



А. А. Протазанов
И. Г. Первова

**Методы нейтрализации
в обезвреживании жидких
промышленных отходов**

Лабораторные занятия

Екатеринбург
2023

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Уральский государственный лесотехнический университет»
(УГЛТУ)

Кафедра физико-химической технологии защиты биосферы

А. А. Протазанов
И. Г. Первова

Методы нейтрализации в обезвреживании жидких промышленных отходов

Лабораторные занятия

Методические указания для лабораторных занятий.
Дисциплина «Промышленная экология»

Екатеринбург
2023

Печатается по рекомендации методической комиссии
Химико-технологического института.
Протокол № 2 от 14 октября 2022 г.

Рецензент – генеральный директор ООО «УМК „Регион“»
Л. А. Старыгин

Редактор Л. Д. Черных
Компьютерная верстка Т. В. Упорова

Подписано в печать 18.04.2023		Поз. № 27
Плоская печать	Формат 60×84 1/16	Тираж 10 экз.
Заказ №	Печ. л. 2,32	Цена руб. коп.

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ
Сектор оперативной полиграфии УГЛТУ

ВВЕДЕНИЕ

Сточные воды предприятий черной и цветной металлургии, заводов по обработке металлов, целлюлозно-бумажной промышленности, производства минеральных удобрений и целого ряда других производств содержат избыточное количество кислоты или щелочи. Согласно СанПиН 2.1.5.980-00. 2.1.5. сброс сточных вод в городские канализационные сети и в открытые водоемы допустим только в случаях, если они характеризуются величиной рН 6,5...8 [1]. В кислых растворах содержится избыток ионов H^+ , а в щелочных – избыток ионов OH^- .

В том случае, когда рН сточных вод соответствует кислой (рН меньше 6,5) или щелочной (рН больше 8,5) реакции, сточные воды подлежат нейтрализации, под которой понимают увеличение концентраций в них свободных H^+ или OH^- ионов до установления рН в интервале 6,5...8,5.

В химической промышленности особое место занимает производство кислот, в частности: азотной, соляной, серной, фосфорной и т.д. Основными загрязнителями сточных вод при производстве азотной кислоты являются азотная и серная кислоты. Загрязнения поступают в сточные воды от промывки аппаратуры, башен, а также от холодильников. Состав стоков зависит от степени концентрации азотной кислоты. При производстве слабоконцентрированной кислоты образуется 90...170 м³ продукции, при производстве концентрированной – 80...90 м³/т. В последнем случае к азотной кислоте в составе стоков 0,8...1 г/л добавляется серная кислота 0,2...3 г/л. Серную кислоту получают двумя способами (башенным и контактным) из серного колчедана-пирита. Сточные воды образуются при промывке технологического оборудования и содержат в своем составе серную кислоту, минеральные взвеси, иногда селен, мышьяк и сернокислые соли металлов. На тонну серной кислоты приходится 45...70 м³ сточных вод. При производстве соляной кислоты образуется 12...13 м³ на 1 т продукта. В составе стоков преобладает соляная кислота, в среднем 2...10 мл/л, а также небольшое количество механических примесей.

Щелочные сточные воды образуются после обезжиривания, мойки щелочных гальванопокрытий (например, цинкования), содержат 50...150 мг/л масел и нефтепродуктов (после операций обезжиривания). Концентрированные стоки образуются при смене концентрированных обезжиривающих растворов и имеют следующий примерный состав: NaOH – 20...30 г/л, Na₂CO₃ – 10...30 г/л, Na₃PO₄ – 20...30 г/л, Na₂SiO₃ – 1...2 г/л, масла и нефтепродукты – до 1 г/л, взвешенные вещества – 10...20 г/л.

Нейтрализация (самостоятельно для сочетания с другими методами) применяется при решении различных технических задач, в частности: простого обезвреживания сточных вод, получение осветленной воды, уплотненного осадка, обезвоженного шлама, обессоливание воды, утилизации компонентов сточных вод; создания оборотного водоснабжения.

Несмотря на кажущуюся простоту, процесс нейтрализации сточных вод, содержащих различные компоненты-примеси, осуществить намного сложнее по целому ряду причин:

– во-первых, сложность осуществления контроля процесса нейтрализации вследствие задержки по времени при переключении насосов, вентилях и дозаторов, а величина рН потока сточных вод может меняться быстро и в широком диапазоне;

– во-вторых, между величиной рН и общей кислотностью или щелочностью не существует простой зависимости; например, вода рН 7 может иметь очень высокую щелочность. Поэтому количество химических реагентов, необходимых для введения в сточные воды для полной нейтрализации, необходимо определять экспериментально по кривым титрования.

– в-третьих, при нейтрализации воды возможно выделение осадков, которые, при неправильной дозировке реагентов, при определенных параметрах процесса за счет возникновения местных пересыщений раствора, а также в зависимости от того, какой реагент применяется, могут в дальнейшем усложнить переработку сточных вод либо из-за плохих отстаиваний или фильтрации, либо вследствие отложения осадка на стенках оборудования и трубопроводов.

В данных методических указаниях рассмотрены вопросы обезвреживания сточных вод методом нейтрализации, предотвращения солеотложений и влияния различных факторов на степень осаждения и формирования осадка, выделяющегося из кислых или щелочных вод.

Методические указания предназначены для самостоятельной работы обучающихся по направлениям «Техносферная безопасность», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», всех форм обучения, и формируют у будущих специалистов представление о взаимосвязи технологических процессов с техническими и экологическими проблемами инженерной защиты окружающей среды.

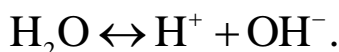
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Тема 1. КОНСТАНТА ИОНИЗАЦИИ ВОДЫ

Очень точные электрические измерения показали, что чистая вода в минимальной степени проводит электрический ток и, следовательно, должна подвергаться в жидком состоянии диссоциации. Эта диссоциация протекает в соответствии с уравнением:



которое можно представить в упрощенном виде:



Как и для каждой обратимой химической реакции, для диссоциации воды можно написать уравнение константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

Зная молярную концентрацию чистой воды, которая при температуре 25 °С составляет величину 55,4 М, несложно определить концентрацию ионов водорода и гидроксида из уравнения

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \alpha \cdot [\text{H}_2\text{O}],$$

где α – степень диссоциации воды ($1,8 \cdot 10^{-9}$).

Подставляя известные численные значения, определяем:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 55,4 = 10^{-7}.$$

Следовательно, константа ионизации воды

$$K = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-7}}{55,4} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Величина

$$K_w = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

называется ионным произведением воды.

Чтобы было удобно использовать уравнение в практике эксперимента и в технологических целях, применяют логарифмическую зависимость

$$-\lg K_w = -\lg[\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-] = 14. \quad (1)$$

Величины $-\lg[\text{H}^+]$ и $-\lg[\text{OH}^-]$ в разбавленных растворах можно обозначать $p\text{H}$ и $p\text{OH}$, соответственно (в концентрированных растворах $p\text{H} = -\lg \alpha_{\text{H}^+}$ и $p\text{OH} = -\lg \alpha_{\text{OH}^-}$, где $\alpha_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}$, а $\alpha_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] \cdot f_{\text{OH}^-}$, f_{H^+} и f_{OH^-} – коэффициенты активности соответствующих ионов).

Следовательно, уравнение (1) можно записать в следующем виде:

$$p\text{H} + p\text{OH} = 14.$$

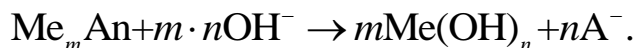
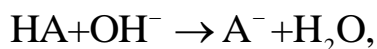
Значение величины $p\text{H}$ колеблется в широких пределах. Значения $p\text{H} < 6,5$ означает высокую концентрацию ионов водорода и свидетельствует о наличии кислотной среды. Изменение величины $p\text{H}$ на единицу соответствует кратному изменению концентрации $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$.

Так, при $p\text{H} 2$ $[\text{H}^+] = 10^{-2}$, $[\text{OH}^-] = 10^{-12}$ и $p\text{OH} = 12$, а при $p\text{H} 3$ $[\text{H}^+] = 10^{-3}$, $[\text{OH}^-] = 10^{-11}$ и $p\text{OH} = 11$.

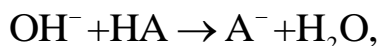
Тема 2. ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СТОЧНЫХ ВОД И ИХ ОЧИСТКИ ОТ ИОНОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кислые или щелочные сточные воды, получающиеся, например, в процессах поверхностной металлообработки, при нанесении гальванических покрытий, содержат ионы железа, легких и тяжелых цветных металлов (алюминий, медь, цинк и др.) в концентрациях, часто превышающих концентрации кислот или щелочей. Поэтому реакция нейтрализации сопровождается взаимодействием нейтрализующего агента с соединениями металлов. Эти реакции можно представить следующими схемами.

Нейтрализация кислых сточных вод:



Нейтрализация щелочных сточных вод:



В ряде случаев на осаждение металлов расходуется значительно больше реагента, чем на нейтрализацию свободных кислот или щелочей.

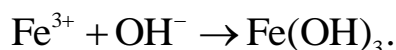
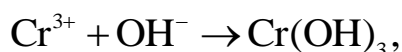
Значения $p\text{H}$, соответствующие началу и окончанию осаждения водных растворов, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Величины рН осаждения гидроксидов металлов

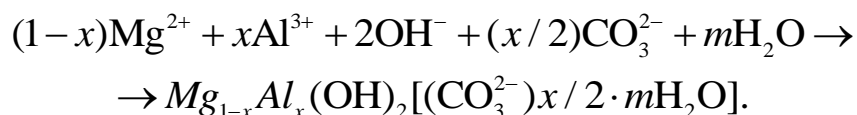
Гидроксид	Значение рН				
	Начало осаждения при исходной концентрации осаждаемого иона		Полное осаждение (остаточная концентрация меньше 10^{-5} М)	Начало растворения осадка (осаждение перестает быть полным)	Полное растворение выпавшего осадка
	1 М	0,1 М			
Sn(OH) ₄	0	0,50	1,00	13,0	15,0
TiO(OH) ₂	0	0,50	2,00	–	–
Sn(OH) ₂	0,9	2,10	4,70	10,0	13,5
ZrO(OH) ₂	1,3	2,25	3,75	–	–
HgO	1,3	2,40	5,00	11,5	–
Fe(OH) ₃	1,5	2,30	4,10	14,0	–
At(OH) ₃	3,3	4,00	5,20	7,8	10,8
Cr(OH) ₃	4,0	4,90	6,80	12,0	15,0
Be(OH) ₂	5,2	6,20	8,80	–	–
Fe(OH) ₂	6,5	7,50	9,70	13,5	–
Co(OH) ₂	6,6	7,60	9,20	14,1	–
Ni(OH) ₂	6,7	7,70	9,50	–	–
Cd(OH) ₂	7,2	8,20	9,70	–	–
Mn(OH) ₂	7,8	8,80	10,40	14,0	–

В сточных водах, представляющих собой раствор многих компонентов, значения рН, соответствующие началу и окончанию осаждения гидроксидов, сдвинуты в сторону выделения гидроксида меньшим значением рН начала осаждения при нейтрализации кислых растворов и наибольшим значением рН осаждения при нейтрализации щелочных растворов. Например, при нейтрализации кислых сточных вод, содержащих ионы железа (III) и хрома (III), при рН 4,0...4,5 хром практически полностью перейдет в осадок вместе с гидроксидом железа (III):



Переход в осадок соединений металлов, имеющих более высокие значения рН начала осаждения, происходит следующим образом.

1. Соосаждение за счет включения ионов металлов в структуру гидроксида-осадителя с образованием смешанных гидроксидов. Данный процесс можно представить следующим образом:



2. Ионообменная сорбция осадком гидроксида ионов металлов раствора по схеме



3. Физическая адсорбция соединений металлов развитой поверхностью гидроксида. Для многокомпонентных растворов и различных гидроксидов характерен свой механизм соосаждения, требующий отдельного изучения.

Значение рН начала осаждения гидроксидов сильно зависит от концентрации ионов металлов. С ростом концентрации величина рН начала осаждения при нейтрализации кислых растворов сдвигается в меньшее значение, при нейтрализации щелочных растворов – в более щелочную область [2].

Тема 3. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ КИСЛЫХ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Нейтрализация кислых промышленных сточных вод (например, концентрация H_2SO_4 составляет 12 кг/м^3 , концентрация FeSO_4 – 10 кг/м^3), содержащих ионы металлов, протекает в две стадии. Первая – нейтразуется кислота, вторая – взаимодействие ионов металлов с нейтрализующим агентом и образование гидроксидов [3].

Этот процесс хорошо виден на рис. 1. Точки кривых получены при добавлении одинаковой дозы реагента постоянной концентрации в определенный объем сточной воды. Установившееся значение рН, соответствующее данной дозе реагента, фиксировалось после окончания реакции. Каждая из кривых соответствует определенной концентрации сульфата меди (II) и кислоты в сточной воде. Данный метод определения расхода реагента на нейтрализацию раствора называется потенциометрическим титрованием, а полученные зависимости – кривые потенциометрического титрования.

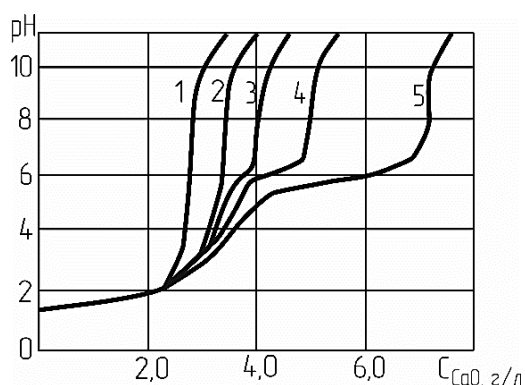


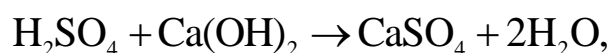
Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования известью раствора серной кислоты при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ и $C_{\text{Ca}^{2+}}$, г/л, соответственно:

1–5; 0; 2–5; 0,5; 3–5; 1; 4–5; 2; 5–5; 4

Данный метод титрования кислых или щелочных растворов позволяет определить расход реагентов на полную нейтрализацию сточных вод и удаление примесей ионов металлов. Его используют при определении расхода нейтрализующего агента для сложных по ионному составу растворов.

Для нейтрализации кислых сточных вод можно применять следующие щелочные реагенты: оксид кальция (негашеная известь), гидроксид кальция (гашеная известь), гидроксид натрия, карбонат кальция (известняк, мел, мрамор), карбонат магния (магнезит), карбонат натрия (кальцинированная сода), карбонат магния-кальция (доломит), раствор аммиака. Применение того или иного реагента диктуется химическим составом сточных вод, наличием реагента, экономикой процесса нейтрализации, составом образующихся соединений при нейтрализации и возможностью дальнейшей утилизации, дальнейшим использованием воды в оборотных циклах [3].

При нейтрализации известковым молоком ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) сточных вод, содержащих свободную серную кислоту и ее соли, образуется сульфат кальция:



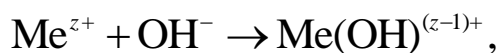
который при достижении определенной концентрации ($\text{ПР} = 3,7 \cdot 10^{-5}$) выпадает в осадок.

Присутствующий в известковом молоке шлам способствует коагуляции частиц гидроксидов металлов и других нерастворимых примесей. Растворимость осадка зависит от его структуры, которая, в свою очередь, определяется условиями проведения процесса нейтрализации. Растворимость сульфата кальция при 20°C составляет около 2 г/л. При нейтрализации известью сточных вод, содержащих соляную, азотную кислоты и их соли, образуются хлориды и нитраты кальция, растворимость которых при 20°C достаточно велика и составляет несколько сотен граммов на литр.

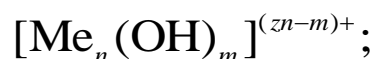
При взаимодействии растворимых в воде солей с известью или гидроксидом натрия образуются осадки, представляющие собой, главным образом, основные соли металлов. Например, при осаждении цинка из сульфатных растворов состав осадка выражается формулой $\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{Zn}(\text{OH})_2$, причем число n возрастает с увеличением pH. Так при pH 7 осаждается основной сульфат состава $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, а повышение pH до 8,8 приводит к образованию осадка, состав которого выражается формулой $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{Zn}(\text{OH})_2$. В среде характеризуемой еще большей щелочностью, твердая фаза практически является чистым гидроксидом.

Осаждение гидроксидов проходит в несколько стадий:

– образование гидроксоионов:



– полимеризация гидроксоионов с образованием соединений переменного состава:



– флокуляция (процесс объединения дестабилизированных или коагулированных частиц для достижения более высокой агломерации флокулянта при физическом смешивании с химическими коагулянтами, их добавлении или при использовании обоих способов).

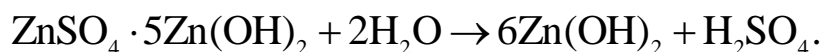
Некоторые гидроксиды металлов (цинка, свинца, меди, алюминия, хрома (III) и др.) растворяются в избытке щелочи с образованием растворимых гидроксокомплексов. Величина рН, соответствующая началу растворения гидроксидов, разная для различных металлов (табл. 2).

Таблица 2

Величины рН, соответствующие началу растворения гидроксидов различных металлов

Гидроксид	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃	Zn(OH) ₂
рН начала растворения гидроксида	7,8	12,0	10,5

При нахождении гидратных осадков под слоем жидкости обычно величина рН воды снижается на несколько десятых долей единицы по сравнению с конечной величиной рН, достигнутой непосредственно при нейтрализации сточных вод. Это происходит за счет гидролиза основных солей осадка, например, для соединений цинка:



Как было показано раньше, при наличии в растворе нескольких компонентов достигается более полное осаждение гидроксидов при одной и той же величине рН, достигаются лучшие результаты, чем при осаждении каждого из металлов в отдельности, вследствие избытка осадителя. Например, обработка цинкосодержащих растворов известью не позволяет провести полную очистку сточных вод от цинка, а наличие ионов железа (III) с концентрацией более 300 мг/л позволяет снизить содержание цинка при очистке методом нейтрализации до ПДК. При нейтрализации известью растворов, содержащих амфотерные металлы, происходит более полная очистка, чем при нейтрализации гидроксидом натрия, за счет образования плохо растворимых соединений типа Ca[Al(OH)₄]₂, Ca[Zn(OH)₄].

В практике очистки сточных вод метод коагуляции часто применяется после удаления грубодисперсных примесей для удаления коллоидных частиц. Коагуляция – процесс слипания коллоидных частиц и образования

грубодисперсной макрофазы (флокул) с последующим ее выделением из воды. Один из видов коагуляции – флокуляция, при которой мелкие взвешенные частицы под влиянием специально добавляемых веществ (флокулянтов) образуют интенсивно оседающие хлопьевидные образования. Основным процесс коагуляционной очистки сточных вод – гетерокоагуляция, при которой коллоидные (и мелкодисперсные частицы) взаимодействуют с агрегатами, образующимися при введении в стоки коагулянтов.

Основные коагулянты:

а) соли алюминия: глинозем $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; алюминат натрия NaAlO_2 ; оксихлорид алюминия $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$; полихлорид алюминия $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m \cdot (\text{SO}_4)_x$;

б) соли железа: железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; хлорид железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; сульфат железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;

в) соли магния: хлорид магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; сульфат магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

г) известь;

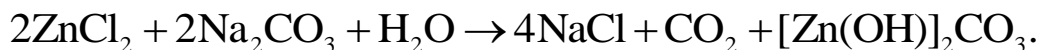
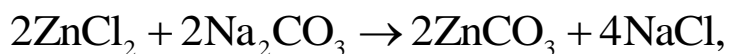
д) шламовые отходы и отработанные растворы отдельных производств [4].

Сточные воды смешивают с коагулянтом в специальных устройствах – смесителях, в течение 1...3 мин хлопьеобразование происходит в камерах хлопьеобразования, например, с механическим перемешиванием. Осаждение хлопьев и частиц, образовавшихся в результате коагуляции, производится в отстойниках, этот процесс часто называют осветлением стоков, а соответствующие отстойники – осветлителями.

Согласно современным представлениям, основная масса коллоидных частиц имеет одинаковый отрицательный заряд и, следовательно, высокую агрегативную устойчивость. Появление в сточной воде положительных ионов способствует нейтрализации электрических полей отрицательных зарядов коллоидных частиц, и они теряют свою агрегативную устойчивость. В наибольшей степени агрегативную устойчивость частиц понижают ионы алюминия и железа (III), и это обстоятельство предопределило применение в качестве коагулянтов именно солей железа и алюминия. В последующем практика и теория коагуляции привели к заключению, что в стоки достаточно ввести не соли алюминия или железа, а только ионы алюминия и железа (III). Это достигается анодным растворением Al или Fe в воде при прохождении через воду электрического тока. Такой процесс коагуляции называется электрокоагуляцией, а соответствующие аппараты – электрокоагуляторами.

При нейтрализации гидроксида натрия дозировку реагента необходимо проводить при строгом контроле величины pH обрабатываемых сточных вод, чтобы не создались условия для растворения амфотерных гидроксидов.

При действии соды на сточные воды, содержащие соли цинка, меди, свинца, кадмия, вследствие гидролитического разложения нормальных (средних) карбонатов образуется основной карбонат, например:



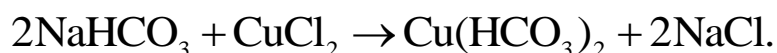
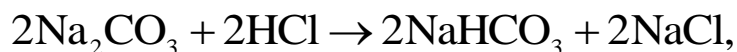
Состав основных карбонатов зависит от условий реакции (температуры, концентрации, величины pH растворов и др.). При pH 7...9,5 образуется основной карбонат цинка состава $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, и только начиная с pH 10, несколько возрастает доля гидроксида цинка.

В растворах, содержащих ионы трехвалентного железа, хрома, алюминия, гидролитическое разложение карбонатов происходит легче. Поэтому при нейтрализации содой сточных вод, содержащих соли железа, хрома и алюминия, практически сразу получается осадок, состоящий из гидроксидов этих металлов.

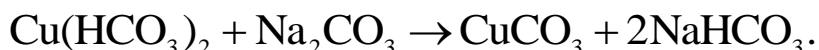
При действии соды на раствор солей двухвалентного железа образуется средний карбонат FeCO_3 , который постепенно переходит в $\text{Fe}(\text{OH})_2$ вследствие необратимого гидролиза. Это объясняется тем, что кислая среда, образующаяся в результате гидролиза солей железа, нейтрализуется щелочной средой, образованной гидролизом карбоната натрия, в связи с чем гидролиз идет дальше.

Основные карбонаты труднее растворяются в воде, чем соответствующие гидроксиды. Это обеспечивает более полную очистку сточных вод от некоторых ионов металлов. Кроме того, основные карбонаты большинства металлов начинают осаждаться при более низких значениях pH, чем соответствующие гидроксиды.

Несмотря на эти преимущества содовой нейтрализации, данный реагент используется редко из-за того, что расход соды на осаждение выше, чем расход извести или гидроксида натрия. Это объясняется тем, что при осаждении ионов цветных металлов содой процесс обычно идет через стадию образования бикарбонатов, например:



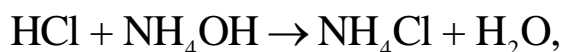
Для получения карбонатов необходимо повысить расход реагента:



Выделение углекислого газа при нейтрализации свободных кислот и осаждение ионов металлов содой приводят к флотационному эффекту – пузырьки углекислого газа, обволакивая частицы осадка, поднимают их вверх, способствуя всплыванию части осадка в отстойниках.

Осадки, образующиеся при обработке сточных вод содой, уплотняются значительно хуже, чем осадки, образующиеся при обработке сточных вод известью, так как флокулирующие свойства соды выражены значительно слабее. Но самым главным недостатком использования соды (это относится и к гидроксиду натрия) как нейтрализующего агента является ее высокая стоимость и дефицитность. Обычно содовая нейтрализация применяется в случае, если карбонат натрия является побочным продуктом основной технологии или отходом производства [4].

Использование растворов аммиака как реагента нейтрализации сточных вод возможно только в случае, если в растворах отсутствуют ионы металлов, образующих комплексные соединения с аммиаком (например, медь, цинк, хром, никель, кобальт и др.). Прочность этих соединений очень высока, поэтому осадка гидроксидов не образуется:



Тема 4. ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ОТХОДЫ – РЕАГЕНТЫ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Для нейтрализации кислых сточных вод и осаждения из них соединений металлов могут быть успешно использованы некоторые производственные отходы (карбидный шлак, феррохромовый шлак и др.), содержащие в своем составе оксиды кальция, магния, натрия, карбонаты и гидроксиды этих металлов [5].

Карбидный шлак, являющийся отходом при получении ацетилена, содержит, %:

- 36...51 гидроксида кальция;
- 0,9...7,3 карбоната кальция;
- ≤ 0,4 сульфата кальция;
- ≤ 0,5 сульфида кальция;
- ≤ 0,8 оксидов железа и алюминия;
- ≤ 0,4 диоксида кремния;
- 1,2 силиката кальция;
- 46...68 воды.

Нейтрализующими веществами являются гидроксид и карбонат кальция. В состав карбидного шлака входит некоторое количество растворенных газов – сероводорода, ацетилена и др. Перед использованием карбидного шлака растворенный газ рекомендуется удалить с помощью продувки его воздухом.

Для нейтрализации кислых сточных вод возможно использование отходов металлургической промышленности (феррохромового шлака, шлака электросталеплавильных печей) и отходов обжига известняка.

Феррохромовый шлак содержит, %:

CaO – 51,3;
MgO – 9,2;
SiO₂ – 27,4;
Cr₂O₅ – 4,13;
FeO – 0,73;
P₂O₅ – 7,2.

Нейтрализация сточных вод твердыми производственными отходами позволяет сократить объем образующегося осадка в 2...6 раз и уменьшить его влажность с 98...99 до 76...65 %.

Для нейтрализации кислых сточных вод можно использовать также шламы гидрозолоудаления ТЭЦ.

Обработка щелочными реагентами сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, позволяет в большинстве случаев снизить содержание в них ионов тяжелых металлов до величин, позволяющих сброс очищенной воды в городскую канализацию или водоемы санитарно-бытового использования.

В случаях, когда требуется более глубокая очистка сточных вод, например, при их сбросе в рыбохозяйственные водоемы, использование только щелочных реагентов не дает необходимого эффекта. Более глубокое обезвреживание достигается сочетанием различных методов химической и физико-химической очистки (фильтрование кислых сточных вод через нейтрализующие материалы, окисление и восстановление примесей сточных вод, адсорбция и ионный обмен и т. д.).

Тема 5. ОБРАБОТКА СЕРНОКИСЛЫХ ТРАВИЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Наиболее часто встречающаяся в практике реагентная обработка серноокислых травильных растворов заключается в их нейтрализации известковым молоком. Помимо серной кислоты травильные растворы содержат ионы железа, хрома, титана и других элементов. В результате подобной обработки образуется сульфат кальция и гидроксиды металлов.

Сульфат кальция выделяется в виде сравнительно крупных кристаллов. При очистке сточных вод от сульфата кальция проблемой является не отделение осадка от воды, а наиболее полное его выделение из раствора в осадок. Актуальность этой задачи связана с тем, что неполное осаждение сульфата кальция приводит к образованию плотных солевых отложений на коммуникациях, на стенках и внутренних устройствах оборудования,

препятствующих повторному использованию очищенной воды и обратному водоснабжению. Сложность полного выделения сульфата кальция из растворов связано с особенностью его структуры и кинетикой информирования твердой фазы.

В системе $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ возможно существование пяти фаз:

- дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ДГ), или гипса,
- полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (ПГ),
- ангидрита III (А-III),
- ангидрита II (А-II),
- ангидрита I (А-I).

Различают также формы α и β для полугидрата и ангидрита III (β -полугидрат состоит из мелких бесформенных кристаллов; α -полугидрат – из хорошо оформленных больших плотных кристаллов).

Термические превращения фаз установлены достаточно достоверно с помощью различных методов и могут быть представлены следующей схемой:



При 107°C образуется β -ПГ, а при 115°C α -полугидрат. Формы α и β различаются некоторыми параметрами строения кристаллической решетки (хотя структура решетки одинаковая), что и обуславливает различие ряда физических свойств.

Растворимость ДГ (гипса), α и β – полугидратов и ангидрита II в зависимости от температуры представлена на рис. 2.

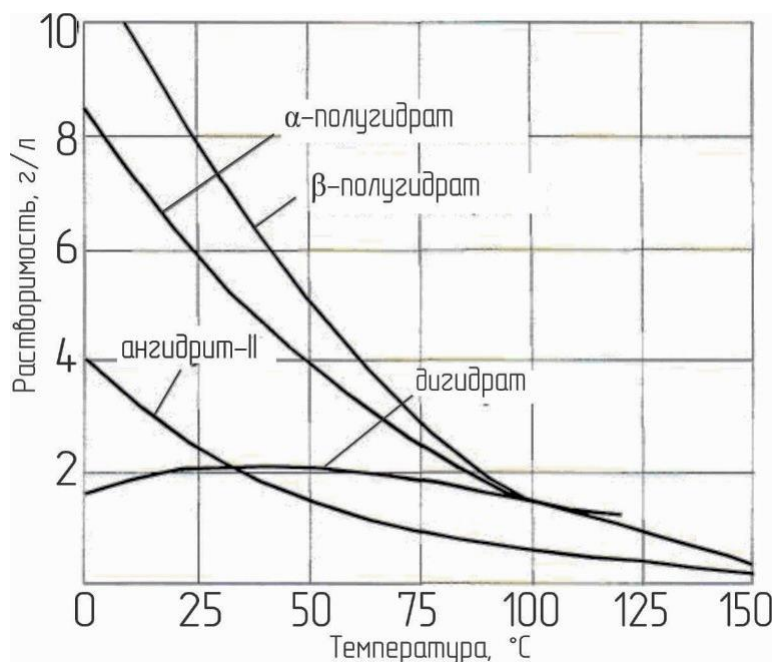


Рис. 2. Растворимость различных фаз сульфата кальция

Несмотря на то, что при температуре выше 42 °С стабильной фазой является ангидрит, а не гипс, последний выделяется из водных растворов вплоть до 97 °С.

Многообразие форм твердой фазы сульфата кальция, различие их физико-химических характеристик в значительной степени осложняет задачу снятия пересыщения в водных растворах и, тем самым, предотвратить отложение гипса. Методы предотвращения образования гипсовых отложений можно разделить на три группы:

1) изменение условий кристаллизации на границе фаз «вода – стенки» (вода обработке не подвергается); увеличение скорости потока, вибрация стенок, электромеханическая защита стенок, подбор материалов, на которых отложения не образуются, и т. д. Для нейтрализационных станций эти методы малоперспективны в связи с протяженностью коммуникаций и сложной формой оборудования;

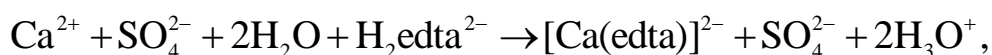
2) изменение условий кристаллизации в толще воды: электромагнитная обработка воды, введение в воду комплексообразующих или стабилизирующих добавок (ингибиторов солеотложений).

Вследствие образования сульфатных и карбонатных отложений толщиной 1...4 мм увеличивается расход энергоресурсов до 15 %. Для предотвращения данной проблемы предприятия используют установки обратного осмоса, Na-, H-катионирования, OH-анионирования, деаэрации и т. д. Однако использование таких водоподготовительных мероприятий приводит к существенным капитальным затратам, которые сопоставимы со стоимостью основного технологического оборудования.

В связи с этим, широкое распространение получил метод реагентной обработки воды с помощью ингибиторов. Ингибиторы (лат. *inhibere* – задерживать) – общее название веществ, подавляющих или задерживающих течение биохимических и физико-химических процессов. Применительно к солеотложениям это понятие включает в себя широкий круг веществ, различным образом замедляющих или подавляющих процесс кристаллизации неорганических солей из пересыщенных растворов. В России, для предотвращения образования отложений минеральных солей на поверхности технологического оборудования широкое распространение получил метод обработки воды химическими реагентами. Метод основан на частичной или полной стабилизации воды путем введения субстехиометрических количеств реагентов, относящихся к классу органических фосфонатов (ОФ). Альтернативным вариантом применения ОФ может стать использование низкомолекулярных полимеров – полиакриловой, полималеиновой, полиметакриловой кислот, и их модифицированных форм (молекулярная масса < 10000). Эти реагенты все шире применяются за рубежом в качестве ингибиторов солеотложений как самостоятельно, так и в композициях с ОФ [6, 7].

По механизму действия ингибиторы солеотложений условно можно классифицировать, разделив на три категории: реагенты стехиометрического, сверхстехиометрического и субстехиометрического воздействия.

Реагенты стехиометрического воздействия вступают в реакцию комплексообразования с катионом малорастворимой соли в мольном соотношении 1 : 1 с образованием растворимого термодинамически устойчивого комплексного соединения. К этой категории относятся классические комплексоны этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, H_4edta), ее динатриевая соль (Трилон Б, $Na_2H_2edta \cdot 2H_2O$), диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА, H_5dtpa) и их аналоги. Например, равновесие выделения гипса из пересыщенного раствора может быть полностью смещено в сторону образования хорошо растворимого комплекса кальция с ЭДТА $[Ca(edta)]^{2-}$:



где H_2edta^{2-} – двухзарядный анион четырехосновной кислоты.

Замедление формирования отложений ингибиторами сверхстехиометрического действия основано на влиянии повышения ионной силы раствора на процесс кристаллизации малорастворимых солей путем введения реагентов. С ростом ионной силы раствора уменьшаются коэффициенты активности и увеличивается растворимость малорастворимой соли. Например, хорошо известно, что NaCl повышает растворимость карбоната кальция и гипса в воде. При этом степень пересыщения снижается, а процесс кристаллизации замедляется.

В настоящее время для борьбы с процессом солеотложения во многих системах водопользования применяются исключительно реагенты субстехиометрического воздействия: полифосфаты, фосфонаты и поликарбоксилаты. Такие реагенты оказались эффективными при массовых соотношениях ингибиторов: малорастворимая соль от 1 : 100 до 1 : 1000 и более. Ингибиторы этого типа, хотя и вступают с накипеобразующими катионами кальция и магния в реакции комплексообразования, серьезно повлиять на растворимость карбонатных и сульфатных отложений не могут. Эти реагенты лишь смещают момент выделения осадка на более позднее время. При этом то количество малорастворимой соли, которое накапливается в пересыщенном растворе (превышает произведение растворимости), все равно рано или поздно выделится в виде осадка. Таким образом, задача технолога, работающего с ингибитором этого типа, состоит в его грамотных действиях (подбор реагента, его дозировка, порядок его введения), направленных на то, чтобы осадок отложений не выделялся в течение требуемого периода времени;

3) снижение концентрации ионов Ca^{2+} , SO_4^{2-} , или тех или других. Эти методы используются широко, особенно, в процессах умягчения воды (ионообменное извлечение кальция). Удаление сульфат-ионов ввиду отсутствия подходящих ионов-осадителей применяется значительно реже. Сульфат кальция удаляется различными путями. Наиболее простой – удаление части воды и замена ее свежей. Однако в этом случае возникает вопрос об извлечении его из продувочных вод, так как их сброс по санитарным нормам часто недопустим. Один из методов снижения содержания сульфата кальция в воде при ускорении кристаллизации до концентраций, отвечающих его растворимости – термоумягчение, то есть нагрев воды до температуры, обеспечивающей, с одной стороны, высокую скорость процесса, а с другой – низкое остаточное содержание CaSO_4 [6].

Важным методом снижения пересыщения раствора сульфата кальция является введение затравок (кристаллических зародышей, на которых происходит выделение растворенного вещества в твердую фазу). На рис. 3 приведены кривые снижения пересыщения в зависимости от вида и массы затравок, полученных из серной кислоты и отработанных травильных растворов (числа на кривых отражают содержание гипса, г/л).

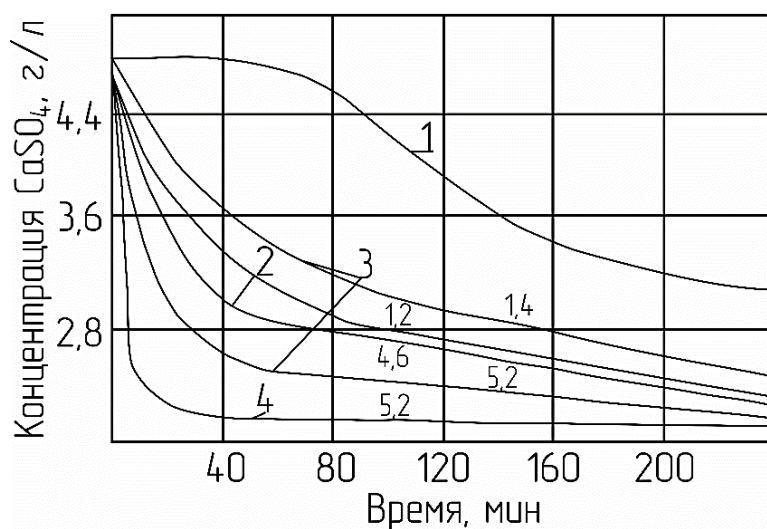


Рис. 3. Влияние затравок на пересыщение раствора сульфата кальция:
 1 – без затравок, 2 – гипс, 3 – гипс и гидроокись железа (III),
 4 – гипс и магнетит

Гидроокись железа, образующаяся при нейтрализации, не снижает активности гипсовой затравки, магнетит при переработке отработанных травильных растворов путем нагрева и аэрации несколько ускоряет высвобождение сульфата кальция, способствуя в то же время осветлению воды и уплотнению осадка.

Тема 6. ФОРМИРОВАНИЕ ОСАДКА ГИДРОКСИДОВ И ЕГО ОТДЕЛЕНИЕ ОТ НЕЙТРАЛИЗОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Одной из основных задач очистки сточных вод методом нейтрализации является отделение осадка от воды, а также, по возможности, более полное разделение компонентов. Обычно в практике используют три способа отделения мелких взвешенных частиц.

1. Фильтрование. Высокая дисперсность частиц гидроксидов значительно осложняет использование данного метода для выделения гидроксидов многих металлов. Метод фильтрования нейтрализованных сточных вод обычно применяют для доочистки после гравитационного осветления.

2. Флотация – этот метод основан на способности пузырька газа закрепляться на взвешенных частицах и их совместного всплывания на поверхность осветляемой жидкости. Движущей силой процесса является подъемная сила мельчайших пузырьков газа. Процесс очистки сточных вод данным методом определяется адгезионно-поверхностными свойствами пузырьков газа и взвешенной частицы. В зависимости от метода получения в воде пузырьков газа (воздуха) различают флотацию: пузырьками, образующимися из пересыщенных растворов воздуха в воде; диспергированным воздухом, то есть пузырьками, образующимися механическим дроблением воздуха при помощи механических турбинок (импеллеры, форсунки), пористых пластин.

3. Осаждение. Наиболее простой способ – осаждение под действием силы тяжести, более сложный – в поле центробежных сил (в центробежных сепараторах, центрифугах). Сепараторов большой производительности с большим фактором разделения не выпускает промышленность, кроме того, высокая обводненность осадка не позволяет достаточно полно провести разделение, поэтому в настоящее время основным методом осветления воды при осаждении гидроксидов металлов является ее отстаивание в отстойниках различных конструкций или в осветлителях с взвешенным слоем. В этих структурах частиц их плотность и обводненность имеют первостепенное значение.

Состав и структура осадков гидроксидов имеет разнообразные характеристики, свойства и формы. Название «гидроксиды» не полностью отражает состав всех гидроксидов металлов. Трехвалентные металлы образуют еще и оксигидроксиды. Поэтому написание химических формул, в которых лишь формально соблюдается равенство числа OH^- групп и валентности катиона, является неправильным. Это в первую очередь относится к алюминию и железу. Для многих двухвалентных металлов (цинк, кадмий, медь, магний и др.), у которых валентность не бывает выше двух, известны одни гидроксиды с общей формулой $\text{Me}(\text{OH})_2$, а относительные поливалентные металлы имеют еще и оксигидроксиды типа $\text{MeO}(\text{OH})_n$.

Гидроксиды и оксигидроксиды многих металлов существуют в виде нескольких модификаций. Так, у алюминия имеются три гидроксида (байерит – $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, гидраргиллит – $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ и нордстрандит – Al(OH)_3) и два оксигидроксида (диаспор – $\alpha\text{-AlO(OH)}$ и бёмит – $\gamma\text{-AlO(OH)}$); у хрома – один гидроксид Cr(OH)_3 и два оксигидроксида (α - и γ - CrO(OH)); у железа два гидроксида (Fe(OH)_2 и Fe(OH)_3), причем последний устойчив непродолжительное время лишь при температуре 2°C ; и четыре оксигидроксида (гетит $\beta\text{-FeO(OH)}$, $\alpha\text{-FeO(OH)}$, лепидократит $\gamma\text{-FeO(OH)}$ и $\sigma\text{-FeO(OH)}$). Модификации гидроксидов и оксигидроксида различаются между собой прежде всего структурой. Термин «структура осадков» включает данные о макро- и микроструктуре. Первая из них характеризует только фазовый состав и дисперсность осадка. К микроструктуре относятся величина параметров кристаллической решетки гидроксидов и самый характерный элемент их слоистого строения – расстояние между гидроксогруппами соседних (прилегающих) тройных слоев (пакетов). Это расстояние связано с поляризующим действием катионита, зависящим от его заряда, радиуса и электронной конфигурации.

Из приведенной на рис. 4 схемы видно, что семь главных факторов, объединяемых в понятие «условие осаждения», влияют на состав, структуру и свойства получаемых осадков гидроксид-металлов (связи между различными факторами указаны в схеме стрелками).

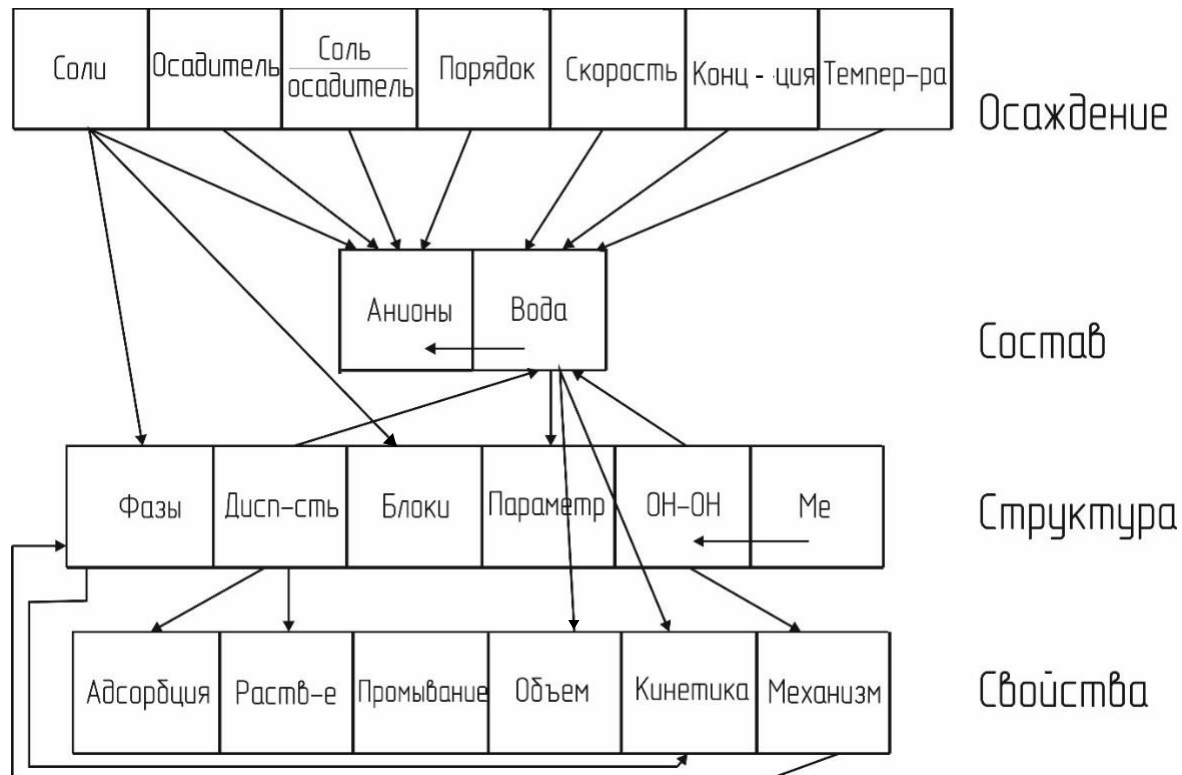


Рис. 4. Схема связей между четырьмя важнейшими характеристиками осадков гидроксидов металлов

Из свойств осадков гидроксидов практиков прежде всего интересует их кажущийся объем. Он зависит, как видно из схемы, от дисперсности и содержания воды (в виде молекул H_2O) и определяет размер рабочих емкостей, скорость промывания осадка и расход воды на эту операцию.

Осадки гидроксидов сравнительно быстро изменяются во времени (ста-реют). Старение – это параллельно протекающие самопроизвольные и необратимые процессы изменения структуры, приводящие к образованию при данных условиях продуктов с лучшей упорядоченной и кристаллической решеткой. Вследствие этого изменяются их свойства, и, в первую очередь, скорость растворения в кислотах и щелочах, скорость осаждения и уплотнения. Как правило, менее обводненные и постаревшие осадки растворяются труднее, быстрее осаждаются и имеют меньший объем. Кинетика и механизмы старения связаны с содержанием в осадках неструктурной воды и микроструктурой гидроксидов. Процессом формирования осадка и его старением можно управлять, изменяя различные параметры осаждения при нейтрализации. В частности, кажущийся объем осадка можно изменить следующим образом. При медленном осаждении из разбавленных растворов осадки получаются более объемистым, а в противоположном случае – более компактными. Управлять дисперсностью, то есть величиной частиц гидроксидов, представляющих агрегаты первичных кристалликов (блоки мозаики), можно следующим образом: менять состав раствора переходом от быстрого осаждения из концентрированных растворов к медленному из разбавленных [8], так как размеры частиц возрастают в ряду солей «сульфаты-хлориды-нитраты».

Изменение дисперсности частиц гидроксидов может быть объяснено общеизвестными закономерностями образования новой фазы. Размер равновесного зародыша новой фазы тем меньше, чем меньше поверхностная энергия и чем больше степень пересыщения, определяемая разностью фактической и равновесной концентраций. При малом пересыщении, например, при медленном добавлении реагента, размеры равновесных зародышей больше, число их невелико, происходит рост зародышей, можно получить крупные частицы.

При больших пересыщениях размеры зародышей малы, число их велико. Все осаждаемое вещество выделяется в виде частиц, и рост их не происходит. Постепенно дисперсность может измениться за счет растворения наиболее мелких неустойчивых частиц и роста более крупных. Рекристаллизация (старение) осадка идет медленно, так как связана с диффузионными процессами.

Скорость осаждения гидроксидов металлов можно увеличить и другими методами. Перспективно применение синтетических флокулянтов. Метод основан на способности высокомолекулярных веществ флокулировать (укреплять) мелкодисперсные частицы. В нашей стране широкое распространение получил флокулянт полиакриламид (ПАА).

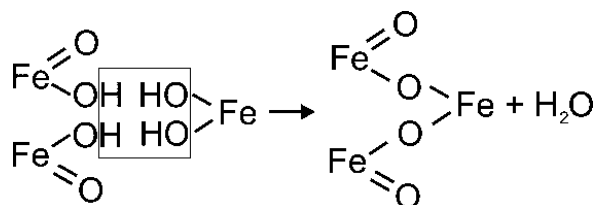
Применение флокулянтов ускоряет осветление воды, но практически не влияет на уплотнение осадка. Скорость осаждения взвеси можно увеличить также путем применения «утяжелителей» – частиц с большей плотностью и размерами, чем частицы гидроксида, которые механически, захватывают или сорбируют хлопья гидроксида железа, ускоряя при этом седиментацию и уплотнение осадка. Роль инертных частиц играют нерастворимые примеси, входящие в состав нейтрализующего вещества – известки низкой активности, феррохромового шлака, зольной пульпы, шлама гидроочистки доменных, мартеновских и электросталеплавильных печей, отходов цементного производства и др.

Поскольку эти вещества, как уже говорилось, содержат значительное количество оксида кальция, можно при нейтрализации кислоты частично или полностью исключить применение известки.

При нейтрализации сточных вод, содержащих большое количество ионов железа, применяются технологические процессы, основанные на превращениях различных форм его кислородных соединений.

Из гидрата закиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при невысокой температуре в водной среде может быть получен не только оксигидроксид FeOOH , а также и кристаллический закись-оксид железа – магнетит Fe_3O_4 .

В практике очистки сточных вод наибольшее значение имеет получение магнетита окислением осадка гидроксида железа, например, кислородом воздуха, которая образуется при нейтрализации железосодержащих растворов. Суммарный результат реакции, не отражающий механизма процесса, можно выразить уравнением реакции:

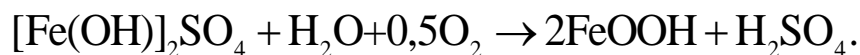


При более полном переводе гидроксида железа (II) в магнетит увеличивается плотность частиц. Искусственный магнетит имел плотность 4...4,5 г/мл, в то время как гидроксид железа – около 3 г/мл. Большая плотность и более крупные размеры частиц обуславливают ускорение процессов седиментации, уплотнения и обезвоживания осадка. Это, в свою очередь, повышает качество очищенной воды по следующим причинам.

Полное осаждение ионов железа (II) происходит при сравнительно высоких значениях pH, поэтому при нейтрализации до pH 8 в растворе еще остается значительное количество железа. При нейтрализации даже в случае избытка известки помимо осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_2$ используются также и основные соли, например:



С течением времени происходят окисление растворенным кислородом и гидролиз солей с образованием кислоты:

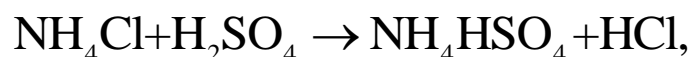


Подкисление раствора приводит к растворению осадка. Так в растворе, нейтрализованном до величины рН 8,1, содержание железа была более 100 мг/л и через 10 суток достигала 200 мг/л с понижением значения рН. В воде над шламом, переведенным в магнетит, содержание железа составило 1 мг/л. Получаемый в процессе очистки магнетит можно использовать в качестве утяжелителя [9].

Тема 7. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АММИАКА В ПРОЦЕССАХ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Для травления металлов используют смеси серной и соляной кислот. Известковая нейтрализация отработанных смешанных травильных растворов в этом случае обладает еще одним недостатком – невозможностью удаления хлоридов. Кроме того, отделение осадка от воды происходит хуже, чем из растворов сернокислого травления, так как в этом случае образуется меньше гипса, способствующего уплотнению осадка. Следует к недостаткам отнести и то, что присутствие хлоридов способствует повышению растворимости сульфата кальция. Эти недостатки устраняет аммиачная нейтрализация.

После аммиачной нейтрализации, нагрева и аэрации получают магнетит, который отфильтровывается. Раствор хлористого и сернокислого аммония обрабатывают избытком серной кислоты и нагревают. При этом хлористый аммоний переходит в бисульфат:



а хлористый водород улетучивается и затем улавливается в абсорбере, после чего используется для получения соляной кислоты.

Бисульфат аммония можно использовать, например, в коксохимической промышленности для улавливания аммиака. Таким образом, обеспечивается утилизация продуктов переработки.

Аммиачная нейтрализация может быть применена при обработке сточных вод, содержащих несколько компонентов, например, сернокислые растворы, содержащие железо, хром, никель.

Процесс нейтрализации осуществляется в несколько стадий. На первой стадии серную кислоту нейтрализуют до величины рН 4,5...5, что приводит к практически полному высаживанию гипса и выделению гидроксида железа (III) и хрома (III). Благодаря присутствию гипса, эти гидроксиды

хорошо отфильтровываются. Фильтрат после отделения гипса и гидроксидов трехвалентных металлов содержит соли двухвалентных металлов, включая Fe (II). Этот раствор обрабатывают аммиаком и образующийся гидроксид железа (II) переводят в магнетит. Никель с ионами аммония образует комплексные соединения и остается в растворе:



Следующая стадия – выделение никеля из сульфатного раствора и получения сульфата аммония. Это можно осуществить различными методами: осаждение никеля в виде сульфатов; сорбционное выделение на ионообменных смолах или экстракция селективными органическими экстрагентами.

Вследствие того что аммиачные растворы являются слабыми основаниями и в водных растворах диссоциируют не полностью, значения pH этих растворов не отражают концентрацию аммиака в растворе. Однако зная значение pH раствора и константу кислотной диссоциации основания K_A (прил.), можно рассчитать концентрацию аммиака. Например, при pH 8 концентрация гидроксида натрия в растворе составит величину:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= 14 - \text{pH} = 14 - 8 = 6, \\ -\lg[\text{OH}^-] &= 6, \\ [\text{OH}^-] &= 10^{-6} \text{ M}. \end{aligned}$$

Для аммиачного раствора расчет ведут по формуле

$$[\text{MeOH}] = K_A \cdot \frac{[\text{Me}^+]}{[\text{H}^+]},$$

где $[\text{MeOH}]$ – концентрация основания (в данном случае аммиака);

K_A – константа кислотной диссоциации основания;

$[\text{Me}^+]$ – концентрация ионов металла или аммония;

$[\text{H}^+]$ – концентрация ионов водорода.

Это уравнение довольно просто выводится из уравнения константы диссоциации основания.

Для уравнения диссоциации



можно записать

$$K_{\text{осн}} = \frac{[\text{Me}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{MeOH}]}. \quad (2)$$

Из общей химии известно, что константу диссоциации основания можно выразить через константу диссоциации кислоты:

$$K_{\text{осн}} = \frac{K_w}{K_A},$$

где K_w – ионное произведение воды, равное 10^{-14} ;

а концентрацию гидроксильных ионов через концентрацию ионов водорода:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14},$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Подставляя полученные значения в уравнение (2), получим выражение

$$\frac{10^{-14}}{K_w} = \frac{[Me^+] \cdot \frac{10^{-14}}{[H^+]}}{[MeOH]}$$

или

$$[MeOH] = K_A \cdot \frac{[Me^+]}{[OH^-]}$$

Таким образом, для pH 8 концентрация аммиака в растворе будет равна:

$$[NH_4OH] = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{[NH_4^+]}{10^{-8}},$$

при pH 8 концентрация ионов OH^- равна 10^{-6} , а так как концентрация ионов $[OH^-]$ и $[NH_4^+]$ равна, то и $[NH_4^+] = 10^{-6}$, следовательно концентрация $[NH_4OH]$ составит величину:

$$[NH_4OH] = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{10^{-6}}{10^{-8}} = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Для pH 9 $[NH_4OH] = 1,76 \cdot 10^{-1} \text{ М.}$

Как видим, в почти нейтральном растворе содержится большое количество свободного аммиака. Аналогичные пересчеты следует проводить для всех слабых кислот и оснований.

Расчетное уравнение для кислот имеет вид

$$[HA] = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{K_A}$$

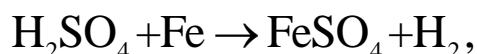
Тема 8. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

В целом ряде производств (химическая и гидрометаллургическая промышленности) в технологии обработки металлов отходом производства являются растворы с высокой концентрацией кислоты [8, 9].

На предприятиях, выпускающих гидратированный оксид титана, получают сточные воды с содержанием серной кислоты до 20 %. Естественно сброс этих растворов без нейтрализации невозможен.

Обработка сернокислых растворов щелочными реагентами ведет к большим потерям кислоты. Поэтому в данном случае наиболее приемлем другой метод нейтрализации – растворение металла в кислоте с получением нужного народному хозяйству соединения.

В частности, в рассматриваемом примере обработку раствора проводят исходя из состава сернокислых растворов. Основной компонент – сернокислое железо (II) с концентрацией 70...90 г/л. Таким образом, если в кислоте растворять железную стружку:

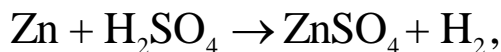


можно концентрировать раствор по железному купоросу, а затем выкристаллизовать его методом упаривания.

Упаренная после выделения сернокислого железа кислота может быть направлена в основной технологический цикл. Растворение металлов в избытке кислоты используют при переработке медного электролита в производстве электролитической меди с получением медного купороса:



в гидрометаллургии цинка с получением цинкового купороса:



и в других отраслях промышленности.

Расчет концентрации ионов в растворе проводят по уравнению

$$\text{IP} = [\text{Me}^{n+}] [\text{OH}^-]^n.$$

Например, для осадка $\text{Cd}(\text{OH})_2$ при pH 9 концентрация ионов кадмия будет равна:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{2,2 \cdot 10^{-14}}{(10^{-5})^2} = \frac{2,2 \cdot 10^{-14}}{10^{-10}} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Таблица 3

Произведение растворимости некоторых гидроксидов

Формула вещества	ПР	pПР = -lg ПР
Al(OH) ₃ (Al ³⁺ , 3OH ⁻) (AlOH ²⁺ , 2OH ⁻) (H ⁺ , AlO ₂ ⁻)	1 · 10 ⁻³²	32,00
	1 · 10 ⁻²³	23,00
	1,6 · 10 ⁻¹³	12,80
Ba(OH) ₂	5 · 10 ⁻³	2,30
Ca(OH) ₂ (Ca ²⁺ , 2OH ⁻) (CaOH ⁺ , OH ⁻)	5,5 · 10 ⁻⁶	5,26
	1,4 · 10 ⁻⁴	3,86
Cd(OH) ₂	2,2 · 10 ⁻¹⁴	13,66
Cd(OH) ₂ (после старения)	5,9 · 10 ⁻¹⁵	14,23
Co(OH) ₂ (голубая)	6,3 · 10 ⁻¹⁵	14,20
Co(OH) ₂ (розовая, свежесаженная)	2,0 · 10 ⁻¹⁵	14,80
Co(OH) ₂ (розовая, после старения)	2,0 · 10 ⁻¹⁶	15,70
Co(OH) ₃	4 · 10 ⁻⁴⁵	44,40
Cr(OH) ₂	1,0 · 10 ⁻¹⁷	17,00
Cr(OH) ₃ (Cr ³⁺ , 3OH ⁻) (CrOH ²⁺ , 2OH ⁻)	6,3 · 10 ⁻³¹	30,20
	6,3 · 10 ⁻²¹	20,20
Cu(OH) ₂ (Cu ²⁺ , 2OH ⁻) (CuOH ⁺ , OH ⁻)	1,0 · 10 ⁻¹⁴	14,00
	2,2 · 10 ⁻¹³	12,66
Fe(OH) ₂ (Fe ²⁺ , 2OH ⁻) (FeOH ⁺ , OH ⁻)	1,0 · 10 ⁻¹⁵	15,00
	5,0 · 10 ⁻¹⁰	9,30
Fe(OH) ₃ (Fe ³⁺ , 3OH ⁻) (FeOH ²⁺ , 2OH ⁻) (Fe(OH) ₂ ⁺ , OH ⁻)	3,2 · 10 ⁻³⁸	37,50
	2 · 10 ⁻²⁶	25,70
	4 · 10 ⁻¹⁷	16,40
HgO (Hg ²⁺ , 2OH ⁻)	3,0 · 10 ⁻²³	22,80
Ga(OH) ₃	7,1 · 10 ⁻³⁶	35,15
	5,0 · 10 ⁻³⁴	33,30
Pb(OH) ₂ (Pb ²⁺ , 2OH ⁻) (PbOH ⁺ , OH ⁻)	1,1 · 10 ⁻²⁰	19,96
	8,7 · 10 ⁻¹⁴	13,06
PbO ₂ (Pb ⁴⁺ , 4OH ⁻)	3,0 · 10 ⁻⁶⁶	65,50
Sn(OH) ₂	1,0 · 10 ⁻⁴	4,00
Sn(OH) ₄	1,0 · 10 ⁻²⁵	25,00
Sr(OH) ₂	3,2 · 10 ⁻⁴	3,50
Te(OH) ₄	3,0 · 10 ⁻⁵⁴	53,52
TiO(OH) ₂ (TiO ²⁺ , 2OH ⁻)	1 · 10 ⁻²⁹	29,00
VO(OH) ₂	7,4 · 10 ⁻²³	22,13
Zn(OH) ₂ (Zn ²⁺ , 2OH ⁻)	7,1 · 10 ⁻¹⁸	17,15
ZrO(OH) ₂ (ZrO ²⁺ , 2OH ⁻)	2 · 10 ⁻²⁴	23,70
Zr(OH) ₄ (Zr ⁴⁺ , 4OH ⁻)	1,1 · 10 ⁻⁵⁴	53,96

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа № 1 Нейтрализация сернокислых растворов

Одним из наиболее часто встречающихся методов обезвреживания сточных вод различных производств является метод нейтрализации, который обеспечивает ликвидацию избыточной кислотности или щелочности растворов, а также очистку от ионов ряда двух-, трех- и четырехвалентных металлов.

Несмотря на кажущуюся простоту, метод нейтрализации имеет свои трудности и особенности. Во-первых, важную роль в успешном осуществлении процесса играет правильный выбор нейтрализующего агента. Во-вторых, потоки сточных вод большинство производств резко меняются во времени, изменяются в них кислотность (щелочность), концентрация загрязняющих компонентов и, наконец, сам компонентный состав. Поэтому процесс нейтрализации требует:

- точное установление режима нейтрализации;
- правильный выбор нейтрализующего агента;
- постоянный контроль процесса.

Целью данной работы является определение параметров очистки сернокислых растворов, содержащих ионы различных металлов, выбор нейтрализующего агента и расчет расходных коэффициентов процессов.

Экспериментальная часть

В соответствии с заданием преподавателя каждой группе студентов выдаются сернокислые растворы различных металлов. В качестве нейтрализующего агента используются растворы гидроксида натрия, соды или смесь ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$).

Для определения параметров нейтрализации и степени очистки растворов от соединений металлов работу проводят по следующей методике.

С помощью мерного цилиндра отобрать пять проб каждого раствора по 50 мл и перенести в стаканчики объемом не менее 150 мл. В них проводится нейтрализация растворов при перемешивании на магнитной мешалке и постоянном замере рН на иономере. Нейтрализация осуществляется до значений рН, равных 3, 7, 9, 10. При достижении необходимой величины рН (или близкого к ней значения в пределах $\pm 0,1$) растворы при перемешивании выдерживают в течение трех минут и только после этого определяют точный объем нейтрализующего агента, пошедшего на нейтрализацию. Полученные результаты заносят в табл. 4.

Таблица 4

Результаты нейтрализации растворов

Исходный раствор	Концентрация кислоты, М	Концентрация ионов металла	Нейтрализующий агент	Объем нейтрализующих растворов, затраченный для достижения значений, рН, мл				
				3	5	7	9	10

Раствор в стаканчиках выдерживают в течение 30 минут и после этого вновь замеряют значения рН. Новые результаты заносят в табл. 5.

Таблица 5

Результаты фильтрования нейтрализованных растворов

Нейтрализующий агент		рН нейтрализованных растворов (после 30 минут)	Объем осадка, мл	Объем фильтрата, мл	V _{Трб} , мл	Остаточная концентрация металла, мг/л	Степень извлечения, %
	№ 1						
	№ 2						
	№ 3						
	№ 4						
	№ 5						

После повторного замера рН осадок отделяют от раствора фильтрацией через бумажный фильтр. Объем фильтрата замеряют мерным цилиндром и вычисляют объем осадка. Далее фильтрат анализируют и определяют остаточную концентрацию ионов металлов. Результаты сводятся в табл. 2.

Результаты эксперимента необходимо представить в виде графиков: зависимость V_{осадка} от рН, зависимость остаточной концентрации металла от рН. На основе полученных результатов определяется значение рН, при котором происходит наиболее полная очистка растворов от соединений металлов, и реагент, обеспечивающий высокую степень извлечения компонентов.

Кроме того, определяется стехиометрический расход агента на нейтрализацию, сравнивается с результатами эксперимента и определяется расходный коэффициент:

$$K = \frac{V_{pr}}{V_{teo}}$$

Экспериментальные данные необходимо объяснить на основании свойств металлов.

Методика определения металлов

Определение меди. Разбавить 5 мл раствора соли меди дистиллированной водой до 50 мл, прибавить мурексид на кончике шпателя, добавить 3–4 капли трилона Б до изменения цвета комплексоната, затем прилить аммиак (1 : 1) до перехода окраски раствора в зеленоватую и титровать трилоном Б до сиреневого цвета.

Определение никеля. Разбавить 5 мл раствора соли никеля дистиллированной водой до 50...100 мл, добавить 5–6 капель сульфарсазена, несколько капель аммиака (1 : 1) до появления розового окрашивания. Раствор титруют 0,025 м раствором трилона Б до перехода окраски в лимонно-желтую.

Определение цинка. К 5 мл раствора соли цинка прибавить 10 мл буферного раствора с рН 9,5...10, индикатор – эриохром черный Т, разбавить дистиллированной водой до объема 50...100 мл. Раствор титруют 0,025 М раствором трилона Б до перехода фиолетовой окраски раствора в синюю.

Расчет содержания металла, мг/л:

$$C = \frac{V \cdot 0,025 \cdot M \cdot 1000}{a},$$

где C – концентрация вещества, мг/л;

V – объем трилона Б, израсходованный на титрование металла, мл;

a – объем аликвоты, взятой на титрование, мл;

M – молекулярный вес растворенного металла.

Лабораторная работа № 2 **Обезвреживание травильных растворов** **с извлечением ценных компонентов**

В различных производствах (черная металлургия, металлообработка, машиностроение и т. д.) поверхность металлических изделий обрабатывают с целью снятия оксидной пленки растворами кислот или щелочей. В частности, стальные заготовки обрабатывают серной кислотой. Этот процесс называют травлением металлов. В результате травления в раствор переходят ионы железа и цветных металлов, содержащихся в стали. Отработанные сернокислые растворы являются токсичным отходом производства и перед сбросом в канализацию должны быть обезврежены. Традиционные методы обработки сернокислых травильных растворов состоят в нейтрализации железной стружкой с последующим получением железного купороса или путем нейтрализации известковым молоком. Эти методы обладают рядом недостатков, в частности отсутствием полной утилизации образующихся веществ.

Экспериментальная часть

В данной лабораторной работе предлагается осуществить переработку сернокислого травильного раствора с максимальным извлечением его компонентов и получением ценных продуктов:

Примерные составы растворов, подлежащих переработке:

Объем 0,1 л

Концентрация серной кислоты 0,4 н

Концентрация FeSO_4 5 г/л

Концентрация Ni^{2+} (Zn^{2+}) 1 г/л

Реагенты для обработки растворов:

известковое молоко 5 %

раствор аммиака 10 %

сульфид натрия 10 г/л

Получаемые продукты:

гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

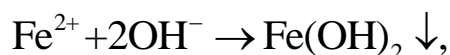
магнетит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

сульфид никеля (цинка) NiS (ZnS)

В стакан объемом 0,25 л помещают 0,1 л сернокислого раствора, содержащего ионы металлов (состав растворов задается преподавателем). Предварительно сернокислый раствор анализируют на компонентный состав по методикам, приведенным в данном указании.

Затем стакан с раствором устанавливают на мешалку, опускают в него электрод иономера и проводят нейтрализацию 5 %-м известковым молоком. При достижении значения рН раствора, равного 2, нейтрализацию прекращают. Определяют объем известкового молока, пошедшего на титрование. При нейтрализации образуется осадок гипса. Для формирования кристаллов осадка и частичного снятия пересыщения раствора по CaSO_4 пульпу выдерживают при перемешивании в течение 15 мин. После фильтрования через бумажный фильтр «красная лента» при помощи водоструйного насоса определяют массу выделенного осадка и рассчитывают степень извлечения ионов SO_4^{2-} из сточных вод (степень десульфатизации).

Дальнейшую нейтрализацию проводят 10 %-м раствором аммиака из мерной бюретки до значения рН 9,5...10. При добавлении аммиака ионы железа переходят в гидроксид:



а ионы никеля связываются в аммиачные комплексы и остаются в растворе:



Осадок гидроксида железа (II) плохо отстаивается и фильтруется, поэтому его необходимо перевести в гидроксид железа (III) путем продувки пульпы воздухом в течение 15 минут и (или) добавлении перекиси водорода.

В стакан опускают барботер, соединенный с компрессором, включают компрессор и добавляют с помощью мерного цилиндра 1 мл H_2O_2 . После окончания процесса окисления пульпу обезвоживают на фильтре (перед фильтрованием взвешивают сухой фильтр $m_{\text{сух.ф.+ос.}}$). Осадок промывают 10 мл 1 %-м раствором NH_4OH .

Если окисление железа (II) до железа (III) не проводить, то после осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при контакте с воздухом начнет самопроизвольно переходить в $\text{Fe}(\text{OH})_3$, что приводит к размазыванию осадка на фильтре при последующем его отделении от раствора фильтрацией и «проскоку» его в фильтрат.

Затем влажный осадок с фильтром взвешивают $m_{\text{вл.ф.+ос}}$, помещают в сушильный шкаф и высушивают при температуре $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Высушенный осадок на фильтре снова взвешивают $m_{\text{сух.ф.+ос.}}$. Результаты взвешивания заносят в табл. 2. Фильтр и промывные воды объединяют и измеряют общий объем.

Фильтрат и промывные воды объединяют, измеряют объем мерным цилиндром ($V_{\text{СВ}}$), переносят его в стакан и проводят дальнейшее осаждение никеля (цинка) раствором сульфида натрия. Для этого рассчитывают необходимое количество раствора сульфида натрия для полного выделения никеля (цинка). Раствор, содержащий железо, переносят в стакан и приливают рассчитанное количество сульфида натрия. Перемешивают в течение 10 минут, выделившийся осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента».

Полученный осадок подвергают обработке гидроксида железа с определением массы сырого и высушенного осадка.

После всех операций обработки серноокислых сточных вод замиряют общий объем очищенных растворов, а также проводят анализ на содержание никеля (цинка).

Определение степени извлечения

1. Степень извлечения ионов SO_4^{2-} :

$$\alpha\text{SO}_4^{2-} = \frac{\text{PSO}_4^{2-}}{\text{PSO}_4^{2-}(\text{p} - \text{p})} \cdot 100,$$

где PSO_4^{2-} – количество сульфат-ионов в сухом гипсе;

$\text{PSO}_4^{2-}(\text{p} - \text{p})$ – количество сульфат-ионов в исходных сточных водах.

2. Степень извлечения ионов железа:

$$\alpha\text{Fe}^{3+} = \frac{C_{\text{Fe}}^0 - C_{\text{Fe}}^{\text{ост}}}{C_{\text{Fe}}^0} \cdot 100,$$

где C_{Fe}^0 , $C_{\text{Fe}}^{\text{ост}}$ – содержание железа (III) в исходном и очищенном растворах, соответственно.

3. Степень извлечения никеля (цинка) в сульфидном концентрате:

$$\alpha \text{Ni}^{2+} = \frac{C_{\text{Ni}}^0 - C_{\text{Ni}}^{\text{ost}}}{C_{\text{Ni}}^0} \cdot 100,$$

где C_{Ni}^0 , $C_{\text{Ni}}^{\text{ost}}$ – концентрация никеля (II) в исходном и очищенном растворах соответственно.

Методика определения металлов

В термостойкий стакан емкостью 100 мл вносят 5 мл исследуемого раствора и 3–5 капель H_2O_2 (или HNO_3). Раствор при этом темнеет, его нагревают почти до кипения (в тяге!) и прибавляют 12 мл раствора 10 %-го NH_4OH при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой, после чего полученную смесь количественно переносят в воронку с бумажным фильтром «красная лента». Осадок на фильтре промывают сначала аммиачной водой (примерно 1 %), затем горячей водой (приливая небольшими порциями по каплям по краю фильтра). Воронку с осадком переносят в мерную колбу емкостью 100 мл (и затем анализируют на содержание железа), а фильтрат промывными водами анализируют на содержание никеля.

Определение никеля. В аммиачный раствор после осаждения и отмывки гидроксида железа добавляют 5–6 капель сульфарсазена, раствор окрашивается в розовый цвет. Его титруют раствором комплексона III (трилона Б) до перехода окраски в лимонно-желтую.

Определение цинка. В аммиачный раствор после осаждения и отмывки гидроксида железа добавляют индикатор – эриохром черный Т, раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет, его титруют раствором комплексона III (трилона Б) до перехода окраски раствора в синюю.

Расчет концентрации, г/л:

$$[\text{Ni}, \text{Zn}] = \frac{V_{\text{ТрБ}} \cdot M_{\text{ТрБ}} \cdot M_{(\text{Ni}, \text{Zn})}}{5}.$$

Определение железа (III) комплексонометрическим методом. Осадок гидроксида железа растворяют на фильтре в небольшом количестве $\text{HCl}_{\text{конц}}$, приливая ее по каплям (из капельницы). Тщательно промывают фильтр водой, также приливая ее по каплям по краю фильтра, после чего полученный раствор в колбе на 100 мл разбавляют дистиллированной водой до метки.

Затем аликвоту 5 мл нейтрализуют разбавленным раствором аммиака до рН 2 (по бумаге «конго-красный»), нагревают примерно до 60 °С, добавляют сульфосалициловую кислоту и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из красной в желтую.

Расчет концентрации, г/л:

$$[\text{Fe}] = \frac{V_{\text{ТрБ}} \cdot M_{\text{ТрБ}} \cdot 56 \cdot 20}{5}.$$

Лабораторная работа № 3 **Предотвращение минеральных отложений** **в системах охлаждения, отопления** **и горячего водоснабжения**

Для предотвращения минеральных отложений на различных предприятиях широкое распространение получило применение химических реагентов на основе органических фосфонатов и их комплексонов. Использование органофосфонатов для систем теплоснабжения дает возможность полностью или частично отключить водоподготовительные установки (ВПУ) для обработки подпиточной воды этих систем и работать в безнакипном режиме даже на природной воде. Отключение ВПУ позволяет резко сократить стоимость закупаемых реагентов, объем высокоминерализованных сточных вод, трудозатраты на обслуживание ВПУ. Данные ингибиторы подходят для решения указанных задач в химической и нефтяной промышленности, металлургии, теплоэнергетике. Однако их применение очень часто ограничивается высокой стоимостью, использованием комплексонов, содержащих тяжелые металлы. Целью данной работы является исследование эффективности ингибирования солеотложений оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ).

Экспериментальная часть

С помощью мерного цилиндра, отобрать 3 пробы исследуемого раствора по 100 мл и перенести в конические колбы объемом не менее 150 мл. В них проводится исследование по подбору эффективной концентрации ингибитора, для предотвращения солеотложений. Колба № 1 – исходный раствор. В колбы № 2 и № 3 с помощью пипетки на 5 мл добавить заданный преподавателем объем ингибитора (оксиэтилидендифосфоновая кислота). В колбе № 2 будет присутствовать ингибитор в недостатке (эффективность ингибирования солеотложений не должно превышать 50 %), а в колбе № 3 ингибитор в избытке (эффективность ингибирования > 90 %).

В водяную баню поместить колбы на 30 минут. В течение этого времени необходимо определить общую жесткость и щелочность исследуемого раствора. По истечении 60 минут снимаем колбы и даем остыть 5–10 минут, после чего сливаем в канализацию. В результате эксперимента возможно образование отложений как на стенках колбы, так и в самом растворе. Однако нас интересуют солеотложения, образуемые на поверхности колбы, которые не смываются водой, так как данные отложения образуются и в технологическом оборудовании, напрямую увеличивая расход энергоресурсов.

Преподавателем будут предложены два варианта проведения эксперимента:

1) слив растворов провести равномерно, после чего троекратно промыть колбы дистиллированной водой;

2) слив растворов провести равномерно, без промывания дистиллированной водой.

По завершении эксперимента необходимо рассчитать эффективность ингибирования солеотложений. Полученные результаты заносят в табл. 6.

Таблица 6

Результаты ингибирования солеотложений

Исходный раствор	Общая жесткость, мг-экв/л	Щелочность, мг-экв/л	Концентрация ингибитора, мг/л	Количество отложений, мг	Эффективность ингибирования солеотложений, %

Определение общей жесткости раствора. В колбу объемом 100 мл помещают первую часть аликвоты пробы анализируемого раствора объемом 25 мл, 5 мл буферного раствора, от 0,05 до 0,1 г сухого индикатора (хромовый темно-синий) и титруют раствором трилона Б до изменения окраски раствора из розовой в синюю. Проводят аналогичный анализ для второй аликвоты. Если расхождение между двумя объемами трилона Б, пошедшего на титрование, составляет более 0,1 мл, то определение жесткости воды повторяют.

Общая жесткость воды $J_{\text{общ}}$ [мг-экв/л], рассчитывают по формуле

$$J_{\text{общ}} = \frac{V_{\text{ТрБ}} \cdot N_{\text{ТрБ}} \cdot 1000}{V_a},$$

где $V_{\text{ТрБ}}$ – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл;

$N_{\text{ТрБ}}$ – концентрация раствора трилона Б, мг-экв/мл;

V_a – объем аликвоты, взятой для анализа, мл.

Определение общей щелочности раствора. В колбу объемом 100 мл помещают первую часть аликвоты пробы анализируемого раствора объемом мл, от 2 до 4 капель раствора индикатора метилового оранжевого и с помощью бюретки титруют раствором соляной кислоты до изменения окраски раствора из желтой в красную.

При этом в конце титрования соляную кислоту добавляют медленно с выдержкой не менее 30 с после прибавления порции раствора соляной кислоты до установления равновесия. Проводят не менее двух титрований, при этом расхождение между значениями общих объемов соляной кислоты, израсходованных на титрование, не должно превышать 0,1 мл. Если расхождение превышает указанное значение, то титрование повторяют до получения допустимого расхождения результатов.

Общую щелочность Щ, мг-экв/л, рассчитывают по формуле

$$\text{Щ} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_a},$$

где V_{HCl} – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, мл;

N_{HCl} – концентрация раствора соляной кислоты, мг-экв/л;

V_a – объем аликвоты, взятой для анализа, мл.

Определение количества образовавшихся отложений (CaCO₃). В колбы после промывки с помощью пипетки добавить по 25 мл 0,025н раствора соляной кислоты и тщательно перемешать для удаления отложений со стенок колбы. После чего, нейтрализовать оставшуюся кислоту 0,025н раствором гидроксида натрия (25 мл), отобраным пипеткой. С помощью мерного цилиндра добавить 5 мл аммиачного буфера (рН = 10) и один шпатель индикатора хромовый темно-синий. При наличии ионов кальция или магния цвет раствора будет иметь фиолетовую окраску. С помощью бюретки титруем исследуемый раствор 0,025н раствором трилона Б до перехода окраски в синюю:

$$m_{\text{CaCO}_3} = V_{\text{Тр}} \cdot N_{\text{Тр}} \cdot m\text{Э}_{\text{CaCO}_3},$$

где $V_{\text{(Тр)}}$ – объем раствора ТрБ, пошедшего на титрование, мл;

$N_{\text{(Тр)}}$ – нормальность раствора ТрБ, мг-экв/л;

$m\text{Э}_{\text{(ТрБ)}}$ – миллиграмм-эквивалент карбоната кальция, мг (50 мг).

Определение эффективности ингибирования солеотложений. Эффективность ингибирования солеотложений рассчитывается по формуле

$$\text{Э} = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \cdot 100,$$

где A_1 – количество отложений в контрольном опыте, мг;

A_2 – количество отложений в опыте с реагентом, мг.

Список рекомендуемой литературы

1. СанПиН 2.1.5.980-00. 2.1.5. Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. Санитарные правила и нормы (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 22.06.2000) (с изм. от 04.02.2011, с изм. от 25.09.2014).

2. Бондалетова, Л. И. Промышленная экология : учебное пособие / Л. И. Бондалетова, В. Г. Бондалетов. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 247 с.

3. Процессы, аппараты и техника защиты окружающей среды. Часть I. Очистка промышленных сточных вод : учебное пособие / В. И. Легкий, И. Н. Липунов, А. Ф. Никифоров, И. Г. Первова. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2016. – 234 с.

4. Ветошкин, А. Г. Техника и технология обращения с отходами жизнедеятельности. Часть 1. Системное обращение с отходами : учебное пособие / А. Г. Ветошкин. – Вологда : Инфра-Инженерия, 2019. – 440 с. – ISBN 978-5-9729-0233-0.

5. Проскуряков, В. А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В. А. Проскуряков, Л. И. Шмидт. – Ленинград : Химия, 1977. – 464 с.

6. Комплексный ингибитор солеотложений, коррозии и биообрастаний на основе органических фосфонатов / Б. Н. Дрикер, С. А. Тарасова, А. Н. Обожин [и др.] // Энергосбережение и водоподготовка. – 2010. – № 1 (63). – С. 4–6.

7. Magnesium and zinc organophosphonate complexonates as scaling and corrosion inhibitors / B. N. Driker, N. V. Tsiurulnikova, A. A. Protazanov, N. N. Styagov // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2022. – Vol. 11, № 2. – P. 695–704. – DOI 10.17675/2305-6894-2022-11-2-17.

8. Липунов, И. Н. Аналитическое определение качества природных и сточных вод : учебное пособие / И. Н. Липунов, И. Г. Первова, Т. И. Маслакова. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2018. – 119 с. – ISBN 978-5-94984-653-7.

9. Липунов, И. Н. Физико-химические процессы в биосфере. Гидросфера : учебное пособие / И. Н. Липунов, И. Г. Первова, А. Ф. Никифоров. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2019. – 139 с.

Оглавление

Введение.....	3
Теоретическая часть	5
Тема 1. Константа ионизации воды	5
Тема 2. Химические основы нейтрализации сточных вод и их очистки от ионов различных металлов	6
Тема 3. Нейтрализация кислых сточных вод, содержащих ионы цветных металлов	8
Тема 4. Производственные отходы – реагенты для нейтрализации кислых сточных вод	13
Тема 5. Обработка сернокислых травильных сточных вод	14
Тема 6. Формирование осадка гидроксидов и его отделение от нейтрализованных сточных вод	19
Тема 7. Использование аммиака в процессах нейтрализации	23
Тема 8. Нейтрализация высококонцентрированных растворов кислоты с использованием окислительно-восстановительных реакций	26
Лабораторные работы	28
Лабораторная работа № 1. Нейтрализация сернокислых растворов	28
Лабораторная работа № 2. Обезвреживание травильных растворов с извлечением ценных компонентов	30
Лабораторная работа № 3. Предотвращение минеральных отложений в системах охлаждения, отопления и горячего водоснабжения	34
Список рекомендуемой литературы	37