве водорода от субстрата и передаче протонов и электронов на дыхательную цепь. Окисляя сульфогидрильные группы в дисульфидные, кислород подавляет функции всех ферментных белков и коферментов, тем самым резко угнетая тканевое дыхание микробной клетки. Кроме того, избыточное образование перекисей липидов приводит к разрушению липидного каркаса мембран микроорганизмов и снижает поставку АТФ к ферментам.

Возбудители особо опасных инфекций (чумы, холеры, туляремии, бруцеллеза, сибирской язвы) в 10% растворе NaClO погибают в течение одной минуты, в 5% растворе – за три минуты.

В настоящее время наибольшее распространение получила практика применения этого реагента для обеззараживания природных вод, а также бытовых и канализационных стоков.

6.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИПОХЛОРИТОМ, ПОЛУЧЕННЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы – ознакомление с принципами электрохимического метода получения активного хлора для обеззараживания водных растворов.

Химическая посуда, реактивы и оборудование:

- источник постоянного тока;
- вольтметр;
- амперметр;
- открытая электрохимическая ячейка;
- анод (ОРГА);
- катод (нержавеющая сталь, графит);
- полупроницаемая мембрана (пористый титан);
- иономер с электродами для измерения рН и окислительно-восстановительного потенциала;
- электрическая плитка с закрытой спиралью;
- микроскоп;
- плоскодонные колбы с притертой крышкой на 100 см³ для хранения проб анолита и католита (6 шт.);
- пипетки Мора на 25 см³ для отбора католита и анолита из электрохимической ячейки (2 шт.);
- градуированная пипетка на 10 см³ для отбора проб гипохлорита из плоскодонных колб;
- пипетки на 2 и 5 см³ для внесения реактивов в титруемый раствор (2 шт.);
- пипетка для внесения крахмала в титруемый раствор;
- стаканы (или плоскодонные колбы) на 50 см³ для титрования растворов и измерения рН (2 шт.);
- стеклянные тонкостенные стаканы на 50 см³ для приготовления крахмала (2 шт.);
- бюретка на 25 см³;
- воронка для заливания титранта в бюретку;
- фильтровальная бумага;
- бюксы с притертыми крышками на 20 см³ (3 шт.);
- покровные стекла (3 шт.);
- 0,1 М раствор NaCl;
- 0,01 М раствор Na₂S₂O₃;
- 20% раствор KI;
- 3 М раствор HCl;
- крахмал (порошок);
- ёмкость с дистиллированной водой;
- реактив для окрашивания биопрепаратов.

Порядок выполнения работы

Получение активного хлора в электролизёре с полупроницаемой мембраной

В вытяжном шкафу собрать установку, приведенную на рис. 6.1. Залить в нее 80 см³ 0,1 М раствора NaCl. Измерить длину и ширину погруженных в жидкость электродов. Записать полученное значение в табл. 6.1. Включить источник питания. Меняя через каждые 10 с ток от 1 мА до 9 мА с интервалом 1 мА и от 10 мА до 100 мА с интервалом 10 мА, снять вольтамперную характеристику ячейки, записывая значения задаваемого тока и измеряемого напряжения в табл. 6.1.

Задать ток по указанию преподавателя. Провести электролиз раствора в течение 10 мин.

Отключить источник питания. Пипетками на 25 см³ одновременно отобрать пробы из анодной и катодной камеры. Перенести эти пробы в колбы с притертыми крышками на 100 см³. При отборе проб использовать резиновые груши.

Залить в ячейку новую порцию раствора NaCl. Повторить эксперимент, задав электрический ток на 20, а затем на 30 мин.

Таблица 6.1

Вольтамперная характеристика электролизёра

Длина электрода $L \cdot 10^2$, м	Ширина электрода $a \cdot 10^2$, м		Рабочая площадь электрода $S \cdot 10^4$, м ²	
	1	2	...	n
Измерение №				
Сила тока $I \cdot 10^3$, А				
Плотность тока i , А/м ²				
Скачок потенциала $\Delta\phi$, В				

Определение характеристик анолита и католита после электролиза

Поставить на электрическую плитку тонкостенный стеклянный стакан на 50 см³, в котором находится 20 см³ дистиллированной воды. В другой стакан поместить примерно 1 г сухого крахмала, добавить 5 см³ холодной дистиллированной воды, хорошо перемешать. Добавлять эту смесь по каплям в закипевшую дистиллированную воду до получения геля слабой консистенции.

Осторожно снять стакан со свежеприготовленным крахмалом с плиты и оставить охлаждаться до комнатной температуры. Выключить электрическую плитку.

Раствор из плоскодонной колбы перенести в стакан на 50 см³. С использованием иономера и соединенной с ним электродной системы измерить окислительно-восстановительный потенциал и рН каждой пробы, результаты записать в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Параметры процесса электролиза и характеристики
полученного раствора

Эксперимент №	Числовые значения параметров	
Сила тока, А		
Время электролиза, с		
Напряжение, В		
<i>Анолит</i>		
Проба №	1	2
Объем раствора Na ₂ S ₂ O ₃ , пошедшего на титрование \bar{V} , см ³		
Концентрация активного хлора C , М		
Средняя концентрация активного хлора C , М		
Выход по току по активному хлору η		
рН каждой пробы		
Среднее значение рН		
Значение окислительно-восстановительного потенциала $\Delta\phi$, В		
Среднее значение $\Delta\phi$, В		
<i>Католит</i>		
Проба №	1	2
Объем раствора Na ₂ S ₂ O ₃ , пошедшего на титрование \bar{V} , см ³		
Концентрация активного хлора C , М		
Средняя концентрация активного хлора C , М		
Выход по току по активному хлору η		
рН каждой пробы		
Среднее значение рН		
Значение окислительно-восстановительного потенциала $\Delta\phi$, В		
Среднее значение $\Delta\phi$, В		

Раствор после проведенных измерений вернуть в колбу с притертой крышкой.

С использованием воронки заполнить бюретку для титрования 0,01 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Отобрать в стакан (или плоскодонную колбу) для титрования 10 см^3 пробы из колбы с притертой крышкой. Добавить в емкость для титрования 2 см^3 20% раствора KI и 5 см^3 3 М раствора HCl. Осторожно перемешать. Титровать выделившийся йод до перехода темно-коричневой окраски раствора в слабо-жёлтую. Добавить несколько капель раствора свежеприготовленного крахмала и продолжать титрование до перехода ярко-синей окраски в бесцветную. Записать объем пошедшего на титрование раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в табл. 6.2. Повторить определение 2 раза.

Обеззараживание водных растворов

Градуированной пипеткой на 10 см^3 перемешать полученный анолит. Этой же пипеткой внести в пустые бюксы 1, 5 и 10 см^3 этого раствора. Ополоснуть пипетку дистиллированной водой. Добавить этой пипеткой в первый бюкс 9 см^3 , а во второй бюкс 5 см^3 дистиллята. В каждый из бюксов внести по 10 см^3 воды, предназначенной для обеззараживания. Засечь время. Плотно закрыть бюксы. По прошествии 5, 10 или 20 мин (по указанию преподавателя) поместить по 1 капле раствора из каждого бюкса и емкости с исходной обеззараживаемой водой на препаративное стекло. Добавить окрашивающий раствор. Накрыть покровным стеклом. С использованием микроскопа определить количество живых микроорганизмов в каждой пробе, записать результаты в табл. 6.3.

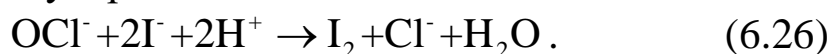
Таблица 6.3

Бактерицидное действие полученного раствора

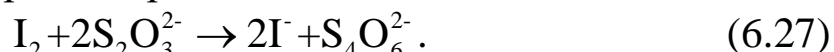
Проба №	Обеззараживаемый раствор	1	2	3
Объем раствора, содержащего активный хлор \bar{V}_{OCl} , см^3				
Объем дистиллированной воды $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$, см^3				
Объем обеззараживаемой воды \bar{V}_{O} , см^3				
Время контакта t , с				
Количество микроорганизмов в пробе				

Обработка полученных результатов

При взаимодействии анионов гипохлорита и йода в кислой среде образуется молекулярный йод:



В соответствии с этой реакцией количество выделяющегося йода эквивалентно количеству активного кислорода в титруемом растворе. В свою очередь из реакции



следует, что количество использованного при титровании тиосульфата эквивалентно количеству выделившегося йода.

Для обработки полученных результатов необходимо произвести следующие расчеты.

1. Определить концентрацию активного хлора в каждой из проб по формуле

$$\bar{V}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \bar{V}_{\text{OCl}^-} C_{\text{OCl}^-}, \quad (6.28)$$

где $\bar{V}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, \bar{V}_{OCl^-} – соответственно объемы титранта и ионов гипохлорита; C – концентрация, выраженная в моль/дм³.

2. Найти среднее значение концентраций активного хлора в анолите и католите для каждого эксперимента. Занести полученные значения в табл. 6.1.

3. Рассчитать выход по току активного хлора по формуле

$$\eta = q \cdot F / (I \cdot t), \quad (6.29)$$

где $q = C_{\text{OCl}^-}^{\text{кат}} \bar{V}_{\text{el}}^{\text{кат}}$ – число молей гипохлорита натрия, образовавшегося в католите (или анолите) за время проведения эксперимента t ; $\bar{V}_{\text{el}}^{\text{кат}}$ – объем раствора в катодной (анодной) камере электролизёра; $F = 96485$ А·с/моль – число Фарадея.

Занести найденные значения в табл. 6.1.

4. Определить концентрацию активного хлора в каждом из бюксов с обеззараживаемым раствором по формуле

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\text{проба}} = \frac{\bar{V}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\bar{V}_{\text{проба}}} \quad (6.30)$$

Занести найденные значения в табл. 6.3.

5. На основании анализа данных, представленных в табл. 6.2 и 6.3, сделать вывод об оптимальной концентрации активного хлора и времени экспозиции обеззараживаемого раствора.

6. Сравнить значения рН, окислительно-восстановительных потенциалов и концентраций гипохлорит-ионов, достигнутых в процессе электролиза раствора NaCl. Определить их соответствие оптимальным параметрам, приведенным в теоретической части работы.

6.5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРЕКЦИЯ РН И ОЧИСТКА ПОЧВ ОТ СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Цель работы – изучение принципов электрохимической коррекции ионного состава почв.

Химическая посуда, реактивы и оборудование:

- источник постоянного тока;
- милливольтметр;
- миллиамперметр;
- открытая электрохимическая ячейка;
- анод (ОРТА);
- катод (нержавеющая сталь, медь);
- фотоэлектрический колориметр КФК-3;
- рН-метр;
- весы аналитические;
- кристаллизатор на 200 см³;
- пробоотборник;
- градуированные стаканы на 100 см³ (3 шт.);
- колбы плоскодонные на 100 см³ (3 шт.);
- воронки (3 шт.);
- стеклянная палочка;
- пипетки на 20 и 50 см³ (2 шт.);
- фильтровальная бумага;
- 0,1 М растворы CoSO₄, CuSO₄;
- 0,01 М раствор HCl;
- вода дистиллированная.

Порядок выполнения работы

В кристаллизатор поместить примерно 100 см^3 сухой почвы, размять её до однородного состояния, добавить 10 см^3 указанного преподавателем раствора солей тяжелых металлов и 10 см^3 раствора HCl , хорошо перемешать почву, получив консистенцию густой сметаны. При необходимости добавить дистиллированной воды.

Пробоотборником взять пробу почвы объемом 2 см^3 , поместить её в градуированный стакан на 100 см^3 .

Добавить в стакан с пробой дистиллированной воды до общего объема 50 см^3 . Хорошо перемешать стеклянной палочкой в течение 5 мин. Дать отстояться. Отфильтровать полученную жидкость в плоскодонную колбу 1 через воронку с фильтровальной бумагой.

Вставить в электрохимическую ячейку анод и катод, заполнить её подготовленной почвой, собрать электрическую схему (рис. 6.1).

Задать на источнике питания минимальное значение тока (1 мА). Подать электрический ток на электрохимическую ячейку. Меняя через каждые 10 с ток от 1 мА до 9 мА с интервалом 1 мА и от 10 мА до 100 мА с интервалом 10 мА, снять вольтамперную характеристику ячейки, записывая значения задаваемого тока и измеряемого напряжения в табл. 6.1.

Закончить измерения, когда скачок потенциала на ячейке достигнет 8 В.

С использованием программы Excel построить вольтамперную характеристику (зависимость силы тока от скачка потенциала) и показать полученный график преподавателю.

Задать на источнике питания значение тока, указанное преподавателем. Засечь время и включить ток.

Проводить эксперимент в течение 30 мин, записывая показания милливольтметра и миллиамперметра с интервалом 5 мин в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Электрохимические характеристики процесса очистки

Время, мин	5	10	15	20	25	30
Сила тока I , мА						
Скачок потенциала $\Delta\phi$, В						
Электрическое сопротивление R , кОм						

Отключить ток. Вынуть вилку источника питания из розетки.

Пробоотборником взять пробу объемом 2 см^3 из слоя почвы, непосредственно прилегающего к *аноду*. Поместить её в градуированный стакан на 100 см^3 .

Добавить в стакан с пробой дистиллированной воды до общего объема 50 см^3 . Хорошо перемешать стеклянной палочкой в течение 5 мин. Дать отстояться. Отфильтровать в плоскодонную колбу 2 через воронку с фильтровальной бумагой.

Пробоотборником взять пробу объемом 2 см^3 из слоя почвы, непосредственно прилегающего к *катоду*. Поместить её в градуированный стакан на 100 см^3 .

Добавить в стакан с пробой дистиллированной воды до общего объема 50 см^3 . Хорошо перемешать стеклянной палочкой в течение 5 мин. Дать отстояться. Отфильтровать в плоскодонную колбу 3 через воронку с фильтровальной бумагой.

С помощью фотокolorиметра определить коэффициент оптической плотности $D_{\text{опт}}$ растворов в колбах 1–3, используя для определения ионов меди светофильтр с максимумом светопропускания при 620 нм, а для ионов кобальта – 480 нм. Раствором сравнения служит дистиллированная вода.

Полученные результаты записать в табл. 6.5.

Измерить рН отфильтрованных растворов в колбах 1–3.

Полученные результаты записать в табл. 6.5.

Таблица 6.5

Характеристики почвы до и после очистки

Проба №	1 <i>исходная</i>	2 <i>анод</i>	3 <i>катод</i>
Объем пробы почвы $\bar{V}_{\text{проба}}$, см ³			
Объем пробы почвы после разбавления водой $\bar{V}_{\text{проба}}^{\text{разб}}$, см ³			
Значение оптической плотности D , м ⁻¹			
Концентрация ионов металла в пробе $C_{\text{проба}}$, ммоль/дм ³			
Концентрация ионов металла в почве $C_{\text{почва}}$, ммоль/дм ³			
рН почвы			

Обработка полученных результатов

1. По показателям в табл. 6.1 построить вольтамперную характеристику электрохимической системы.

2. По результатам, представленным в табл. 6.4, рассчитать сопротивление электрохимической ячейки по формуле

$$R = \Delta\varphi / I. \quad (6.31)$$

Занести полученные результаты в табл. 6.4. Построить и проанализировать зависимость сопротивления электрохимической ячейки от времени проведения эксперимента.

3. По калибровке, предоставленной лаборантом, определить молярные концентрации солей тяжелых металлов в колбах 1–3, записать полученные данные в табл 6.5.

4. Определить, сколько грамм-эквивалентов ионов металла удалено из *прианодного* пространства:

$$q_{Me^{2+}} = z_{Me^{2+}} (\bar{V}_{\text{проба}}^{\text{разб. №1}} C^{\text{№1}} - \bar{V}_{\text{проба}}^{\text{разб. №2}} C^{\text{№2}}). \quad (6.32)$$

5. Рассчитать выход по току по формуле (6.29).

6. Определить, сколько грамм-эквивалентов ионов металла оказалось после проведения эксперимента в *прикатодном* пространстве:

$$q_{Me^{2+}} = z_{Me^{2+}} (\bar{V}_{\text{проба}}^{\text{разб. №3}} C^{\text{№3}} - \bar{V}_{\text{проба}}^{\text{разб. №3}} C^{\text{№3}}). \quad (6.33)$$

7. Рассчитать выход по току по формуле (4.29).

8. Оценить энергозатраты, необходимые на очистку 1 м³ почвы по формуле

$$Q = I \Delta \varphi_{\text{ср}} / \bar{V}_{\text{почвы}}, \quad (6.34)$$

вычислив по данным, представленным в табл. 6.5, среднее значение скачка потенциала в течение эксперимента.

7. Используя данные, представленные в табл. 6.5, проанализировать, как изменяется рН почвы в прикатодном и прианодном слое.

8. Сделать выводы о возможностях, преимуществах и недостатках, а также областях применения изученного метода.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое анод и катод?
2. Сформулируйте законы Фарадея.
3. Как определяют энергозатраты и выход по току?
4. Какие конструкционные параметры электрохимической системы влияют на эффективность процесса очистки?
5. Назовите реакции, лежащие в основе электрохимического метода удаления тяжелых металлов.
6. Какие реакции лежат в основе электрохимического метода коррекции рН водных растворов и почв.
7. Какие реакции лежат в основе электрохимического метода получения растворов для обеззараживания?
8. Какие реакции лежат в основе метода электрофлотации?
9. Опишите принципиальные конструкции электролизёров, предназначенных для получения растворов, содержащих активный хлор.
10. В чем сходство и различие электрохимической очистки жидкостей и почв?
11. Каковы условия и сроки хранения католита и анолита хлоридных растворов после электролиза?
12. Опишите механизмы воздействия подвергшихся электролизу хлоридных растворов на микроорганизмы.
13. Для каких целей помимо обеззараживания природных вод и стоков применяют электрохимические методы очистки?
14. В чем преимущества и недостатки, а также каковы области применения электрохимических методов очистки?

Рекомендуемая литература

1. Бахир, В.М. Дезинфекция питьевой воды: проблемы и решения / В.М. Бахир // Вода и экология: проблемы и решения. – 2003. – №. 1. – С. 3–12.
2. Инженерная экология: учебник / под ред. В.Т. Медведева. – М.: Гардарики, 2002.
3. Кинебас, А.К. Обеззараживание воды низкоконцентрированным гипохлоритом натрия на водопроводных станциях Санкт-Петербурга / А.К Кинебас [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. – 2010. – №. 3. – С. 24–29.
4. Кузубова, Л.И. Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование) / Л.И. Кузубова, В.Н. Кобрин // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. – 1996. – №. 42. – С. 1–132.
5. Назаров, В.Д. Очистка природных и сточных вод с применением электрохимических методов / В.Д. Назаров, М.В. Назаров // Вода и экология. – 2006. – №4. – С. 13–25.
6. Хохрякова, Е.А. Современные методы обеззараживания воды / Е.А. Хохрякова. – М.: Издательский центр «Аква-Терм», 2014.

7. МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ

7.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ

Мембрана – это область, разграничивающая две фазы. В процессах разделения мембрана играет роль селективного барьера. Она должна пропускать через себя преимущественно один компонент из разделяемой смеси (рис. 7.1). Эта селективность обеспечивается особенностями молекулярного взаимодействия между мембранами и разделяемыми потоками. В общем случае разделение происходит на поверхности или внутри мембраны, где молекулярные взаимодействия конкурируют друг с другом.

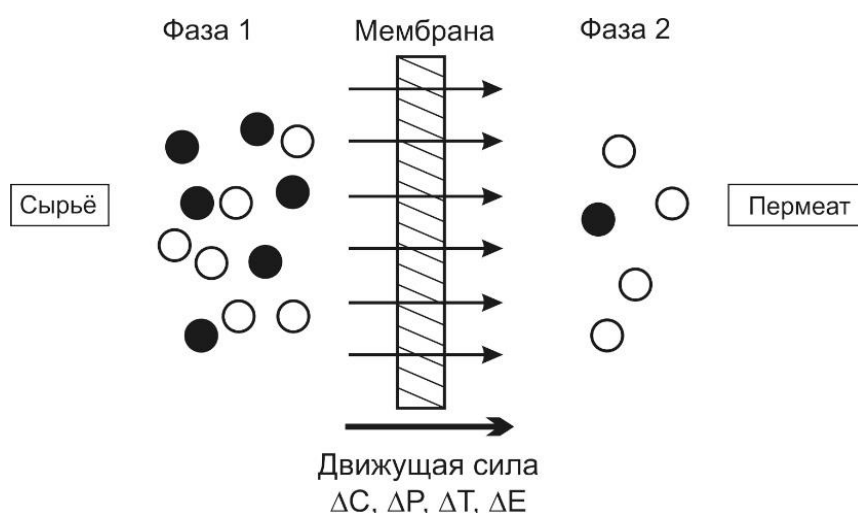


Рис. 7.1. Принципиальная схема мембранного разделения

Важная характеристика процесса – *движущая сила*, благодаря которой осуществляется перенос. Это могут быть:

- разность давлений (обратный осмос, ультрафильтрация и микрофильтрация);
- разность концентраций (диализ);
- разность электрических потенциалов (электродиализ);
- разность температур и связанная с ней разность парциальных давлений (мембранная дистилляция, термоосмос).

Во многих случаях скорость массопереноса через мембрану пропорциональна движущей силе (dX/dx), т.е. связь потоков (J) и сил может быть описана линейным феноменологическим уравнением

$$J_i = L_i \frac{dX}{dx}. \quad (7.1)$$

Движущая сила в уравнении (7.1) выражается как градиент величины X (концентрации, электрического потенциала, давления, температуры) по координате x , перпендикулярной поверхности транспортного барьера. В роли феноменологического коэффициента, связывающего потоки и силы, могут выступать (рис. 7.2) коэффициент диффузии D (закон Фика), коэффициент проницаемости L_p (закон Дарси), коэффициент теплопроводности a (закон Фурье), кинематическая вязкость ν (закон Ньютона) и удельная электропроводность $1/R$ (закон Ома).

Мембранные процессы различаются по тому, какие фазы (газ – газ, газ – жидкость, жидкость – жидкость) разделяются мембраной и какой из компонентов системы (микрокомпонент или макрокомпонент) переносится через неё. В случае переработки растворов с целью их очистки макрокомпонентом, как правило, является растворитель, а микрокомпонентом – растворенное вещество. Например, в случае обратного осмоса через мембраны переносится вода, а в случае электродиализа – растворенное вещество, поэтому термодинамически электродиализ значительно выгоднее обратного осмоса, особенно при переработке разбавленных растворов.

Массовый поток	$J_m = -DdC/dx$	(Фик)
Объёмный поток	$J_v = -L_p dP/dx$	(Дарси)
Тепловой поток	$J_h = -\alpha dT/dx$	(Фурье)
Механический поток	$J_n = -\nu dV/dx$	(Ньютон)
Электрический поток	$J_i = -(1/R)d\Delta\varphi/dx$	(Ом)

Рис. 7.2. Феноменологические уравнения и схема фаз, разделяемых мембраной

7.2. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ

Электродиализ – это процесс мембранного разделения, при котором ионы переносятся через ионообменную мембрану под действием внешнего электрического поля.

Ионообменные мембраны в зависимости от содержащихся в них фиксированных групп разделяют на *катионообменные* (проницаемые преимущественно для *катионов*) и *анионообменные* (проницаемые преимущественно для *анионов*). Бислойные мембраны, один из слоев которых катионообменный, а другой анионообменный, называют *биполярными*. Эти мембраны используют в основном для генерации H^+ и OH^- ионов.

Применительно к процессам очистки и разделения веществ электродиализ экономически выгоден при:

- обессоливании разбавленных растворов (радиоактивные стоки);
- селективном извлечении отдельных компонентов раствора (удаление нитратов, ионов фтора и др.);
- концентрировании разбавленных стоков (после обратного осмоса, конденсат сокового пара при производстве аммонийной селитры, жидкие радиоактивные отходы);
- удалении амфолитов, связанном с безреагентным сдвигом рН исходного раствора (переработка хромсодержащих промывных вод гальванических производств, регенерация абсорбентов после извлечения из газовых смесей кислых газов CO_2 , H_2S , SO_2).

Принципиальная схема электродиализатора–деионизатора

Принципиальные схемы мембранных пакетов электродиализаторов (ЭД) определяются природой и концентрацией обрабатываемых веществ. Наиболее простая из них представлена на рис. 7.3.

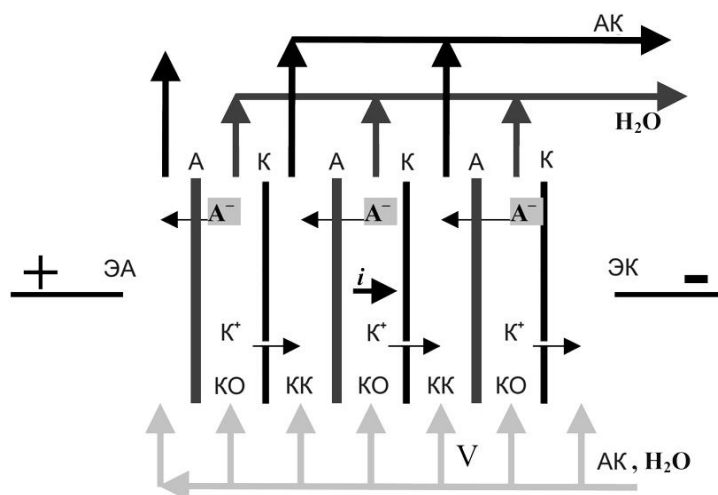


Рис. 7.3. Принципиальная схема электродиализатора

Мембранный пакет, образованный чередующимися катионообменными (K) и анионообменными (A) мембранами, поляризуется плоскопараллельными катодом ($ЭК$) и анодом ($ЭА$), вынесенными за пределы пакета. Обрабатываемый раствор прокачивается вдоль мембран. Под действием электрического поля, направленного перпендикулярно мембранам, катионы K^+ переносятся через катионообменную мембрану, а анионы A^- – через анионообменную мембрану, образуя камеры обессоливания ($КО$) и концентрирования ($КК$).

Массоперенос в мембранных пакетах электродиализаторов-деионизаторов

При наложении электрического поля на мембранную систему ионы электролитов посредством миграции, диффузии и конвекции доставляются к межфазной границе и переносятся через ионообменную мембрану. Скорость массопереноса в системах с ионообменными мембранами, как правило, лимитируется диффузионной доставкой вещества к межфазной границе, поскольку подвижность противоионов в мембране выше, чем в растворе. Следствием этого является *концентрационная поляризация*, т.е. формирование диффузионных пограничных слоев с толщиной δ , в которых концентрация электролита отличается от концентрации C_0 в ядре потока. Величина δ определяет значения коэффициента массопереноса k ионов через мембраны, а значит, эффек-

тивность функционирования электромембранных модулей, предназначенных для очистки и разделения растворов.

С ростом заданного в системе скачка потенциалов концентрация соли C_s^I у поверхности мембраны, принимающей из обезсоливаемого раствора ионы, уменьшается, а C_s^{II} у поверхности мембраны, отдающей ионы в концентрируемый раствор, увеличивается (рис. 7.4). Состояние, при котором концентрация ионов соли у принимающей поверхности мембраны становится много меньше концентрации в ядре потока ($C_s^I \rightarrow 0$), называют предельным, а плотность тока ему соответствующую, – *предельной плотностью тока* i_{\lim}^0 . В отсутствии дополнительных переносчиков электрического заряда при токе, равном предельному, наблюдается *резкое увеличение сопротивления* мембранной системы, к которой приложена разность электрических потенциалов.

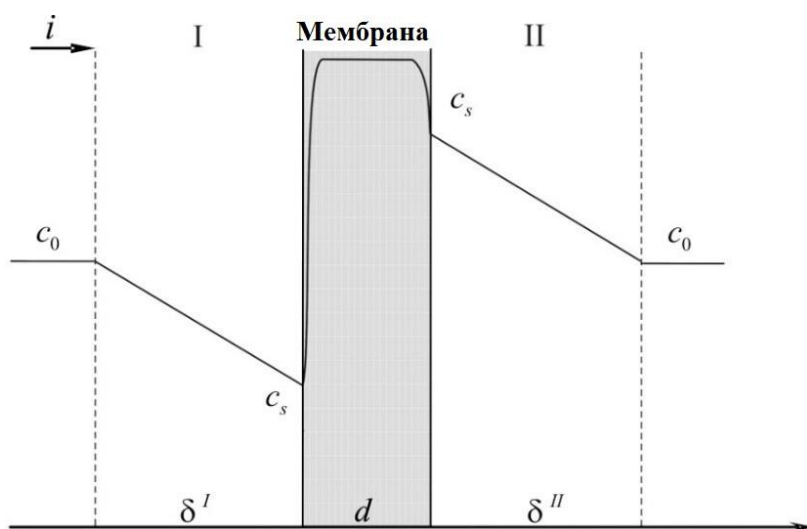


Рис. 7.4. Концентрационные профили ионов соли у поверхности ионообменной мембраны толщиной d с примыкающими к ней: обедненным I (толщиной δ^I) и обогащенным II (толщиной δ^{II}) диффузионными пограничными слоями раствора

Из решения уравнений Нернста – Планка следует, что для идеально селективной мембраны предельный ток в случае бинарного электролита, например NaCl, определяется выражением

$$i_{\text{lim}i} = \frac{DC^0F}{(T_i - t_i)\delta}, \quad (7.2)$$

где D – коэффициент диффузии электролита; C^0 – концентрация противоиона i в ядре потока; F – число Фарадея; T_i, t_i – число переноса противоиона в мембране и растворе; δ – толщина диффузионного слоя с принимающей стороны мембраны.

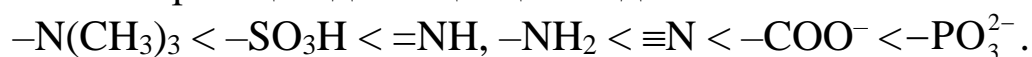
В случае ламинарного течения жидкости в плоском щелевом канале предельный ток в рамках двумерной математической модели находят по формуле

$$i_{\text{lim}i} = \frac{1,43FC^0D^{2/3}V^{1/3}}{L^{1/3}h^{1/3}(T_i - t_i)}, \quad (7.3)$$

где V – средняя линейная скорость протока раствора; L – длина пути обессоливания; h – межмембранное расстояние в канале обессоливания.

Долгое время считалось, что осуществление процесса электролиза при токах сверх предельного ведет лишь к увеличению энергозатрат вследствие резкого роста скачка потенциала в диффузионном слое. Однако в последние годы было установлено, что резервы повышения эффективности и расширения областей применения электролиза заключаются в использовании *сопряженных эффектов концентрационной поляризации*. Перечислим некоторые из них.

1. Наличие значительного скачка потенциалов на границе раздела мембрана / раствор и способность некоторых фиксированных групп катализировать реакцию диссоциации растворителя – воды приводят к началу генерации у поверхности мембраны H^+ , OH^- -ионов. Процесс начинается при токах, близких к предельному. Интенсивность генерации H^+ , OH^- -ионов увеличивается с ростом каталитической активности фиксированных групп по отношению к реакции диссоциации воды:



2. Появление H^+ или OH^- -ионов в растворе у поверхности мембраны приводит к формированию дополнительного электрического поля, которое увеличивает поток противоионов через мембрану сверх предельного. Например, в случае катионообменной мембраны это OH^- -ионы, электрическое поле которых притя-

гивает дополнительное количество содержащихся в обессоливаемом растворе катионов. Описанное явление называют *эффектом экзальтации* предельного тока. Реализация этого эффекта ведет к увеличению массопереноса по ионам соли.

В то же время генерированные H^+ или OH^- -ионы переносятся через мембрану и выносятся электрическим полем в раствор, конкурируя с противоионами соли в мембране и вызывая изменение величины рН раствора в камерах концентрирования и обессоливания.

3. Сверхпредельный ток противоионов соли может быть обусловлен сопряженной конвекцией раствора у границы раздела мембрана/раствор. Эту конвекцию в зависимости от вызывающих ее объемных сил можно подразделить на гравитационную и электрическую. *Гравитационная конвекция* вызвана взаимодействием архимедовой силы всплытия и силы тяжести Земли. *Электроконвекция* (электроосмос второго рода) обусловлена взаимодействием появляющегося у принимающей поверхности мембран пространственного заряда с тангенциальной составляющей электрического поля.

Участие перечисленных сопряженных эффектов концентрационной поляризации в переносе ионов соли описывается выражением, базирующимся на известных решениях уравнений Нернста–Планка–Пуассона. Для катионообменной мембраны, например, его можно записать так:

$$i_i = \frac{2D_i \cdot C_i^0 F}{\delta'} + \frac{D_i}{D_{\text{OH}}} \cdot i_{\text{OH}}, \quad (7.4)$$

где i_{OH} – ток продуктов диссоциации воды у границы раздела мембрана / раствор.

Уравнение (7.4) отличается от классического уравнения для предельного тока (7.2) тем, что первый член правой части уравнения учитывает уменьшение толщины электронейтральной части диффузионного слоя δ' за счет сопряженной конвекции раствора. Второй член уравнения учитывает рост тока противоионов соли за счет эффекта экзальтации. Уравнение (7.4) показывает, что чем сильнее уменьшается электронейтральная часть диффу-

зионного слоя и чем выше эффект экзальтации, тем больше растет поток противоионов через мембрану.

Перечисленные эффекты используют для повышения *эффективности электродиализа разбавленных растворов*.

Эта эффективность определяется отношением парциального тока удаляемого из обрабатываемого раствора иона к суммарному току в электродиализном аппарате. Если рассматривают перенос иона через единичную мембрану, говорят об эффективном числе переноса:

$$T_i = \frac{i_i}{i}. \quad (7.5)$$

В инженерных расчетах вместо эффективных чисел переноса используют термин «выход по току» η_i . В проточных камерах обессоливания электродиализаторов выход по току определяют по формуле

$$(C_i^{in} - C_i^{out})W = n\eta_i I / |z_i| F, \quad (7.6)$$

где C – концентрация удаляемого иона i на входе (*in*) и выходе (*out*) камеры обессоливания); W – объемная скорость раствора через все камеры обессоливания; n – количество камер; I – сила тока.

При переработке разбавленных растворов *выход по току* определяется меньшим из чисел переноса через катионо- и анионообменную мембрану канала обессоливания.

К важным технологическим параметрам процесса электродиализа относятся также *степень обессоливания*

$$\gamma_i = \frac{C_i^{in} - C_i^{out}}{C_i^{in}} \quad (7.7)$$

и *коэффициент массопереноса*

$$k_i = n \frac{\gamma_i W |z_i|}{S}. \quad (7.8)$$

Как и в других электрохимических процессах, энергозатраты определяются произведением плотности тока на суммарный скачок потенциалов

$$Q = i \cdot \Delta\varphi_{tot}, \quad (7.9)$$

а суммарный скачок потенциалов складывается из скачков потенциала в электродных камерах и на мембранном пакете

$$\Delta\varphi_{tot} = U_{\varepsilon} + \Delta\varphi_{Mb}. \quad (7.10)$$

Скачок потенциала на мембранном пакете определяется скачками потенциалов на катионо- и анионообменной мембранах, на межфазных границах мембрана/раствор и в растворах, прокачиваемых через камеры обессоливания и концентрирования.

Так как стоимость мембран зачастую определяет стоимость всей электромембранной установки, при расчетах экономической целесообразности мембранных процессов важно знать площадь мембран, необходимых для проведения процесса. Её вычисляют по формуле, которая получена преобразованием (7.6), а именно

$$S = \frac{n\eta_i i / |z_i| F}{(C_i^{in} - C_i^{out})W}. \quad (7.11)$$

Оценки, проведенные с использованием этих формул, показывают, что *затраты на электродиализ уменьшаются с увеличением плотности тока и с разбавлением растворов.*

Пути совершенствования электродиализаторов-деионизаторов

Поскольку электродиализ разбавленных растворов, как правило, протекает при токах выше предельного и генерация $H^+(OH^-)$ -ионов при этом неизбежна, совершенствование конструкций мембранных пакетов, предназначенных для этого процесса, сводится:

- к развитию поверхности массообмена;
- турбулизации потока раствора;
- уменьшению площади зон, недоступных для протекания тока;
- сокращению площади контактов разнополярных ионитов, где происходит генерация $H^+(OH^-)$ -ионов.

Традиционным и наиболее употребительным является введение в канал обессоливания пространственных структур – спейсеров (S), выполненных из инертных материалов. Спейсеры выполняют следующие функции:

- фиксируют межмембранное расстояние;
- способствуют равномерному распределению жидкости в каналах обессоливания и концентрирования;
- турбулизуют поток раствора.

Лучшие из этих структур позволяют добиться уменьшения толщины диффузионного слоя в 5–7 раз вследствие турбулизации потока по сравнению с пустым каналом, если расстояние между мембранами составляет 1 мм и более, а скорости протока $V \gg V_{cr}$ (V_{cr} – скорость, при которой происходит турбулизация раствора). При уменьшении межмембранного расстояния для турбулизации потока требуются все более высокие скорости протока, реализация которых в промышленных аппаратах с межмембранными расстояниями около 0,5 мм становится проблематичной, а при $h < 0,3$ мм – трудновыполнимой.

Следует помнить, что инертные спейсеры:

- экранируют часть рабочей поверхности мембран;
- провоцируют дополнительную диссоциацию воды вследствие неравномерного распределения плотности тока у поверхности мембран.

В этой связи более привлекательными для электродиализа разбавленных растворов являются каналы обессоливания с ионообменными наполнителями или профилированной поверхностью мембран (рис. 7.5).

Из многообразия электродиализных каналов с ионообменными наполнителями, насадками и профилями следует выделить 4 основных типа. Это каналы со смешанным полислоем (а), с монослоем (б) ионита, с бислойным ионообменным волокном (в) и каналы, образованные мембранами с профилированной поверхностью (г).

Каждая конструкция каналов обессоливания (рис. 7.5) имеет свою область применения. К оптимальным условиям эксплуатации электродиализаторов в сверхпредельных токовых режимах относятся: скачок потенциалов на парной камере электродиализатора 2–6 В; концентрации исходных растворов $C, M \gg 5 \cdot 10^{-3}$ (инертные спейсеры), $5 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-5}$ (профилированные мембраны), $< 5 \cdot 10^{-3}$ (монослой ионита), $\ll 1 \cdot 10^{-3}$ (ионообменные волок-

на, полислоем ионита). Непременным условием эффективного использования электродиализаторов с профилированными мембранами или инертными спейсерами является их эксплуатация при $V \gg V_{cr}$.

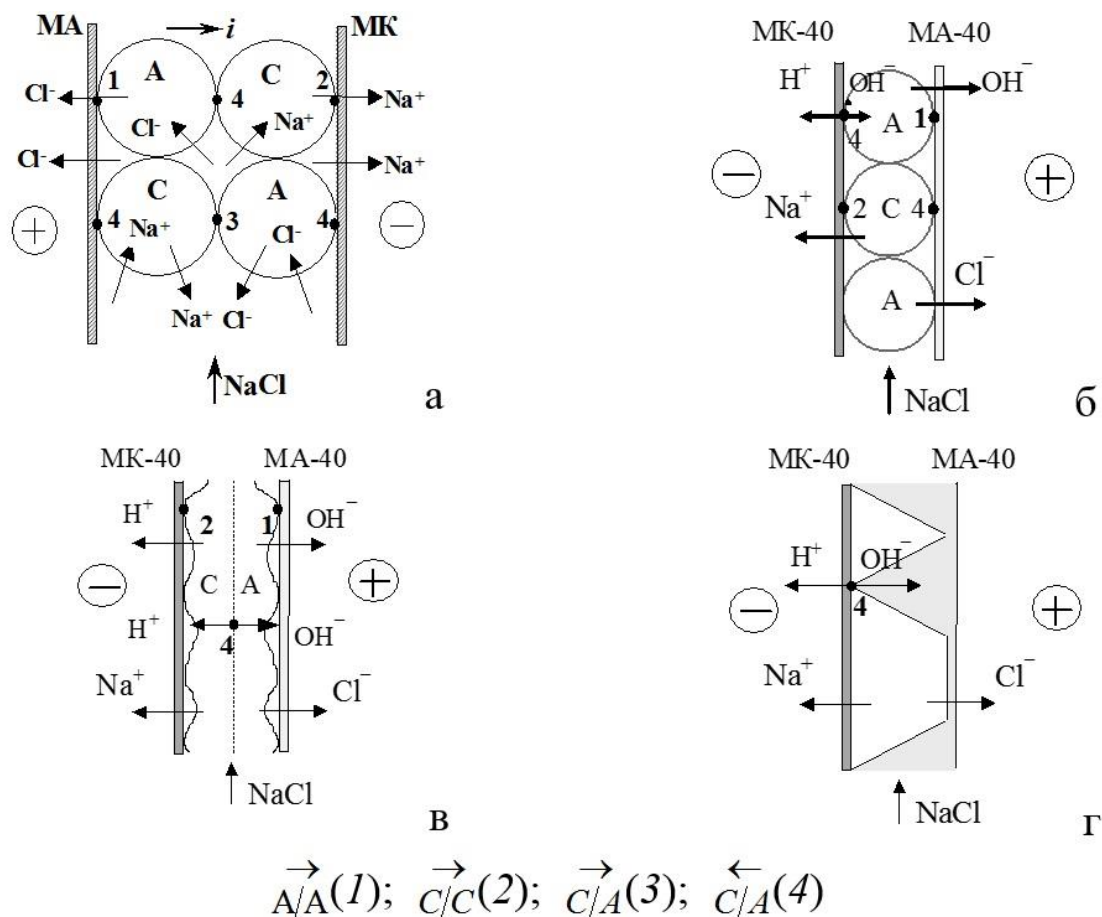


Рис. 7.5. Схема распределения потоков в КО: а – с полислоем ионита; б – монослоем ионита; в – бислойным ионообменным волокном; г – профилированными мембранами

К *достоинствам* метода относятся:

- непрерывность процесса;
- отсутствие необходимости введения дополнительных химических реагентов;
- возможность полной автоматизации процесса.

Среди *недостатков* метода следует отметить:

- возможность отравления мембран перерабатываемыми веществами;

– опасность осадкообразования в камерах обессоливания и концентрирования вследствие сдвига рН растворов и превышения произведения растворимости отдельных солей.

Для преодоления этих недостатков растворы перед электродиализом подвергают тщательной предподготовке, включающей удаление механических примесей и веществ, критичных к изменению рН.

Электродиализаторы-концентраторы

Для концентрирования разбавленных растворов в 5–10 раз по сравнению с исходными используют мембранные пакеты с *проточными камерами концентрирования*, аналогичные представленным на рис. 7.3. В электродиализаторах, предназначенных для предельного концентрирования растворов, используют *непроточные закрытые камеры концентрирования (мешки)*. Вода в такие камеры проникает через мембраны в гидратных оболочках ионов. Поэтому предельная концентрация получаемых растворов определяется средним динамическим числом гидратации H концентрируемых ионов. Такие аппараты иногда называют *электроосмотическими*. Образовавшийся концентрат отводится через отверстия в верхней части таких камер концентрирования. Максимальная концентрация рассола N_s (в мольных долях) связана с H простым соотношением

$$(N_s)_{i \rightarrow \infty} = \frac{1}{H + 1}. \quad (7.12)$$

Так, максимально достижимая концентрация рассола NaCl при электродиализе с мембранами МК-40 и МА-40 составляет около 5,5 моль/дм³. Это означает, что с парой ионов Na⁺ и Cl⁻ в камеру концентрирования переносится 8–9 молекул воды (H для системы МК-40 / NaCl / МА-40).

Примером последовательного концентрирования является электродиализная переработка конденсата сокового пара (КСП), представляющего 0,2–0,3% раствор NH₄NO₃ с некоторым избытком азотной кислоты или аммиака. Такой конденсат образуется при производстве аммиачной селитры.

Согласно схеме, разработанной Центром МТ КубГУ (рис. 7.6), конденсат сокового пара последовательно проходит через камеры обессоливания электродиализаторов-деионизаторов ЭД-60-100 и ЭД-16-100, что позволяет удалить КСП из обессоливаемого раствора до уровня дистиллированной воды ($<10 \text{ мг/дм}^3$).

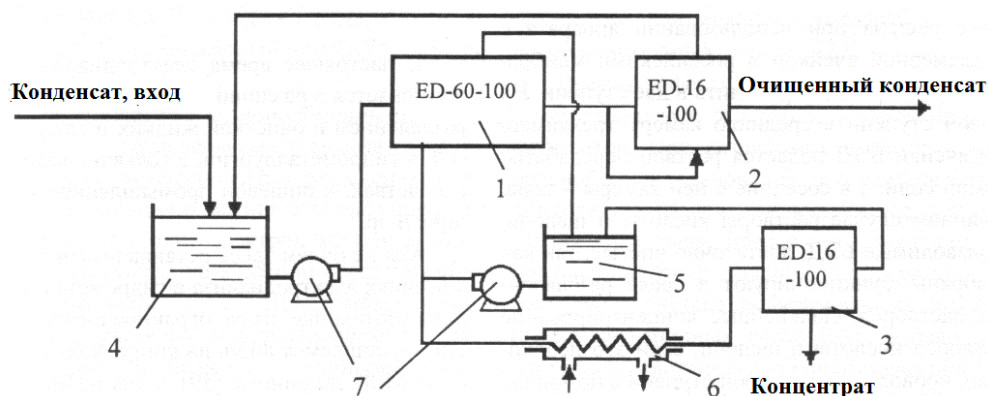


Рис. 7.6. Схема переработки конденсата сокового пара аммиачной селитры: 1 – электродиализатор 1-й ступени; 2 – электродиализатор 2-й ступени; 3 – электродиализатор-концентратор; 4 – емкость исходного конденсата; 5 – буферная емкость; 6 – холодильник; 7 – насосы

Концентрирование КСП также происходит в две ступени: сначала на ЭД-60-100, а затем в циркуляционном режиме на аппарате ЭДК-16-100, имеющем непроточные камеры концентрирования. Полученный концентрат с солесодержанием $>100 \text{ г/дм}^3$ возвращается на стадию выпарки для получения твердой соли. Установка позволяет перерабатывать $3 \text{ м}^3/\text{час}$ КСП при общей энергоемкости $4 \text{ кВт}\cdot\text{час}/\text{м}^3$.

Электродиализаторы-синтезаторы

Электромембранные способы получения кислот, щелочей и оснований с применением биполярных мембран из соответствующих солей и воды по реакции



имеют ряд преимуществ по сравнению с классическими электрохимическими. Типичная последовательность мембран в электродиализных аппаратах, реализующих эти способы, показана на рис. 7.7. При наложении электрического поля на такой аппарат биполярная мембрана генерирует ионы водорода и гидроксила



Анионы соли, мигрирующие из камеры 3 через анионообменную мембрану, и ионы водорода, мигрирующие через катионообменную область биполярной мембраны, в камере 4 образуют кислоту. Аналогичный процесс, но с участием ионов гидроксила и катионов соли приводит к образованию щёлочи в камере 5 и 7.

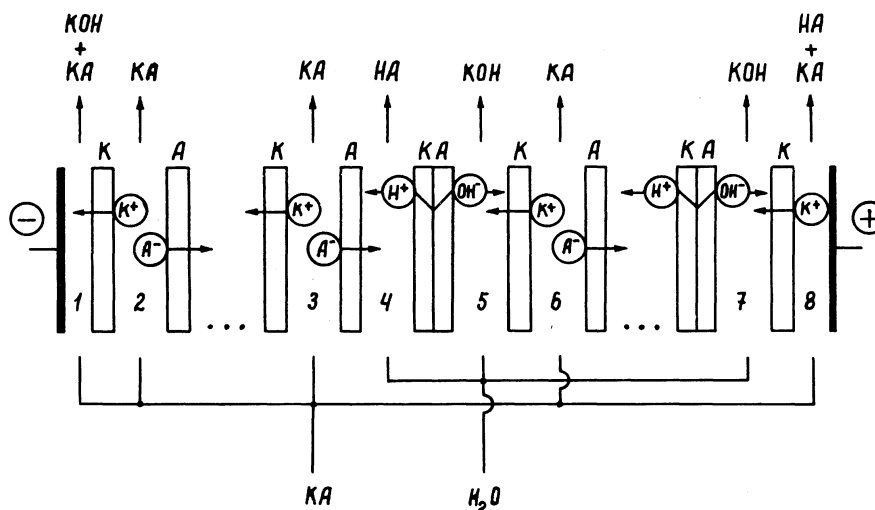


Рис.7.7. Схема мембранного пакета электродиализного аппарата для получения кислот и щелочей

Отвод образующихся растворов кислоты и щёлочи из аппарата осуществляется промывкой камер 4, 5, 7 дистиллятом или разбавленным раствором кислоты и щёлочи. Через камеры 2, 3, 6 циркулирует раствор исходной соли. В процессе работы электродиализного аппарата концентрация соли и объём воды в камерах 2, 3, 6 уменьшаются, и для поддержания стационарного режима работы в эти растворы необходимо добавлять новые порции соли и воды. Вода из камеры 3 и 6 удаляется в виде гидратной воды вместе с ионами, уходящими через катионообменную и анионообменную мембрану, и электроосмотически.

Главное преимущество электродиализного способа получения кислот и щелочей заключается в том, что в элементарной ячейке (3–6) нет металлических электродов, а значит, растворы не загрязняются продуктами их разрушения. Газовыделение, которое особенно опасно в случае образования на аноде таких окислителей, как хлор и кислород, также отсутствует. Элементарная ячейка 3–6 может повторяться в пакете электродиализато-

ра неограниченное число раз, при этом пакет содержит только один катод и анод, поэтому требования к стоимости анода, изготавливаемого часто из платины или платинированного титана, резко снижаются. Применение буферных камер 1 и 8 позволяет отказаться от платины и использовать аноды из неблагородных металлов.

Другой очень важной областью применения биполярных мембран являются системы жизнеобеспечения, в частности, системы регенерации воздуха (рис. 7.8).

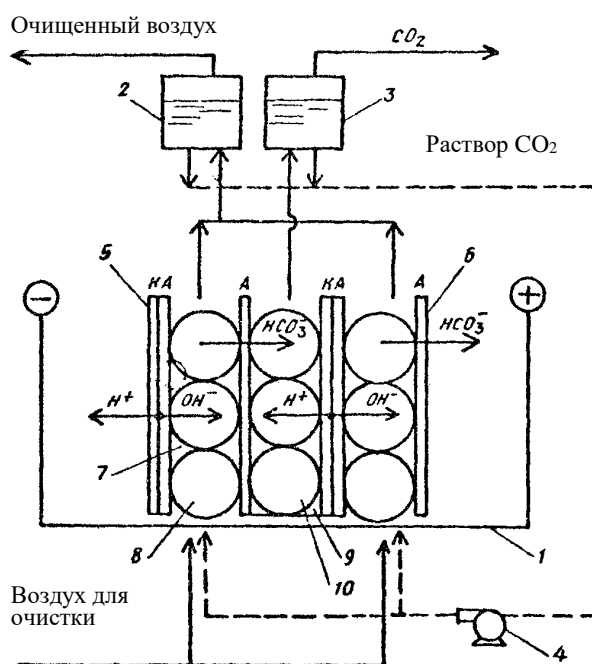


Рисунок 7.8. Схема электродиализной технологии очистки воздуха от углекислого газа: 1 – электродиализный аппарат; 2 – емкость с раствором карбонатного буфера; 3 – разделительная емкость; 4 – насос; 5 – биполярная мембрана; 6 – анионообменная мембрана; 7 – поглощающая камера; 8 – анионообменная смола; 9 – камера концентрирования; 10 – катионообменная смола

Схема включает электродиализатор 1, буферную емкость 2 с растворами карбонатов щелочных металлов (карбонатный буфер), служащих для увлажнения очищаемого воздуха; разделительную емкость 3, служащую для разделения сконцентрированного углекислого газа и воды. Насос 4 обеспечивает циркуляцию увлажняющего раствора. Электродиализатор 1 состоит из чередующихся биполярных 5 и анионообменных 6 мембран, образу-

ющих камеры 7 сорбции, заполненные анионообменной насадкой 8, и камеры 9 концентрирования, заполненные катионообменной насадкой 10. Очищаемый от углекислого газа воздух подают в камеры 7 сорбции электродиализатора 1, заполненные анионообменной смолой 8. Камеры 7 сорбции непрерывно увлажняют раствором карбонатов щелочных металлов, поступающим из буферной емкости 2. Под действием электрического поля на биполярной мембране 5 происходит диссоциация воды, при этом генерированные ионы водорода направляются непосредственно в камеры 9 концентрирования, а анионы гидроксидов мигрируют через ионообменную насадку 8, замещая в анионообменной смоле ионы HCO_3^- на ионы OH^- и осуществляя тем самым их непрерывную регенерацию. Вытесненные из анионита 8 бикарбонатные ионы через анионообменную мембрану 6 мигрируют в камеру 9 концентрирования, где рекомбинируют с ионами водорода. Очищенный от углекислого газа воздух с раствором карбонатов щелочных металлов направляют в буферную емкость 2, и после отделения от жидкой фазы подают потребителю. Сконцентрированный углекислый газ и перенесенный электроосмотически в камеры 9 концентрирования раствор направляют в разделительную емкость 3.

Аналогичные схемы используют для регенерации органических абсорбентов (этаноламинов), которые широко используются в газоперерабатывающей промышленности, например, для удаления CO_2 , H_2S , SO_2 из природного газа.

7.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ОБЕССОЛИВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Цель работы – ознакомление с процессом обессоливания разбавленных растворов методом электродиализа.

Химическая посуда и оборудование:

- цилиндр на 100 см^3 ;
- секундомер;
- стакан на 50 см^3 ;
- электродиализная установка (рис. 7.9).

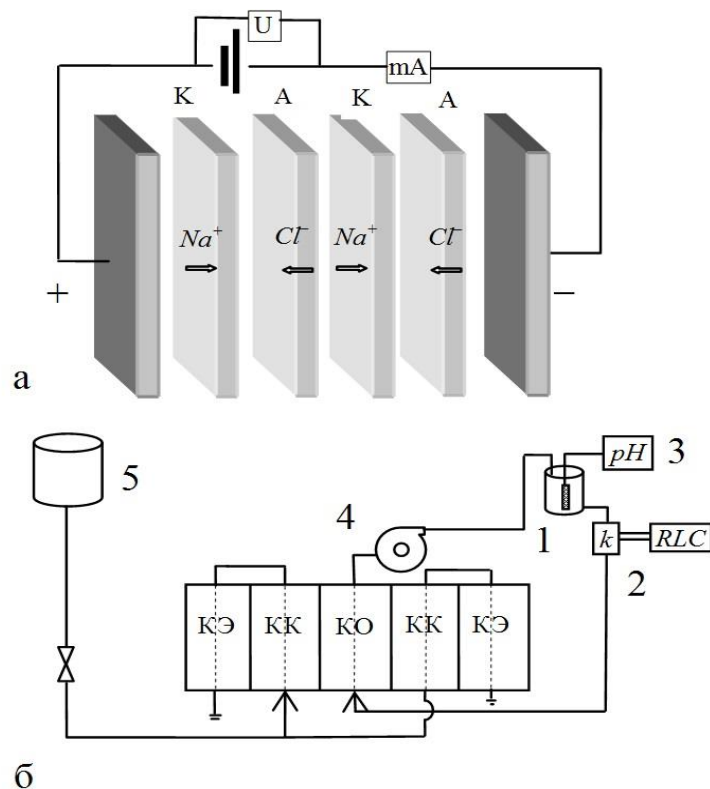


Рис. 7.9. Принципиальная схема экспериментальной установки:
 а – электрическая схема; б – гидравлическая схема установки:
 1 – емкость с рабочим раствором; 2 – кондуктометр с измерительной ячейкой; 3 – рН-метр; 4 – насос; 5 – вспомогательная емкость

Исходный раствор NaCl из емкости 1 подается насосом 4 в камеры обессоливания электродиализатора. Обессоленный раствор возвращается в эту же емкость. Убыль компонентов раствора в емкости 1 происходит за счет переноса ионов соли через катионо- и анионообменную мембраны канала обессоливания. Камеры концентрирования и электродные камеры промываются раствором NaCl из емкости 5 в проточном режиме. Вспомогательная емкость 5 расположена над электродиализной ячейкой, поэтому раствор в ячейку поступает за счет разности гидростатических давлений. После промывки камер концентрирования и электродных камер раствор выбрасывается в канализацию. Скачок потенциала в электродиализной ячейке задается источником питания и регистрируется вольтметром, а сила тока контролируется миллиамперметром (рис. 7.9, а). Электрическое сопротивление раствора в емкости 5 контролируется датчиком кондуктомет-

ра 2. рН раствора в этой же емкости измеряется комбинированным электродом, соединенным с рН-метром 3.

Порядок выполнения работы

Установить указанную преподавателем скорость прокачки раствора через исследуемый канал обессоливания и скорости прокачки раствора через камеры концентрирования и электродные камеры. Для этого включить насос 4 и измерить мерным цилиндром объем раствора, вытекающего из шлангов за 1 мин. Установить требуемую скорость, варьируя положение регуляторов скорости на насосе. Регулируя вентили на выходе из электродных камер, аналогичным образом установить требуемую скорость истечения раствора из емкости 5. Занести полученные данные в табл. 7.1.

Включить в сеть источник тока и установить на нем указанное преподавателем значение скачка потенциала (от 0,5 до 5 В). Засечь время и подать заданный скачок потенциала на электродиализную ячейку.

Через равные промежутки времени (5 мин) регистрировать силу тока I и скачки потенциала на электродиализной ячейке ($\Delta\varphi_{ED}$), а также значения концентрации и рН раствора NaCl в емкости 5 и на выходе из камеры обессоливания. Результаты измерений заносить в табл. 7.1. Проводить обессоливание раствора в течение 1 ч.

Таблица 7.1

Основные характеристики процесса электродиализного обессоливания водных растворов

Время от начала эксперимента t , мин	0	5	...	n
I	2	3	4	5
Объемная скорость прокачки раствора через камеру обессоливания W , см ³ /с				
Объемная скорость прокачки раствора через камеры концентрирования и электродные камеры W , см ³ /с				
Значение скачка потенциала на электродиализной ячейке $\Delta\varphi_{ED}$, В				
Сила тока I , мА				
Концентрация обессоливаемого раствора в емкости C_i^{in} , М				

Окончание табл. 7.1

1	2	3	4	5
pH _{in} обессоливаемого раствора в емкости				
Концентрация обессоливаемого раствора на выходе из камеры обессоливания C _i ^{out} , М				
pH _{out} обессоливаемого раствора в емкости				
Длина пути обессоливания L, см				
Межмембранное расстояние h, см				
Рабочая площадь мембран S, см ²				

Обработка полученных результатов

1. Построить зависимости:

- концентрации раствора в емкости 1 от времени проведения эксперимента;
- pH обессоливаемого раствора от времени проведения эксперимента;
- плотности тока от времени проведения эксперимента.

Циркуляционный гидродинамический режим

2. Если значения концентраций ионов соли и pH в ёмкости 1 и на выходе из камеры обессоливания электродиализной ячейки в каждом из измерений отличаются *менее* чем на 5%, то используют следующий подход. Чтобы получить выражение для расчёта массообменных характеристик исследуемого канала обессоливания электродиализной ячейки (рис. 7.6, а), будем считать, что раствор с концентрацией электролита C(t) поступает из емкости 1 (рис. 7.6, б) в камеры обессоливания электродиализатора с объемной скоростью W (см³/с). После прохождения через канал обессоливания концентрация раствора (дилуата) становится C_d(t), и он возвращается в емкость 1. Скорость изменения концентрации раствора в емкости может быть выражена следующим балансовым уравнением:

$$V \frac{dC}{dt} = -(C - C_d)W, \quad (7.15)$$

где \bar{V} – объем раствора в емкости (дм³). Производная в левой части показывает убыль числа молей соли в емкости в единицу времени; правая часть уравнения представляет разность входящего в емкость и выходящего из нее потоков вещества (моль за 1 с).

В то же время мы можем выписать другое уравнение баланса, справедливое для одной камеры обессоливания:

$$(C - C_d)w = \frac{i_1}{F}L, \quad (7.16)$$

где w – приведенная объемная скорость течения раствора в камере обессоливания в расчете на 1 дм ширины камеры; i_1 – парциальная плотность тока противоионов через мембрану, на поверхности которой скорость диссоциации воды меньше и которая определяет концентрацию соли на выходе из камеры обессоливания (КО) (если скорость диссоциации воды выше на анионообменной мембране, то раствор будет подкисляться и на выходе из КО мы получим смесь NaCl и HCl, концентрация NaCl будет определяться переносом Na^+ через катионообменную мембрану); F – число Фарадея; L – длина камеры.

Заметим, что W и w связаны между собой очевидным уравнением

$$W = w \cdot a \cdot n, \quad (7.17)$$

где a – ширина КО, а n – число КО в аппарате. Парциальную плотность тока можно связать с величиной коэффициента массопереноса, определяемого уравнением

$$k = \frac{i_1}{CF}. \quad (7.18)$$

Комбинация уравнений (7.16)–(7.18) приводит к дифференциальному уравнению

$$\frac{dC}{C} = -\frac{knS}{V}dt, \quad (7.19)$$

где S – площадь одной мембраны, $S=aL$. Обозначив $A = \frac{knS}{V}$,

найдем решение уравнения (7.19) простым интегрированием

$$C(t) = C^0 e^{-At}, \quad (7.20)$$

где C^0 – концентрация электролита в емкости в нулевой момент времени.

Уравнение (7.20) легко линеаризовать

$$\ln C(t) = \ln C^0 - At. \quad (7.21)$$

Если найти зависимость $C(t)$ экспериментально, то, построив

график в координатах $\ln C(t) - t$ и добавив линейную линию тренда, можно найти коэффициент A и далее величину коэффициента массопереноса k .

Зная коэффициент массопереноса, по формулам (7.6)–(7.8) нетрудно рассчитать степень обессоливания и выход по току для заданного скачка потенциала на электродиализной ячейке, а по формуле (7.9) определить энергозатраты на процесс обессоливания.

3. По формуле (7.11) определить, сколько парных камер должен содержать мембранный пакет электродиализатора, чтобы при заданных токах обеспечить производительность аппарата $10 \text{ дм}^3/\text{ч}$ с найденной степенью обессоливания.

4. По формуле (7.3) рассчитать значение предельного электродиффузионного тока и определить, в каком токовом режиме проводилось обессоливание. Считать, что $T_{\text{Na}(\text{Cl})}=0,99$.

5. По формуле (7.2) определить толщину диффузионного слоя при токе, равном предельному току.

Квазипрямоточный гидравлический режим

В том случае, если значения концентраций ионов соли и рН в ёмкости I и на выходе из камеры обессоливания электродиализной ячейки в каждом из измерений отличаются более чем на 5%, расчет массообменных характеристик процесса электродиализа можно производить по формулам (7.3)–(7.10) после каждого измерения.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое мембрана?
2. В чем сходство и различия разнообразных мембранных технологий?
3. Что такое электродиализ?
4. Перечислите разновидности ионообменных мембран.
5. Каково устройство мембранного пакета, предназначенного для обессоливания растворов?
6. Что такое предельный ток, диффузионный слой?
7. Возможно ли проведение электродиализа разбавленных растворов в сверхпредельных токовых режимах?

8. Назовите явления, используемые для интенсификации массопереноса при электродиализе.

9. Как рассчитывают эффективность процесса электродиализа?

10. Перечислите конструкции каналов обессоливания и области их оптимального использования.

11. Каковы конструкции электродиализаторов-концентраторов. Для каких целей их используют?

12. Опишите принципы работы электродиализаторов-синтезаторов. Приведите примеры их использования.

Рекомендуемая литература

1. Будыкина, Т.А. Процессы и аппараты защиты гидросферы: учеб. пособие для студентов вузов / Т.А. Будыкина, С. Г. Емельянов. – М.: Академия, 2010.

2. Ветошкин, А.Г. Инженерная защита водной среды [Электронный ресурс]: учеб. пособие / А.Г. Ветошкин. – Электрон. дан. – СПб.: Лань, 2014. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/49467>.

3. Демкин, В.И. Мембранная технология переработки солевых жидких радиоактивных растворов / В.И. Демкин [и др.] // Серия: Критические технологии. Мембраны. – 2002. – №. 15. – С. 10.

4. Карманов, А.П. Технология очистки сточных вод: учеб. пособие / сост. А.П. Карманов, И.Н. Полина. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Инфра-Инженерия, 2018.

5. Никоненко, В.В. Обобщение и прогнозирование массообменных характеристик электродиализаторов в сверхпредельных токовых режимах с использованием принципов теории подобия и метода компартиментации / В.В. Никоненко [и др.] // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – №. 9. – С. 1125–1136.

6. Проскурин, В.М. Электродиализный метод умягчения и снижения щелочности воды / В.М. Проскурин, Н.В. Смирнов // Прикладная физика. – 2008. – №. 4. – С. 41–42.

7. Свитцов, А.А. Введение в мембранную технологию: учеб. пособие / А.А. Свитцов. – М.: ДеЛи принт, 2007.

8. БАРОМЕМБРАНЫЕ МЕТОДЫ

8.1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

Мембранные процессы, в которых движущей силой является градиент давлений, имеют общее название – *баромембранные процессы*.

Наиболее распространены *микрофльтрация, ультрафльтрация и обратный осмос*. Схема протекания этих процессов приведена на рис. 8.1.

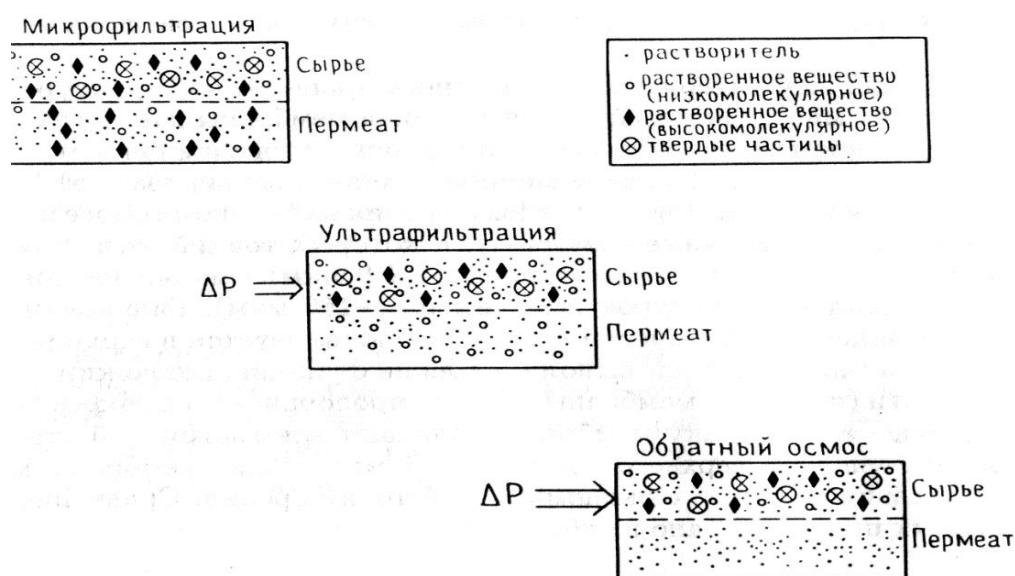


Рис. 8.1. Процессы микрофльтрации, ультрафльтрации и обратного осмоса

Под влиянием движущей силы, т.е. приложенного давления, растворитель и молекулы некоторых растворенных веществ проникают через мембрану, тогда как другие молекулы или частицы в разной мере задерживаются мембраной (точнее, не проходят через неё). При переходе от микрофльтрации к ультрафльтрации и обратному осмосу размер (и молекулярная масса) отделяемых частиц или молекул уменьшается. Уменьшение размеров отделяемых частиц при переходе от микрофльтрации к обратному осмосу обеспечивается сокращением размеров пор мембран, используемых для каждого из процессов. При уменьшении размеров пор соответственно растет гидравлическое сопротивление

ние мембран, поэтому для осуществления процесса приходится прилагать более высокие давления.

Микрофльтрация и ультрафльтрация

Микрофльтрация – это мембранный процесс, в наибольшей степени близкий к обычной фильтрации. Размеры пор микрофльтрационных мембран варьируют от 10 до 0,05 мкм, что позволяет использовать процесс отделения частиц суспензий и эмульсий. Мембраны для микрофльтрации изготавливают из разнообразных органических и неорганических материалов. Наиболее предпочтительны полимеры (тефлон, полипропилен) и керамика.

Описание массопереноса. Объемный поток через микрофльтрационные мембраны подчиняется закону Дарси: поток через мембрану J прямо пропорционален приложенному давлению:

$$J = K \Delta P, \quad (8.1)$$

где константа проницаемости K зависит от таких структурных факторов, как пористость и размер пор (распределение пор по размерам). В константу K также входит вязкость проникающей жидкости.

Если мембрана состоит из прямых капилляров, для оценки потока через мембрану можно использовать соотношение Хигена – Пуазейля с $K \approx \varepsilon r^2$

$$J = \frac{\varepsilon r^2}{8\eta\tau} \frac{\Delta P}{d}, \quad (8.2)$$

где ε – пористость мембран (отношение свободного объема к суммарному объему); r – радиус пор, ΔP – разность давлений; η – коэффициент динамической вязкости (Па·с); τ – коэффициент извилистости; d – толщина мембраны.

При зернистой структуре мембраны используется уравнение Козени – Кармана:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K\eta S(1-\varepsilon)^2} \frac{\Delta P}{d}, \quad (8.3)$$

где S – удельная поверхность массообмена, м²/г.

Оба уравнения связывают объемный поток с такими просты-

ми структурными параметрами, как пористость мембраны и радиус пор. Оптимальные структурные параметры мембран должны отвечать максимально большой поверхностной пористости и максимально узкому распределению пор по радиусам.

Промышленное применение. Основными областями применения являются холодная стерилизация и осветление воды, напитков и лекарственных препаратов; разделение эмульсий масло – вода; извлечение металлов в виде коллоидных оксидов и гидроксидов. В биомедицинской области – это плазмоферез: отделение плазмы с её ценными компонентами от клеток крови.

Ультрафильтрация – это процесс, занимающий промежуточное положение между микрофильтрацией и обратным осмосом. Размеры пор ультрафильтрационных мембран варьируют от 0,05 мкм (граница минимальных размеров пор в микрофильтрационных мембранах) до 1 нм (граница максимального размера в обратноосмотических мембранах).

Термин «ультрафильтрация» применяют, если размеры растворенного вещества больше чем на порядок превышают размеры молекул растворителя. Растворенные вещества задерживаются на мембране потому, что размер их молекул больше, чем размер пор (*ситовой эффект*), или вследствие трения молекул о стенки пор мембраны (*капиллярный эффект*).

Массоперенос описывается теми же уравнениями (8.1)–(8.3), что и в случае микрофильтрации.

Мембраны для ультрафильтрации в основном изготавливают из полимерных материалов (полисульфон, полиакрилонитрил, ацетат целлюлозы и др.). Кроме того, используют керамические мембраны на основе окислов алюминия и циркония, молибдена. В последнее время все чаще используют композиционные мембраны, состоящие из нескольких слоев и содержащие компоненты, обладающие селективностью к разделяемым веществам.

Промышленное применение. Ультрафильтрация имеет широкую область применения. Её используют в молочной промышленности (обработка молока, сыворотки); металлургии (разделение масла и воды, извлечение красителей) и др. Весьма перспективно использование ультрафильтрации для разделения водомасляных эмульсий (ВМЭ). В процессе разделения ВМЭ скорость

ультрафильтрации постепенно снижается вследствие забивания пор мембран.

Обратный осмос

Процесс обратного осмоса можно описать на следующем примере: при контакте двух растворов различных концентраций (или раствора и чистого растворителя) через мембрану, проницаемую для молекул растворителя и непроницаемую для растворенного вещества, возникает поток растворителя от меньшей концентрации к большей, выравнивающий концентрации. Схематично этот процесс показан на рис. 6.2, где мембрана разделяет две жидкие фазы: *фазу 1* с более высокой концентрацией растворенного компонента и *фазу 2*, содержащую более разбавленный раствор или чистый растворитель. Пусть для определенности это будет чистый растворитель.

Сила (на единицу площади), заставляющая растворитель переходить через мембрану в раствор (фаза 1), называется осмотическим давлением.

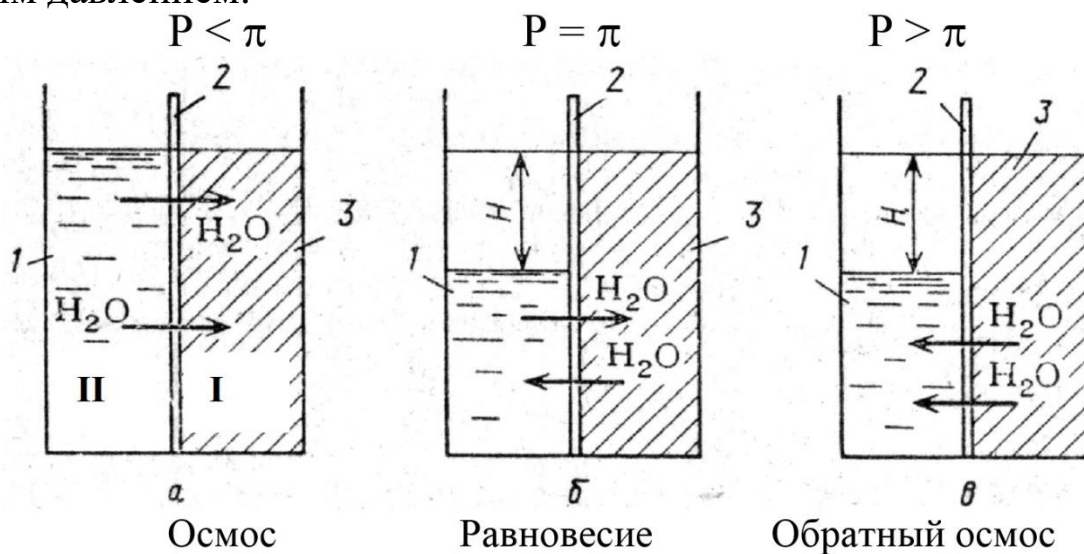


Рис. 8.2. Схема осмотических процессов: 1 – чистый растворитель или более разбавленный раствор (фаза II); 2 – мембрана; 3 – более концентрированный раствор (фаза I)

Вследствие осмоса уровень раствора (*фаза 1*) повышается, а уровень растворителя (*фаза 2*) падает, создавая дополнительное гидростатическое давление, которое препятствует осмосу. Это

давление равно осмотическому давлению и отличается от него только знаком. При некоторой высоте H столба жидкости в растворе (*фаза 1*) дополнительное давление достигает такой величины, при которой осмос прекращается, т.е. устанавливается равновесие между раствором данной концентрации и чистым растворителем (рис. 8.2, б). Такому равновесию соответствует равенство химических потенциалов μ_i молекул растворителя в обеих фазах

$$\mu_{i2} = \mu_{i1}. \quad (8.4)$$

При изотермических условиях химический потенциал растворителя в растворе (*фаза 1*) выражается формулой

$$\mu_{i1} = \mu_{i1}^0 + RT \ln a_{i1} + \bar{V}_i P_1, \quad (8.5)$$

тогда как химический потенциал фазы 2 с растворителем выражается формулой

$$\mu_{i2} = \mu_{i2}^0 + RT \ln a_{i2} + \bar{V}_i P_2, \quad (8.6)$$

где μ_i^0 – равновесный химический потенциал; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; a – активность молекул растворителя i ; $\bar{V}_i = V_i/n_i$ – объем растворителя, нормированный на количество молей растворителя в растворе; P_2 – внешнее гидростатическое давление, которое для фазы 2 (растворитель) остается неизменным; P_1 – давление, которое для фазы 1 (чистый растворитель) складывается из первоначального давления и гидростатического давления в растворе, равного осмотическому давлению:

$$P_1 = P_2 + \pi. \quad (8.7)$$

Комбинация уравнений (8.4)–(8.7) дает выражение

$$RT (\ln a_{i1} - \ln a_{i2}) = -(P_1 - P_2) \bar{V}_i = \pi \bar{V}_i, \quad (8.8)$$

где a_i – активность компонента i в растворе.

Если по одну из сторон мембраны находится чистый растворитель, т.е. $a_{i2} = 1$, то уравнение (8.8) трансформируется в уравнение

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_i} \ln a_{i1}. \quad (8.9)$$

Для очень малых концентраций растворенного вещества, когда коэффициент активности γ можно считать равным единице, с учетом закона Рауля ($\ln a_i = \ln \gamma_i x_i \approx \ln x_i \approx \ln(1 - x_j) \approx -x_j$) уравнение (8.9) еще более упрощается

$$\pi = \frac{RTx_j}{\bar{V}_i}, \quad (8.10)$$

где x – мольная доля, а индекс j относится к растворенному веществу. Для разбавленного раствора мольная доля растворенного вещества приблизительно равна отношению молей растворенного вещества и растворителя $x_j \approx n_j/n_i$. С учетом того, что для разбавленного раствора $\bar{V}_i n_i \approx \bar{V}$, уравнение приобретает вид

$$\pi = C_j RT. \quad (8.11)$$

Выражение известно как **уравнение Вант – Гоффа**, согласно которому *осмотическое давление пропорционально концентрации растворенного вещества*. При диссоциации растворенного вещества (соли) число молей увеличивается, а следовательно, осмотическое давление растет. При ассоциации молекул растворенного вещества осмотическое давление, напротив, уменьшается. Значения осмотического давления достаточно высоки. Например, для растворов NaCl и Na₂SO₄ с концентрацией 1 000 мг/дм³ значения π равны соответственно 79 кПа и 42 кПа.

Если в растворе с более высокой концентрацией растворенного вещества (рис. 8.2, в, *фаза I*) повысить давление сверх осмотического, растворитель (вода) пойдет через мембрану в секцию с менее концентрированным раствором (рис. 8.2, в, *фаза II*). Этот процесс называют **обратным осмосом**.

Обратный осмос отличается от микро- и ультрафильтрации тем, что *молекулы растворителя и растворенных в нем веществ имеют сопоставимые размеры*.

В соответствии с **диффузионной теорией** компоненты разделяемой системы растворяются в материале мембраны и диффундируют через неё. Селективность при этом объясняется различием коэффициентов диффузии и растворимости компонентов. Согласно **капиллярной теории**, вода в структуре ацетатцеллюлозных мембран может находиться в связанном или капиллярном состоянии. В первом случае она посредством водородных связей

соединяется с кислородом карбонильных групп материала мембран, во втором – заполняет относительно крупные поры, создавая селективный барьер, поскольку ионы солей не способны образовывать водородные связи. Поэтому через мембрану проходит только чистая вода, непрерывно образуя и разрывая водородные связи. Согласно *адсорбционной теории*, впервые высказанной С. Сурираджаном, в водном растворе электролита на поверхности гидрофильной мембраны в результате отрицательной адсорбции появляется слой чистой воды. Таким образом, если поры в мембране не превышают удвоенной толщины такого слоя, то через них может проходить только чистая вода. Проникновению ионов через поры препятствует их гидратная оболочка. Если толщина адсорбированного слоя воды меньше половины диаметра пор, то вместе с водой через мембрану будут проникать и растворенные вещества.

Описание массопереноса. В случае обратного осмоса эффективный водный поток можно выразить уравнением

$$J_w = A(\Delta P - \Delta \pi), \quad (8.12)$$

если предположить, что растворенное вещество не проникает через мембрану.

Коэффициент проницаемости для воды A (также определяемый как коэффициент гидродинамической проницаемости) является константой для данной мембраны и включает в себя следующие параметры:

$$A = \frac{D_w q_w}{RTd}, \quad (8.13)$$

где D_w и q_w – коэффициенты диффузии и количество молей воды (w), содержащихся в обрабатываемом растворе; d – толщина мембраны.

С учетом того, что $q_w = \bar{V}_w / M$ (\bar{V}_w – объем; M – молярный вес воды), а плотность воды $\rho \approx 1$ кг/м³, **коэффициент проницаемости мембран** A принято выражать в кубометрах воды, прокачиваемой через единицу площади за единицу времени при единичном давлении.

Эта величина является функцией подвижности воды в мембране. Она принимает значения от $5 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ м³м⁻²ч⁻¹МПа⁻¹,

причем нижнее значение характеризует наиболее плотные мембраны.

Поток растворенного вещества описывается выражением

$$J_j = B(\Delta C_j), \quad (8.14)$$

где B – коэффициент проницаемости для растворенного компонента; ΔC_j – разность его концентраций по обе стороны мембраны ($\Delta C_j = C_f - C_p$). Индексы f и p относятся соответственно к исходному и очищенному раствору.

Коэффициент проницаемости прямо пропорционален подвижности ионов растворенного вещества в мембране и обратно пропорционален её толщине. Величина B изменяется от $5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ м/ч, причем меньшее значение отвечает высокоселективным мембранам.

Селективность мембраны по отношению к определенному растворенному компоненту выражается *коэффициентом задержания* γ :

$$\gamma = \frac{C_f - C_p}{C_f}. \quad (8.15)$$

Учитывая, что $C_p = J_j/J_w$, и комбинируя уравнения (8.12), (8.14), (8.15), выражение для γ можно записать как

$$\gamma = \frac{A(\Delta P - \Delta \pi)}{A(\Delta P - \Delta \pi) + B}. \quad (8.16)$$

Из этого следует, что при $\Delta P \rightarrow \infty$ коэффициент задержания достигает максимальных значений γ_{max} при условии, что A и B не зависят от приложенного давления.

На практике мембрана может быть слабопроницаемой для низкомолекулярных веществ, тогда реальная разность осмотических давлений через мембрану будет не $\Delta \pi$, а $\sigma \Delta \pi$, где σ – мера отклонения системы от идеальности.

В обратном осмосе используют *давления от 2 до 10 МПа*, т.е. гораздо более высокие, чем при ультрафильтрации. В отличие от процессов микро- и ультрафильтрации свойства материала мембраны существенно влияют на эффективность процесса: необходимо, чтобы константа A была по возможности большой, а константа B – по возможности малой. Другими словами, *материал*

должен иметь большое сродство к растворителю и малое – к растворенному веществу. С повышением давления удельная производительность мембран увеличивается, так как растет движущая сила процесса. Однако при высоких давлениях происходит уплотнение материала мембран, что вызывает снижение их проницаемости, поэтому для каждого вида мембран устанавливают максимальное давление.

Мембраны для обратного осмоса. Большинство обратноосмотических мембран изготавливают из ацетатцеллюлозы или полиамида. Как правило, они асимметричны, имеют плотный верхний слой (толщиной до 1 мкм) и нижележащую пористую подложку (толщиной 50–150 мкм). Сопротивление транспорту в такой мембране в основном определяется плотным верхним слоем. Различают интегральные и композиционные асимметричные мембраны. Первые изготовлены из одного материала, вторые состоят из разных полимерных материалов, что позволяет оптимизировать каждый слой в отдельности.

Промышленное применение обратноосмотических установок весьма разнообразно. Их используют для подготовки природных вод, предназначенных для питания водонагревательных систем, регенерации травильных растворов гальванических производств, очистки сточных вод целлюлозобумажной, молочной промышленности и кожевенных производств, очистки дренажных вод полигонов твердых бытовых отходов и др.

8.2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

В общем случае *уменьшение потока пермеата* может быть вызвано несколькими причинами: *концентрационной поляризацией, адсорбцией, образованием слоя геля и забиванием пор* (рис. 8.3). Все эти явления приносят дополнительное сопротивление транспорту через мембрану на входе в мембрану. В случае баромембранных процессов поток через мембрану определяется уравнением

$$J = \frac{\Delta P}{\eta R_{tot}}, \quad (8.17)$$

где η – вязкость; R_{tot} – общее сопротивление транспорту.

Причины возникновения *концентрационной поляризации* и образования геля заключаются в следующем. Мембрана пропускает преимущественно какой-либо один из компонентов, а в некоторых случаях полностью удерживает растворенные вещества, что приводит к накоплению молекул, не способных проникать через мембрану вблизи её поверхности. Таким образом, вблизи мембраны возникает высококонцентрированный слой, проявляющий сопротивление массопереносу. Это сопротивление называют *сопротивлением концентрационной поляризации*. Концентрация накапливающихся у поверхности мембраны молекул может стать достаточно высокой и вызвать образование слоя геля. Это явление особенно характерно для растворов белков.

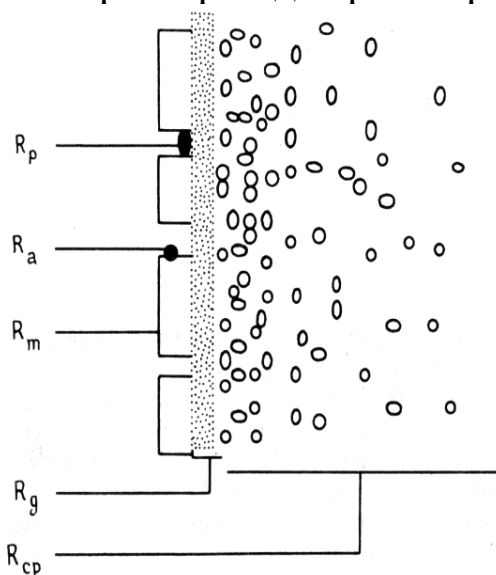


Рис. 8.3. Различные типы сопротивления массопереносу через мембраны: концентрационная поляризация (R_{cp}); адсорбция (R_a); образование слоя геля (R_g); забивание пор (R_p)

Следствия развития концентрационной поляризации можно суммировать.

1. *Понижение величины задержания.* Эффект обусловлен ростом градиента концентраций между обеими поверхностями мембраны вследствие повышения концентрации задерживаемого компонента вблизи поверхности мембраны со стороны обрабатываемого раствора.

2. *Повышение величины задержания.* При наличии в обрабатываемом растворе высокомолекулярных соединений, полно-

стью задерживаемых мембраной, они образуют у её поверхности некое подобие второй – *динамической* – мембраны. Образование такой мембраны способствует задержанию компонентов с меньшими молекулярными массами.

3. *Понижение потока.* Связано с ростом суммарного сопротивления массопереносу (8.17).

Особенно сильно эффекты концентрационной поляризации сказываются на характеристиках процессов микро- и ультрафльтрации, поскольку в обоих процессах потоки большие, а коэффициенты массопереноса малы.

Концентрационную поляризацию можно снизить, увеличивая скорость протока, используя разнообразные сепараторы – турбулизаторы (спейсеры) или пульсирующие потоки.

8.3. КОНСТРУКЦИИ БАРОМЕМБРАННЫХ АППАРАТОВ

Конструкция аппаратов для проведения баромембранных процессов должна обеспечивать большую поверхность мембран в единице объема, простоту сборки и монтажа, механическую прочность и герметичность.

По способу укладки мембран аппараты подразделяются на четыре основных типа: 1) фильтр-пресс с плоскопараллельными фильтрующими устройствами; 2) с трубчатыми фильтрующими элементами; 3) с рулонными или спиральными элементами; 4) с мембранами в виде полых волокон.

Схема многокамерного аппарата типа *фильтр-пресс* показана на рис. 8.4, а. В этих аппаратах мембраны уложены с обеих сторон плоских пористых дренажных пластин, которые расположены на расстоянии 0,5–5,0 мм друг от друга. Фильтрующие элементы зажаты между двумя фланцами, стянутыми болтами. Сточная вода последовательно проходит через все элементы, концентрируется и удаляется из аппарата. Фильтрат, прошедший через мембраны, уходит через дренажные слои. Аппараты имеют невысокую производительность, так как суммарная площадь мембран изменяется в пределах 60–300 м² на 1 м³ их объема.

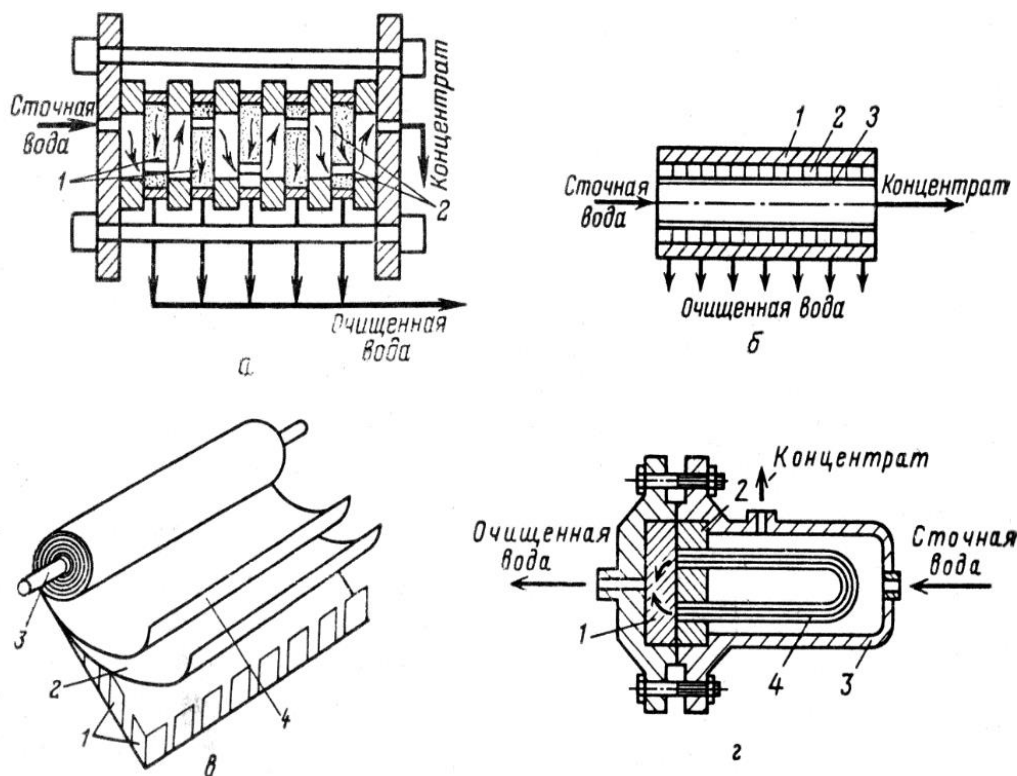


Рис. 8.4. Схемы конструкций аппаратов для обратного осмоса: а) типа фильтр-пресс: 1 – пористые пластины; 2 – мембрана; б) трубчатый фильтрующий элемент: 1 – трубка; 2 – подложка; 3 – мембрана; в) с рулонной укладкой полупроницаемых мембран: 1 – дренажный слой; 2 – мембрана; 3 – трубка для отвода очищенной воды; 4 – сетка-сепаратор; г) с мембранами в виде полых волокон: 1 – подложка; 2 – шайба с волокнами; 3 – корпус; 4 – полые волокна

Основное достоинство *аппаратов с трубчатыми элементами* – большая скорость воды (0,9–12 м/с), что сводит к минимуму концентрационную поляризацию и загрязнение поверхности мембран. Производительность аппаратов при давлении 3,0–4,0 МПа равна 400–1 000 л/(м²ч). Схема такого аппарата представлена на рис. 8.4, б. В качестве фильтрующих элементов используют пористые трубы (металлические, керамические, пластмассовые) диаметром 6–30 мм, на внутреннюю или внешнюю поверхность которых наносится мелкопористая подложка, а на нее – полупроницаемая мембрана.

Недостаток аппаратов – более сложная замена мембран, чем в аппаратах типа фильтр-пресс, высокая стоимость нестандартных трубок, наличие застойных зон, неэффективность работы в

ламинарном режиме, повышенный расход сточной воды и, следовательно, расход электроэнергии на подачу его в элементы.

Аппараты с фильтрующими элементами рулонного типа (рис. 8.4, в) отличаются большой плотностью упаковки мембран ($300\text{--}800\text{ м}^2/\text{м}^3$). При изготовлении аппарата пакет, состоящий из двух мембран, гибкой пористой пластины и гофрированного сепарационного листа, навивают в виде спирали на трубу, имеющую продольные прорезы. Сточная вода движется в каналах гофрированного листа. Проникающий через мембраны фильтрат заполняет объем пустот в пористой пластине и проходит по ним к трубе, откуда удаляется. Ширина навивающего пакета равна $300\text{--}500\text{ мм}$, а длина $0,6\text{--}2,5\text{ м}$. В аппарате несколько пакетов. Недостаток этих аппаратов – сложность монтажа и смены мембран, трудность обеспечения герметичности аппарата.

Аппарат с мембранами в виде полых волокон показан на рис. 8.4, г. Волокна из ацетатцеллюлозы, найлона или других материалов собирают в пучки длиной $2\text{--}3\text{ м}$, которые прикрепляют к стенкам аппарата. Диаметр волокон равен $45\text{--}2\,000\text{ мкм}$. Удельная поверхность волокон достигает $20\,000\text{ м}^2/\text{м}^3$. Их расположение может быть линейным (концы закрепляют в двух трубных решетках) или U-образным (с одной решеткой). Применяют ацетатцеллюлозные и полиамидные волокна, обеспечивающие удельную проницаемость $5\text{--}10\text{ дм}^3/(\text{м}^2\text{сут})$. Аппараты компактны и высокопроизводительны. Недостатком таких аппаратов является большое сопротивление и сложность замены поврежденных волокон.

8.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

Цель работы – ознакомление с принципами баромембранных методов очистки растворов и разделения низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ.

Химическая посуда, реактивы и оборудование:

- электрическая плитка;
- ультрафильтрационная ячейка;

- секундомер;
- градуированные пронумерованные пробирки на 10 см³ (20 шт.);
- штатив для пробирок;
- мерные стаканы (или колба) на 250 см³ (2 шт.);
- тонкостенный термостойкий стакан на 500 см³;
- стакан на 100 см³;
- пипетка на 10 см³;
- стеклянная палочка;
- стеклянная воронка;
- емкость для слива;
- резиновая груша;
- фильтровальная бумага;
- фотоколориметр с кюветами толщиной 30 мм;
- крупнопористая ультрафильтрационная мембрана из пористого титана;
- мелкопористые ультрафильтрационные мембраны;
- 1 М раствор CoSO₄;
- 1 М раствор CuSO₄;
- комплексообразователь (синтетический или природный);
- дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

Вариант 1

Соединить патрубок 4 ультрафильтрационной (УФ) ячейки с компрессором (рис. 8.5).

Нагреть в термостойком стакане 200 см³ дистиллированной воды до 60 °С.

Через открытый клапан 2 в крышке 3 с помощью воронки залить нагретую воду в УФ-ячейку; закрыть клапан 2.

Включить компрессор, промыть горячей водой ячейку с мембраной из пористого титана.

Получить у лаборанта ультрафильтрационную мембрану с указанным преподавателем размером пор; поместить мембрану в дистиллированную воду на 10 мин, затем аккуратно достать мем-

брану и вырезать необходимый для проведения эксперимента образец по трафарету.

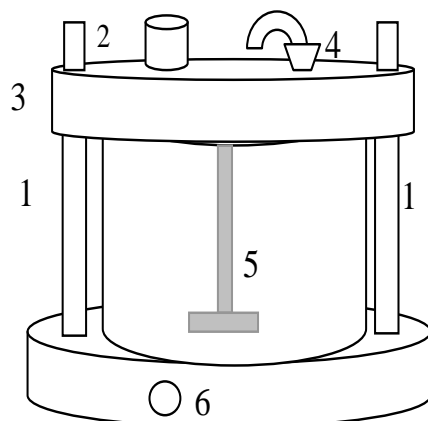


Рис. 8.5. Схема ультрафильтрационной ячейки: 1 – болты; 2 – магнитный клапан; 3 – крышка; 4 – штуцер, соединяющий УФ-ячейку с компрессором; 5 – мешалка для перемешивания суспензии; 6 – штуцер вывода пермеата из ячейки

Раскрутив болты 1, снять крышку ячейки 3 и уплотнительное кольцо со дна ячейки.

Поместить на дно ячейки исследуемую мембрану, положить уплотнительное кольцо и собрать УФ-ячейку.

Через отверстие 2 в крышке 3 залить в УФ-ячейку 200 см^3 дистиллированной воды, температура которой соответствует комнатной; закрутить пробку, включить компрессор. Поочередно подставляя градуированные пробирки под отверстие штуцера 6, измерять время заполнения пробирок водой (10 см^3 в каждой). Полученные данные записать в табл. 8.1. Туда же записать значения давления воздуха, нагнетаемого компрессором.

Таблица 8.1

Зависимость скорости пропускания дистиллированной воды через ультрафильтрационную мембрану

Номер пробирки	1	2	...	20
Объем пробы \bar{V} , см^3				
Время t , с				
Объемная скорость истечения пермеата W , $\text{см}^3/\text{с}$				
Коэффициент проницаемости мембраны, A , $\text{см}^3/(\text{Па}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с})$				

По указанию преподавателя взять комплексообразователь (белок сырого куриного яйца), отделив его предварительно от желтка; поместить белок в стакан на 100 см^3 , слегка взбить стеклянной палочкой.

В мерный стакан налить 230 см^3 дистиллированной воды, 10 см^3 1 М раствора сульфата кобальта (CoSO_4), 10 см^3 1 М раствора сульфата меди (CuSO_4), хорошо размешать и отобрать 10 см^3 полученного раствора в пробирку 1 для последующего определения концентрации ионов Co^{2+} и Cu^{2+} с использованием фотоколориметра.

В оставшийся после отбора пробы раствор добавить взбитый белок, хорошо перемешать и зарегистрировать в лабораторном журнале результаты наблюдений.

Поместить в УФ-ячейку полученную суспензию.

Закрутить пробку, включить компрессор.

Измерять время заполнения каждой пробирки объемом пермеата, равным 10 см^3 , последовательно перенося шланг из пробирки n в пробирку $n + 1$, где $n = 2 \dots 20$, зафиксировать давление нагнетаемого компрессором воздуха. Результаты измерений занести в табл. 8.2. Остаток пермеата слить в емкость для слива. Проводить процесс до полного осушения осадка.

Таблица 8.2

Сводная таблица полученных результатов

Проба	Исходный раствор	Пермеат № 1	Пермеат № ...	Пермеат № 20
Объем \bar{V} , см^3				
Время t , с				
$D_{\text{опт}}$, М^{-1} (Co^{2+})				
$D_{\text{опт}}$, М^{-1} (Cu^{2+})				
C , мг/дм^3 (Co^{2+})				
C , мг/дм^3 (Cu^{2+})				
A , $\text{см}^3/(\text{Па} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с})$				

Разобрать ячейку, аккуратно извлечь мембрану.

Взвесить мембрану с осадком, собрать осадок стеклянной лопаткой, взвесить мембрану без осадка, вычислить вес осадка.

Проанализировать собранные пробы пермеата с использованием фотоколориметра. Пользуясь калибровочными кривыми, выданными лаборантом, определить концентрацию ионов кобальта и меди в исходном растворе и пермеате. Результаты определения занести в табл. 8.2.

Вариант 2

Провести комплекс действий, указанных в варианте 1 с синтетическим комплексообразователем.

Обработка полученных данных

1. Обработку полученных результатов проводить на компьютере с помощью программы Excel. Для определения концентрации кобальта и меди в каждой из проб использовать уравнение, полученное методом регрессионного анализа при обработке в программе Excel концентрационной зависимости коэффициента оптического преломления $D_{\text{опт}}$ растворов пермеата.

2. Найденные значения использовать для расчета по уравнению (8.15) коэффициента задержания γ для каждой из проб и для всего процесса в целом.

3. Определить среднюю объемную скорость истечения пермеата W для каждой из проб по формуле

$$W = \bar{V} / t, \quad (8.18)$$

где t – время, затраченное на отбор пробы.

4. Найти средний коэффициент проницаемости мембраны для дистиллированной воды и суспензии солей тяжелых металлов и комплексообразователя.

5. Определить значение среднего для каждого интервала между измерениями коэффициента задержания, подставив в формулу (8.15) значения C , полученные для исходного раствора и пермеата.

6. Построить зависимости скорости истечения пермеата, коэффициента задержания и коэффициента проницаемости мембраны для дистиллированной воды, а также суспензии солей тяжелых металлов и комплексообразователя от времени течения процесса.

7. Провести анализ полученных графических зависимостей и определить время, за которое над ультрафильтрационной мембраной формируется динамическая мембрана из комплексообразователя (белка).

8. Сделать выводы об эффективности данного метода и предложить пути его совершенствования.

Контрольные вопросы задания

1. Какие процессы называют баромембранными и почему?
2. В чем сходство и различия методов микрофильтрации, ультрафильтрации и обратного осмоса?
3. Охарактеризуйте области применения методов микрофильтрации, ультрафильтрации и обратного осмоса.
4. Какие мембраны используют для микрофильтрации, ультрафильтрации и обратного осмоса?
5. Что такое осмотическое давление?
6. Каковы основные механизмы очистки жидкостей в микрофильтрации, ультрафильтрации и обратном осмосе?
7. Какие факторы влияют на эффективность процессов?
8. Что такое концентрационная поляризация и каковы её последствия для баромембранных процессов?
9. Опишите основные конструкции аппаратов, используемых для микрофильтрации, ультрафильтрации и обратного осмоса.
10. В чем сходство и различия электродиализных и баромембранных процессов?

Рекомендуемая литература

1. Будыкина, Т.А. Процессы и аппараты защиты гидросферы: учеб. пособие для студентов вузов / Т.А. Будыкина, С.Г. Емельянов. – М.: Академия, 2010.

2. Ветошкин, А.Г. Инженерная защита водной среды [Электронный ресурс]: учеб. пособие / А.Г. Ветошкин. – Электрон. дан. – СПб.: Лань, 2014. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/49467>.

3. Бойко, Н.И. Применение мембранных технологий в очистке воды / Н.И. Бойко, В.А. Одарюк, А.В. Сафонов // Техно-

логии гражданской безопасности. – 2014. – Т. 11. – №. 2 (40).

4. Дубяга, В.П. Мембранные технологии для охраны окружающей среды и водоподготовки / В.П. Дубяга, А.А. Поворов // Мембраны. – 2002. – №. 13. – С. 3.

5. Клименко, Т.В. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов / Т.В. Клименко // Современные научные исследования и инновации. – 2013. – №. 11. – С. 6.

6. Первов, А.Г. Получение деионизованной воды заданного качества путем комбинации систем обратного осмоса и ионного обмена / А.Г. Первов, С.А. Хаханов, Е.В. Дудкин // Мембраны. – 2001. – №. 11. – С. 3–11.

7. Свитцов, А.А. Введение в мембранную технологию: учеб. пособие / А.А. Свитцов. – М.: ДеЛи принт, 2007.

СЛОВАРЬ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ

Абсорбат – поглотитель, в котором содержится поглощаемое вещество.

Абсорбент – поглотитель.

Абсорбер – основной модуль установки, в которой осуществляется абсорбция.

Абсорбтив – поглощаемое вещество.

Абсорбция – объемное поглощение вещества из раствора или смеси газов твердым телом или жидкостью.

Анион – ион, имеющий положительный электрический заряд.

Анионообменная мембрана – мембрана, содержащая положительно заряженные фиксированные группы, способная пропускать в наложенном электрическом поле преимущественно анионы.

Анод – положительно заряженный электрод.

Анолит – раствор, подвергшийся анодному электролизу.

Барботёр – аппарат для увеличения площади поверхности раздела жидкость/газ и перемешивания растворов путем пропускания мелкодисперсных пузырьков газа через абсорбент.

Биполярная мембрана – мембрана, состоящая из катионо- и анионообменной мембран, контактирующих друг с другом.

Катод – отрицательно заряженный электрод.

Катион – ион, имеющий отрицательный электрический заряд.

Катионообменная мембрана – мембрана, содержащая отрицательно заряженные фиксированные группы, способная пропускать в наложенном электрическом поле преимущественно катионы.

Католит – раствор, подвергшийся катодному электролизу.

Коагуляция – процесс слипания дисперсных частиц с образованием более крупных агрегатов и потерей седиментационной и фазовой устойчивости с последующим разделением фаз – разрушением дисперсной системы.

Коалесценция – слияние капель или пузырей при соприкосновении внутри подвижной среды (жидкости, газа) или на поверхности какого-либо тела. Сопровождается укрупнением капель

(пузырей) и обусловлена действием сил межмолекулярного притяжения. Это самопроизвольный процесс, сопровождающийся уменьшением свободной энергии системы.

Концентрационная поляризация – формирование под действием движущих сил процесса градиента концентраций ионов или молекул в пограничном слое раствора у поверхности электродов или мембран.

Мембрана – объект, имеющий размер в одном направлении (толщину) значительно больший, чем в двух других направлениях, через которую осуществляется селективный массоперенос, вызванный действием различных движущих сил.

Микрофльтрация – баромембранный процесс разделения, в котором мембраны не пропускают частицы и растворенные молекулы размером свыше 2 нм.

Нанофльтрация – баромембранный процесс разделения, в котором мембраны не пропускают частицы и растворенные молекулы размером свыше 0,1 мкм.

Обратный осмос – жидкофазный баромембранный процесс, в котором под действием приложенного к мембране давления осуществляется селективный перенос растворителя против его градиента осмотического давления.

Пенетрант – любой компонент (или группа компонентов), который проходит через мембрану.

Пермеат – поток, прошедший через мембрану и покидающий баромембранный модуль.

Предельный ток – ток, при котором наблюдается резкое увеличение сопротивления мембранной системы, к которой приложена разность электрических потенциалов.

Простая перегонка – постепенное испарение жидкости с непрерывным отводом и конденсацией образующихся паров.

Ретенат – обедненный пенетрантом и не прошедший через мембрану поток, который покидает баромембранный модуль.

Спейсер – пространственная структура, фиксирующая расстояние между поверхностями массообмена.

Ультрафльтрация – баромембранный процесс, занимающий промежуточное положение между микрофльтрацией и обратным осмосом, в котором мембраны не пропускают частицы и

растворенные макромолекулы с размером больше 2 нм и меньше 0,1 мкм.

Физическая абсорбция – процесс, который протекает за счет физических взаимодействий абсорбтива и абсорбента.

Фильтрация – движение жидкости (или газа) сквозь пористую среду.

Флокуляция – процесс агрегации взвешенных частиц при добавлении в сточную воду высокомолекулярных соединений, называемых флокулянтами.

Фотоэлектроколориметр – аналитический прибор для измерения оптической плотности растворов.

Фракционная перегонка – многократное повторение процессов испарения и конденсации.

Хемосорбция – физико-химический процесс, в котором абсорбируемый компонент вступает в химическую реакцию с абсорбентом с образованием малолетучих или малорастворимых химических соединений.

Электродиализ – это процесс мембранного разделения, при котором ионы переносятся через ионообменную мембрану под действием приложенного электрического поля.

Электродиализатор – аппарат для ведения процесса электродиализа.

Электрокинетический потенциал – разность потенциалов, возникающая между неподвижной и подвижной частями двойного электрического слоя.

Электрокоагуляция – электрохимическая обработка воды, заключающаяся в образовании коагулянта путём растворения железных (или алюминиевых) анодов при пропускании в системе анод / раствор / катод постоянного электрического тока.

Электролизёр – аппарат для проведения электрохимических процессов.

Электропроводность – способность тела пропускать электрический ток под воздействием электрического поля, а также физическая величина, количественно характеризующая эту способность.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. АБСОРБЦИЯ ГАЗОВ.....	4
1.1. Теоретические основы очистки газовых смесей методом абсорбции	4
2.1. Адсорбция на твердых сорбентах	20
2.2. Изотерма адсорбции	23
2.3. Лабораторная работа. Адсорбционный метод удаления примесей пав из водных растворов	27
3. КОАГУЛЯЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ.....	31
3.1. Теоретические основы процесса коагуляции	31
3.2. Лабораторная работа. Очистка природных и сточных вод методом коагуляции	41
4. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ. ДИСТИЛЛЯЦИЯ	46
4.1. Теоретические основы методов дистилляции	47
4.2. Лабораторные и промышленные установки для получения дистиллированной воды.....	52
4.3. Лабораторная работа. Дистилляция в системах очистки воды.....	57
5. ИОННЫЙ ОБМЕН	64
5.1. Теоретические основы ионного обмена.....	64
5.2. Теоретические основы ионообменной хроматографии	66
5.3. Лабораторная работа. Селективное извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов методом ионного обмена	70
6. ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ. КОРРЕКЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТОЧНЫХ ВОД И ПОЧВЫ	74
6.1. Основы электрохимических методов.....	74
6.2. Конструкции электролизёров.....	80
6.3. Хранение и использование активного хлора	82
6.4. Лабораторная работа. Обеззараживание водных растворов гипохлоритом, полученным электрохимическим методом	83
6.5. Лабораторная работа. Электрохимическая коррекция рН и очистка почв от солей тяжелых металлов.....	89
7. МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ.....	95
7.1. Общие сведения о мембранных процессах.....	95
7.2. Электродиализ	97
7.3. Лабораторная работа. Обессоливание водных растворов методом электродиализа	110
8. БАРОМЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ	117
8.1. Основные характеристики баромембранных процессов.....	117
8.2. Факторы, влияющие на эффективность баромембранных процессов.....	125
8.3. Конструкции баромембранных аппаратов.....	127
8.4. Лабораторная работа. Извлечение ионов тяжелых металлов методом ультрафильтрации	129
СЛОВАРЬ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ.....	136

Учебное издание

П и с ь м е н с к а я Наталия Дмитриевна
М а р е е в Семен Александрович
Б у т ы л ь с к и й Дмитрий Юрьевич
Н и к о н е н к о Виктор Васильевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ЗАЩИТЫ СРЕДЫ ОБИТАНИЯ

Учебное пособие

Подписано в печать 01.07.2019. Формат 60×84 1/14.

Печать цифровая. Уч.- изд. л. 8,2.

Тираж 100 экз. Заказ №

Кубанский государственный университет
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.
Издательско-полиграфический центр КубГУ
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.