

Министерство образования и науки Российской Федерации
Вологодский государственный университет

Кафедра водоснабжения и водоотведения

Очистка производственных сточных вод

Лабораторный практикум

Факультет экологии

Направление

270800 – Строительство

Магистерская программа

Водоотведение и очистка сточных вод (МП2)

Вологда
2014

УДК 628.3

Очистка производственных сточных вод: лабораторный практикум. – Вологда: ВоГУ, 2014.– 32 с.

Настоящий лабораторный практикум предназначен студентам дневной и заочной формы обучения по направлению подготовки 270800, магистерской программе «Водоотведение и очистка сточных вод» для выполнения курса работ по дисциплине «Очистка бытовых и производственных сточных вод, обработка осадков».

Практикум содержит указания по изучению в лабораторных условиях методов очистки отдельных категорий производственных сточных вод, а также свойств содержащихся в них загрязнений.

Утверждено редакционно-издательским советом ВоГУ

Составители: А.Г. Гудков, канд. техн. наук, доцент
Н.Н. Пашичева, старший преподаватель

Рецензент С.М. Чудновский, канд. техн. наук, доцент кафедры
комплексного использования и охраны
природных ресурсов ВоГУ

Подписано в печать 25.12.2013. Усл. печ. л. . Тираж .

Печать офсетная. Бумага офисная. Заказ № _____

Отпечатано: РИО ВоГУ, г. Вологда, ул. Ленина, 15

Оглавление

Введение.....	3
Лабораторная работа № 1. Изучение реagentного метода нейтрализации сернокислотных сточных вод.....	4
Лабораторная работа № 2. Изучение очистки сульфидсодержащих стоков.....	7
Лабораторная работа № 3. Изучение процесса очистки хромсодержащих стоков реagentными методами.....	11
Лабораторная работа № 4. Определение эффекта удаления синтетических поверхностно-активных веществ из стоков методом флотации.....	15
Лабораторная работа № 5. Комплексная оценка токсичности производственных стоков методом биологического тестирования.....	19
Лабораторная работа № 6. Определение биологической окисляемости загрязнений методом измерения потребления кислорода микроорганизмами активного ила.....	27
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	33

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий практикум предназначен студентам, обучающимся по магистерской программе «Водоотведение и очистка сточных вод» для выполнения курса лабораторных работ по дисциплине «Очистка бытовых и производственных сточных вод, обработка осадков».

В практикуме изложена последовательность выполнения лабораторных работ по исследованию методов очистки сульфидсодержащих и хромсодержащих сточных вод, нейтрализации сернокислотных стоков, очистке стоков от ПАВ, а также оценке содержащихся в сточных водах загрязнений по оказываемому воздействию на микроорганизмы активного ила.

Кроме того, при выполнении предложенных работ учащиеся получают практические навыки по приемам аналитического контроля за качеством сточных вод в процессе их обработки на локальных очистных станциях предприятий.

Выполнение лабораторных работ связано с использованием реальных и модельных производственных стоков, поэтому учащимся необходимо строго соблюдать правила техники безопасности и гигиенические требования. Перед началом каждой лабораторной работы студенты должны четко усвоить ее цель, теоретические основы протекающих процессов и определить порядок проведения работ.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1.

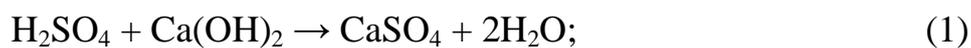
ИЗУЧЕНИЕ РЕАГЕНТНОГО МЕТОДА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СЕРНОКИСЛОТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Введение

Сернокислотные сточные воды могут образовываться на предприятиях химической, машиностроительной и др. отраслях промышленности. Главным методом их обработки является *нейтрализация* – изменение водородного показателя среды до значения в диапазоне $\text{pH} = 6,5\text{--}8,5$. Нейтрализацию можно проводить следующими путями: смешиванием кислых и щелочных сточных вод; добавлением реагентов; фильтрованием кислых стоков через нейтрализующие материалы; абсорбцией аммиака кислыми стоками.

Для **реагентной нейтрализации** производственных сточных вод используют *гидроксид кальция, карбонаты кальция или магнезия* в виде суспензии, *щелочи NaOH и KOH, соду, аммиачную воду или цемент*. Однако наиболее дешевым реагентом является *известковое молоко* (гидроксид кальция) с содержанием активной извести 5–10%.

При нейтрализации производственных сточных вод, содержащих серную кислоту, химическая реакция, в зависимости от применяемого реагента, протекает по следующим уравнениям:



При нейтрализации гашеной известью сточных вод, поступающих после травления чёрных металлов серной кислотой, происходит следующая реакция:



Образующийся в результате нейтрализации *сульфат кальция* (гипс) кристаллизуется из разбавленных растворов в виде $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Растворимость этой соли колеблется от 0,67 до 2,11 г/л и снижается при увеличении температуры. При более высокой концентрации сульфат кальция выпадает в осадок, поэтому при нейтрализации сильных кислот, кальциевые соли которых труднорастворимы в воде, необходимо устраивать *отстойники-шламонакопители*.

Существенным недостатком метода нейтрализации серной кислоты известью является также образование пересыщенного раствора гипса (коэффициент пересыщения может достигать 4–6), выделение которого из сточной воды может продолжаться несколько суток, что приводит к зарастанию трубопроводов и аппаратуры.

Для уменьшения зарастания трубопроводов, по которым транспортируются нейтрализованные известью сернокислотные стоки, применяют методы промывки, увеличивают скорость транспортирования, а также заменяют металлические трубопроводы на полимерные.

Нейтрализация кислых сточных вод может быть реализована с помощью фильтрации через **нейтрализующие материалы**. В качестве загрузки применяют такие горные породы, как *доломит, известняк, магнезит, мел, мрамор* и др. Нейтрализацию соляно- и азотно-, а также сернокислых сточных вод при концентрации серной кислоты не более 1,5 г/л можно проводить на непрерывно действующих фильтрах. Применение подобных фильтров возможно только при отсутствии в кислых сточных водах растворённых солей металлов, поскольку при $pH > 7$ они начинают выпадать в осадок в виде труднорастворимых соединений, которые полностью забивают поры фильтра. Если концентрация серной кислоты больше 1,5 г/л, то количество образующегося сульфата кальция превышает его растворимость (~ 2 г/л), что приводит к его выпадению в осадок. Осадок, покрывая поверхность нейтрализующей загрузки, затрудняет доступ к ней кислоты, в результате чего процесс нейтрализации прекращается.

При нейтрализации стоков с высокой концентрацией серной кислоты загрузка фильтров выполняется из *карбоната магния*, т.к. растворимость образующегося в результате реакции нейтрализации сульфата магния достаточно высока (355 г/л по $MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

Количество реагентов для нейтрализации сточных вод реагентным методом определяется по формуле:

$$G = 100kQaA/B, \text{ кг}, \quad (4)$$

где k – коэффициент запаса расхода реагента по сравнению с аналитическим, (для известкового молока принимается равным 1,1, для известкового теста и сухой извести – 1,5); B – количество активной части в товарном продукте, %; Q – количество сточных вод, подлежащих нейтрализации, m^3 ; a – расход реагента для нейтрализации, кг/кг; A – концентрация кислоты или щёлочи, $кг/m^3$.

При нейтрализации кислых сточных вод, содержащих соли тяжёлых металлов (*свинец, ртуть, медь, кадмий, кобальт* и др.), количество реагентов определяется:

$$G = 100kQ(aA + b_1C_1 + b_2C_2 + \dots + b_nC_n)/B, \text{ кг}, \quad (5)$$

где C_1, C_2, \dots, C_n – концентрация солей металлов в сточных водах, $кг/m^3$; b_1, b_2, \dots, b_n – расход реагентов, требуемых для перевода металлов из растворённого состояния в осадок, кг/кг (табл. 1).

При известном содержании в стоке серной кислоты и железа необходимое количество извести определяется по формуле:

$$G = 100kQ(0,76A + 1,32C)/B, \text{ кг}, \quad (6)$$

где A – содержание серной кислоты, $кг/m^3$; C – содержание железа, $кг/m^3$.

Таблица 1

Удельный расход реагентов, кг/кг, требуемых для осаждения металлов

Металл	Реагент			
	CaO	Ca(OH) ₂	Na ₂ CO ₃	NaOH
Цинк	0,85	1,13	1,6	1,22
Никель	0,95	1,26	1,8	1,36
Медь	0,88	1,16	1,66	1,26
Железо	1,0	1,32	1,9	1,43
Свинец	0,27	0,36	0,51	0,38

Цель работы

Ознакомление с методом реагентной нейтрализации сернокислотных производственных сточных вод.

Приборы, материалы и реактивы

1. Стаканы химические.
2. Колбы конические.
3. Цилиндры мерные.
4. Пипетки.
5. Бюретки.
6. Штатив лабораторный.
7. Стеклоанная воронка, бумажный фильтр.
8. Встряхиватель.
9. Весы лабораторные.
10. Модельные кислые сточные воды.
11. Раствор NaOH.
12. Известь (оксид кальция).
13. Окись магнаия.
14. Индикатор метилоранж.

Методика проведения работы

Определите кислотность модельного раствора (стока) в пересчете на серную кислоту (H₂SO₄), а также содержание в нем железа.

Рассчитайте по формулам (4, 5, 6) количество нейтрализующего реагента для обработки определённого объема стока.

Введите расчётное количество реагента в сток, затем перемешивайте полученную смесь в течение 30 мин.

Отфильтруйте нейтрализованный сток, определите кислотность фильтрата в пересчёте на серную кислоту.

Рассчитайте эффективность применённого метода нейтрализации для данного вида стока по формуле:

$$\mathcal{E} = 100(C_n - C_k)/C_n, \% \quad (7)$$

где C_n и C_k – кислотность до и после нейтрализации соответственно, мг/л.

Результаты проведения процесса нейтрализации занесите в таблицу по форме 1.

Результаты нейтрализации сернокислотных сточных вод

№ п/п	Состав стоков, мг/л					Реагент	Кислотность, мг/л		Эффективность, %
	H ₂ SO ₄	Fe		начальная	конечная	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
...									

Задание

1. Провести нейтрализацию известковым молоком Ca(OH)₂ и щелочью NaOH модельных растворов стоков с различным содержанием серной кислоты и металлов.
2. Сделать вывод об эффективности каждого реагента.

Контрольные вопросы

1. Какие методы нейтрализации вы знаете?
2. Когда применяется метод реагентной нейтрализации?
3. Назовите недостатки нейтрализации сернокислотных стоков известью, а также методы их устранения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2.

ИЗУЧЕНИЕ ОЧИСТКИ СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ

Введение

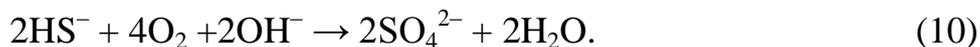
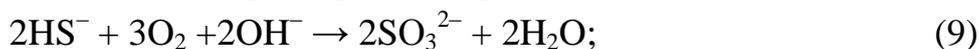
Сероводород, как в свободном состоянии, так и в виде солей сероводородной кислоты (сульфидов и гидросульфидов), встречается в некоторых сточных водах, особенно содержащих белковые вещества, где он является продуктом разложения этих веществ. Кроме того, существует ряд производственных сточных вод, присутствие сероводорода в которых является следствием его образования в ходе технологического процесса. В этих случаях концентрация сероводорода или его солей в сточных водах достигает нередко десятков и сотен миллиграммов на 1 л. К таким сточным водам относятся сточные воды от производств искусственного волокна, от крашения сернистыми красителями и целлюлозных, нефтеперерабатывающих заводов и др. предприятий.

Пороговая концентрация запаха сероводорода лежит в границах от 0,01 до 0,1 мкг/л. В водных растворах сероводород присутствует в трех формах: неионизированный H₂S, в виде *гидросульфид-ионов* HS⁻ и в виде *сульфид-ионов* S²⁻. Относительные концентрации этих форм в водной фазе зависят, прежде всего, от значения pH, в меньшей мере – от ее температуры и общего содержания.

Для очистки сульфидсодержащих стоков широко применяется метод **окисления** кислородом воздуха. Процесс окисления гидросульфидной и сульфидной серы протекает через ряд последовательных стадий при изменении валентности с -2 до $+6$:



Например, при окислении сточных вод варочных цехов ЦБК ($pH = 9-9,5$) протекают следующие реакции:



В процессе окисления величина pH сточной воды понижается. Для увеличения скорости реакции на практике процесс окисления проводится при повышенных температуре и давлении.

Сущность метода анализа на содержание сульфидов. Сульфиды S^{2-} , сульфиты SO_3^{2-} и тиосульфиты $S_2O_3^{2-}$ при их совместном присутствии в слабоокрашенных сточных водах можно определить методом, основанным на том, что сульфиды осаждаются солями цинка и кадмия в виде ZnS и CdS , а сульфиты и тиосульфаты не осаждаются этими солями. Прибавив к раствору глицерин (для предохранения сульфидов от окисления кислородом воздуха) в таком количестве, чтобы его содержание составило 5% , осадок сульфида отфильтровывают и промывают.

Затем в этом осадке определяют суммарное содержание сульфидов, титруя раствор *йодом*. Для анализа на сульфаты и тиосульфаты используется фильтрат, который разделяют на две части: в первой определяют (прибавляя раствор формальдегида) суммарное содержание SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$, во второй – только $S_2O_3^{2-}$ йодометрическим методом.

Цель работы

Ознакомление с очисткой сульфидсодержащих стоков методом окисления кислородом воздуха.

Приборы, материалы и реактивы

1. Компрессор–аэрагор.
2. Цилиндры: 50, 100, 500 мл.
3. Колбы: 250, 500 мл.
4. Сульфидсодержащая сточная вода.
5. Сульфат кадмия или цинка.
6. Тиосульфат натрия – $0,01$ н.
7. Йод – $0,01$ н.
8. Крахмал – $0,5\%$ раствор.
9. Глицерин.
10. Соляная кислота – 10% , разбавленная $1:3$.

Методика проведения работы

Определяется содержание сульфидов в исходной сточной воде по приведенной ниже методике.

Для проведения процесса очистки в цилиндр емкостью 500 мл наливается сульфидсодержащая сточная вода, затем в течение 2 ч производится ее аэрация. По окончании очистки воду необходимо профильтровать.

Определяется содержание сульфидов в очищенной воде. Затем рассчитывается эффективность \mathcal{E} примененного метода очистки:

$$\mathcal{E} = 100(C_{нач} - C_{кон})/C_{нач}, \% \quad (11)$$

где $C_{нач}$ и $C_{кон}$ – концентрация сульфидов в воде до и после очистки соответственно, мг/л.

Результаты процесса очистки заносятся в таблицу по форме 2.

Методика определения содержания сульфид-ионов

1. В коническую колбу емкостью 250 мл наливают 50–100 мл сточной воды и 10 мг глицерина и разбавляют смесь примерно до 150 мл дистиллированной водой. Затем прибавляют 20 мл суспензии карбоната цинка или карбоната кадмия (см. следующий пункт), перемешивают и фильтруют, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 200 мл; осадок переносят на фильтр и промывают его горячей водой.

2. Смешивается 10 мл раствора соли цинка или кадмия с 10 мл раствора карбоната натрия; смесь приготавливается при комнатной температуре, быстро переливая образующуюся суспензию.

3. Фильтр с осадком помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 50 мл раствора йода и подкисляют жидкость 5 мл соляной кислоты. Фильтр измельчают стеклянной палочкой и затем оттитровывают избыток йода раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

4. Расчет содержания сульфид-иона X проводится по формуле:

$$X = 0,1603 \cdot 1000(a \cdot K_1 - v \cdot K_2)/V, \text{ мг/л}, \quad (12)$$

где a – объем прибавленного раствора йода, мл; K_1 – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора йода к точно 0,01 н.; v – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование, мл; K_2 – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,01 н.; 0,1603 – количество сульфид-ионов, эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора йода; V – объем сточной воды, взятой для определения, мл.

5. Суммарное содержание сероводорода, сульфид- и гидросульфид-ионов в расчете на H_2S (X_1) вычисляют по формуле:

$$X_1 = 0,85 \cdot 1000(a \cdot b \cdot K_1 \cdot K_2) / V, \text{ мг/л}, \quad (13)$$

где 0,85 – количество сероводорода, эквивалентное 1 мл 0,05 н раствора йода.

По найденному общему содержанию сероводорода, гидросульфида и сульфид-ионов можно рассчитать отдельно концентрации H_2S , HS^- , S^{2-} , если из-

вестна концентрация ионов водорода (рН) стоков. Для этого используют данные табл. 2 по константам диссоциации сероводорода при разных температурах и при солесодержании 1 г/л и 4,5 г/л.

б. Относительное содержание гидросульфид-ионов HS^- (% , в расчете на H_2S) находят, вычитая из 100% указанные в табл. 2 значения. По общему содержанию сероводорода и гидросульфид-ионов, выраженному в мг/л H_2S , рассчитывают количество каждого компонента.

Сульфид-ионы S^{2-} появляются в заметных количествах при значениях $pH > 10$; при $pH = 11$ сульфид-ионов содержится 1%, при $pH = 12$ – 9%, при $pH = 12,5$ – 24%, при $pH = 13$ – 50%.

Таблица 2

Относительное содержание H_2S , %

рН	Т = 25 °С		Т = 15 °С	
	Солесодержание, г/л:			
	≈ 1	≈ 4,5	≈ 1	≈ 4,5
5,8	94,0	93,1	95,3	94,8
6,2	85,7	84,3	89,1	87,9
6,6	72,3	68,1	76,4	74,3
6,8	60,3	57,1	67,1	64,6
7,0	48,9	45,9	56,2	53,5
7,2	37,6	34,9	44,9	42,0
7,6	19,4	17,6	24,4	22,4
8,0	8,7	7,8	11,4	10,3
8,4	3,7	3,3	4,9	4,4
8,8	1,5	1,3	2,0	1,7
9,2	0,6	0,5	0,8	0,7

Задание

1. Определить содержание всех форм сероводорода в сульфидсодержащей сточной воде.
2. Провести очистку стоков методом окисления, определить эффективность данного метода.

Форма 2

Результаты очистки сульфидсодержащих сточных вод

№ пробы	Состав стоков								Эффективность очистки, %
	До очистки, мг/л				После очистки, мг/л				
	H_2S	HS^-	S^{2-}	рН	H_2S	HS^-	S^{2-}	рН	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
...									

Контрольные вопросы

1. Какие источники загрязнения вод сульфидами вы знаете?
2. Какие существуют методы очистки сульфидсодержащих стоков?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ РЕАГЕНТНЫМИ МЕТОДАМИ

Введение

В сточных водах металлургических и машиностроительных предприятий, а также текстильных, лакокрасочных, резинотехнических, стекольных, керамических, кожевенных, химических, бумажных, спичечных и многих других производств содержатся соединения хрома.

Хромсодержащие стоки – это стоки от промывки деталей после хромирования, пассивирования, полирования нержавеющей сталей, снятия меди и никеля, а также отработанные растворы электролитов этих процессов. Содержащийся в них хром находится в виде соединений шестивалентной формы окисления Cr^{6+} . Доля хромсодержащих стоков составляет около 40% от общего количества сточных вод гальванических цехов и травильных отделений.

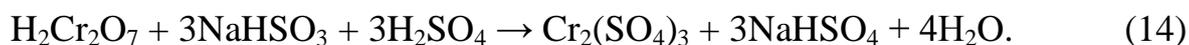
В результате недостаточной очистки этого вида сточных вод и последующего сброса могут загрязняться природные водоемы. Соединения хрома в концентрации 0,1 мг/л, губительно действуя на флору и фауну водоемов, тормозят процессы самоочищения. Из отдельных соединений Cr^{6+} наиболее вредное воздействие оказывают *хроматы* (например, NaCrO_4), *бихроматы* (например, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и *хромовый ангидрид* CrO_3 .

Сточные воды, содержащие соединения шестивалентного хрома, должны подвергаться обязательной очистке. Существуют различные способы очистки хромсодержащих стоков: *электрохимический, биохимический, ультрафильтр-рационный, сорбционный, реагентный*.

Одним из наиболее применяемых – реагентный способ обезвреживания, основан на **восстановлении ионов шестивалентного хрома** до трехвалентного состояния в кислой среде с последующим **осаждением гидроксида** в щелочной среде.

В качестве восстановителей могут быть использованы активный уголь, сульфат закисного железа, бисульфит натрия, водород, диоксид серы, отходы органических веществ, пиритные огарки и т.д. На практике наибольшее распространение получили растворы *гидросульфита (бисульфита) натрия* NaHSO_3 .

Хромсодержащие стоки подаются в установку, куда поступает и 10-процентный раствор гидросульфита натрия. Реакция восстановления протекает в кислой среде:



Для восстановления одной части Cr^{6+} по стехиометрическому соотношению требуется три части гидросульфита, однако на практике применяют 5-7-кратный избыток. При необходимости добавляется 10-процентный раствор серной кислоты для поддержания $\text{pH} = 2-3$. Время контакта стоков с реагентом

тами составляет 5–10 минут. Затем сточные воды поступают на нейтрализацию известковым молоком или раствором соды. При pH = 8–9 основная масса растворенного в воде Cr³⁺ выпадает в осадок в виде гидроксидов. При введении в реакционную камеру флокулянта, например, 10-процентного раствора полиакриламида в количестве 2–3 мг/л стока сокращается время осаждения и уменьшается объем осадка. Полное осаждение металлов достигается при 10-процентном избытке нейтрализующего реагента. После нейтрализации стоки направляются в отстойник, затем на вакуум-фильтр.

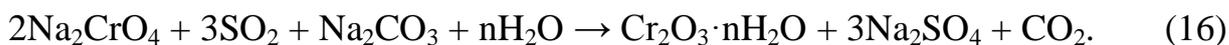
Остаточная концентрация Cr(OH)₃ в очищенной воде составляет не более 0,05 мг/л. Применение этого способа не всегда обеспечивает нужную степень очистки. Кроме того, осадок после отстаивания еще требует значительных затрат на обезвоживание.

Хорошие результаты получаются при использовании в качестве восстановителя *сульфата железа* FeSO₄. Процесс с достаточно высокой скоростью можно проводить как в кислой, так и в щелочной среде. Например, в присутствии серной кислоты восстановление происходит по следующей реакции:



К недостаткам этого способа является более чем четырехкратное увеличение объема образующихся при последующей нейтрализации осадков, поскольку на 1 массовую часть осадка гидроокиси хрома дополнительно образуется примерно 3 массовые части осадка гидроксида железа.

В качестве реагента можно применять также *диоксид серы* SO₂ в присутствии *соды*, процесс восстановления проводится при температуре 90°C:



После отделения осадка его прокаливают и получают стандартный оксид хрома.

Преимущества реагентных способов заключаются в высокой степени очистки, возможности автоматизации, относительной простоте в эксплуатации.

Основные недостатки: высокое солесодержание очищенной воды, большой расход реагентов, потребность в значительных площадях для реагентного хозяйства и шламоотвалов, трудности извлечения из шламов осажденных металлов.

Для обезвреживания хромсодержащих стоков, кроме реагентных, могут применяться и другие методы:

- *электро- и гальванокоагуляция* на основе анодного растворения железа;
- *ионный обмен* с помощью синтетических ионообменных смол (*ионитов*);
- *мембранные технологии*, включающие *обратный осмос* и *электродиализ*;
- *биохимическая очистка*, в этом случае восстановление шестивалентного хрома осуществляется в нейтральной или слабощелочной среде с глубоким осаждением Cr³⁺ в виде гидроксида под действием специальной культуры микроорганизмов.

Цель работы

Изучение процесса химического восстановления ионов шестивалентного хрома до трехвалентной формы с последующим осаждением.

Приборы, материалы и реактивы

1. Стаканы и пробирки химические.
2. Фарфоровые чашки.
3. Колбы и цилиндры мерные.
4. Пипетки.
5. Бюретки.
6. Воронка и бумажные фильтры.
7. рН-метр.
8. Серная кислота – 10-процентный раствор, 2 н.
9. Раствор NaOH – 2 н.
10. Раствор бихромата калия.
11. Бисульфит натрия – 10-процентный раствор.
12. Сульфат железа (II) – 10-процентный раствор.
13. Известковое молоко.
14. Перекись водорода – 3%.
15. Диэтиловый спирт.

Методика проведения работы

По уравнениям реакций (14, 15) рассчитывается количество реагентов (бисульфита натрия, сульфата железа и серной кислоты), необходимое для восстановления Cr^{6+} из раствора.

Исследуемый хромсодержащий раствор (30–100 мл) подкисляется 10-процентным раствором серной кислоты до $\text{pH} = 2\text{--}3$. В подкисленный раствор добавляется реагент-восстановитель в избытке от рассчитанного количества. Для бисульфита натрия требуется 5-кратный избыток, для сульфата железа – примерно больше в 1,1–1,3 раза.

Раствор перемешивается и отстаивается 10 минут. По истечении времени необходимо осадить восстановленный Cr^{3+} , добавляя известковое молоко (или щелочь) до значения pH в растворе 8,5–9. Полученный осадок отфильтровывается, а фильтрат проверяется на наличие Cr^{6+} и Cr^{3+} (методика приведена ниже).

При обнаружении Cr^{6+} необходимо повторить реакцию восстановления. При обнаружении Cr^{3+} необходимо повторить реакцию осаждения и вновь отфильтровать и проверить на наличие Cr^{3+} .

Методика определения наличия Cr^{6+}

В пробирке смешивается 5–8 капель 3-процентного раствора перекиси водорода, 3–5 капель 2 н. раствора серной кислоты и 5–8 капель диэтилового спирта. В эту смесь прибавляют 3–5 капель исследуемого раствора и тотчас же сильно взбалтывают, затем дают отстояться. В присутствии ионов хромата или бихромата эфирный слой окрашивается в **синий цвет**.

Методика определения наличия Cr^{3+}

В фарфоровой чашке обрабатывают 3–5 мл исследуемого раствора 3–5 каплями 2 н. раствора щелочи и 3–5 каплями 3-процентного раствора перекиси водорода. Раствор кипятят до тех пор, пока полностью не прекратится выделение пузырьков кислорода. В присутствии хрома раствор окрасится в **желтый цвет**.

Исходные данные и полученные результаты сводятся в таблицу по форме 3.

Форма 3

Результаты восстановления Cr^{6+} и осаждения Cr^{3+}

Содержание Cr^{6+} , мг/л	Количество применяемых реагентов, мг						
	бисульфита натрия NaHSO_3		сульфата железа FeSO_4		серной кислоты H_2SO_4		извест. молока (щелочи)
	расчет	факт.	расчет	факт.	расчет	факт.	факт.
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
...							

Задание

1. Провести очистку модельного раствора от соединений хрома по отдельности двумя реагентами: бисульфитом натрия и сульфатом железа.
2. Сделать вывод об эффективности каждого реагента для очистки хромосодержащих стоков.

Контрольные вопросы

1. Какие методы применяют для восстановления шестивалентного хрома?
2. Назовите достоинства и недостатки методов очистки хромосодержащих стоков.
3. Какую реакцию среды необходимо поддерживать для восстановления Cr^{6+} бисульфитом натрия и для осаждения Cr^{3+} ?
4. Нужен ли избыток реагента сульфата железа при восстановлении Cr^{6+} ?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТА УДАЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ СТОКОВ МЕТОДОМ ФЛОТАЦИИ

Введение

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – химические соединения, которые, концентрируясь на поверхности раздела термодинамических фаз, вызывают снижение поверхностного натяжения.

Синтетические ПАВ в настоящее время широко применяются во многих отраслях промышленности – текстильной, кожевенной, оптической, бумажной и других в качестве моющих, смачивающих, выравнивающих средств. Многие предприятия этих отраслей промышленности сбрасывают без очистки в системы водоотведения сточные воды, содержащие высокие концентрации ПАВ, что является недопустимым, так как наличие ПАВ отрицательно сказывается на биологической очистке стоков.

Для очистки таких сточных вод допускается их разбавление бытовыми стоками. В тех случаях, когда нельзя обеспечить соответствующего разбавления производственных сточных вод, требуется предварительное снижение концентрации ПАВ. Для надежного и экономичного удаления ПАВ из сточной жидкости применяют метод *флотации*, который в данном случае называют **пенной сепарацией** или пенным концентрированием.

Флотационные процессы определяются как процессы молекулярного прилипания частиц флотируемого материала к поверхности раздела фаз: газ–вода, что обусловлено избытком свободной энергии поверхностных пограничных слоев, а также особыми явлениями пограничного смачивания, которые возникают в местах соприкосновения трех фаз: жидкость–газ–твердое тело. В настоящее время флотация применяется как метод очистки сточных вод от определенной части растворимых веществ и некоторых нерастворимых загрязнений.

В процессе флотации после диспергирования воздуха в сточной жидкости происходит всплывание молекул или мицелл ПАВ вместе с пузырьками воздуха на поверхность. Образующийся слой насыщен ПАВ и дисперсными частицами.

Сцепление молекул или мицелл ПАВ с воздушными пузырьками в жидкости обуславливается избытком свободной поверхностной энергии на всех участвующих в процессе поверхностях раздела: вода, воздух и дисперсная частица. Одним из основных физико-химических факторов флотационного процесса является *адсорбция*. Поднимающийся вверх воздушный пузырек при прохождении через жидкость окружается молекулами или мицеллами ПАВ.

При непрерывной подаче воздуха на поверхности сточной жидкости образуется слой пены. При разрушении пены образуется флотоконденсат, содер-

жащий 2–3 г ПАВ в 1 л. В промышленных флотационных установках предусмотрена система сбора и удаления флотационной пены и последующего ее разрушения струями воды или пара. Эффект удаления ПАВ из сточной жидкости во флотаторе зависит от начальной концентрации ПАВ, интенсивности подачи воздуха и продолжительности флотации. Чем больше начальная концентрация ПАВ, тем выше эффект флотации из сточной жидкости.

В процессе флотации происходит не только извлечение ПАВ, но и одновременное удаление из воды суспензированных и эмульгированных загрязнений, а также частичное удаление растворенных веществ.

Достоинствами флотации является непрерывность процесса, широкий диапазон применения, небольшие капитальные и эксплуатационные затраты, простое аппаратное оформление и возможность получения шлама с низкой влажностью. Кроме того, флотация сопровождается аэрацией сточных вод и снижением концентрации микроорганизмов.

Цель работы

Ознакомление с удалением из сточной воды синтетических ПАВ методом пневматической флотации.

Приборы, материалы и реактивы

- | | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Лабораторный флотатор. | 8. Фотоэлектроколориметр. |
| 2. Воздушный компрессор. | 9. Водяная баня. |
| 3. Стаканы и пробирки химические. | 10. СПАВ. |
| 4. Фарфоровые чашки. | 11. Этиловый спирт. |
| 5. Цилиндры мерные. | 12. Раствор роданокобальта аммония. |
| 6. Делительная воронка. | 13. Хлороформ. |
| 7. Аналитические весы. | 14. Дистиллированная вода. |

Методика проведения работы

На аналитических весах отвешивают навеску ПАВ, затем ее растворяют в одном литре воды для получения раствора определенной концентрации (25, 50, 75, 100 мг/л). Полученный раствор заливают в сосуд-флотатор (рис. 1), в нижнюю часть сосуда вводят трубку для подачи воздуха, соединенную с воздушным компрессором. Включают компрессор и с этого момента следят за образованием пены. Через каждые 10 мин замеряют объем сконденсированной из пены жидкости, перенося ее в мерный цилиндр.

Флотацию заканчивается, когда процесс пенообразования заметно снизится или прекратится. Результаты исследования заносятся в форму 4, по полученным данным строят график зависимости количества конденсата по объему от

продолжительности флотации.

По окончании процесса флотации производится анализ очищенной воды на ПАВ колориметрическим методом (см. ниже). Результаты заносятся в форму 5.

Методика определения содержания ПАВ

1. Исследуемая вода в количестве 2 мл разбавляется дистиллированной водой до объема 5 мл и выпаривается в фарфоровой чашечке досуха. Остаток обрабатывают 1 мл этилового спирта, обмывая им всю поверхность чашки, и смывается в делительную воронку, используя для этого 4–5 мл дистиллированной воды.

2. В делительную воронку наливают 20 мл раствора роданокобальта аммония и прибавляют 5 мл пробы. Содержимое воронки взбалтывают 1 мин. и дают постоять 5 мин. Прибавляют 4 мл хлороформа, взбалтывают 1 мин. и оставляют до расслоения жидкости. Слой хлороформа сливают через маленькую воронку, предварительно закрытую тампоном ваты, пропитанной хлороформом, в калиброванную пробирку вместимостью 10 мл.

3. Извлечение повторяют еще одной порцией хлороформа 4 мл и третьей порцией 2 мл, собирая хлороформные экстракты в ту же пробирку. Затем опускают эту пробирку на 5 мин в водяную баню (при 20°C) и, если необходимо, доливают до метки хлороформом и перемешивают.

4. Окрашенный хлороформный раствор переносят в кювету с толщиной слоя 3 см, и измеряют оптическую плотность, поместив во вторую кювету раствор холостого опыта, для которого берут дистиллированную воду.

5. Результат определения находят по калибровочному графику, для построения которого отбирают порции 0; 0,15; 1; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5 мл стандартного раствора определяемого вещества, затем разбавляют каждую порцию дистиллированной водой до 5 мл и проводят анализ на содержание ПАВ.

Форма 4

Результаты проведения флотации

№ п/п	Продолжительность, мин	Объем конденсата, мл
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
1	10	
2	20	
3	30	
4	40	
5	50	
6	60	
...	...	

Результаты удаления ПАВ методом флотации

№ п/п	Концентрация ПАВ, мг/л		Эффект очистки, %
	начальная	конечная	
1	2	3	4
...			

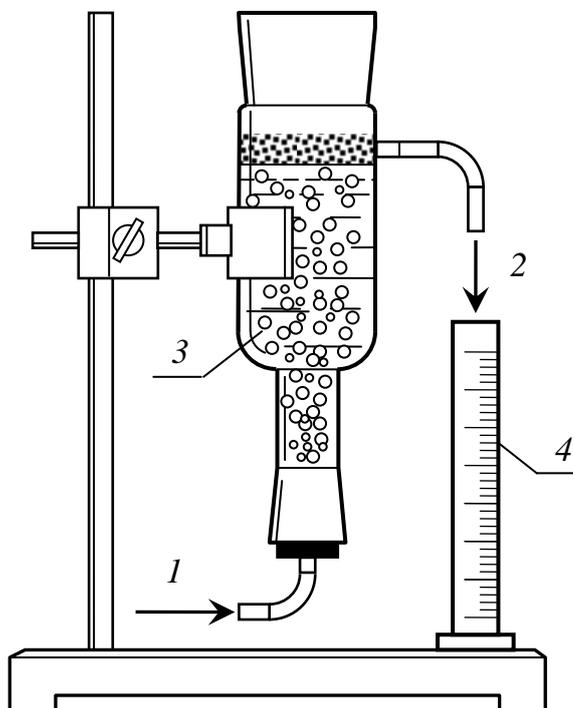


Рис. 1. Схема лабораторной флотационной установки:
 1 – подача воздуха, 2 – отбор проб, 3 – сосуд-флотатор,
 4 – цилиндр для сбора пены

Задание

1. Провести процесс удаления ПАВ методом воздушной флотации из растворов нескольких начальных концентраций. Рассчитать эффективность удаления ПАВ.

2. Построить графики изменения объема флотоконденсата от продолжительности флотации.

2. Сделать вывод об эффективности процесса флотации.

Контрольные вопросы

1. Что такое пенная сепарация?
2. В чем состоят преимущества метода флотации?
3. Какой вред окружающей среде наносят неочищенные стоки, содержащие ПАВ?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5.

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОКОВ МЕТОДОМ БИОЛОГИЧЕСКОГО ТЕСТИРОВАНИЯ

Введение

Сточные воды могут быть загрязнены разнообразными химическими веществами. Одновременное присутствие в них фенолов, тяжелых металлов, нефтепродуктов, поверхностно-активных и других химических веществ создает значительные трудности при контроле загрязнения и оценке их качества. Однако указанная задача успешно решается с помощью методов, позволяющих оценить опасность химических веществ на основе наблюдений и экспериментов с водными организмами, жизнедеятельность которых нарушается в токсичной среде. Вывод о присутствии в водной среде токсичных агентов по показателям биологических реакций живых организмов получил название *биологического теста*.

Биологическое тестирование представляет собой один из основных методов интегральной оценки качества жидких отходов, природных и сточных вод. Под термином «**биотест**» понимается оценка (испытание) в строго определенных условиях действия вещества или комплекса веществ на водные организмы путем регистрации изменений того или иного биологического (физиолого-биохимического) показателя исследуемого объекта по сравнению с контролем. Подопытные организмы именуются в этом случае тест-объектами или *гидробионтами*, а процесс проведения испытания - *биотестированием*.

Тестирование предполагает возможность количественных измерений анализируемого показателя, т.н. прирост биомассы, активность газообмена, электрофизиологические характеристики. Задача такого испытания - наглядно показать наличие в воде (природной или сточной) биологически опасных химических агентов или их комплекса и оценить степень этой опасности для живых организмов, обитающих в воде или потребляющих ее.

В настоящее время предложено и используется большое количество методик биотестирования, в которых в качестве тест-объектов выступают микроорганизмы, водоросли и зоологические объекты. Наиболее важной представляется оценка токсичности компонентов сточных вод, основанная на измерении активности жизнедеятельности микроорганизмов активного ила, которые обеспечивают биологическую очистку. Перспектива использования этих методов велика, поскольку микроорганизмы проявляют специфическую чувствительность к токсичным веществам, присутствующим в воде и могут быть качественными и количественными индикаторами их присутствия.

Методы микробиологической индикации подразделяются на *экспресс-методы* и длительные, т. е. *хронические тесты*. Для целей констатации присутствия токсичных веществ в воде, а также для их косвенного количественного определения большое значение имеют экспресс-методы. Из наиболее

доступных и наглядных в настоящее время стандартных методов являются методы, основанные на измерении дегидрогеназной активности ила из аэротенков очистных сооружений. Процессы окисления загрязняющих прежде всего органических веществ протекают в клетках микроорганизмов при активном воздействии ферментов. В активном иле бактерии синтезируют около ста различных ферментов. Каждый фермент селективно воздействует и катализирует обычно только одну из многочисленных стадий превращений, которые претерпевают загрязнители при их окислении.

Одним из важнейших ферментов, катализирующих непосредственно окислительно-восстановительные превращения органических компонентов (субстрата), являются **дегидрогеназы**.

Дегидрогеназы – ферменты, катализирующие процесс дегидрирования углеводородных субстратов. Они активируют определенные атомы водорода в молекуле субстрата, придавая им способность переходить с субстрата на соответствующий акцептор с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом. Акцептором водорода и электронов может быть кислород или другое соединение, участвующее в цепи переноса электрона и водорода.

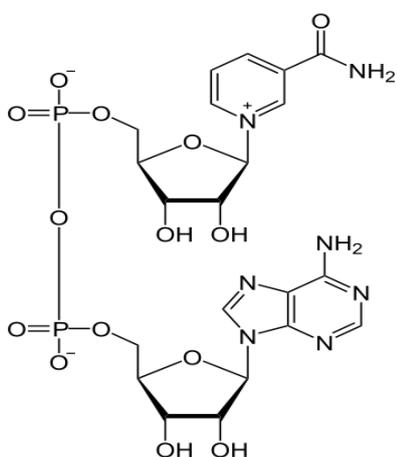


Рис. 2. Никотинамидадениндинуклеотид

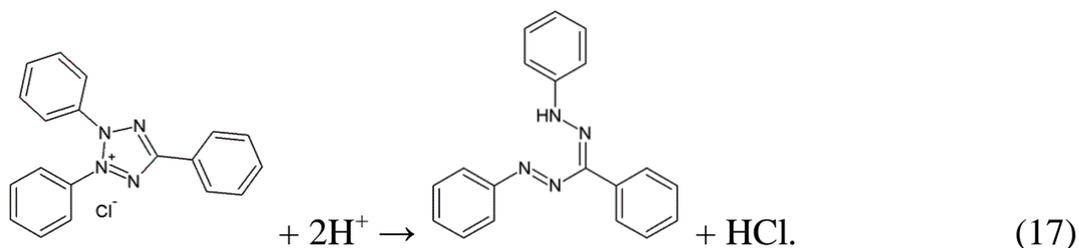
По химической природе дегидрогеназы бывают пиридиновыми и флавиновыми. Они имеют в своем составе белковую часть – *апофермент* и *кофермент* (никотинамидадениндинуклеотид (рис. 2)).

Каталитическую активность определяет атом азота, отмеченный как +, к которому происходит присоединение протона, в результате чего кофермент восстанавливается.

Общая *дегидрогеназная активность ила (ДАИ)* характеризует его биохимическую активность. Снижение величины ДАИ свидетельствует о снижении жизнедеятельности микроорганизмов и уменьшении очищаемой способности ила, что в условиях достаточной концентрации усвояемых форм органических соединений обусловлено наличием токсичных веществ.

Активность дегидрогеназ можно определить с использованием в превращениях молекулы красителя.

Так, для *тетразолиевых красителей* характерно, что окисленные формы их бесцветны, а восстановленные – ярко окрашены.



Таким образом, молекулы указанного соединения могут акцептировать водород субстрата с помощью дегидрогеназ по следующей схеме:



где А – субстрат, ТТХ – трифенилтетразолий хлористый.

Цель работы

Ознакомление с методом оценки токсичности компонентов сточных вод по дегидрогеназной активности ила. Определение токсичности индивидуальных компонентов и их смеси в модельных растворах сточных вод, характерных для отдельных производств.

Приборы, материалы и реактивы

1. Термостат.
2. Фотоэлектродколориметр.
3. Центрифуга.
4. Центрифужные пробирки.
5. Мерные колбы.
6. Раствор глюкозы – 0,04%.
7. Раствор ТТХ – 0,5%.
8. Органический растворитель – ацетон или изопропиловый спирт.
9. Серная кислота концентрированная.
10. Дистиллированная вода.
11. Модельные растворы компонентов сточных вод.

Методика проведения работы

Принцип определения ДАИ заключается в измерении количества красного **формазана**, который образуется в результате восстановления бесцветной окисленной формы *трифенилтетразолия хлористого* (ТТХ), являющегося акцептором хлористого водорода, переносимого от окисляемых субстратов ферментами дегидрогеназами. Количество образованного формазана пропорционально активности дегидрогеназ и, соответственно, обратно пропорционально величине токсичности исследуемого объекта.

Для определения количества образованного формазана необходимо предварительно построить калибровочный график.

В опытах используется активный ил из азротенков-регенераторов городских канализационных очистных сооружений.

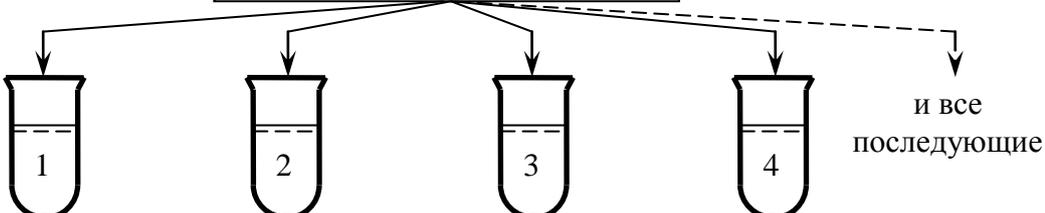
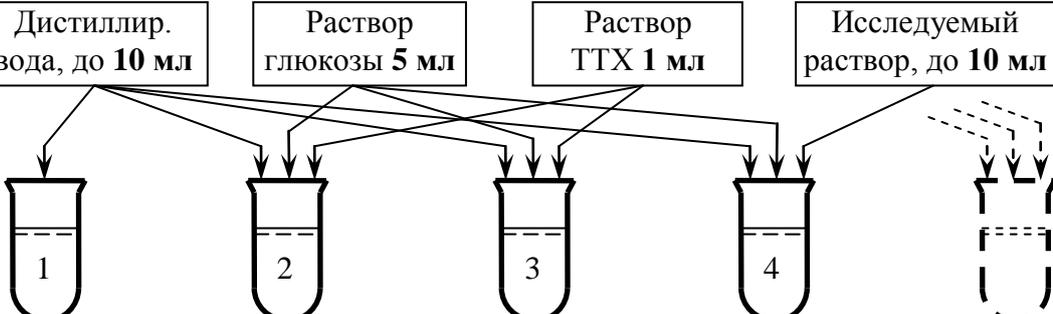
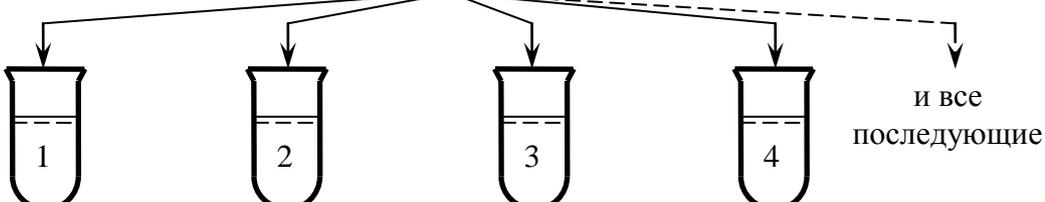
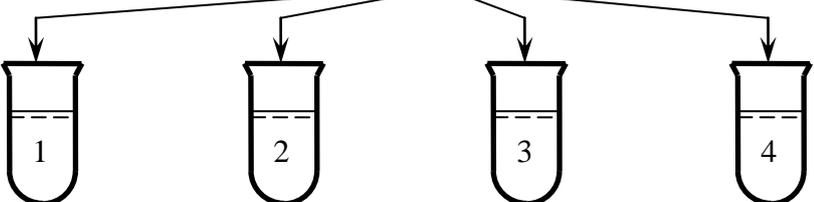
Перед проведением опыта активный ил разбавляют иловой водой в соотношении 1:1 по объему. Пробы активного ила объемом 5 мл отбирают из емкости с помощью пипетки, помещают в пронумерованные пробирки (**операция 1** в табл. 3).

После этого пробирки с илом центрифугируют в течение двух минут на центрифуге при скорости вращения 3600-4000 об/мин (**операция 2**).

Затем из них сливают надосадочную жидкость, и вместо нее заливают (**операция 3**) в первую пробирку дистиллированную воду до 10 мл, во вторую и все последующие по 5 мл раствора глюкозы (0,04%) и по 1 мл раствора ТТХ (0,5%).

Таблица 3

Операционная схема проведения опытов

№ операции	Действие
1	<p style="text-align: center;">10 мл активного ила</p> 
2	<p>Центрифугирование, 2 мин → Удаление надосадочной жидкости</p>
3	
4	<p>Термостатирование при 37°C в течение 55 мин</p>
5	<p style="text-align: center;">0,1 мл серной кислоты</p> 
6	<p>Центрифугирование, 2 мин → Удаление надосадочной жидкости</p>
7	<p style="text-align: center;">5 мл органического растворителя</p> 
8	<p>Центрифугирование, 2 мин → Растворитель сливают в колбу</p>

Операция повторяется дважды, после чего объем раствора в колбе доводят до 25 мл

9	Колориметрирование на ФЭК
----------	----------------------------------

После этого во второй и третьей пробирке доводят объём жидкости до 10 мл дистиллированной водой. В четвертую и все последующие добавляют исследуемые растворы с заданной концентрацией загрязнителей, также доводя объём жидкости до 10 мл.

Содержимое всех пробирок перемешивают стеклянной палочкой, пробирки закрывают пробками и ставят в термостат, где выдерживают при температуре 37°C в течение 55 мин (**операция 4**).

После окончания периода инкубации для остановки ферментативной реакции в каждую пробирку добавляют по капле концентрированной серной кислоты (**операция 5**).

Затем пробирки центрифугируют и сливают надосадочную жидкость (**операция 6**).

Экстракцию формазана из клеток активного ила (**операция 7**) проводят двумя порциями органического растворителя по 5 мл каждая до полного обесцвечивания хлопьев ила.

После каждой экстракции пробирки центрифугируют (**операция 8**) и окрашенный раствор сливают в мерную колбу на 10 мл.

Собранные растворы доводят до метки и колориметрируют на ФЭК с синим светофильтром в кювете с толщиной слоя раствора 0,5 см. Количество образованного в каждой пробирке формазана за вычетом холостой пробы подсчитывают по калибровочной кривой.

Степень токсичности исследуемых растворов I рассчитывают по формуле:

$$I = \frac{ДАИ_{\text{контр.пробирка 2,3}} - ДАИ_{\text{опыт}}}{ДАИ_{\text{контр.пробирка 2,3}}} \cdot 100, \% . \quad (19)$$

Если $ДАИ_{\text{опыт}}^* \geq ДАИ_{\text{контр.пробирка}}$, то исследуемый раствор не токсичен, и органические и другие компоненты в нем подвергаются биологическому окислению.

Исходные данные (состав исследуемых растворов) и полученные результаты сводятся в таблицу по форме 6.

Форма 6

Степень токсичности I растворов по методу ДАИ

№ опыта	Компоненты растворов		$ДАИ_{\text{опыт}}$	I	Примечания
	вещество	концентрация			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
...					

* Величина $ДАИ$ определяется количеством мг формазана, образующегося в литре смеси активного ила и исследуемых растворов, и находится из выражения: $ДАИ = a \cdot 100$ мг/л, где a – количество формазана, определенного из калибровочного графика.

--	--	--	--	--	--

В дальнейшем анализируется зависимость I от концентрации отдельных компонентов растворов или их смеси. Проводится сопоставление результатов со значениями концентраций МКБ для исследуемых соединений.

Задание

Методом ДАИ провести определение токсичности отдельных индивидуальных веществ - ионов металлов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , органических соединений - фенола, хлорамина, μ -крезола и их смеси в различной комбинации и оценить возможность прогнозирования комплексного токсичного действия исследуемых агентов. Состав компонентов исследуемых растворов для оценки их токсичности представлен в табл. 4.

Таблица 4

Состав растворов (модельных сточных вод)

№ раствора	Компоненты, мг/л							
	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Фенол	Хлорамин	μ -крезол
1	1							
2	10							
3	20							
4		10						
5			1					
6				0,1				
7					5			
8						500		
9							3	
10							30	
11								500
12	10				20			
13	10	10						
14	0,1		1	0,1	2			
15	1					500		
16	1						3	
17	1						30	
18	5						30	
19						500		250
20							3	500

При расчетах состава сточных вод, сбрасываемых в естественный водоем и содержащих несколько веществ с одинаковым *лимитирующим показателем вредности* (ЛПВ), принимается, что сумма отношений концентраций каждого из веществ к соответствующим ПДК не должна превышать единицы:

$$\frac{C_1}{ПДК_1} + \frac{C_2}{ПДК_2} + \dots + \frac{C_n}{ПДК_n} \leq 1. \quad (20)$$

Это выражение предполагает *аддитивность* свойств токсичности отдельных компонентов.

Полученные данные сводятся в таблицу по форме 7.

Форма 7

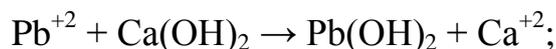
Оценка токсичности компонентов производственных сточных вод по дегидрогеназной активности активного ила

Состав раствора	Концентрация, мг/л	Снижение ДАИ, % контрольных проб			Характеристика токсичного действия
		при действии одного компонента	при комбинированном действии	ожидаемый прогноз	
1	2	3	4	5	6
...					

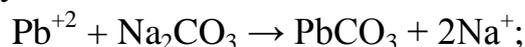
Контрольные вопросы

1. Какие задачи решает биологическое тестирование?
2. Требования, предъявляемые к сточным водам, направляемым на биологическую очистку.
3. Соотношение БПК и ХПК как показатель качества сточных вод.
4. Какие задачи решает биохимическая очистка? Аэробные методы биохимической очистки. Характеристика и устройство основных сооружений станции очистки сточных вод.
5. Классификация сточных вод и основные принципы выбора схем очистки.
6. Сточную воду производства предполагается отправить на биологическую очистку. Какие предварительные действия Вы проведете, чтобы убедиться в принципиальной возможности такого решения? Какие количественные характеристики необходимо проанализировать?
7. Свинец содержится в сточных водах многих производств. Обработку таких вод осуществляют путем химического осаждения и седиментации осадка. В качестве химических осадителей используют:

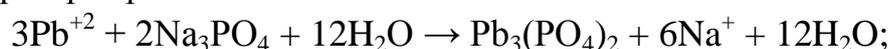
а) известь:



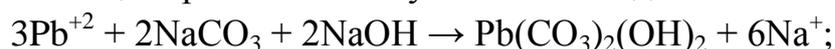
б) каустическую соду:



в) тринатрийфосфат:



г) сочетание кальцинированной и каустической соды:



Допустимое содержание свинца в сточной воде 0,05 мг/л Pb^{+2} .

Какую из реакций предпочтительнее использовать?

Какими соображениями Вы при этом руководствовались?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА МИКРООРГАНИЗМАМИ АКТИВНОГО ИЛА

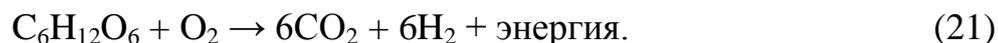
Введение

Важная роль в естественном круговороте веществ, протекающем в биосфере между живыми организмами и неорганической средой, принадлежит процессам разложения органических соединений. Биологическое равновесие в отдельных экологических системах поддерживается только в случае компенсации процессов разложения и синтеза органических соединений.

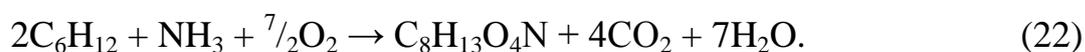
Существенный вклад в указанные процессы вносит бактериальное разложение веществ, прежде всего органической природы. Появление в этом цикле биологически неразлагаемых соединений влечет за собой накопление их на определенных трофических уровнях, нарушение естественного круговорота и другие отрицательные экологические последствия.

Учитывая это, биологическое разложение органических веществ представляется одной из важнейших характеристик при оценке их возможного отрицательного воздействия.

Для метаболизма большей части микроорганизмов характерно потребление кислорода. Химизм процессов ферментативного окисления органических соединений (*субстрата*) многообразен и сложен, однако, суммарная формула процесса может быть выражена как:



Процесс окисления может быть направлен не только на получение организмами энергии, но и на увеличение их биомассы, как например:



Состав $C_8H_{13}O_4N$ отвечает синтезу клеточной массы бактерий *Brevibacterium flavum*.

Потребление микроорганизмами кислорода формально описывается выражением:

$$\frac{dC}{dt} = K_v (C_p - C) - K_\delta X, \quad (23)$$

где K_v – объемный коэффициент массопередачи кислорода; C_p , C – концентрация кислорода (равновесная и рабочая соответственно); K_δ – удельная скорость потребления кислорода единицей биомассы микроорганизмов; X – масса микроорганизмов в единице объема среды.

Первый член уравнения показывает на движущую силу процесса переноса кислорода в объеме среды, второй указывает на скорость его потребления (интенсивность дыхания микроорганизмов).

Показателем общей интенсивности микробиологического процесса может служить количество потребляемого кислорода. Для оценки химической активности микроорганизмов определяют степень поглощения кислорода в течение определенного промежутка времени. Для получения количественных показателей необходимо знать концентрацию активного ила.

Удельная величина потребления кислорода для активного ила оценивается величиной R , отнесенной к единице объема – [мг O_2 /л·ч] или единице массы сухого остатка активного ила – [мг O_2 /г·ч].

Различают три показателя потребления кислорода: **эндогенное** $R_{эндог}$, **экзогенное** $R_{экз}$ и **при окислении исследуемого субстрата** R_S . Под эндогенной скоростью потребления кислорода $R_{эндог}$ понимают скорость потребления, определенную при условии отсутствия в иловой воде биологически разлагаемого субстрата. Такие условия можно обеспечить посредством отделения активного ила от иловой воды (например, центрифугированием), промывкой его и измерением дыхательной активности в дистиллированной воде. Устраняет биологически окисляемые компоненты воздушная продувка системы «активный ил – иловая вода». Принято считать, что достаточно четырехчасовой продувки для полного устранения окисляющихся соединений.

Эндогенная скорость потребления кислорода определяется типом, возрастом и величиной загрузки активного ила. По величине $R_{эндог}$ можно судить о состоянии активации и окислительной способности изучаемого ила.

Экзогенная скорость потребления кислорода $R_{экз}$ – это скорость потребления кислорода, определенная при условии, когда в иловой воде присутствует биологически окисляющийся субстрат.

Таким образом, скорость потребления кислорода при окислении исследуемого субстрата R_S определяется разницей между экзогенной и эндогенной скоростями потребления кислорода:

$$R_S = R_{экз} - R_{эндог} \quad (24)$$

Измерение R при добавлении стандартного легкоокисляющегося субстрата в избыточном количестве позволяет получить представление о максимальных возможностях активного ила окислять легкоразрушаемый субстрат. Значение этого параметра также дает возможность производить сопоставление деструктивной способности различных активных илов

Для определения токсичности исследуемых органических веществ по отношению к микроорганизмам активного ила или их биологической разлагаемости проводят измерение экзогенного потребления кислорода при условии введения исследуемых веществ. Указанная величина должна хорошо коррелировать со значением БПК [мг O_2 /г], а также со скоростью биохимического окисления, которая для многих известных соединений приводится в соответствующей справочной литературе.

Скорость биохимического окисления органических соединений, как известно, зависит от их концентраций. ПДК для биохимической очистки характеризуют предельно допустимые концентрации для различных классов органиче-

ских веществ, при которых прекращается или замедляется процесс биохимической очистки. Поэтому при использовании величины потребления кислорода, в качестве критерия при оценке токсичности органических соединений, сопоставление по данному параметру различных по природе соединений следует проводить при одинаковых мольных концентрациях исследуемых индивидуальных веществ.

Важным параметром, характеризующим интенсивность процессов жизнедеятельности микроорганизмов, может служить значение окислительно-восстановительного потенциала, измеренного на индифферентном электроде в системе активного ила.

Биологические процессы в живых объектах, таких как активный ил, включают ряд последовательно и параллельно протекающих реакций с переносом электронов, и при анализе их оказалось полезным привлечение понятия **медиаторов потенциала**.

Под *медиаторами потенциала* понимают окислительно-восстановительные пары ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и др.), присутствующие в малых концентрациях в данной системе, соотношение форм которых определяет потенциал сложной биологической системы (обозначаемый как *Eh*). В большинстве случаев для водных экологических систем, контактирующих с атмосферой, значение указанного потенциала изменяется в пределах от 50 до 750 мВ. В средах, изолированных от атмосферы, таких как стоячие воды и донные отложения, *Eh* понижается до -400 мВ. Однако организмы, развивающиеся при потенциалах меньшем -350 мВ и выше 650 мВ встречаются чрезвычайно редко. Контролирование значения *Eh* при одновременном определении количества растворенного кислорода в процессах биохимического окисления дает дополнительную информацию о поведении исследуемой системы.

Полученные таким образом данные позволяют найти ряд характеристик, чрезвычайно важных для решения следующих вопросов:

- максимальная окислительная способность активного ила в отношении конкретных субстратов;
- возможность адаптации активного ила по отношению к исследуемому субстрату;
- определение токсичности воздействия субстрата на активный ил.

Цели работы

1. Ознакомление с методом исследования процессов биологического окисления органических компонентов микроорганизмами активного ила при условии контролирования потребления кислорода.

2. Изучение процесса биохимического окисления загрязнений активным илом в зависимости от условий его проведения: рН, окислительно-восстановительного потенциала, температуры.

3. Определение токсичности или биологической разлагаемости отдельных соединений, а также модельных и реальных объектов - жидких отходов различных производств.

Приборы, материалы и реактивы

1. Термостатированная ячейка.
2. Магнитная мешалка.
3. Воздушный микрокомпрессор.
4. Датчик растворенного кислорода.
5. Самопишущий потенциометр.
6. Гальваническая батарея.
7. Центрифуга.
8. Центрифужные пробирки.
9. Активный ил из аэротенков.
10. Модельные растворы компонентов сточных вод.

Описание лабораторной установки

Исследование процессов биологического окисления загрязнений активным илом предусматривает непрерывное контролирование концентрации растворенного в водной среде кислорода.

Опыты проводят на установке, изображенной на рис. 3а. Активный ил, содержащий исследуемый субстрат, помещают в термостатируемую ячейку 1. Перемешивание смеси проводят с помощью магнитной мешалки 2.

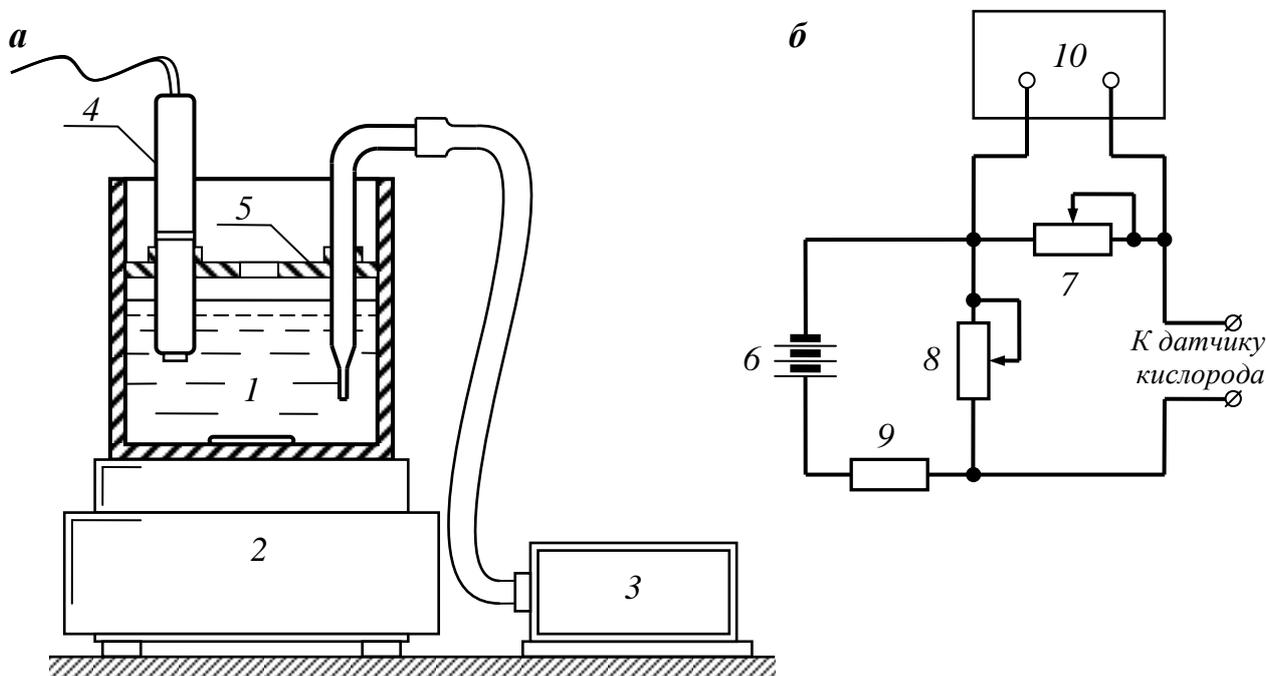


Рис. 3. Схема установки для измерения скорости потребления кислорода активным илом (а) и блока измерения тока в датчике растворенного кислорода (б):

- 1 - термостатированная ячейка; 2 - магнитная мешалка; 3 - воздушный компрессор; 4 - электрохимический датчик кислорода; 5 - крышка ячейки с отверстием для введения реактивов; 6 - источник тока (гальваническая батарея); 7, 8, 9 - сопротивления, регулирующие чувствительность и напряжения, подаваемые на датчик кислорода; 10 - самопишущий потенциометр (типа КСП)

Насыщение системы кислородом обеспечивают микрокомпрессором 3. Центральным элементом установки является электрохимический датчик 4, позволяющий контролировать растворенный кислород. Схематически устройство датчика представлено на рис. 4.

Электрохимический датчик кислорода состоит из двух серебряных электродов и раствора хлорида калия, которые заключены в корпусе из плексигласа. Катод в виде кольца закреплен снизу в торце датчика и от раствора, находящегося в ячейке, отделен полиэтиленовой пленкой. Анод расположен внутри датчика и отделяется от катода сепаратором.

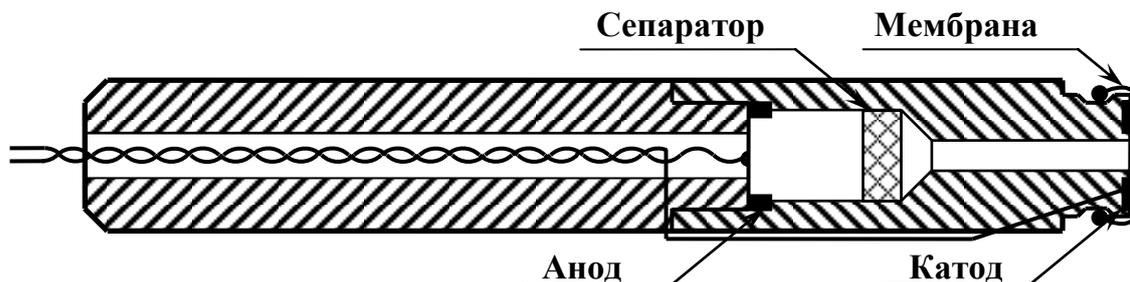


Рис. 4. Электрохимический датчик растворенного кислорода

При подаче напряжения на датчик от блока питания **б** на катоде может протекать только реакция разряда молекулярного кислорода:



который диффундирует через полиэтиленовую мембрану.

На блоке питания (рис. 3б) установлен тумблер для включения поляризующего напряжения и два регулятора: один (7) регулирует чувствительность, другой (8) устанавливает необходимое напряжение. Ток датчика кислорода регистрируется с помощью самописца 13. Датчик кислорода закреплен сверху в крышке ячейки 5, которая имеет также отверстие, через которое во время опыта можно вводить тот или иной реагент.

Характерная зависимость изменения концентрации кислорода в ходе проведения опыта представлена на рис. 5.

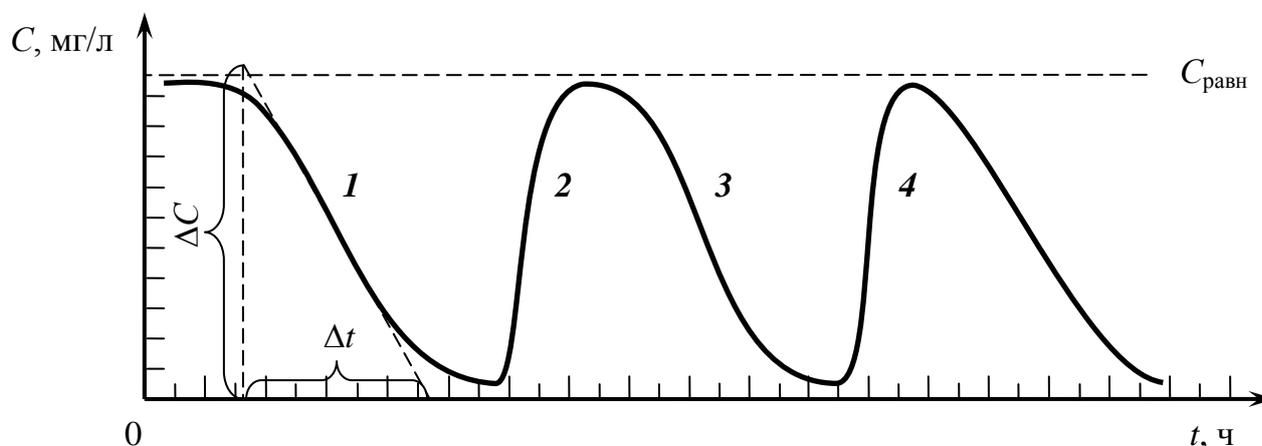


Рис. 5. Изменение концентрации растворенного кислорода во времени:

1, 3 – в процессе потребления его микроорганизмами;
2, 4 – в процессе аэрации раствора

Методика проведения работы

Активный ил объемом 150 мл отбирают из емкости и помещают в ячейку. Включают магнитную мешалку, блок питания датчика кислорода и самописец. Затем обеспечивают насыщение системы кислородом, для чего включают продувку воздухом. Время установления стационарных значений показания датчика фиксируется на диаграммной ленте самописца. После чего отключают микрокомпрессор и опускают крышку ячейки до уровня раствора. Следят за изменением показаний содержания кислорода в системе до минимальных значений.

Затем вновь повторяют операции насыщения и расходования кислорода на биохимическое окисление субстрата, присутствующего в иловой воде.

Из данных графических зависимостей изменения концентрации кислорода во времени определяют показатель потребления кислорода (R , мг O_2 /л·ч). Он определяется из выражения:

$$R = K \frac{dC}{dt}, \quad (26)$$

где $\frac{dC}{dt}$ – наклон прямолинейного участка на зависимости падения концентрации растворенного кислорода во времени; K – коэффициент, учитывающий размерность величин.

После проведения опыта содержимое ячейки переливают в пробирки. Пробирки центрифугируют две минуты при 2500 об/мин, затем из них сливают надосадочную жидкость и вместо нее в каждую пробирку заливают исследуемый модельный раствор сточной воды.

Содержимое всех пробирок перемешивают стеклянной палочкой и сливают в ячейку. Повторяют описанные измерения, рассчитывают показатель R для исследуемого объекта. Полученные данные сводят в таблицу по следующей форме:

Форма 8

**Оценка биохимического окисления загрязнений
по скорости потребления кислорода активным илом**

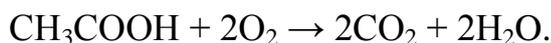
Состав раствора	Показатель потребления кислорода R , мг O_2 /л·ч	ПДК для биохимической очистки, мг/л	ХПК, мг O_2 /л	БПК, мг O_2 /л	Скорость окисления, мг/л·ч
1	2	3	4	5	6
...					

Задание

1. Определить биологическую разлагаемость модельных растворов сточных вод на основании показателя потребления кислорода R . Сделать заключение о разрушительной способности активного ила для исследованных соединений.
2. Объяснить результаты на основе сведений о ПДК органических загрязнителей и показателя БПК/ХПК сточных вод, направляемых на биохимическую очистку.
3. Оценить токсичность соединений (производные фенолов, изомеры хлорфенолов и др.) с использованием данных потребления кислорода активным илом.

Контрольные вопросы

1. Процессы разложения в экологических системах. Детритные цепи.
2. Концентрация токсичных соединений при продвижении по пищевым цепям.
3. Биоценоз активного ила. Основные группы микроорганизмов в активном иле.
4. Скорость биохимического окисления.
5. Адаптации микроорганизмов к условиям внешней среды.
6. Оценка пригодности органических веществ для биохимической очистки. ПДК на органические загрязнения в сточных водах, направляемых на биологическую очистку.
7. Перечислите основные продукты сбраживания органических загрязнений при анаэробной очистке сточных вод и обработке осадков.
8. Рассчитайте ХПК воды, содержащей в качестве примеси уксусную кислоту в концентрации 2 г/л, приняв во внимание, что реакция окисления протекает по уравнению:



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Калищун, В. И. Лабораторный практикум по водоотведению и очистке сточных вод: учеб. пособие для вузов/ В. И. Калищун, Ю. М. Ласков, Ю. В. Воронов и др.– 3-е изд., перераб и доп.– М.: Стройиздат, 2000.– 272 с.
2. Соловьев, Г. С. Лабораторный практикум по курсу «Химия окружающей среды и экология»: учеб пособие/ Г. С. Соловьев, Н. Ф. Осетров; под ред. А. И. Родионова.– М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1988.– 68 с.
3. Лурье, Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод/ Ю. Ю. Лурье.– М.: Химия, 1984.– 447 с.
4. Яковлев, С. В. Водоотводящие системы промышленных предприятий: учебник для вузов по специальности «Водоснабжение, канализация, рациональн. использ. и охрана водных ресурсов»/ С. В. Яковлев, Я. А. Карелин, Ю. М. Ласков, Ю. В. Воронов; под ред. С. В. Яковлева.– М.: Стройиздат, 1990.– 511 с.
5. Беспмятнов, Г. П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: / Г. П. Беспмятнов, Ю. А. Кротов.– Л.: Химия, 1985.– 528 с.

