



KAPITAŁ LUDZKI
CZŁOWIEK – NAJLEPSZA INWESTYCJA!



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



*Przygotowanie materiału współfinansowane przez Unię Europejską
w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego*



Inżynieria Środowiska

Aleksandra Bielicka-Giełdoń

Ewelina Grabowska

Ewa Maria Siedlecka

Adriana Zaleska

*Skrypt przeznaczony dla studentów kierunku Ochrona Środowiska
Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w szczególności do ćwiczeń rachunkowych
i laboratoryjnych w ramach przedmiotu Inżynieria Środowiska*

Autorami opracowania są:

*Aleksandra Bielicka-Giełdoń, Ewelina Grabowska
Ewa Maria Siedlecka, Adriana Zaleska*

z Katedry Technologii Środowiska

Wydziału Chemii

Uniwersytetu Gdańskiego

ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk

Uniwersytet Gdański, Gdańsk 2014

SPIS TREŚCI

WSTĘP	5
ORGANIZACJA PRAC LABORATORYJNYCH I PRZEPISY BHP	6
I. TECHNOLOGIE UZDATNIANIA WÓD I OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW	8
I.1. PARAMETRY JAKOŚCI WÓD I ŚCIEKÓW	8
I.1.1. Stężenia roztworów	11
I.1.2. Odczyn pH roztworów i wód naturalnych	14
I.1.3. Zasadowość wód naturalnych	17
I.1.4. Twardość wody	21
I.1.5. Zasadowość alkaliczna	25
I.1.6. Parametry tlenowe wody i ścieków	27
I.1.7. Ładunek zanieczyszczeń	35
I.2. UZDATNIANIE WODY	38
I.2.1. Wybór sposobu oczyszczania wody	38
I.2.2. Procesy jednostkowe oczyszczania wody	39
I.2.3. Układy technologiczne oczyszczania wód	48
<i>Ćwiczenie: Odżelazianie wody</i>	51
<i>Ćwiczenie: Ozonowanie wody</i>	56
<i>Ćwiczenie: Dekarbonizacja wody</i>	63
I.3. OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW KOMUNALNYCH	72
I.3.1. Mechaniczne oczyszczanie ścieków	73
I.3.2. Biologiczne oczyszczanie ścieków	74
I.3.3. Chemiczne oczyszczanie ścieków	76
<i>Ćwiczenie: Mechaniczne oczyszczanie ścieków – badanie przebiegu procesu sedymentacji zawiesin w ściekach z wykorzystaniem testu w leju Imhoffa</i>	78
<i>Ćwiczenie: Natlenianie wody i ścieków</i>	81
I.4. OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH	89
<i>Ćwiczenie: Zastosowanie sorpcji na węglach aktywnych w oczyszczaniu wody i ścieków</i>	92
I.5. GOSPODARKA OSADAMI ŚCIEKOWYMI	99
<i>Ćwiczenie: Fizyczno-chemiczne badanie kompostu będącego produktem biologicznej stabilizacji komunalnych osadów ściekowych</i>	100
II. TECHNOLOGIE OCHRONY ATMOSFERY	105
II.1. Procesy jednostkowe w oczyszczaniu gazów odlotowych	106

<i>Ćwiczenie: Usuwanie związków siarki z powietrza i gazów spalinowych</i>	110
III. TECHNOLOGIE REMEDIACJI GLEB I GRUNTÓW	118
III.1. Ocena zanieczyszczenia chemicznego gruntów przeznaczonych do remediacji	118
III.2. Klasyfikacja metod remediacji gleb i gruntów	120
<i>Ćwiczenie: Remediacja zaolejonych gleb i gruntów</i>	122
IV. PROCEDURY ANALIZ FIZYKOCHEMICZNYCH	127
IV.1. Procedura oznaczania analitów w spektrofotometrze DR 2000	127
IV.2. Oznaczanie żelaza ogólnego metodą kolorymetryczno-rodankową	128
IV.3. Oznaczanie ozonu w gazie	129
IV.4. Oznaczanie fenolu w ściekach	130
IV.5. Oznaczanie twardości ogólnej wody metodą kompleksometryczną	131
IV.6. Oznaczanie zasadowości wody (Z_m) wobec oranżu metylowego	132
IV.7. Oznaczanie zasadowości wody (Z_f) wobec fenoloftaleiny	133
IV.8. Oznaczanie wolnego CO_2 z użyciem pH-metru	134
IV.9. Oznaczanie zawiesin ogólnych i łatwoopadających	135
IV.10. Oznaczanie Chemicznego Zapotrzebowania Tlenu dichromianowego (ChZT _{Cr}) metodą kolorymetryczną	137
IV.11. Oznaczanie tlenu rozpuszczonego z zastosowaniem sondy tlenowej	139
IV.12. Oznaczanie odczynu pH kompostu	140
IV.13. Oznaczanie zawartości wody i suchej masy w kompoście	141
IV.14. Oznaczenie pozostałości po prażeniu (pozostałość mineralna) i zawartości substancji organicznej w kompoście	143
V. LITERATURA	145

WSTĘP

Inżynieria środowiska, jako dyscyplina, obejmuje przedsięwzięcia dążące do zachowania środowiska przyrodniczego w stanie równowagi, a w przypadku jego dewastacji zmierzające do przywrócenia tej równowagi oraz zachowania możliwości środowiska do samoregeneracji i samooczyszczania.

Inżynieria środowiska swoim zakresem obejmuje różne zagadnienia i kierunki badań, w tym: uzdatnianie wody i zaopatrzenie w wodę, oczyszczanie ścieków i unieszkodliwianie odpadów, oczyszczanie gazów odlotowych, rekultywację gleb oraz monitoring i ochronę poszczególnych komponentów środowiska.

Skrypt „Inżynieria Środowiska” jest przeznaczony dla studentów kierunku Ochrona Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Obejmuje on szereg zagadnień związanych z prezentowaną dyscypliną wraz z zadaniami rachunkowymi oraz ćwiczeniami laboratoryjnymi. W poszczególnych rozdziałach zamieszczono podstawowe wiadomości niezbędne do wykonania ćwiczeń oraz podano szczegółowo sposób ich wykonania. W celu ułatwienia wykonywania ćwiczeń dołączono do skryptu przepisy analityczne oznaczeń wykonywanych podczas badań.

ORGANIZACJA PRAC LABORATORYJNYCH I PRZEPISY BHP

Przebieg ćwiczeń laboratoryjnych wymaga dobrej organizacji zajęć i dyscypliny. Dobre przygotowanie teoretyczne, znajomość zasad działania aparatury i jej bezpiecznej obsługi, przestrzeganie wskazówek prowadzącego zapewni właściwe i bezpieczne wykonanie ćwiczeń.

Regulamin pracy w laboratorium

1. W czasie ćwiczeń należy zachować czystość i spokój.
2. Odzież wierzchnią oraz dodatkowe torby lub plecaki należy zostawić w szatni.
3. **Palenie tytoniu, jedzenie i picie** w pomieszczeniach laboratoryjnych **jest zabronione**.
4. Ćwiczenia należy wykonywać ściśle według odpowiedniej instrukcji.
5. Podczas pracy w laboratorium chemicznym obowiązują:
 - a. własny fartuch ochronny
 - b. okulary ochronne
 - c. rękawice ochronne.
6. Stół laboratoryjny powinien być zawsze suchy i czysty. Brudne naczynia laboratoryjne należy jak najszybciej umyć. Na stole laboratoryjnym powinny znajdować się tylko odczynniki i akcesoria niezbędne do wykonania ćwiczenia.
7. Odczynników i wody (szczególnie dejonizowanej) należy używać jedynie w ilości niezbędnej do wykonania ćwiczenia.
8. Odczynniki przeznaczone do wspólnego użytku, natychmiast po użyciu, należy odstawić w wyznaczone miejsce.
9. Resztki silnie trujących płynów (szczególnie zawierających chrom(VI) oraz rozpuszczalniki organiczne) należy wylewać do specjalnie przygotowanych pojemników.
10. Aparaturę pomiarową można uruchamiać jedynie po wcześniejszym sprawdzeniu nastawień i połączeń przez prowadzącego zajęcia. Nie wolno samowolnie zmieniać ustawień parametrów roboczych.
11. Należy ściśle przestrzegać instrukcji obsługi sprzętu laboratoryjnego.
12. Przed każdym ćwiczeniem należy zastanowić się, jakie reakcje chemiczne i okoliczności związane z ich przebiegiem, mogą stanowić zagrożenie i jakie podjąć

środki zaradcze. W razie wątpliwości należy zwrócić się o pomoc do prowadzącego zajęcia.

13. Obowiązkiem studenta przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczenia jest zapoznanie się z kartami charakterystyk substancji, z którymi będzie pracował.
14. Niedozwolone jest używanie uszkodzonych naczyń laboratoryjnych (pękniętych kolb, parownic, zlewek itp.) ponieważ grozi to rozlaniem płynu i np. poparzeniem.
15. Wszelkie prace związane z wydzielaniem trujących lub żrących par należy wykonywać **pod włączonym wyciągiem**, zachowując ostrożność, starając się nie wdychać par.
16. Wszystkie roztwory należy pobierać pipetą przy pomocy właściwej pompki lub gruszki.
17. Prace z kwasami stężonymi, ługami, mieszaniną do oznaczania parametru $ChZT_{Cr}$ czy innymi truciznami muszą być wykonywane przy zachowaniu maksymalnej ostrożności – w rękawicach ochronnych, okularach, fartuchach i pod wyciągiem.
18. Po zakończeniu prac należy dokładnie umyć szkło i uporządkować stanowisko.
19. Po wykonaniu ćwiczenia należy dokładnie umyć ręce.
20. O wszelkich, zaistniałych podczas zajęć nieprawidłowościach, należy niezwłocznie powiadomić prowadzącego zajęcia.

Zasady pracy z odczynnikami chemicznymi

1. Odczynniki chemiczne powinny być należycie opakowane i oznakowane.
2. Butelki i słoiki z odczynnikami chemicznymi po użyciu należy odstawić na wyznaczone miejsce. Nie wolno pozostawiać butelek otwartych, bo powoduje to parowanie substancji. Zamiana korków może prowadzić do zanieczyszczenia, a w konsekwencji zniszczenia zawartości butelek.
3. Chemikaliów nie wolno wachać i próbować z uwagi na niebezpieczeństwo zatrucia.
4. Jednorazowa ilość odczynnika pobrana do wykonania analizy nie powinna być większa niż niezbędna do analizy.
5. Przed pobraniem odczynnika należy sprawdzić opis na butelce w celu upewnienia się, czy jest to właściwy odczynnik.
6. Prace z kwasami bądź ługami należy wykonywać pod wyciągiem.

I. TECHNOLOGIE UZDATNIANIA WÓD I OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

Badanie zjawisk i procesów zachodzących w środowisku naturalnym i przenoszenie ich na grunt rozwiązań technicznych okazało się ponadczasową metodą inspirującą powstanie i rozwój wielu dyscypliny nauki, w tym także technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Technologie uzdatniania wody w początkowym stadium swego rozwoju opierały się na procesach naturalnych zachodzących w przyrodzie, tj.: na sedymentacji i filtracji bądź naturalnej infiltracji oraz dodatkowo na dezynfekcji. Pierwsze technologie oczyszczania ścieków oparte były na procesach cedzenia i sedymentacji, a w dalszej kolejności na biologicznym oczyszczaniu w gruncie. Pierwsze zakłady uzdatniania wody, w których wykorzystywano głównie procesy sedymentacji, filtracji powolnej oraz dezynfekcji okazały się wyjątkowo efektywnymi w szczególności w usuwaniu drobnoustrojów, w tym chorobotwórczych, oraz szeregu zanieczyszczeń mechanicznych i chemicznych. Powstające pierwsze oczyszczalnie ścieków, składające się z procesów mechanicznych głównie cedzenia i sedymentacji oraz z procesów biologicznych prowadzonych w środowisku naturalnym gleby (pola nawadniane, irygowane, filtry gruntowe) lub w środowisku sztucznie wytworzonym (złoża biologiczne, komory osadu czynnego, komory fermentacyjne), posiadały bardzo istotne znaczenie dla ochrony wód powierzchniowych, w szczególności rzek. Obecnie procesy jednostkowe stosowane w technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków pozwalają na skuteczne usuwanie niepożądanych zanieczyszczeń do poziomów wymaganych prawem lub stosowaną technologią produkcji [1-10].

I.1. PARAMETRY JAKOŚCI WÓD I ŚCIEKÓW

Oceny jakości wód i ścieków dokonujemy na podstawie parametrów mikrobiologicznych, organoleptycznych, fizykochemicznych oraz radiologicznych. Spektrum prowadzonych badań jakości wód i ścieków zależy od ich przeznaczenia. Jakość wód wykorzystywanych w różnych gałęziach przemysłu opisują odpowiednie normy branżowe, zarówno dla wód technologicznych, chłodniczych jak i kotłowych. Wśród wymagań zawartych w polskim prawodawstwie znajdują się wymagania dotyczące:

- wody przeznaczonej do spożycia;
- wody powierzchniowej przeznaczonej dla wodociągów;
- wody powierzchniowej przeznaczonej dla kąpielisk;

- wody powierzchniowej będące środowiskiem życia ryb, skorupiaków i mięczaków;
- klasyfikacji ogólnej jakości wód powierzchniowych i podziemnych;
- ścieków odprowadzanych do kanalizacji;
- ścieków oczyszczonych odprowadzanych do środowiska naturalnego – wód i ziemi.

Rozporządzenia określające jakość wód zawierają:

- wykaz parametrów z wartościami granicznymi stężeń,
- częstotliwość pomiarów,
- referencyjne metody badań lub charakterystykę metod badawczych w oparciu o poprawność, precyzję oraz granicę wykrywalności stosowanej metody,
 - poprawność: błąd systematyczny, stopień zgodności między średnim wynikiem uzyskanym w szeregu powtórzeń, a wartością prawdziwą mierzonej wartości;
 - precyzja – błąd przypadkowy, wyrażona jako odchylenie standardowe (SD, ang. Standard Deviation) rozkładu wyników od średniej; aprobowana dokładność $2xRSD$ (RSD, ang. Relative Standard Deviation)
 - granica wykrywalności – $3xSD$ dla serii analiz próbek o niskim stężeniu badanego parametru lub $5xSD$ dla serii analiz prób ślepych.
- zasady interpretacji uzyskanych wyników.

Wody, szczególnie wody słodkie, ścieki i wody podziemne, są podatne na zmiany, wynikające z reakcji fizycznych, chemicznych i biologicznych, które mogą zachodzić w okresie od pobrania próbki do rozpoczęcia analizy. Rozmiary tych zmian zależą od chemicznej i biologicznej natury próbki, jej temperatury i ekspozycji na światło, rodzaju pojemnika, w którym próbkę umieszczono, czasu między pobraniem próbki, a wykonaniem analizy oraz od warunków jakim próbka jest poddawana podczas transportowania, na przykład mieszania.

Obecność bakterii, glonów i innych organizmów może zmieniać naturę składników, wytwarzając nowe składniki. Aktywność biologiczna wpływa na przykład na stężenie tlenu rozpuszczonego, dwutlenku węgla oraz związków azotu, fosforu i niekiedy krzemu. Niektóre związki mogą być utleniane tlenem rozpuszczonym, występującym w próbkach, lub tlenem atmosferycznym (np. związki organiczne, Fe(II), siarczki). Niektóre substancje mogą wytrącać się z roztworu (na przykład węglan wapnia, metale i związki metali, takie jak $Al(OH)_3$ lub przechodzić do fazy gazowej (tlen, cyjanki i rtęć). W wyniku absorpcji dwutlenku węgla z powietrza zmieniać się może wartość pH i przewodność oraz zawartość rozpuszczonego dwutlenku węgla. Rozpuszczone metale oraz metale w stanie koloidalnym,

a także niektóre związki organiczne, mogą ulegać nieodwracalnej adsorpcji na powierzchni pojemników lub substancji nierozpuszczonych, obecnych w próbkach. Produkty spolimeryzowane mogą ulegać depolimeryzacji i odwrotnie, związki proste mogą polimeryzować.

Zaleca się wykonywanie badań jakości wód lub ścieków w następującej kolejności:

1. parametry fizyczne, tj: barwa, mętność temp. i spośród chemicznych: odczyn pH, zawartość gazów rozpuszczonych;
2. zawartość substancji ulegających utlenieniu, redukcji lub biochemicznemu rozkładowi; np.. jony żelaza(II), grupowe parametry tlenowe: BZT₅, ChZT;
3. zawartość metali ze względu na ich absorpcje na ściankach naczyń;
4. zawartość substancji nie ulegających zmianom w czasie przechowywania, np.: chlorki, siarczany, fosforany, i inne

Jeżeli oznaczenia nie mogą być wykonane w ciągu 2-4 godz. od pobrania próby należy utrwalić. Wśród metod utrwalania próbek przed dalszymi etapami procesu analitycznego wyróżniamy konserwację [PN-EN ISO 5667-3:2005]:

⇒ nieinwazyjną

- ochrona przed promieniowaniem UV;
- konserwacja termiczna:
 - obniżenie temp.(2-5°C)
 - zamrożenie (-20°C)
 - głębokie zamrożenie (-70°C)
- usunięcie niektórych składników:
 - filtracja
 - odwirowanie

⇒ inwazyjną

- zmiana pH próbek;
- dodatek biocydów;
- dodatek specyficznych odczynników chemicznych;

⇒ z wykorzystaniem technik ekstrakcyjnych

- ekstrakcja typu ciecz-ciecz;
- ekstrakcja do fazy stałej;
- liofilizacja;
- derywatywacja.

I.1.1. Stężenia roztworów

Roztwór składa się z rozpuszczalnika i co najmniej jednej substancji rozpuszczonej.

Stężenie procentowe (%) – określa liczbę jednostek wagowych substancji rozpuszczonej zawartej w 100 jednostkach wagowych roztworu.

$$C_{\%(m/m)} = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\% \quad [\%]$$

Stężenie procentowe objętościowe (%) – określa liczbę jednostek objętościowych substancji rozpuszczonej zawartej w 100 jednostkach objętościowych roztworu.

$$C_{\%(v/v)} = \frac{V_s}{V_r} \cdot 100\% \quad [\%]$$

Stężenie molowe (mol/dm³) – określa liczbę moli substancji rozpuszczonej w 1 dm³ roztworu.

$$C = \frac{n}{V} \quad [\text{mol/dm}^3, \text{M}]$$

Stężenie normalne (val/dm³) – jest to liczba gramorównoważników substancji rozpuszczonej w 1 dm³ roztworu.

$$C_N = \frac{m}{gR \cdot V} \quad [\text{val/dm}^3; \text{N}]$$

zależność między stężeniem molowym a normalnym:

$$C_N = C \cdot w \quad (w - \text{wartościowość})$$

Przykłady zadań

Zadanie 1.

Ile wody należy dodać do 0,1 dm³ 2M kwasu octowego, aby otrzymać roztwór 0,8 M.

Odp.: 0,15 dm³

Zadanie 2.

Ile gramów kwasu fosforowego znajduje się w 300 cm³ 0,1 N roztworu.

Odp.: 0,98 g

Zadanie 3.

Ile gramów Cr₂(SO₄)₃ x 18 H₂O należy rozpuścić w wodzie, aby otrzymać 100 cm³ 0,15N roztworu siarczanu(VI) chromu(III).

Odp.: 1,79 g

Zadanie 4.

W jaki sposób z 2M roztworu CuSO_4 można sporządzić 300 cm^3 roztworu o zawartości $101,6 \text{ g}$ miedzi w 1 dm^3 .

Odp.: 240 cm^3 2M CuSO_4 oraz 60 cm^3 wody

Zadanie 5.

W 150 cm^3 roztworu znajduje się $0,5$ mola FeCl_3 . Oblicz stężenie normalne.

Odp.: $9,9 \text{ N}$

Zadanie 6.

Ile cm^3 $1,4 \text{ N}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ można przygotować z 3 moli $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$.

Odp.: 4300 cm^3

Zadanie 7.

Rozpuszczono w wodzie $14,8 \text{ g}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ i otrzymano 1 dm^3 roztworu. Obliczyć stężenie molowe i normalne soli oraz jonów Cu^{2+} i NO_3^- .

<i>Odp.:</i>	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Cu^{2+}	NO_3^-
C	$0,05$	$0,05$	$0,1$
C_N	$0,1$	$0,1$	$0,1$

Zadanie 8.

Ile g $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ potrzeba do przygotowania $1,2 \text{ dm}^3$ $0,5 \text{ N}$ roztworu.

Odp.: $86,1 \text{ g}$

Zadanie 9.

W jakiej objętości 6N roztworu znajduje się $9,8 \text{ g}$ H_3PO_4 .

Odp.: $0,05 \text{ dm}^3$

Zadanie 10.

Z 600 cm^3 2N roztworu pewnej soli odparowano 200 cm^3 rozpuszczalnika. Obliczyć stężenie normalne roztworu.

Odp.: 3 N

Zadanie 11.

Ile wody należy dodać do 50 cm^3 2N roztworu KOH , aby otrzymać $1,6\text{N}$ roztwór.

Odp.: $12,5 \text{ cm}^3$

Zadanie 12.

Ile cm^3 $0,5 \text{ N}$ roztworu HNO_3 należy dodać do 70 cm^3 $1,2 \text{ N}$ roztworu tego kwasu, aby otrzymać $0,7\text{N}$ roztwór.

Odp.: 175 cm^3

Zadanie 13.

W $107,4 \text{ g}$ roztworu fosforanu sodowego o gęstości $1,07 \text{ g/cm}^3$ znajduje się $7,5 \text{ g}$ Na_3PO_4 . Oblicz stężenie procentowe, molowe i normalne.

Odp.: $6,98 \%$, $0,45 \text{ M}$, $1,35 \text{ N}$

Zadanie 14.

Zmieszano 80cm³ 20% roztworu NaOH o gęstości 1,225 g/cm³ z 15 cm³ 2M roztworu NaOH. Jakie jest stężenie molowe i normalne otrzymanego roztworu.

Odp.: 5,5 M, 5,5 N

Zadanie 15.

Ile cm³ 60% H₃AsO₄ o gęstości 1,61 g/cm³ należy użyć do przygotowania 900 cm³ 0,5 N roztworu.

Odp.: 22 cm³

Zadanie 16.

Jakie będzie stężenie procentowe roztworu kwasu azotowego(V), jeżeli do 250 cm³ 14% roztworu o gęstości 1,08 g/cm³ dodamy 150 cm³ wody o gęstości 1g/cm³.

Odp.: 9 %

Zadanie 17.

Obliczyć molowość roztworu wodorotlenku sodu otrzymanego przez rozcieńczenie 50 cm³ 30% roztworu o gęstości 1,33 g/cm³ do objętości 450 cm³.

Odp.: 1,11 M

Zadanie 18.

Zmieszano 80 cm³ 20% roztworu NaOH o gęstości 1,225 g/cm³ z 20 cm³ 5M roztworu NaOH. Jakie jest stężenie molowe otrzymanego roztworu.

Odp.: 5,9 N

Zadanie 19.

Z roztworu CuSO₄ wytrącono całkowicie Cu(OH)₂, z którego po wyprażeniu otrzymano 5 g CuO. Ile cm³ 30% roztworu NaOH o gęstości 1,33 g/cm³ zużyto do wytrącenia wodorotlenku miedzi(II).

Odp.: 12,6 cm³

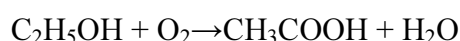
Zadanie 20.

Ile gramów wodorotlenku wapnia należy zużyć do zobojętnienia 0,1 dm³ 30% roztworu kwasu fosforowego(V) o gęstości 1,18 g/cm³.

Odp.: 40 g

Zadanie 21.

Ile gramów czystego C₂H₅OH potrzeba do otrzymania 150 cm³ 77% roztworu kwasu octowego o gęstości 1,07 g/cm³. Kwas powstaje zgodnie z równaniem:



Wydajność reakcji wynosi 70%.

Odp.: 136 g

I.1.2. Odczyn pH roztworów i wód naturalnych

Odczyn pH roztworu określa stężenie, a ściślej aktywność jonów wodorowych wyrażoną w molach na dm^3 . Ponieważ stężenia jonów wodorowych zmieniają się w zakresie kilkunastu rzędów wielkości, ze względów praktycznych posługujemy się wartościami pH. Symbol ten oznacza ujemny logarytm stężenia jonów wodorowych [1,2].

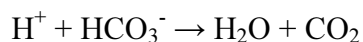
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Według skali wykładniczej pH, roztwory kwaśne odpowiadają warunkowi $\text{pH} < 7$, a roztwory zasadowe $\text{pH} > 7$, a roztwory obojętne $\text{pH} = 7$.

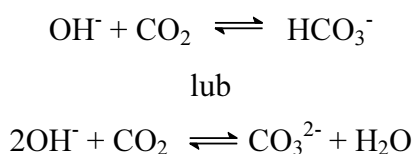
Odczyn wód naturalnych zawarty jest w granicach pH 6,5–8,5. Różnice te spowodowane są przede wszystkim różną zawartością dwutlenku węgla. Poza tym pH wód naturalnych zależy od obecności słabych kwasów organicznych i soli, których jony ulegają protolitycznej reakcji z wodą. Protolitycznej reakcji z wodą ulegają jony pochodzące od soli:

- silnego kwasu i słabej zasady np. NH_4Cl (*kationy + woda - odczyn kwaśny*)
- słabego kwasu i silnej zasady np. CH_3COONa (*aniony + woda - odczyn zasadowy*)
- słabego kwasu i słabej zasady np. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (*aniony i kationy + woda - odczyn kwaśny lub zasadowy*)

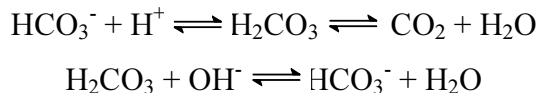
Kationy i aniony pochodzące od soli silnych kwasów i silnych zasad nie ulegają protolitycznej reakcji z wodą. W wodach naturalnych protolitycznej reakcji ulegają np. jony żelaza(II) i żelaza(III). Podczas protolitycznej reakcji jonów żelaza(II) z wodą powstają jony wodorowe i jednocześnie wytrąca się wodorotlenek żelaza(II). Związek ten jest łatwo utleniany tlenem rozpuszczonym w wodzie i przechodzi w trudniej rozpuszczalny wodorotlenek żelaza(III). Powstające jony wodorowe są zobojętniane przez wodorowęglany znajdujące się w wodach naturalnych w myśl równania:



Obecne w wodach naturalnych dwutlenek węgla i wodorowęglany mogą zobojętnić pewną ilość mocnych kwasów mineralnych, jak również pewną ilość mocnych zasad wprowadzonych do tych wód. Zobojętnienie mocnych zasad w wodach naturalnych następuje na skutek reakcji tych zasad z wolnym dwutlenkiem węgla rozpuszczonym w wodzie zgodnie z równaniem:



Stołość lub małą zmienność pH wód naturalnych po wprowadzeniu do nich pewnej ilości mocnych kwasów lub zasad zapewnia istnienie układu buforowego (CO_3^{2-} , HCO_3^-) zależnego od zawartości w wodzie dwutlenku węgla i wodorowęglanów (równowaga wodorowęglanowo- węglanowa) [2-5].



Stężenie jonów H^+ takiego układu wyraża się równaniem:

$$[\text{H}^+] = K_1 \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$$

Po zlogarytmowaniu równania otrzymujemy:

$$-\text{pH} = \log K_1 + \log [\text{CO}_2] - \log [\text{HCO}_3^-]$$

Wyrażenie po przemnożeniu przez (-1) i uporządkowaniu przyjmuje postać:

$$\text{pH} = -\log K_1 + \log [\text{HCO}_3^-] - \log [\text{CO}_2]$$

Podstawiając w równaniu za K_1 wartość $4,3 \cdot 10^{-7}$ otrzymujemy ostateczny wzór do obliczania pH wód naturalnych:

$$\text{pH} = 6,37 + \log [\text{HCO}_3^-] - \log [\text{CO}_2]$$

$[\text{CO}_2]$ – stężenie równowagowe wolnego dwutlenku węgla, czyli **kwaskowość ogólna**, [mval/dm³]

$[\text{HCO}_3^-]$ – stężenie równowagowe wodorowęglanów, czyli **zasadowość wody m**, [mval/dm³]

W wodach bardzo miękkich o małej zasadowości, jak np. w wodach pochodzących z torfowisk, znaczna ilość żelaza(II) ulega protolitycznej reakcji z wodą i powstają jony H^+ . Mamy z tym do czynienia wówczas, gdy zawartość wodorowęglanów rozpuszczonych w wodzie nie wystarcza do całkowitego zubożenia jonów wodorowych. W tych warunkach pH wody wynosi poniżej 4,6. Ma ona charakter silnie korozyjny.

Wody zanieczyszczone ściekami przemysłowymi mogą wykazywać odczyn silnie kwaśny (pH około 4,6), bądź alkaliczny (pH powyżej 8,3). Niekiedy alkaliczny odczyn wody pojawia się również przy wzmożonej fotosyntezie. Niewielka zmiana pH ma istotny wpływ na przebieg wielu zjawisk fizykochemicznych i biologicznych zachodzących w wodzie. Z tego też powodu dopuszczalne wartości pH ścieków odprowadzanych do zbiorników wód powierzchniowych normują określone przepisy prawne.

Odczyn pH wody przeznaczonej do picia powinno wynosić 6,5 – 9,5. (Dz.U. 2007r., Nr 61, poz. 417 ze zm.).

Przykłady zadań

Zadanie 1.

Który roztwór jest bardziej alkaliczny:

a) o stężeniu $[H^+] = 3 \cdot 10^{-8}$ (mol/dm³)

b) o stężeniu $[OH^-] = 2 \cdot 10^{-7}$ (mol/dm³)

Odp.: a

Zadanie 2.

Jakie jest pH 0,1 molowego roztworu HCl. Przyjąć całkowitą dysocjację kwasu solnego.

Odp.: 1

Zadanie 3.

W 200 ml roztworu jest 0,0068 g jonów OH⁻. Obliczyć pH tego roztworu.

Odp.: 11,3

Zadanie 4.

Jakie jest pH wody naturalnej, której zasadowość wynosi 2,4 mval/dm³, a kwasowość 0,4 mval/dm³.

Odp.: 7,15

Zadanie 5.

Jakie jest pH wody naturalnej, której zasadowość wynosi 2,8 mval/dm³, a kwasowość 0,5 mval/dm³.

Odp.: 7,12

Zadanie 6.

Oblicz zawartość wolnego dwutlenku węgla (w mval/dm³) w wodzie naturalnej o pH = 7 i zasadowości $m = 3,6$ mval/dm³.

Odp.: 0,84

Zadanie 7.

Obliczyć w mval/dm³ zawartość wolnego dwutlenku węgla w wodzie naturalnej o pH = 7,2 i zasadowości $m = 5,3$ mval/dm³.

Odp.: 0,78

Zadanie 8.

Obliczyć pH wody naturalnej przed koagulacją i po koagulacji, jeżeli zasadowość wody surowej przed koagulacją wynosiła 4 mval/dm³, a kwasowość ogólna 0,3 mval/dm³. Koagulację przeprowadzono z udziałem koagulantu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$, dawką 120 mg/dm³. Zakładamy 100% hydrolizę koagulantu oraz to, że wytworzony w procesie koagulacji kwas węglowy pozostaje w wodzie.

Odp.: $pH_0=7,49$; $pH_k=6,69$

Zadanie 9.

Obliczyć pH wody naturalnej przed koagulacją i po koagulacji, jeżeli zasadowość wody surowej przed koagulacją wynosiła 5 mval/dm^3 , a kwasowość ogólna $0,4 \text{ mval/dm}^3$. Koagulację przeprowadzono z udziałem koagulantu FeCl_3 , dawką 30 mg/dm^3 . Zakładamy 100% hydrolizę koagulantu oraz to, że wytworzony w procesie koagulacji kwas węglowy pozostaje w wodzie.

Odp.: $\text{pH}_0=7,47$; $\text{pH}_k=7,04$

Zadanie 10.

W wodzie o kwasowości 2 mval/dm^3 i zawierającej $100 \text{ mg/dm}^3 \text{ CaCO}_3$ prowadzono koagulację (z wykorzystaniem FeSO_4) dawką 5 mg Fe /dm^3 . Jakie było pH tej wody przed i po koagulacji.

Odp.: $\text{pH}_0=6,37$; $\text{pH}_k=6,29$

Zadanie 11.

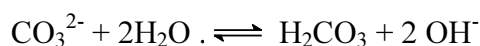
Oblicz dawkę koagulantu w mg/dm^3 , jeżeli pH wody po koagulacji AlCl_3 wynosi $7,04$, natomiast początkowa zasadowość wody wynosiła 5 mval/dm^3 , a jej kwasowość $0,4 \text{ mval/dm}^3$.

Odp.: 24 mg/dm^3

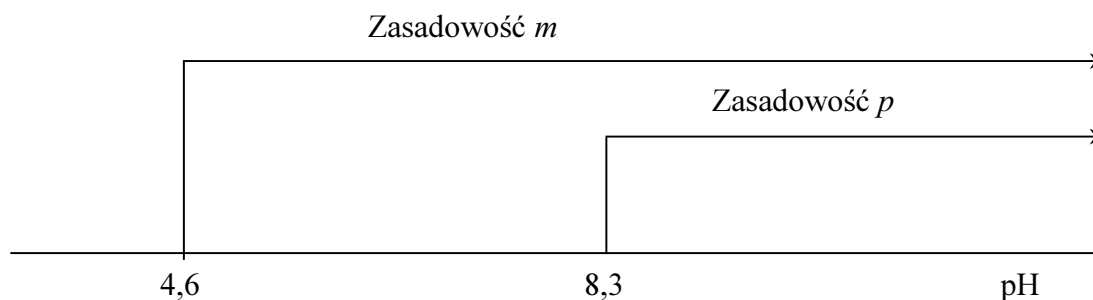
I.1.3. Zasadowość wód naturalnych

Zasadowość to zdolność wody do zobojętniania mocnych kwasów mineralnych wobec umownych wskaźników. Właściwość tę nadają wodzie wodorowęglany, węglany oraz rzadziej wodorotlenki, borany, krzemiany i fosforany. W wodach o pH poniżej $8,3$ występują przeważnie wodorowęglany wapnia, magnezu i żelaza, rzadziej wodorowęglany sodu (zasadowość alkaliczna). Są to sole kwasu węglowego typu: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, NaHCO_3 .

W wodach zanieczyszczonych ściekami przemysłowymi o odczynie zasadowym (pH powyżej $8,3$), obok anionów słabych kwasów, jak np. HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , mogą występować jony OH^- pochodzące od mocnych zasad (zasada sodowa i potasowa). Aniony słabych kwasów ulegają protolitycznej reakcji z wodą z wytworzeniem jonów wodorotlenowych, np.:

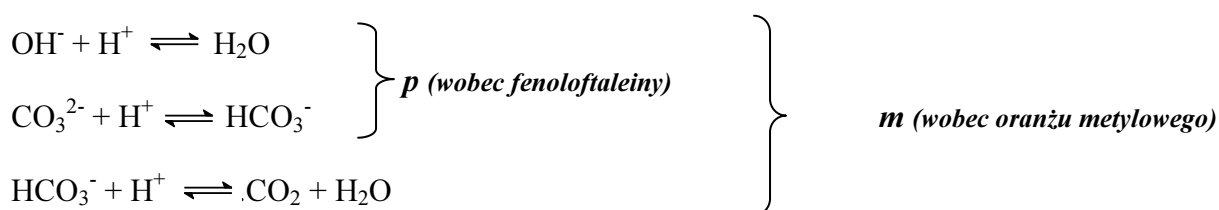


Wyróżnia się tzw. **zasadowość p** (oznaczaną wobec fenoloftaleiny), występującą powyżej pH 8,3 oraz **zasadowość ogólną m** , gdy pH jest większe niż 4,6 (rysunek 1).



Rys. 1. Zakres występowania zasadowości p i m w zależności od odczynu pH

Zasada oznaczenia zasadowości polega na określeniu zawartości związków reagujących w wodzie zasadowo wobec odpowiedniego wskaźnika. Zasadowość oznacza się przez miareczkowanie badanej wody mianowanym roztworem mocnego kwasu, najpierw wobec fenoloftaleiny, a następnie wobec oranżu metylowego. Podczas oznaczania zasadowości zachodzą następujące reakcje:

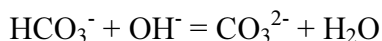


Na podstawie wartości zasadowości p i m można obliczyć zawartość poszczególnych jonów powodujących zasadowość wody. W zależności od wartości p i m możliwe są następujące układy:

- I. $p=0$, woda nie zabarwia się od fenoloftaleiny, czyli zawiera tylko wodorowęglany w ilości odpowiadającej zasadowości ogólnej m

$$m = [\text{HCO}_3^-]$$

- II. $2p < m$, badana woda może zawierać wodorowęglany i węglany, nie zawiera zaś wodorotlenków, gdyż współistnienie wodorotlenków oraz wodorowęglanów wyklucza się wzajemnie zgodnie z reakcją:



Zawartość wodorowęglanów i węglanów oblicza się z układu równań:

$$\begin{cases} p = \frac{1}{2} [\text{CO}_3^{2-}] \\ m = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \end{cases}$$

III. **2p=m**, badana woda zawiera węglany, natomiast nie zawiera wodorotlenków i wodorowęglanów. Zawartość węglanów oblicza się ze wzorów:

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{2} [\text{CO}_3^{2-}] \\ m &= [\text{CO}_3^{2-}] \end{aligned}$$

IV. **2p>m**, badana woda zawiera wodorotlenki i węglany, nie zawiera wodorowęglanów. Zawartość wodorotlenków i węglanów oblicza się z układu równań:

$$\begin{cases} p = \frac{1}{2} [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \\ m = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \end{cases}$$

V. **p=m**, badana woda zawiera tylko wodorotlenki i ich zawartość oblicza się ze wzoru:

$$[\text{OH}^-] = m = p$$

Zasadowość m i p w powyższych wzorach wyrażona jest w milivalach na dm^3 . Podane założenia są słuszne, jeżeli badana woda nie zawiera innych związków zasadowych oprócz HCO_3^- , CO_3^{2-} i OH^- .

Zasadowość wody ma duże znaczenie techniczne i gospodarcze, natomiast znaczenie higieniczne jest drugorzędne. **Kwasowość** wody powodują: wolny CO_2 , kwasy mineralne i organiczne (np. humusowe) oraz produkty hydrolizy soli obecnych w wodzie. Jeżeli pH wody jest mniejsze od 4,6 wówczas występuje **kwasowość mineralna** i woda charakteryzuje się silnie korozyjnymi właściwościami wobec betonu i metali. **Kwasowość ogólna** występuje w zakresie pH 4,6-8,3. W tym przedziale pH współwystępują: kwasowość ogólna i zasadowość ogólna, gdyż są powodowane występującymi równocześnie wodorowęglanami i kwasem węglowym. Pojemność buforowa wody pozwala zobojętniać pewne ilości mocnych kwasów nieorganicznych, jak i pewną ilość mocnych zasad, nie powodując zmiany lub jedynie nieznacznie zmieniając wartość pH wody. Nagła zmiana wartości pH, będąca wynikiem zanieczyszczenia wody, powoduje przekroczenie pojemności buforowej. Skutkiem

tego są niekorzystne zmiany w biocenozie wodnej. Kwasowość mineralna bardzo rzadko występuje w wodach powierzchniowych nie zanieczyszczonych. Kwasowość ogólna wody nie ma znaczenia higienicznego, lecz duże znaczenie gospodarcze.

Przykłady zadań

Zadanie 1.

Obliczyć zasadowość wody m o zawartości 162mg/dm^3 wodorowęglanu wapnia.

Odp.: 2 mval/dm^3

Zadanie 2.

Zasadowość wody m wynosi $2,6\text{ mval/dm}^3$. Oblicz zawartość wodorowęglanu wapnia w mg/dm^3 .

Odp.: 210 mg/dm^3

Zadanie 3.

Obliczyć zasadowość wody, w której znajduje się 324 mg/dm^3 wodorowęglanu wapnia.

Odp.: 4 mval/dm^3

Zadanie 4.

Zasadowość ogólna wody m wynosi $1,3\text{ mval/dm}^3$. Wartość tę przelicz na ilość węglanu wapnia wyrażoną w $\text{mgCaCO}_3/\text{dm}^3$.

Odp.: 65 mg/dm^3

Zadanie 5.

Obliczyć zawartość wodorowęglanów i węglanów w wodzie o zasadowości $p=1\text{ mval/dm}^3$, $m=3\text{ mval/dm}^3$.

Odp.: $[\text{HCO}_3^-]=61\text{ mg/dm}^3$, $[\text{CO}_3^{2-}]=60\text{ mg/dm}^3$.

Zadanie 6.

Obliczyć zawartość ługu sodowego i węglanu sodu w mg/dm^3 jeżeli zasadowość alkaliczna p jest równa 6 mval/dm^3 zaś m jest równa $6,5\text{ mval/dm}^3$.

Odp.: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=53\text{ mg/dm}^3$, $[\text{NaOH}]=220\text{ mg/dm}^3$

Zadanie 7.

Obliczyć zawartość NaOH i Na_2CO_3 w mg/dm^3 jeżeli $p = 4\text{ mval/dm}^3$, a $m = 7,5\text{ mval/dm}^3$.

Odp.: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=371\text{ mg/dm}^3$, $[\text{NaOH}]=20\text{ mg/dm}^3$

Zadanie 8.

Obliczyć zawartość wodorowęglanu i węglanu sodu w wodzie, jeżeli zasadowość $p = 2\text{ mval/dm}^3$ a zasadowość $m = 6\text{ mval/dm}^3$.

Odp.: $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=212\text{ mg/dm}^3$, $[\text{NaHCO}_3]=168\text{ mg/dm}^3$

Zadanie 9.

Obliczyć zawartość wodorowęglanu i węglanu sodu w wodzie o zasadowości $p = 1 \text{ mval/dm}^3$ i $m = 3 \text{ mval/dm}^3$.

Odp.: $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 106 \text{ mg/dm}^3$, $[\text{NaHCO}_3] = 84 \text{ mg/dm}^3$

Zadanie 10.

Zmieszano $0,7 \text{ dm}^3$ wody o zasadowości $p = 2 \text{ mval/dm}^3$ i $m = 4 \text{ mval/dm}^3$ z $0,3 \text{ dm}^3$ wody o zasadowości $p = 1 \text{ mval/dm}^3$ i $m = 7 \text{ mval/dm}^3$. Oblicz zasadowość p i m mieszaniny.

Odp.: $p = 1,7 \text{ mval/dm}^3$, $m = 4,9 \text{ mval/dm}^3$

Zadanie 11.

Oblicz zasadowość m i p roztworu uzyskanego przez rozpuszczenie $0,81 \text{ g}$ wodorowęglanu wapnia w 1 dm^3 $0,2 \text{ N}$ zasady sodowej.

Odp.: $m = 200 \text{ mval/dm}^3$, $p = 195 \text{ mval/dm}^3$.

I.1.4. Twardość wody

Twardość wody początkowo była definiowana jako zdolność wody do zużywania pewnych ilości mydła bez wytworzenia piany. Właściwość tę nadają naturalnej wodzie jony wapnia, magnezu, żelaza, manganu, glinu, cynku oraz innych wielowartościowych kationów, które tworzą z mydłem dodawanym do wody nierozpuszczalne mydła wapniowe, magnezowe i inne nie tworzące piany podczas wytrząsania. Piana zaczyna się wytwarzać dopiero wówczas, gdy nastąpi całkowite strącenie kationów. Ilość zużytego mydła do chwili pojawienia się piany charakteryzuje stopień twardości.

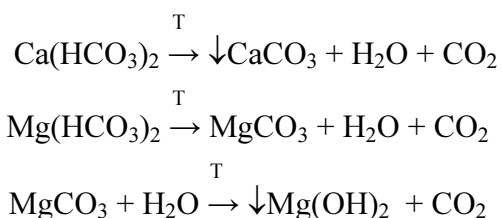
Ponieważ w wodach naturalnych dominują jony wapnia oraz magnezu, natomiast inne kationy występują w znikomych ilościach, twardość wody zależy głównie od zawartości jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} w badanej wodzie i to ich sumaryczną zawartość przyjęto traktować jako miarę twardości wody.

Twardość wody surowej nazywa się **twardością ogólną (Tw_O)**. Twardość wywołana przez wodorowęglany, węglany i wodorotlenki wapnia i magnezu nazywa się **twardością węglanową (Tw_W)**. Twardość wywołana przez inne związki wapnia i magnezu nazywa się **twardością niewęglanową (Tw_N)**. W tabeli 1. zamieszczono podział twardości ogólnej.

Tabela 1. Podział twardości ogólnej

Twardość ogólna T_{w0}					
Podział według kationów		Podział według anionów			
Symbol	Rodzaj twardości	T_{w_w}	Twardość węglanowa	T_{w_N}	Twardość niewęglanowa
$T_{w_{Ca}}$	wapniowa	$T_{w_{wCa}}$	Ca(HCO ₃) ₂ Ca(OH) ₂ CaCO ₃	$T_{w_{Nca}}$	CaSO ₄ CaCl ₂ Ca(NO ₃) ₂
$T_{w_{Mg}}$	magnezowa	$T_{w_{wMg}}$	Mg(HCO ₃) ₂ Mg(OH) ₂ MgCO ₃	$T_{w_{NMg}}$	MgSO ₄ MgCl ₂ Mg(NO ₃) ₂

Suma twardości węglanowej i niewęglanowej stanowi twardość ogólną wody (T_{w0}). Usuwanie termiczne twardości węglanowej wiąże się z reakcją rozkładu wodorowęglanu wapniowego i magnezowego oraz hydrolizą powstałego węglanu magnezowego w myśl równania:



Podczas ogrzewania wody rozpuszczalność dwutlenku węgla zmniejsza się i wydziela się on do atmosfery. Prowadzi to do naruszenia równowagi węglanowo - wapniowej i z wody wytrąca się trudno rozpuszczalny węglan wapnia, tworząc kamień kotłowy. Natomiast węglan magnezu reaguje z wodą dając trudno rozpuszczalny osad wodorotlenku magnezowego.

Twardość wody określa się w tzw. **stopniach twardości wody**: niemieckich ($^{\circ}n$), francuskich, brytyjskich lub w milivalach (miligramorównoważnikach) jonów wapnia i magnezu w 1 dm³ wody:

$$\text{stopień niemiecki; } ^{\circ}n = 10 \text{ mg/dm}^3 \text{ CaO} = 17,85 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$$

$$\text{stopień francuski; } 1^{\circ}F = 1 \text{ g CaCO}_3/100 \text{ cm}^3 = 10 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$$

$$\text{stopień brytyjski; } 1^{\circ} = \text{uncja/galon} = 14,28 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$$

$$1 \text{ mval/dm}^3 = 20,04 \text{ mg/dm}^3 \text{ Ca}^{2+} = 50,04 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$$

Jednostki twardości i współczynniki przeliczeniowe umieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Jednostki twardości i współczynniki przeliczeniowe

Stopień/Jednostka	mg CaCO ₃ /dm ³	mval/dm ³	niemiecka	fancuska	brytyjska
mg/dm ³ CaCO ₃	1	50,4	0,056	0,10	0,070
mval/dm ³	50,04	1	2,804	5,00	3,504
stopień niemiecki	17,85	0,357	1	1,784	1,249
stopień francuski	10	0,200	0,560	1	0,700
stopień brytyjski	14,28	0,285	0,800	1,428	1

W gospodarstwie domowym woda twarda jest niepożądana, gdyż powoduje m.in. duże zużycie mydła, twardnienie jarzyn i mięsa podczas gotowania. Wiele gałęzi przemysłu wymaga wody miękkiej. Woda do zasilania kotłów może mieć jedynie szczątkową twardość gdyż należy ograniczyć ilość powstającego kamienia kotłowego. Kamień kotłowy zwiększa znacznie straty ciepłe.

Sposób i stopień zmiękczenia wody należy rozpatrywać w każdym przypadku indywidualnie (w zależności od twardości wody surowej i wymaganego stopnia zmiękczenia). Wodę o twardości:

- do 100 mg CaCO₃/dm³ (<2 mval/dm³ lub 5,6°n) określa się jako bardzo miękką,
- od 100 do 200 mg CaCO₃/dm³ (2–4 mval/dm³ lub 5,6–11,2°n) jako miękką,
- od 200 do 350 mg CaCO₃/dm³ (4–7 mval/dm³ lub 11,2–19,6°n) jako średnio twardą,
- od 350 do 550 mg CaCO₃/dm³ (7–11 mval/dm³ lub 19,6–30,8°n) jako twardą,
- powyżej 550 mg CaCO₃/dm³ (>11 mval/dm³ lub >30,8°n) jako bardzo twardą.

Pożądane jest aby twardość wody do celów gospodarstw domowych nie przekraczała 350 mg CaCO₃/dm³ (7 mval/dm³ lub 19,6°n). Wody powierzchniowe charakteryzują się mniejszą twardością (szczególnie niewęglanową) niż wody podziemne.

Przykłady zadań

Zadanie 1.

Przelicz:

	<u>jednostka międzynarodowa</u>	<u>stopień niemiecki</u>	<u>zawartość związku</u>
CaSO ₄	5 mval/dm ³ °n mg/dm ³
Ca(HCO ₃) ₂ mval/dm ³	10 °n mg/dm ³
CaCO ₃ mval/dm ³ °n	250 mg/dm ³

Zadanie 2.

Obliczyć twardość ogólną wody jeżeli w 1 dm³ znajduje się 200 mg CaSO₄ i 300 mg MgCl₂.

Odp.: 9,26 mval/dm³; 25,9 °n

Zadanie 3.

Oznaczona twardość ogólna wody wynosi 5 mval/dm³. Wartość tę wyraż w stopniach niemieckich (°n) i mgCaCO₃/dm³.

Odp.: 14 °n; 250 mgCaCO₃/dm³

Zadanie 4.

Oblicz twardość węglanową i niewęglanową wody o zasadowości $m=3$ mval/dm³ i twardości ogólnej 16 °n.

Odp.: T_{w_w} : 3 mval/dm³; 8,4 °n; T_{w_N} : 2,7 mval/dm³; 7,6 °n

Zadanie 5.

Jaka jest twardość ogólna wody, której zasadowość $m=2$ mval/dm³ i twardość niewęglanowa wynosi 3 °n.

Odp.: 3,07 mval/dm³; 8,6 °n

Zadanie 6.

Oznaczona twardość ogólna wody wynosi 4 mval/dm³. Wartość tę wyrazić w stopniach twardości niemieckich (°n) i w mg CaCO₃/dm³.

Odp.: 11,2 °n; 200 mgCaCO₃/dm³

Zadanie 7.

Obliczyć twardość ogólną wody w stopniach niemieckich (°n) i mval/dm³, jeżeli w 1 dm³ wody destylowanej znajduje się 319 mg CaSO₄ i 204 mg MgSO₄.

Odp.: 22,6 °n; 8,09 mval/dm³

Zadanie 8.

Obliczyć twardość węglanową i niewęglanową wody naturalnej o zasadowości $m=2,5$ mval/dm³ i twardości ogólnej 18 °n.

Odp.: T_{wv} : 7 °n; T_{wn} : 11 °n

Zadanie 9.

Obliczyć zawartość w mg/dm³ Ca(HCO₃)₂ i CaSO₄, jeżeli zasadowość wody m wynosi 3,8 mval/dm³, a twardość ogólna równa jest 15,4 °n.

Odp.: 307,8 mg Ca(HCO₃)₂/dm³; 115,6 mg CaSO₄/dm³

Zadanie 10.

Obliczyć zawartość w mg/dm³ Ca(HCO₃)₂ i CaSO₄, jeżeli zasadowość wody m wynosi 4,2 mval/dm³, a twardość ogólna wody 18 °n.

Odp.: 340 mg Ca(HCO₃)₂/dm³; 151 mg CaSO₄/dm³

Zadanie 11.

Woda ma zasadowość $m = 2$ mval/l oraz twardość niewęglanową równą 3 °n. Twardość ogólna wynosi:

- a. 8,6 °n
- b. 17,2 °n
- c. 3,07 mval/l
- d. 6,14 mval/l

Odp.: a i c

Zadanie 12.

Zmieszano 200 ml wody o twardości ogólnej 12 °n i 300 ml wody o twardości ogólnej 16 °n. Twardość wody zmieszanej wynosi:

- a. 14,4 °n
- b. 1,44 °n
- c. 5,14 mval/l
- d. 0,514 mval/l

Odp.: a i c

I.1.5. Zasadowość alkaliczna

Zasadowość alkaliczna dotyczy głównie wody kotłowej. Zasadowość ta związana jest z dodawaniem do wody kotłowej NaOH lub Na₂CO₃ w celu ochrony przed korozją. Wówczas zasadowość powinna być pod ścisłą kontrolą gdyż wartość jej wzrasta. W celu ustalenia

optymalnej dawki substancji alkalicznej niezbędnej do usunięcia korozyjności wody oznacza się: liczbę sodową (LS) inaczej zwaną liczbą alkaliczną (LA). Na drodze badań laboratoryjnych ustalono minimalną dawkę substancji alkalicznych, która zapobiega korozji. Wynosi ono $0,4 \text{ mg/dm}^3 \text{ NaOH}$ lub $1,85 \text{ mg/dm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$. Węglany łatwo hydroлизują powodując wzrost stężenia jonów OH^- . W związku z powyższym w wodzie kotłowej oznaczamy zasadowość p i m , określającą zawartość jonów węglanowych i wodorotlenowych w badanej wodzie.

W wodach naturalnych występują w głównej mierze wodorowęglany wapnia i magnezu. W niektórych wodach oprócz nich występują także wodorowęglany sodowe i potasowe. W takich przypadkach woda ma zasadowość m większą od twardości ogólnej wyrażone w tych samych jednostkach. Różnica między zasadowością i twardością ogólną nazywa się zasadowością alkaliczną i wynika z zawartości w wodzie wodorowęglanów sodowych i potasowych. W wodach z zasadowością alkaliczną (wody alkaliczne) twardość ogólna równa się twardości węglanowej, a twardość niewęglanowa jest równa zero.

$$\text{zasadowość alkaliczna} = m - Tw$$

Woda kotłowa nie może powodować wytrącania się kamienia kotłowego, korozji oraz pienienia wody. Powodem powstawania kamienia kotłowego jest głównie obecność: węglanów, siarczanów, krzemianów, zawiesin, olejów w wodzie. W skład kamienia kotłowego wchodzi: trudno rozpuszczalne sole wapnia i magnezu, związki glinu, żelaza, związki organiczne, domieszki mechaniczne.

Przykłady zadań

Zadanie 1.

Obliczyć zasadowość alkaliczną wody w mval/dm^3 , jeżeli zasadowość m wynosi 6 mval/dm^3 , a twardość ogólna tej wody wynosi $13,4^\circ\text{n}$.

Odp.: $1,2 \text{ mval/dm}^3$

Zadanie 2.

Zasadowość wody m wynosi $400 \text{ mg/dm}^3 \text{ CaCO}_3$, a twardość ogólna $11,2^\circ\text{n}$. Obliczyć zawartość NaHCO_3 w mg/dm^3 .

Odp.: 336 mg/dm^3

Zadanie 3.

Obliczyć zasadowość alkaliczną wody w mval/dm^3 i ilość wodorowęglanu sodowego w mg/dm^3 , jeżeli zasadowość m tej wody wynosi $6,5 \text{ mval/dm}^3$, a stężenie jonów wapnia $70 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{dm}^3$ i magnezu $30 \text{ mgMg}^{2+}/\text{dm}^3$.

Odp.: $0,5 \text{ mval/dm}^3$; 42 mg/dm^3

Zadanie 4.

Obliczyć zasadowość alkaliczną wody w mval/dm^3 , jeżeli zasadowość m wynosi 4 mval/dm^3 , a twardość ogólna $8,4^\circ\text{n}$.

Odp.: 1 mval/dm^3

Zadanie 5.

Obliczyć zasadowość alkaliczną wody w mval/dm^3 , jeżeli zasadowość m wynosi 8 mval/dm^3 , a twardość ogólna 14°n .

Odp.: 3 mval/dm^3

I.1.6. Parametry tlenowe wody i ścieków

Wśród normowanych parametrów z grupy tzw. tlenowych wyróżniamy zawartość tlenu rozpuszczonego oraz umowne parametry grupowe: BZT_5 (pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu), ChZT_{Mn} (nadmanganianowe chemiczne zapotrzebowanie tlenu, utlenialność) oraz ChZT_{Cr} (dichromianowe chemiczne zapotrzebowanie tlenu).

Tlen rozpuszczony

Rozpuszczalność gazów w wodzie zależy od ich charakteru chemicznego, ciśnienia cząstkowego, temperatury wody, a w wodach naturalnych dodatkowo również od składu fizyczno – chemicznego i biologicznego wody.

Tlen rozpuszczony występuje we wszystkich wodach naturalnych, stykających się z powietrzem atmosferycznym. Pochodzi on głównie z atmosfery oraz niekiedy z procesów fotosyntezy. Tak więc tlen rozpuszczony występuje w wodach powierzchniowych i płytkich wodach podziemnych, natomiast wody głębsze pozbawione są tlenu.

Zawartość rozpuszczonego tlenu w wodach naturalnych wynosi od 0 do $14,0 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ i rzadko przekracza tę wartość. Zawartość tlenu w wodach naturalnych podaje się również w procentach nasycenia wody tlenem w danej temperaturze.

Stopień nasycenia wody tlenem jest to stosunek zawartości tlenu rozpuszczonego w badanej wodzie do maksymalnej zawartości tlenu w wodzie destylowanej w danej

temperaturze przy ciśnieniu 760 mmHg (wartości te zamieszczone są w tablicach rozpuszczalności gazów w wodzie). Procent nasycenia (X) obliczamy według wzoru:

$$X = \frac{a \cdot 760}{b \cdot B} \cdot 100\%$$

a – zawartość tlenu rozpuszczonego w badanej wodzie, (mgO₂/dm³)

b – maksymalna ilość tlenu (w mg) zawarta w 1 dm³ wody destylowanej o temperaturze badanej wody, potrzebna do nasycenia wody tlenem po zetknięciu się z wolnym powietrzem przy ciśnieniu 760 mmHg; (wartość odczytujemy z tabeli 3)

B – ciśnienie barometryczne w czasie pobrania próbki wody, [mmHg]

Tabela 3. Ilość tlenu potrzebna do całkowitego nasycenia 1 dm³ wody destylowanej, stykającej się z powietrzem o zawartości 20,9% tlenu pod ciśnieniem 760 mmHg

Temperatura [K]	Rozpuszczalność tlenu [mg/dm ³]	Temperatura [K]	Rozpuszczalność tlenu [mg/dm ³]
273	14,62	288	10,15
274	14,23	289	9,95
275	13,84	290	9,75
276	13,48	291	9,54
277	13,13	292	9,35
278	12,80	293	9,17
279	12,48	294	8,99
280	12,17	295	8,83
281	11,87	296	8,68
282	11,59	297	8,53
283	11,33	298	8,38
284	11,08	299	8,22
285	10,83	300	8,07
286	10,60	301	7,92
287	10,37	302	7,77

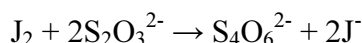
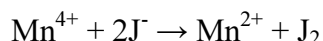
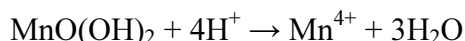
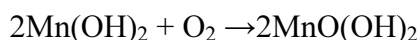
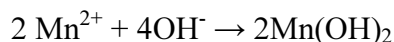
Procent nasycenia wody tlenem jest jednym z podstawowych wskaźników stopnia zanieczyszczenia wód powierzchniowych. W wodach powierzchniowych, zanieczyszczonych związkami organicznymi, część tlenu rozpuszczonego zużywana jest na procesy biochemiczne (na utlenianie związków organicznych – katabolizm). Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu jest tym większe, im wyższy jest stopień zanieczyszczenia wody substancjami organicznymi łatwo biodegradowalnymi.

Z jednej strony tlen rozpuszczony jest nieodzowny dla istnienia większości organizmów wodnych biorących udział w procesie samooczyszczania się wód powierzchniowych, z drugiej strony jest składnikiem, który w obecności agresywnego dwutlenku węgla powoduje wzrost intensywności procesu korozji przewodów i urządzeń metalowych.

Tlen rozpuszczony oznacza się metodą Winklera oraz metodą elektrochemiczną za pomocą sondy tlenowej.

Zasada oznaczania tlenu metodą Winklera

Tlen rozpuszczony w wodzie lub ściekach reaguje w roztworze alkalicznym z jonami manganu(II) utleniając je do manganu(IV). Mn(IV) po zakwaszeniu próbki utlenia jony jodkowe do wolnego jodu w ilości równoważnej do zawartości tlenu w badanej próbce. Wydzielony jod odmiareczkowany jest roztworem tiosiarczynu sodowego w obecności skrobi.



Metody tej nie należy stosować do wód lub ścieków zawierających: zawiesinę w ilości powyżej 50 mg/l, azot azotanowy(V) powyżej 0,1 mg N/l, żelazo(II) powyżej 1,0 mg Fe/l, siarczyny, tiosiarczyny, wielotioaniony, chlor czynny i związki chemicznie łatwo redukujące jony nadmanganianowe oraz jod lub reagujące z jodem tworząc z nim trwałe związki.

Metoda elektrochemiczna z membranowym czujnikiem tlenowym (sondą tlenową) polega na pomiarze natężenia prądu będącego wynikiem redukcji tlenu w czujniku tlenowym. Czujnik składa się z dwóch różnych metali umieszczonych w roztworze elektrolitu i pokrytych membraną przepuszczalną dla tlenu. Rozróżnia się dwa typy czujników: ogniwo galwaniczne i elektrodę redukującą.

Ogniwo galwaniczne zbudowane jest zwykle ze srebrnej katody i ołowianej anody. Mierzy się bezpośrednio natężenie prądu, wytwarzane przez ogniwo w wyniku reakcji redukcji tlenu. Mierzone natężenie prądu jest proporcjonalne do stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie.

W przypadku elektrody redukującej konieczne jest zewnętrzne źródło prądu stałego o napięciu 0,6 do 1,1 V. Elektrodamy są zwykle: platyna i srebro, złoto i srebro lub węgiel i srebro.

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT)

Związki organiczne zawarte w wodach naturalnych ulegają rozkładowi wskutek działalności życiowej bakterii i innych drobnoustrojów. Biochemiczny rozkład związków może zachodzić w środowisku tlenowym i beztlenowym.

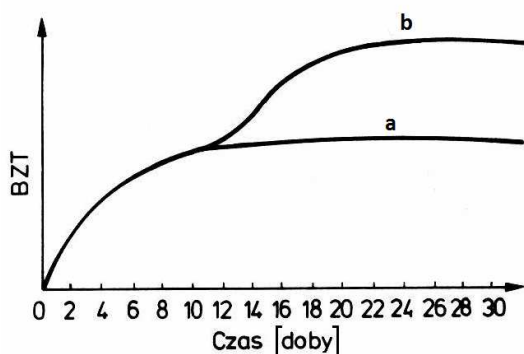
W środowisku beztlenowym, np. w wodach silnie zanieczyszczonych związkami organicznymi, dominują bakterie, które powodują anaerobowy rozkład związków

organicznych. W procesie gnicia tworzy się: siarkowodór, amoniak, metan oraz związki organiczne o bardzo nieprzyjemnej woni, np. skatol, indol i inne.

W środowisku tlenowym rozwijają się drobnoustroje, powodujące aerobową mineralizację związków organicznych. W wyniku tego procesu związki organiczne utleniają się do dwutlenku węgla, wody, azotanów(III), azotanów(V), siarczanów(VI) i innych produktów. Na zmineralizowanie związków organicznych w warunkach tlenowych zawartych w wodzie w odpowiedniej temperaturze potrzebna jest określona ilość tlenu. Ta ilość tlenu nazywana jest biochemicznym zapotrzebowaniem tlenu (BZT).

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu jest terminem umownym i określa ilość tlenu, wyrażoną w mg O₂ na 1 dm³ wody (ścieków), potrzebną do utlenienia na drodze biochemicznej związków organicznych łatwo biodegradowalnych w wodzie lub ściekach w warunkach tlenowych, w temperaturze 20°C. W polskim prawodawstwie normowany jest parametr BZT₅, który odpowiada 5-dobowemu zużyciu tlenu na rozkład zanieczyszczeń podatnych na biodegradację obecnych w wodzie lub ściekach.

Proces mineralizacji (utleniania) związków organicznych w warunkach aerobowych składa się z dwóch faz. W pierwszej fazie ulegają utlenieniu związki organiczne nietrwałe, łatwo rozkładające się, jak, np. białka, cukry proste, skrobia, oraz w dalszej kolejności trudniej rozkładalne tłuszcze, celuloza, ligniny, pektyny i inne. W wyniku tego procesu powstaje głównie CO₂, H₂O oraz w zależności od budowy poddawanego rozkładowi związku, NH₄⁺, SO₄²⁻, PO₄³⁻ itp. W drugiej fazie zachodzi utlenianie NH₄⁺ do azotanów(III) i azotanów(V) - proces nityfikacji. Przebieg utleniania związków węglowych i azotowych ilustruje wykres na rysunku 2.



a – biochemiczne utlenianie związków węglowych
b – biochemiczne utlenianie związków azotowych

Rys. 2. Krzywa przebiegu Biochemicznego Zapotrzebowania Tlenu [3]

Przyjmuje się, że prawie całkowita mineralizacja (w przybliżeniu 99%) zachodzi w okresie ok. 20 dób (BZT_{20} – całkowite biochemiczne zapotrzebowanie tlenu). Najintensywniej procesy te przebiegają w ciągu pierwszych 5 dni (BZT_5). Dlatego też jako wskaźnik obciążenia ścieków substancjami organicznymi przyjęto BZT_5 , któremu dla ścieków bytowo – gospodarczych, miejskich i niektórych przemysłowych zwykle odpowiada ok. 68 do 70% całkowitego biochemicznego zapotrzebowania tlenu.

Oznaczając BZT_5 oznaczamy ilość tlenu zużytą w I etapie mineralizacji, (utlenianie C_{org} do CO_2 i H_2O) a proces nitryfikacji jest hamowany przez dodanie do próbki inhibitora tego procesu – allilotiomicznika.

Zużywanie tlenu na biochemiczne utlenianie związków organicznych zawartych w naturalnych wodach powierzchniowych zachodzi według równania kinetycznego I rzędu wyrażonego wzorem:

$$\frac{dBZT_t}{dt} = k \cdot (BZT_c - BZT_t)$$

k – szybkość właściwa reakcji (1/doba)
 BZT_c – całkowite BZT (100% przebiegu reakcji)
 BZT_t – BZT po czasie t
 t – czas (doba)

Szybkość zużywania tlenu jest proporcjonalna do stężenia związków ulegających utlenieniu. Różnica ($a - x$) wyraża wartość parametru BZT pozostałą po czasie t . Szybkość reakcji jest wprost proporcjonalna do pozostałej części BZT. Po scałkowaniu i przekształceniu równania otrzymujemy:

$$k \cdot t = \log \frac{BZT_c}{BZT_c - BZT_t}$$

Przyjmuje się, że wartość szybkości właściwej reakcji k w wodach naturalnych wynosi 0,1, i zależy od temperatury. Zależność k od temperatury w zakresie od 10 do 30°C można wyrazić wzorem:

$$k_T = k_{20} \cdot 1,047^{T-20}$$

T – temperatura wyrażona w °C

Jeżeli do równania $k \cdot t = \log \frac{BZT_c}{BZT_c - BZT_t}$ podstawimy za $k = 0,1$ i $t = 5$ dób, możemy obliczyć BZT_5 jako część BZT całkowitego (100%).

$$0,1 \cdot 5 = \log \frac{100}{100 - BZT_5}$$

$$BZT_5 = 68,4\% BZT_c$$

W ten sam sposób możemy obliczyć dowolne BZT_t znając BZT_c :

$$BZT_1 = 20,6\% BZT_c$$

$$BZT_2 = 36,8\% BZT_c$$

$$BZT_3 = 49,7\% BZT_c$$

$$BZT_7 = 80\% BZT_c$$

$$BZT_{20} = 99,5\% BZT_c$$

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu jest parametrem określającym stężenie zanieczyszczeń organicznych zawartych w wodzie i ściekach, oceny sprawności działania urządzeń do oczyszczania i procesów biochemicznych w nich zachodzących.

Do oznaczania parametru BZT_t stosuje się:

- metodę bez rozcieńczania próbki – dla wód i ścieków zawierających niewielką ilość związków organicznych
- metodę rozcieńczeń - dla ścieków

Ponadto można oznaczyć:

- natychmiastowe zapotrzebowanie na tlen – dla ścieków zawierających duże ilości związków organicznych bardzo łatwo ulegających rozkładowi na drodze biochemicznej.

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT)

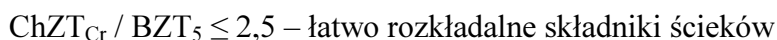
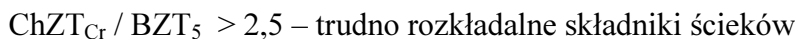
Chemiczne zapotrzebowanie na tlen jest to pojęcie umowne, które oznacza ilość utleniacza zużytego na utlenienie związków organicznych i niektórych nieorganicznych przeliczoną na równoważną ilość tlenu, wyrażone w $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$.

Utlenienie związków organicznych nie zawsze przebiega w 100% i zależy od rodzaju utleniacza, warunków oznaczania i rodzaju substancji zawartych w badanych próbach. Jako utleniacze stosuje się najczęściej nadmanganian potasowy i dichromian potasowy.

Stąd oznacza się następujące parametry ChZT:

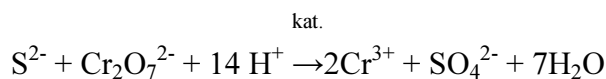
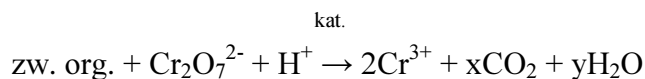
- ChZT_{Mn} - nadmanganianowe (utlenialność) – zawartość związków organicznych
- ChZT_{Cr} - dichromianowe – zawartość związków organicznych i niektórych nieorganicznych (np. Cl^- , NH_4^+ , H_2S)

Oznaczenie ChZT_{Cr} ma duże znaczenie przy szybkiej kontroli pracy oczyszczalni oraz określenie ładunku związków organicznych wprowadzanych do oczyszczalni lub odprowadzanych do odbiornika. Wartość stosunku $\text{ChZT}_{\text{Cr}}/\text{BZT}_5$ ścieków surowych jest przydatna do określenia stopnia ich podatności na biodegradację;

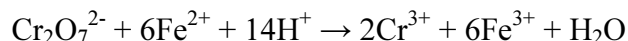


Zasada oznaczenia ChZT_{Cr} polega na utlenieniu związków organicznych i niektórych nieorganicznych za pomocą dichromianu potasowego w obecności kwasu siarkowego(VI) w temperaturze wrzenia w obecności siarczanu(VI) srebra(I) jako katalizatora. Nadmiar dichromianu potasu odmiareczkuje się mianowanym roztworem siarczanu żelazawo – amonowego wobec ferroiny jako wskaźnika. Ilość utleniających się związków jest proporcjonalna do zużytego dichromianu potasowego, którą przelicza się na równoważną ilość tlenu (w mgO_2/dm^3). Oznaczenie opisuje szereg reakcji:

- Utlenianie związków organicznych lub niektórych nieorganicznych, np.



- Odmiareczkowanie nadmiaru dichromianu potasowego:



W oznaczaniu ChZT_{Cr} przeszkadzają jony chlorkowe, które zużywają dichromian potasowy. Wpływ chlorków eliminuje się przez dodanie siarczanu(VI) rtęci(II). Ze względu na nietrwałość niektórych związków organicznych w wodach naturalnych lub ściekach oznaczenie ChZT_{Cr} należy wykonać natychmiast po pobraniu próby lub próbkę należy utrwalić dodając 1 cm^3 stężonego H_2SO_4 na 1 dm^3 wody lub ścieków.

Przykłady zadań

Zadanie 1.

Jaki będzie procent nasycenia tlenem, jeżeli oznaczona zawartość tlenu w wodzie o temperaturze 18°C wynosi $6,8\text{ mg O}_2/\text{dm}^3$? Ciśnienie barometryczne w czasie pobrania próbki wynosiło 756 mmHg .

Odp.: 71,6%

Zadanie 2.

Jaki będzie procent nasycenia wody tlenem, jeżeli oznaczona zawartość tlenu rozpuszczonego w temperaturze 20°C wynosi 5,4 mg O₂/dm³. Ciśnienie barometryczne w czasie pobrania próbki wynosiło 748 mmHg.

Odp.: 59,8%

Zadanie 3.

Jaki będzie procent nasycenia wody tlenem, jeżeli oznaczona zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie w temperaturze 15°C wynosi 5,2 mg O₂/dm³. Ciśnienie barometryczne w czasie pobrania próbki wody wynosiło 753 mmHg.

Odp.: 51,7%

Zadanie 4.

Obliczyć teoretyczne chemiczne zapotrzebowanie tlenu dla usunięcia 1g glukozy ze ścieków. Podać wartość ChZT_{Cr} przy 100% wydajności reakcji. (M_{glukozy} = 180 g/mol)

Odp.: 1070 mg

Zadanie 5.

Obliczyć teoretyczne chemiczne zapotrzebowanie tlenu dla 1 g alkoholu etylowego, jeżeli utlenianie dichromianem potasu zachodzi w 90%.

Odp.: 2319 mgO₂/dm³

Zadanie 6.

Całkowite biochemiczne zapotrzebowanie tlenu wynosi 18 mg O₂/dm³. Szybkość właściwa reakcji k = 0,15. Obliczyć BZT₅ tej wody.

Odp.: 14,8 mgO₂/dm³

Zadanie 7.

W 1 dm³ wody znajduje się 1000 mg fenolu. Oszacować BZT₅ tego roztworu, jeżeli k=0,1. (M_{fenolu} = 94 g/mol)

Odp.: 1662 mgO₂/dm³

Zadanie 8.

Oblicz BZT₅ wody powierzchniowej (k=0,1), dla której BZT₇ wynosi 8,0 mg O₂/dm³.

Odp.: 6,84 mgO₂/dm³

Zadanie 9.

Całkowite biochemiczne zapotrzebowanie tlenu wynosi 16 mg O₂/dm³, szybkość właściwa reakcji k = 0,12. Obliczyć BZT₅ tej wody.

Odp.: 12 mgO₂/dm³

Zadanie 10.

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu w badanej wodzie po jednej dobie (BZT_1) wynosiło $2,0 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, a po dwóch dobach $BZT_2 = 3,6 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Temperatura oznaczenia wynosi 20°C . Należy obliczyć biochemiczne zapotrzebowanie tlenu po 5 i 10 dobach.

Odp.: $BZT_5=6,73 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$; $BZT_{10}=8,96 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$

Zadanie 11.

BZT_5 w temperaturze 25°C wynosi $20 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Przelicz na BZT_5 w 293 K . Zakładamy, że $k=0,1$ w $T=20^\circ\text{C}$.

Odp.: $17,6 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$

I.1.7. Ładunek zanieczyszczeń

Ładunek zanieczyszczeń określa **masę** danego wskaźnika zanieczyszczeń dopływającego albo odpływającego z oczyszczalni **w jednostce czasu**. W zależności od potrzeb i posiadanych danych wyrażamy go w gramach na dobę [g/d] lub w kilogramach na dobę [kg/d].

Ładunek zanieczyszczenia określa się najczęściej dla BZT_5 , ChZT, zawiesin ogólnych, azotu ogólnego i fosforu ogólnego. Ładunek danego wskaźnika zanieczyszczenia (L_x) można obliczyć ze wzoru:

$$L_x = Q_{d_{sr.}} \cdot C_x$$

$Q_{d_{sr.}}$ - średniodobowy przepływ ścieków przez oczyszczalnię [m^3/d]

C_x - stężenie zanieczyszczenia danego wskaźnika w ściekach [mg/dm^3]

W bilansowaniu zanieczyszczeń występujących w ściekach posługuje się pojęciem jednostkowej masy zanieczyszczeń przypadającej na 1 mieszkańca na dobę. W ściekach bytowo-gospodarczych ilość zanieczyszczeń przypadających na jednego mieszkańca w ciągu doby jest w przybliżeniu wartością stałą.

Zgodnie z obowiązującymi w Polsce przepisami prawa od obciążenia oczyszczalni ścieków wyrażonego **Równoważną Liczbą Mieszkańców (RLM)** zależą wymagania dotyczące efektywności działania oczyszczalni – dopuszczalnych stężeń poszczególnych

wskaźników zanieczyszczeń w odpływie z oczyszczalni. RLM oblicza się na podstawie maksymalnego średniego tygodniowego ładunku zanieczyszczenia wyrażonego wskaźnikiem BZT₅ dopływającego do oczyszczalni w ciągu roku, z wyłączeniem sytuacji nietypowych, w tym wynikających z intensywnych opadów.

Równoważna Liczba Mieszkańców określa ile razy dany ładunek dobowy wybranego wskaźnika zanieczyszczenia jest większy od ładunku jednostkowego przypadającego na mieszkańca. Obliczamy go ze wzoru:

$$RLM_x = \frac{L_x}{L_{j,x}} = \frac{Q_{d_{sr}} \cdot C_x}{L_{j,x}}$$

$L_{j,x}$ - ładunek jednostkowy [g/M·d]

Zgodnie z krajowymi wytycznymi, określającymi RLM jako wartość jednostkowego ładunku w odniesieniu do wskaźnika BZT₅, przyjmuje się za ładunek jednostkowy $L_{j,BZT_5} = 60$ g/M d. Przykładowe wartości RLM dla ścieków różnych przemysłów zaprezentowano w tabeli 4.

Tabela 4. Równoważna liczba mieszkańców dla surowych ścieków przemysłowych (1 RLM = 60 gBZT₅/d) [5]

Przemysł lub produkt	jednostka	RLM
mleczarnia	1000 litrów mleka	25-230
rzeźnia	1 tona żywej wagi	130-400
cukrownia	1 tona buraków	45-70
browar	1000 litrów piwa	150-350
gorzelnia	1000 litrów zboża	2000-3500
fabryka drożdży	1 tona drożdży	5000-7000
wytwórnia win	1000 litrów wina	100-140
garbarnia	1 tona skór	1000-3500
papiernia	1 tona papieru	200-900
olej mineralny	1 tona oleju	11000

Wartości RLM zawarte w tabeli 3 określają ile razy ładunek zanieczyszczeń ścieków, mierzony ich wartością BZT₅, jest większy od wartości 60 gO₂/M d.

Przykłady zadań

Zadanie 1.

Obliczyć ładunek zanieczyszczeń określany parametrem $ChZT_{Cr}$ wprowadzany do odbiornika przez oczyszczalnię o przepustowości ścieków $20\,000\text{ m}^3$ na dobę i 90 % skuteczności oczyszczania. Stężenie związków organicznych wprowadzonych na oczyszczalnię wyrażonych parametrem $ChZT_{Cr}$ wynosi $900\text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

Odp.: 1800 kg/d

Zadanie 2.

Obliczyć ładunek N_{org} wprowadzanego do odbiornika, jeśli przepustowość oczyszczalni wynosi $500\,000\text{ m}^3$ na dobę i skuteczności oczyszczania 95 %. Wprowadzana ilość N_{org} wynosi $30\text{ mg}/\text{dm}^3$.

Odp.: 750 kg/d

Zadanie 3.

Obliczyć ładunek zanieczyszczeń określany parametrem $ChZT_{Cr}$ wprowadzany do odbiornika przez oczyszczalnię o przepustowości $150\,000\text{ m}^3$ na dobę i skuteczności oczyszczania 95 %, ilość zanieczyszczeń wprowadzanych do oczyszczalni wyrażona parametrem $ChZT_{Cr}$ wynosi $600\text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

Odp.: 4500 kg/d

Zadanie 4.

Oblicz Równoważną Liczbę Mieszkańców w odniesieniu do BZT_5 (RLM_{BZT_5}) dla browaru produkującego w ciągu doby 100 000 litrów piwa. Ładunek zanieczyszczeń powstający przy wyprodukowaniu 1000 litrów piwa odpowiada 350 RLM_{BZT_5} .

Odp.: $RLM_{BZT_5} = 35\,000$

I.2. UZDATNIANIE WODY

Rosnące wymagania dotyczące składu fizyko-chemicznego i bakteriologicznego wody są wynikiem poznania zagrożeń dla zdrowia człowieka wywołanych obecnością w wodzie określonych substancji pochodzenia naturalnego i antropogenicznego.

Wszystkie wody naturalne, przed ich wykorzystaniem do picia oraz na potrzeby gospodarcze czy przemysłowe, muszą być odpowiednio przygotowane, co uzyskuje się w procesach ich uzdatniania.

I.2.1. Wybór sposobu oczyszczania wody

Rodzaj stosowanych procesów jednostkowych, a następnie układu ich oczyszczania, zależy od rodzaju substancji, które muszą być usunięte z wody. Najczęściej usuwane są z wód [1,2]:

- zanieczyszczenia zawieszone i koloidalne powodujące mętność i barwę,
- substancje organiczne pochodzenia naturalnego i antropogenicznego,
- substancje powodujące smak i zapach wody,
- związki żelaza, manganu oraz tzw. metali ciężkich,
- azot amonowy i azotanowy,
- gazy rozpuszczone, w tym: agresywny ditlenek węgla, siarkowodór, czy metan
- substancje powodujące nadmierną twardość i zasolenie,
- pasożyty, bakterie, wirusy i glony.

Wybór sposobu oczyszczania wody musi być poprzedzony określeniem ilości ujmowanej wody, analizą jakości i zmienności składu wody, a następnie badaniami technologicznymi usuwania zanieczyszczeń oraz zmniejszania nadmiernych stężeń domieszek naturalnych, a także unieszkodliwiania powstających podczas uzdatniania wody ścieków i osadów.

Ocena jakości wody wymaga określenia wartości wszystkich wskaźników fizycznych, chemicznych i biologicznych. Próbkę wody do analizy powinny być pobierane w ciągu dostatecznie długiego czasu aby móc określić zakres zmienności składu wody. Należy również dokonać inwentaryzacji potencjalnych źródeł zanieczyszczenia wody i podjąć działania zapobiegawcze chroniące jakość ujmowanych wód [1].

I.2.2. Procesy jednostkowe oczyszczania wody

Procesy stosowane do oczyszczania wody dzielimy na fizyczne, chemiczne i biologiczne. Mogą być one łączone w układy, np. fizyczno-chemiczne, fizyczno-biologiczne itp. Każdy z procesów oprócz głównego celu dla którego jest stosowany usuwa również inne zanieczyszczenia. Do oczyszczania wody wykorzystuje się m.in. procesy: napowietrzania, koagulacji, sedymentacji, flotacji, filtracji, wymiany jonowej, chemicznego strącania, sorpcji, utleniania chemicznego, procesy membranowe oraz dezynfekcję [1,2].

Napowietrzanie wody stosowane jest do usuwania z wody gazów rozpuszczonych, w tym agresywnego ditlenku węgla, siarkowodoru, metanu i innych wpływających na jej smak i zapach, a także lotnych związków organicznych. Napowietrzanie zwiększa zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie stwarzając warunki do utlenienia związków żelaza i manganu oraz zapobiega powstawaniu środowiska redukcyjnego sprzyjającego zagniwaniu wód.

W technologii wody i ścieków **koagulacja** służy do usuwania koloidów, barwy, zawiesin trudnoopadających i innych mikrozanieczyszczeń.

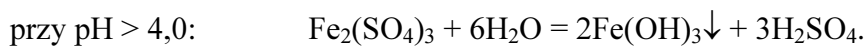
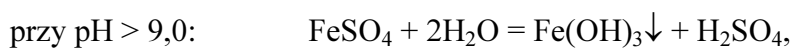
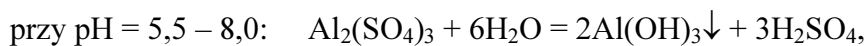
Zanieczyszczenia występujące w wodzie lub ściekach w postaci cząstek koloidalnych ze względu na silne oddziaływanie chemicznych sił powierzchniowych są trudne do usunięcia. Cząstki koloidalne obdarzone są jednoimiennymi ładunkami. Elektryczne siły stabilizujące układ koloidalny są powodem elektrostatycznego odpychania. Utrzymują one cząstki w stanie zawieszenia i przeciwdziałają łączeniu się ich w większe agregaty. Koagulacja polega na destabilizacji układu koloidalnego. Jednoimienne cząstki koloidalne przyciągają jony przeciwnie naładowane co powoduje zubożenie ich ładunku powierzchniowego. Przy nadmiarze przeciwników cząstki te zyskują ładunek przeciwny. To wszystko powoduje natychmiastowe przyciąganie się cząstek i destabilizację układu. Część z przyciąganych przeciwników skupiona jest w warstwie adsorpcyjnej, a pozostałe znajdują się w ruchomej warstwie dyfuzyjnej. Proces łączenia niestabilnych cząstek koloidalnych w zespoły cząstek, zwane kłaczkami (aglomeraty, agregaty niestabilne) nazywamy flokulacją. Powstałe aglomeraty mogą zostać usunięte z oczyszczanej wody w procesach sedymentacji, flotacji i filtracji.

W procesie koagulacji mogą być stosowane różne substancje, które występując w postaci jonowej adsorbują się na powierzchni cząstek koloidalnych (w warstwie adsorpcyjnej) i zmniejszają ich potencjał elektrokinetyczny do wartości, przy której nie ma znaczącego wpływu odpychanie elektrostatyczne. Substancje te nazywamy koagulantami.

W technologii wody i ścieków rolę koagulantów spełniają zwykle sole glinu i żelaza. Do najczęściej stosowanych koagulantów należą:

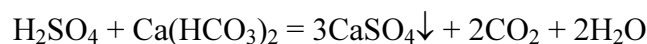
- siarczan(VI) glinu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,
- glinian sodu NaAlO_2 ,
- siarczan(VI) żelaza (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
- siarczan(VI) żelaza(III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (handlowa nazwa PIX),
- chlorek żelaza (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- chlorek poliglinu AlCl_3 (handlowa nazwa PAC).

Produktami hydrolizy koagulantów, w zależności od odczynu ścieków, mogą być wielowartościowe kationy i/lub osady wodorotlenków. Podczas hydrolizy soli glinu, żelaza(II) i (III) (przy odpowiednim pH) powstają trudno rozpuszczalne osady wodorotlenków:



Wytrącone wodorotlenki i osady mają określony ładunek powierzchniowy oraz warstwę adsorpcyjną złożoną z przeciwjonów. Tworzą one więc cząstki koloidalne. Ładunek cząstek koloidalnych tych osadów jest przeciwny do ładunku koloidów występujących w wodzie/ściekach. Oddziałują one elektrostatycznie z cząstkami koloidalnymi zawartymi w wodzie/ściekach zubożniając ich ładunek.

Powstające w tej reakcji kwasy lub zasady reagują ze składnikami ścieków lub wody zmniejszając jej zasadowość:



W wyniku hydrolizy soli glinu i żelaza jednocześnie powstaje wolny ditlenek węgla zwiększając agresywność wody.

Procesy **sedymentacji i flotacji** zapewniają usunięcie zawiesin obecnych zarówno w wodzie przed uzdatnianiem tzw. surowej jak i po innych procesach jednostkowych, np. koagulacji i strącaniu chemicznym. W procesie sedymentacji usuwane są zawiesiny o gęstości większej niż woda natomiast podczas flotacji usuwa się cząstki o gęstości mniejszej od wody, lub przy większej przy zastosowaniu napowietrzania.

Procesy sedymentacji prowadzone są w urządzeniach o przepływie poziomym, pionowym i poziomo-pionowym. Proces usuwania zawiesin z oczyszczanej wody

prowadzony jest w tzw. osadnikach. Do oczyszczania mogą być stosowane również osadniki odśrodkowe i wielostrumieniowe (lamelowe).

Filtracja polega na usuwaniu z wody cząstek fazy stałej na powierzchni lub w przestrzeniach międzyziarnowych materiału porowatego i realizowana jest w urządzeniach zwanych filtrami. Proces może być wykorzystywany do wstępnego uzdatniania wody surowej oraz do wspomagania innych procesów technologicznych, takich jak np. koagulacja, odżelazianie, odmanganianie.

W złożu filtracyjnym zachodzą procesy fizyczne, chemiczne i biochemiczne. Do procesów fizycznych należą:

- cedzenie – zatrzymywanie cząstek, których wielkość jest większa od przestrzeni między ziarnowych lub na powierzchni złoża,
- sedymentacja – zarówno w objętości wody nad powierzchnią złoża jak i w przestrzeniach międzyziarnowych,
- dyfuzja,
- flokulacja,
- adsorpcja – na powierzchni ziaren złoża,
- oddziaływania elektrostatyczne – przyciąganie do ziaren złoża,
- oddziaływania katalityczne,
- adhezja (przyleganie) – siły przylegania między cząstkami zawieszin i powierzchnią ziaren,
- kohezja (spójność) – siły wzajemnego przyciągania zawieszin.

Procesy chemiczne obejmują reakcje między cząsteczkami zanieczyszczeń, a złożem filtracyjnym co ma miejsce w przypadku, np. odkwaszania lub demineralizacji wody. Procesy biochemiczne podczas filtracji związane są z występowaniem i rozwojem mikroorganizmów w złożu filtracyjnym, w którym zanieczyszczenia stanowią substrat pokarmowy. Powstająca w ten sposób tzw. „błona biologiczna” przyczynia się do zatrzymywania bardzo drobnych zawieszin i biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych.

W zależności od sposobu wywołania przepływu wody wyróżnia się filtry grawitacyjne (otwarte lub zamknięte) i ciśnieniowe (zamknięte). W zależności od prędkości filtracji:

- filtry powolne – prędkość filtracji 0,1-0,3 m/h
- filtry pośpieszne – prędkość filtracji 1-20 m/h
- filtry superpośpieszne – prędkość filtracji do kilkudziesięciu m/h.

Biorąc pod uwagę rodzaj zachodzących procesów, spotyka się m.in. filtry kontaktowe (służące do oczyszczania wody metodą koagulacji – wypełnione żwirem i piaskiem

o odwrotnym przepływie uzdatnianej wody z dołu do góry), katalityczne, aktywne biologicznie, aktywne chemicznie, sorpcyjne, jonowymienne, suche (ich wypełnienie stanowią najczęściej piasek kwarcowy lub granulowany węgiel aktywny), namywane (wypełnione ziemią okrzemkową o bardzo drobnym uziarnieniu, stosowane np. w oczyszczaniu wód w basenach kąpielowych), prefiltry.

Filtr składa się z:

- systemu drenażowego odprowadzającego oczyszczoną wodę z filtra i doprowadzającego wodę czystą do płukania złoża filtracyjnego oraz powietrze (w przypadku złożów płukanych wodą i powietrzem),
- warstwy podtrzymującej, której zadaniem jest zabezpieczenie systemu drenażowego przed przedostawaniem się ziaren złoża filtrującego,
- właściwego złoża filtracyjnego,
- systemu rozprowadzającego wodę surową – oczyszczaną.

Proces **wymiany jonowej** znajduje zastosowanie do usuwania z wody substancji rozpuszczonych, głównie:

- zmiękczenia,
- demineralizacji i odsalania,
- usuwania fosforanów i azotanów,
- usuwania azotu amonowego, metali i radionuklidów.

Jonity (wymieniacze jonowe, sorbenty jonowymienne) to wielkocząsteczkowe ciała stałe o usieciowanej strukturze, które są nierozpuszczalne w wodzie i innych rozpuszczalnikach oraz są odporne na działanie ługów, kwasów i większości związków organicznych. Wykazują one zdolność do wymiany własnych jonów (związanych z centrami aktywnymi jonitu) na jony znajdujące się w otaczającym je roztworze. W zależności od tego czy wymieniane są kationy, czy aniony, rozróżniamy kationity i anionity. Proces wymiany jonowej jest odwracalny, a wymiana zachodzi w ilościach równoważnych (stechiometrycznych).

Pełny cykl pracy wymienników jonowych składa się z:

- przygotowanie złoża do pracy
- czasu pracy użytecznej jonitu (wymiana jonowa) do założonego stężenia wymienianego jonu (punktu przebiccia),
- regeneracji złoża, która wymaga:
 - spulchnienia złoża,
 - regeneracji właściwej,
 - płukania złoża.

Procesy **sorpcji** stanowią istotny element wielu układów technologicznych stosowanych w inżynierii środowiska. Zasadniczą funkcją procesu w inżynierii środowiska jest usunięcie substancji zanieczyszczających głównie wodę i powietrze, a niekiedy również gleby. Sorpcja jest zwykle jednym z ostatnich elementów instalacji i powinna być poprzedzona procesami, które usuną zawiesiny i pyły oraz substancje koloidalne z oczyszczanych mediów. Procesy sorpcji znalazły bardzo liczne zastosowania praktyczne.

Ze względu na rodzaj granicy faz, zjawisko sorpcji można rozpatrywać w następujących układach:

- ciało stałe-ciecz,
- ciało stałe-gaz,
- ciecz-ciecz,
- ciecz-gaz.

W praktyce najczęściej stosowane są dwa pierwsze układy ze względu na rozwiniętą powierzchnię stałych adsorbentów.

Adsorpcja jest zjawiskiem występującym na granicy zetknięcia dwóch faz, związanym z występowaniem pewnego pola nie wysyconych sił międzycząsteczkowych (sił wiązań kowalencyjnych lub jonowych, sił Van der Waalsa). W wyniku oddziaływania tych sił następuje zmiana stężenia określonego składnika (*adsorbatu*) w fazie gazowej lub ciekłej oraz jego stężenia na granicy faz. Materiał, na powierzchni którego zachodzi zjawisko adsorpcji nazywamy *adsorbentem*. W praktyce najczęściej jest to porowate ciało stałe. Adsorpcja dodatnia występuje w przypadku, gdy wzrasta stężenie substancji na powierzchni adsorbentu, natomiast w odwrotnej sytuacji mówimy o adsorpcji ujemnej. Adsorpcja jest w większości przypadków procesem *egzotermicznym*. W zależności od rodzaju działających na powierzchni sił rozróżniamy adsorpcję fizyczną i chemiczną.

Adsorpcja fizyczna, potocznie zwana *fizysorpcją*, jest zjawiskiem, w którym cząsteczki adsorbentu znajdujące się na granicy faz podlegają nie zrównoważonym siłom Van der Waalsa, skierowanym prostopadle do powierzchni granicznej. Fizysorpcja jest procesem egzotermicznym, odwracalnym w podwyższonej temperaturze, którego szybkość jest ograniczona głównie szybkością dyfuzji adsorbentu do powierzchni, przy czym ciepło adsorpcji jest rzędu kilku kJ/mol. Zaadsorbowane cząsteczki często mogą tworzyć więcej niż jedną warstwę.

W przypadku *adsorpcji chemicznej*, zwanej *chemisorpcją*, cząsteczki adsorbentu wiążą się z powierzchnią z utworzeniem połączeń chemicznych (najczęściej kowalencyjnych). Entalpia chemisorpcji jest dużo większa niż w przypadku fizysorpcji - wynosi średnio od 100

do 400 kJ/mol. Cząsteczki adsorbentu tworzą na powierzchni tylko jedną warstwę. Chemisorpcja jest procesem często nieodwracalnym.

Pomiar adsorpcji polega na określeniu, na podstawie analizy zmian stężenia lub ciśnienia w fazie gazowej lub ciekłej, jaka ilość adsorbentu przemieściła się do lub z adsorbentu. Adsorbenty różnią się między sobą przede wszystkim strukturą oraz chemiczną naturą powierzchni. Najważniejszymi parametrami opisującymi dane grupy adsorbentów są: *powierzchnia właściwa* oraz ściśle z nią związana *wielkość porów* (*średni promień porów, objętość całkowita porów*). Powierzchnią właściwą nazywamy rzeczywistą powierzchnię adsorbentu, na której zachodzi zjawisko adsorpcji, przypadającą na daną jednostkę masy (najczęściej 1 gram).

Ze względu na porowatość adsorbentów dzieli się je na *porowate* i *nieporowate*. Rzadko stosowane *adsorbenty nieporowate* są materiałami o stosunkowo niewielkiej powierzchni właściwej, nie przekraczającej 10 m²/g (najczęściej ok. 1 m²/g). Adsorbenty tego rodzaju otrzymuje się najczęściej przez niepełne spalanie związków organicznych lub krzemoorganicznych, w wyniku którego powstają odpowiednio tzw. czarne lub białe sadze, mielenie szklistych lub krystalicznych ciał stałych, strącanie krystalicznych osadów, np. BaSO₄, hydrolizę chlorowcopochodnych bezwodników kwasu ortokrzemowego w przegrzanej parze wodnej, w wyniku czego powstają aerożele krzemionkowe, obróbkę termiczną (3000°C) sadz, pod zmniejszonym ciśnieniem, w przepływie gazu obojętnego, prowadzącą do otrzymania sadz grafitowych.

Adsorbenty porowate są materiałami mającymi szeroki wachlarz zastosowań w różnych dziedzinach przemysłu. Powodem tego jest duża różnorodność struktur tej grupy adsorbentów. Podstawowy ich podział, ze względu na rozmiar promieni porów obejmuje trzy główne typy strukturalne (Tabela 5).

Tabela 5. Podział adsorbentów stałych ze względu na wielkość porów

Typ adsorbentu	Promień efektywny porów [nm]	Przykłady adsorbentów
mikroporowaty	< 2	aktywne węgle, zeolity
mezoporowaty	2 – 50	żele krzemionkowe
makroporowaty	> 50	tlenki metali

Utlenianie chemiczne jest stosowane w celu niszczenia, obecnych w uzdatnianej wodzie: związków barwnych oraz powodujących smak i zapach wody, utleniania związków

organicznych trudnych do usunięcia w pozostałych procesach jednostkowych, przemiany związków organicznych do form biodegradowalnych, jak również do wspomagania innych procesów, np.: flokulacji, dezynfekcji czy utleniania żelaza lub koloidów ochronnych. Najczęściej stosowanymi utleniaczami są: chlor, ozon, ditlenek chloru, nadmanganian potasu i nadtlenek wodoru.

Procesy membranowe są technikami pozwalającymi na separację zanieczyszczeń o wymiarach cząstek i cząsteczek na poziomie molekularnym lub jonowym. Procesy separacji membranowej i reaktory membranowe są dzisiaj technikami o szerokiej gamie zastosowań. Integracja operacji membranowych z technologiami tradycyjnymi lub projektowanie nowych cykli produkcyjnych opartych na technikach membranowych, staje się atrakcyjnym polem badań inżynierskich. Obecnie coraz częściej membrany polimerowe i nieorganiczne, o dużej selektywności i wydajności oraz wysokim stopniu odporności termicznej, chemicznej i mechanicznej, są stosowane do odsalania wody morskiej, oczyszczania ścieków, odzyskiwania cennych składników ze ścieków, a także do rozdzielania mieszanin związków organicznych.

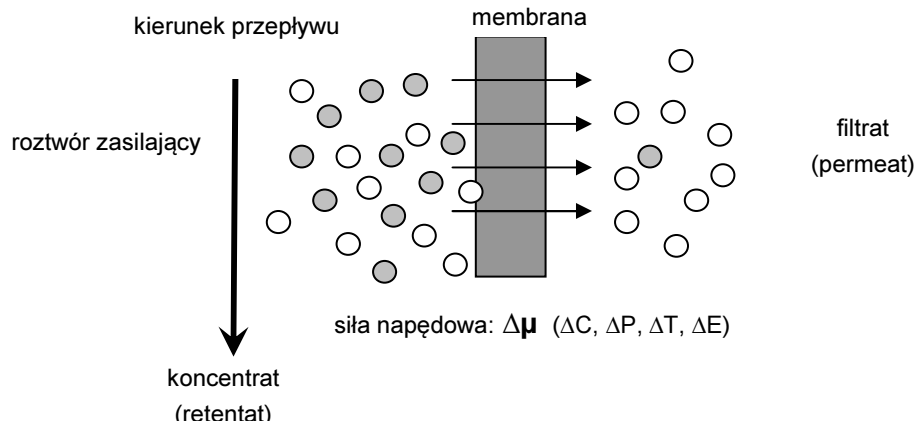
Najogólniej, każda membrana jest filtrem i, tak jak w normalnej filtracji, co najmniej jeden ze składników rozdzielanej mieszaniny może przechodzić bez przeszkód przez membranę, podczas gdy inne są przez nią zatrzymywane.

Dla wszystkich procesów membranowych typowe są dwie właściwości:

- rozdzielanie przebiega w sposób czysto fizyczny, tzn. rozdzielane składniki nie ulegają przemianom termicznym, chemicznym ani biologicznym. Dlatego możliwe jest odzyskiwanie i ponowne zastosowanie składników mieszaniny.
- istnieje możliwość dostosowania rozdzielania membranowego do każdej skali produkcyjnej ze względu na budowę modułową procesu.

Wspólną cechą wszystkich technik membranowych jest to, że proces separacji przebiega dzięki obecności membrany (Rys. 3). Pod pojęciem **membran**, według Europejskiego Towarzystwa Membranowego, rozumiemy fazę rozdzielającą dwie inne fazy, która działa jako pasywna lub aktywna bariera dla transportu masy między nimi.

Według innej, bardziej ogólnej definicji **membrana** jest granicą pozwalającą na kontrolowany transport jednego lub wielu składników z mieszanin ciał stałych, ciekłych lub gazowych.



Rys. 3. Schemat rozdzielania składników za pomocą membrany

Transport przez membranę zachodzi dzięki zastosowaniu odpowiedniej siły napędowej (Tabela 6). Różnorodność produkowanych membran, technik membranowych i zadań separacyjnych dostarcza różnych kryteriów ich klasyfikacji. Najpowszechniejszy i najlepszy podział technik membranowych opiera się na strukturze membran, na rodzaju tzw. siły napędowej, która jest niezbędna, aby zaszedł rozdział mieszaniny.

Tabela 6. Klasyfikacja procesów membranowych według rodzaju siły napędowej wywołującej transport substancji przez membranę

Różnica ciśnień	Różnica stężeń (aktywności)	Różnica temperatury	Różnica potencjału elektrycznego
Mikrofiltracja Ultrafiltracja Nanofiltracja Odwrócona osmoza Piezodializa	Perwaporacja Separacja gazów Dializa Membrany ciekłe Membrany katalityczne	Termoosmoza Destylacja membranowa	Elektrodializa Membrany bipolarne Elektroosmoza

Siłą napędową transportu masy przez membranę jest różnica potencjałów chemicznych $\Delta\mu$ po obu stronach membrany (Rys. 1). Ta różnica ($\Delta\mu$) może być wywołana: różnicą ciśnień (ΔP), stężeń (ΔC), temperatury (ΔT), potencjału elektrycznego (ΔE) po obu stronach membrany. W technikach membranowych transport cząsteczek zostaje więc wywołany różnicą potencjałów chemicznych po obu stronach membrany, a separacja zachodzi dzięki różnicy w szybkości transportu różnych substancji (składników roztworów lub mieszanin).

Dezynfekcja wody stanowi ostatni etap uzdatniania jej dla potrzeb zaopatrzenia ludności lub przemysłu w wodę pitną. Proces ten jest niezbędny w przypadku uzdatniania wód skażonych bakteriologicznie, przede wszystkim wód powierzchniowych.

Głównym celem dezynfekcji wody jest zniszczenie żywych i przetrwalnikowych form organizmów patogennych oraz zapobieganie ich wtórnemu rozwojowi w sieci wodociągowej. W procesie oczyszczania wody uzyskuje się pewne zmniejszenie liczby bakterii. Skuteczność w ich usuwaniu z oczyszczanej wody jest różna i zależy od poziomu skażenia wody i rodzaju organizmów patogennych oraz sprawności stosowanych procesów jednostkowych. Dla uzyskania dobrego efektu dezynfekcji ważny jest dobór odpowiedniego środka dezynfekcyjnego oraz ustalenie warunków skutecznej dezynfekcji – wielkości dawki początkowej i czasu kontaktu [1,2].

Dobry środek dezynfekcyjny powinien odpowiadać następującym kryteriom [1,2]:

- powinien charakteryzować się dużą siłą bakteriobójczą i wirusobójczą w stosunku do wszystkich patogenów, które znajdują się w wodzie i niszczyć je w wyznaczonym czasie, powinien zabezpieczyć wodę przed jej wtórnym zakażeniem w sieci wodociągowej, nie może wytwarzać w wodzie związków toksycznych, nie może wpływać ujemnie na cechy organoleptyczne wody – jej smak i zapach. Stosowane powszechnie w stacjach uzdatniania wody sposoby dezynfekcji niszczą organizmy patogene powodując [1]:

- nieodwracalną destrukcję komórek,
- zakłócenie procesów metabolicznych,
- zakłócenie biosyntezy i wzrostu.

W technologii uzdatniania wody określanie skuteczności procesu dezynfekcji sprowadza się najczęściej do stwierdzenia zniszczenia odpowiedniej liczby bakterii bez wnikania w mechanizm tego procesu [1,2].

Dezynfekcję wody można przeprowadzać metodami fizycznymi i chemicznymi. Metody fizyczne dezynfekcji wody polegają na niszczeniu bakterii i organizmów chorobotwórczych za pomocą czynników powodujących zmiany mechaniczne struktury komórek. Do metod tych zalicza się: gotowanie wody, pasteryzację, zastosowanie promieni ultrafioletowych, ultradźwięków, oddziaływanie promieni jonizujących o bardzo krótkim okresie połowicznego rozpadu, ultrafiltrację, metodę podczerwieni, metodę prądów wysokiej częstotliwości [1,2].

Metody chemiczne polegają na wprowadzeniu do wody substancji chemicznych, które niszczą bakterie. Do metod chemicznych zalicza się:

- stosowanie silnych utleniaczy, takich jak: gazowy chlor, ditlenek chloru i podchloryn sodowy oraz ozon, jod i brom,
- dodawanie do wody jonów metali ciężkich, głównie soli miedzi lub srebra.

Skuteczne działanie środków chemicznych zależy od:

- ich rodzaju i stężenia,
- ilości i rodzaju mikroorganizmów znajdujących się w wodzie,
- fizycznych właściwości i składu chemicznego wody,
- czasu kontaktu mikroorganizmów znajdujących się w wodzie ze środkiem dezynfekcyjnym.

O przebiegu i skuteczności dezynfekcji, poza liczbą i rodzajem organizmów, decyduje skład fizyczno-chemiczny dezynfekowanej wody. Współdecyduje on o wielkości wymaganej dawki dezynfektanta oraz o powstawaniu ubocznych produktów dezynfekcji. Do głównych wskaźników składu wody rzutujących na przebieg dezynfekcji należą: pH, temperatura, ilość i rodzaj zredukowanych substancji organicznych i nieorganicznych oraz ilość zawiesin. Wartość pH wpływa na rodzaj aktywnej formy stosowanego środka dezynfekującego, a tym samym na jego bakteriobójczość. Temperatura wody wpływa na kinetykę poszczególnych faz działania dezynfektanta, tj. na jego penetrację przez ściankę komórki mikroorganizmu, a następnie na szybkość reakcji, np. z enzymami. Zawiesiny obecne w dezynfekowanej wodzie mogą utrudnić dostęp dezynfektanta do niszczonego organizmów [1,2].

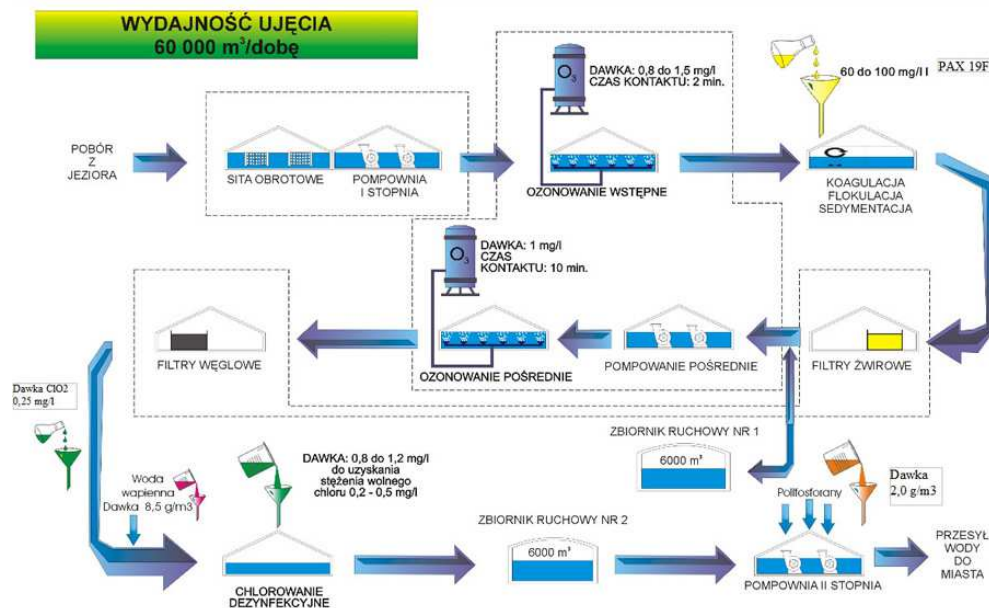
I.2.3. Układy technologiczne oczyszczania wód

Znajomość składu ujmowanej wody pozwala na zaprojektowanie układu technologicznego uzdatniania wody. Wytypowane procesy jednostkowe, zestawione w układ technologiczny, powinny zapewnić optymalny technicznie i ekonomicznie proces oczyszczania wody. Ustalając układ technologiczny należy zapewnić właściwą kolejność procesów jednostkowych kierując się zasadą, że procesy usuwające zanieczyszczenia muszą poprzedzać procesy niszczenia zanieczyszczeń.

W związku z różnym składem fizyczno-chemicznym wód powierzchniowych, podziemnych lub odzyskiwanych inne wymagane są procesy ich oczyszczania. Bez względu na rodzaj oczyszczanej wody przed jej wprowadzeniem do sieci wodociągowej wymagane jest zapewnienie jej stabilności chemicznej i biologicznej. W przypadku wód wykorzystywanych w przemyśle, ich jakość określają normy branżowe jakości wody. Są one

różne w zależności od rodzaju przemysłu oraz od przeznaczenia wody. W dużych zakładach przemysłowych mogą być używane wody różnej jakości, np. inne do celów produkcyjnych a inne do chłodzenia czy transportu.

Przykładowy układ technologiczny uzdatniania wody powierzchniowej zaprezentowano na rysunku 4.



Rys. 4. Schemat uzdatniania wody dla Gdańska z ujęcia „Straszyn” [sng.com.pl]

Źródłem wody jest zbiornik Straszyn, który powstał na skutek zbudowania zapory wodnej do celów energetycznych na rzece Raduni. Powierzchnia ujęcia wynosi 23,5 ha. Woda ujmowana jest z jeziora rurami, przechodzi przez sита obrotowe o średnicy oczek 3 mm do komór kontaktowych do ozonowania wstępnego. Następnie przepływa rurociągiem do bloku koagulacji. W bloku koagulacji woda kierowana jest na mieszacze, w których jest wymieszana z koagulantem. Jako koagulant stosowany jest płynny koagulant glinowy o nazwie komercyjnej PAX. Następnie woda przepływa przez labiryntowe dwupoziomowe komory, w których następuje flokulacja i dalej przez osadniki poziome, w których następuje sedymentacja. Następnie woda filtrowana jest na filtrach żwirowych i po filtracji żwirowej jest przepompowana do komory ozonowania pośredniego. W kolejnym etapie woda przepływa przez filtry węglowe. Po filtracji na węglu aktywnym do wody dozowany jest roztwór wody wapiennej, wytwarzany z wapna hydratyzowanego. W pompowni zlokalizowana została instalacja dozowania polifosforanu. Następnie woda przepływa do zbiornika wody czystej. Przed wlotem do zbiornika woda jest poddawana

dezynfekcji mieszaniną chloru i dwutlenku chloru. Wody używane w procesie płukania filtrów oraz płukania osadników pokoagulacyjnych po sklarowaniu odprowadzone są do rzeki Raduni, natomiast uwodniony osad jest odprowadzany do kanalizacji sanitarnej poprzez Pompownię Osadów. Zdolność technologiczna ujęcia wynosi 53 000 m³/dobę, a średnia dobową wydajność równa się 22 000 m³/dobę. Strefa ochrony bezpośredniej obejmuje ogrodzony teren pompowni oraz część jeziora oznaczoną bojami.

Ćwiczenie: Odżelazianie wody

Żelazo jest bardzo rozpowszechnione w skorupie ziemskiej, stanowiąc 5,6% masowych jej składu. Jest czwartym pierwiastkiem pod względem ilości po: tlenie, krzemie i glinie. Żelazo występuje w małych ilościach w postaci rodzimej. Głównie jest on składnikiem rud: hematytu Fe_2O_3 , magnetytu Fe_3O_4 , limonitu $\text{Fe}(\text{OH})_3$, syderytu FeCO_3 , pirytu FeS_2 . W środowisku przyrodniczym znajdujemy wiele związków organicznych zawierających żelazo.

Żelazo znajdujące się w wodzie może pochodzić z różnych źródeł: jest wynikiem wymywania ze skał i gruntu oraz korozji żelaznych zbiorników i przewodów. Wprowadzane bywa w znacznych ilościach wraz z wodami kopalnianymi, ściekami z zakładów obróbki metalu, galwanizerni itp.

Wody żelaziste charakteryzują się nieprzyjemnym, specyficznym zapachem i żelazistym smakiem. Wykazują skłonność do osadzania szlamów w rurociągach, grzejnikach, wyparkach, pozostawiania rdzawych plam na pranych tkaninach, pokrywania żółtymi plamami porcelany i szkła. Wykazują one ujemny wpływ na jakość produktów spożywczych i wyrobów przemysłowych. Wody żelaziste sprzyjają rozwojowi bakterii żelazistych w instalacjach, które wytwarzają gąbczastą lub nitkowatą rdzę, a to powoduje zatykanie przewodów. Wody przeznaczone do celów przemysłowych (zwłaszcza w przemyśle papierniczym, włókienniczym, przy produkcji filmów) nie mogą zawierać żelaza nawet w małych ilościach. Woda do picia nie powinna zawierać więcej niż $200 \mu\text{gFe/l}$ (wg Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U.2007., Nr 613, poz. 417 ze zmianami).

Żelazo może występować w wodach (podziemnej i powierzchniowej) w formie rozpuszczonej, koloidalnej lub zawiesiny. Zależy to od zawartości w wodzie: substancji organicznych, tlenu, dwutlenku węgla, działalności mikroorganizmów i jej odczynu pH.

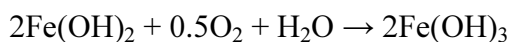
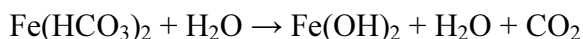
Istota odżelaziania wody polega na utlenianiu jonów $\text{Fe}(\text{II})$ do $\text{Fe}(\text{III})$ i usuwaniu wytrąconego osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ w procesie sedymentacji i filtracji. O stosowanej metodzie usuwania żelaza decyduje forma jego występowania w wodzie surowej, pochodzenie wody, jej skład fizyko – chemiczny oraz stężenie i rodzaj związku żelaza.

Jeżeli w wodzie żelazo występuje jako $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, to stosuje się najprostszy układ uzdatniania wody napowietrzanie \rightarrow sedymentacja \rightarrow filtracja. Jeżeli żelazo obecne w wodzie jest w postaci FeSO_4 , wówczas do powyższego układu powinien być włączony proces

alkalizacji. Zapewnia to neutralizację kwasu powstającego w wyniku reakcji protolitycznej jonów żelaza(II).

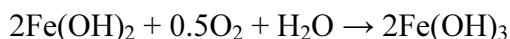
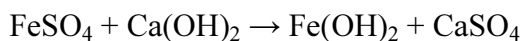
W wypadku, kiedy żelazo występuje w połączeniu ze związkami organicznymi (najczęściej forma koloidalna) napowietrzanie, utlenianie, sedymentacja i filtracja są mało skuteczne. Do usuwania takich form żelaza wymagany jest proces koagulacji.

Napowietrzanie i filtrowanie stosuje się do uzdatniania wód wglębnych, nie zawierających tlenu a głównie wodorowęglany żelaza(II). Napowietrzanie wykonuje się przez: rozdeszczowanie, rozpylanie za pomocą dysz, wtłaczanie do wody powietrza pod ciśnieniem, zastosowanie ociekania cienkich warstw wody po porowatych materiałach.



Wytrącone z wody kłaczkki wodorotlenku żelaza(III) mogą być usunięte na złożu filtracyjnym. Stosuje się do tego celu filtry z wypełnieniem piaskowym, żwirowym, lub wielowarstwowe.

Odżelazianie przez nawapnianie i napowietrzanie stosuje się, gdy żelazo występuje np. jako siarczan żelaza(II).

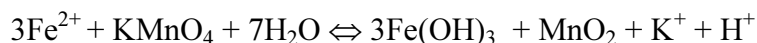


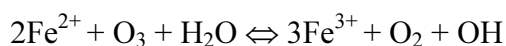
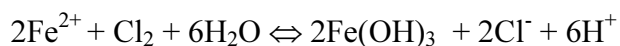
Proces ten pozwala zmniejszyć stężenie żelaza do 0,2 mg Fe/l.

Procesy odżelaziania można prowadzić przy użyciu odżelaziaczy otwartych i zamkniętych (ciśnieniowych) często nazywanych też filtrami. Odżelaziacze zamknięte mogą być jednostopniowe (dla uzdatniania wody o zawartości Fe poniżej 200 µg/l) lub dwustopniowe (gdy zawartość żelaza jest powyżej 2 mg/l). Ich budowa przypomina filtry ciśnieniowe. Napowietrzanie wody i filtrowanie odbywa się pod ciśnieniem. Odżelaziacze jednostopniowe otwarte składają się najczęściej ze złoża filtracyjnego z piaskiem o odpowiednim uziarnieniu i wysokości złoża. Odżelaziacze dwustopniowe mają dwie warstwy wypełnienia - warstwa podtrzymująca i kontaktowa.

Odżelazianie poprzez koagulację stosuje się wtedy, gdy w wodzie są obecne związki koloidalne żelaza, drobne zawiesiny Fe(OH)₃, FeS, koloidalne związki organiczne np. kwasy humusowe.

Procesy odżelaziania można prowadzić również z wykorzystaniem takich utleniaczy jak ozon (O₃), chlor (Cl₂) czy nadmanganian potasu (KMnO₄). Reakcje utleniania przebiegają zgodnie z równaniami:





Wybór typu utleniacza jest zależny od zawartości jonów żelaza oraz od obecności / zawartość współwystępujących jonów arsenu i manganu (tabela 7).

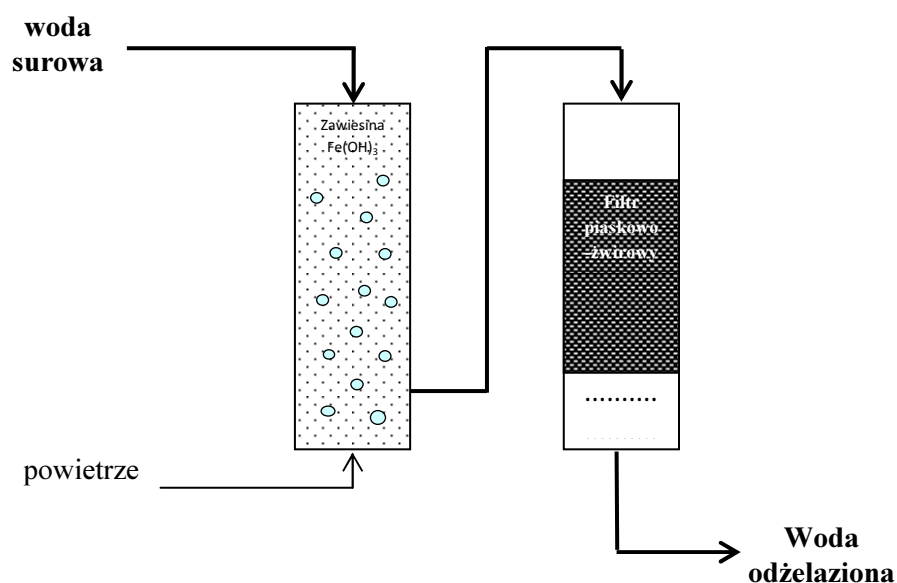
Tabela 7. Wskazania dotyczące wyboru typu utleniacza w procesie odżelaziania wody

Typ utleniacza	Zalety	Wady
Powietrze	<ul style="list-style-type: none"> Dłuższy czas pracy filtrów 	<ul style="list-style-type: none"> Jony Mn(II) oraz As(III) mogą pozostać w formie nieutlenionej Kłaczkki związków żelaza mogą mieć mniejszą powierzchnię właściwą Może wymagać zastosowania zbiornika kontaktowego
Mocniejsze utleniacze (O ₃ , Cl ₂ , KMnO ₄)	<ul style="list-style-type: none"> Skutecznie utleniają Mn(II) oraz As(III) Kłaczkki mają większą powierzchnię właściwą Nie zawsze wymagany zbiornik kontaktowy 	<ul style="list-style-type: none"> Krótszy czas życia filtrów

CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem ćwiczenia jest ocena skuteczności procesu odżelaziania wody przez napowietrzanie i filtrację.

Wodę zazelazioną tzw. wodę surową należy poddać procesowi odżelaziania w układzie zaprezentowanym schematycznie na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat zestawu do odżelaziania wody

APARATURA, SZKŁO, ODCZYNNIKI

- zestaw do prowadzenia procesu odżelaziania (Rysunek 5)
- spektrofotometr UV-Vis
- zestaw analityczny do oznaczania żelaza metodą kolorymetryczną-rodankową

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Wymieszać wodę surową, pobrać około 10 ml próby. Pobrać 2,5 ml i oznaczyć wyjściową zawartość żelaza ogólnego metodą kolorymetryczną-rodankową
2. Włączyć w zestawie napowietrzanie, otworzyć przepływ wody surowej.
3. Przebieg procesu odżelaziania kontrolujemy pobierając próby wody o objętości około 10 ml (wyciek z filtra) po: 5, 10, 15, 30, 45, 60 minutach trwania procesu.
4. Jednocześnie mierzymy objętość wycieku z filtra po określonym czasie (5, 10, 15, 30, 45, 60 minut) w celu wyznaczenia prędkości przepływu [dm^3/h]. Wyniki zamieścić w tabeli.
5. Należy także w tabeli zamieścić sumaryczną objętość wody uzdatnionej po określonych czasach trwania procesu.
6. Oznaczanie zawartości żelaza ogólnego w pobranych próbach wykonujemy metodą kolorymetryczną-rodankową.

OPRACOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI:

Sprawozdanie powinno być przygotowane według wzoru i ma obejmować:

- Cel ćwiczenia
- Krótki opis przebiegu doświadczenia
- Tabelaryczne zestawienie wyników
- Określenie skuteczności odżelaziania [%], która jest miarą zmniejszenia stężenia żelaza w wodzie surowej:

$$X = 100\% - \mu$$

$$\mu = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100\%$$

gdzie: m_1 - stężenie żelaza w wodzie uzdatnianej,
 m_0 - stężenie żelaza w wodzie surowej.

- Sporządzenie wykresów zależności zawartości żelaza w oczyszczonej wodzie od objętości wycieku z filtra po wcześniej ustalonym czasie poboru próbki oraz zależność skuteczności odżelaziania od czasu trwania tego procesu.

- WZÓR sprawozdania -

Grupa

Data

.....

.....

(Imię i Nazwisko)

**Inżynieria Środowiska – Sprawozdanie z ćwiczenia
ODŻELAZIANIE WODY**

Cel ćwiczenia:

Krótki opis przebiegu doświadczenia:

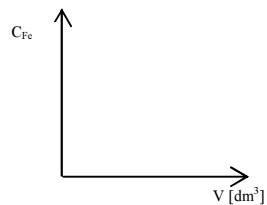
Wyniki:

1. Zawartość żelaza ogólnego w wodzie surowej
2. Określenie zawartości żelaza ogólnego w czasie trwania procesu odżelaziania.
3. Oznaczenie objętości uzdatnianej wody w czasie trwania procesu.

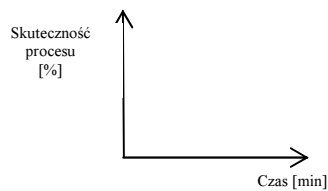
Tabela 1. Przebieg procesu odżelaziania wody

Nr próby	Czas trwania procesu [min]	Objętość wycieku z filtra [dm ³]	Prędkość przepływu [dm ³ /h]	Sumaryczna objętość wycieku z filtra po określonych czasach trwania procesu [ml]	Stężenie żelaza po określonych czasach trwania procesu [mgFe/dm ³]
1	5				
2	10				
3	15				
4	30				
5	45				
6	60				

Opracowanie wyników i graficzne ich przedstawienie:



Wykres 1. Zależność zawartości żelaza w oczyszczonej wodzie od sumarycznej objętości uzdatnianej wody po określonych czasach trwania procesu



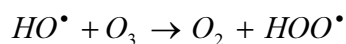
Wykres 2. Zależność skuteczności odżelaziania od czasu trwania tego procesu

Wnioski:

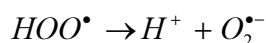
Ćwiczenie: Ozonowanie wodnego roztworu fenolu

W wielu krajach ozon jest najszerzej stosowaną substancją wykorzystywaną do oczyszczania wody pitnej. Stosuje się go także do utleniania zanieczyszczeń w przypadku ścieków przemysłowych. Ozon znany jest jako najbardziej selektywny utleniacz. Reakcje utleniania zapoczątkowane przez ozon w roztworach wodnych są głównie reakcjami złożonymi. Ozon może reagować z substancjami organicznymi na dwa sposoby: bezpośrednio lub poprzez rodniki (utleniacz wtórny). Obecność substancji rozpuszczonych ma wpływ na sposób utleniania i tym samym na otrzymywane produkty końcowe.

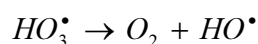
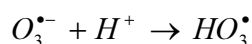
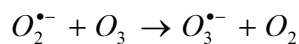
W roztworach obojętnych ozon jest nietrwały i szybko ulega rozkładowi w reakcji łańcuchowej, zapoczątkowanej przez rodniki hydroksylowe:



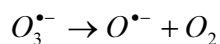
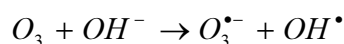
W roztworze obojętnym rodniki HOO^{\bullet} deprotonują się do anionorodników $O_2^{\bullet-}$:



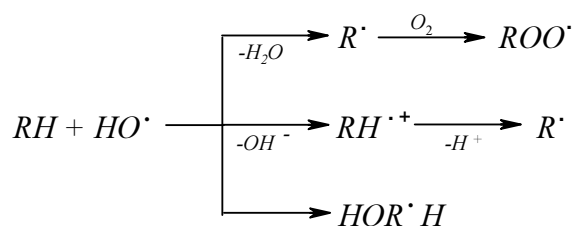
Anionorodnik $O_2^{\bullet-}$ reaguje następnie z drugą cząsteczką ozonu w trzystopniowej reakcji, w wyniku której powstają dwie cząsteczki tlenu i nowy rodnik hydroksylowy, który może reagować z następną cząsteczką ozonu.



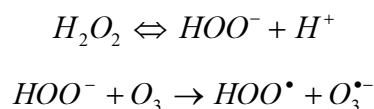
W roztworach zasadowych jony hydroksylowe reagują z ozonem tworząc anionorodnik $O_3^{\bullet-}$ i rodnik hydroksylowy:



Powszechnie wiadomo, że ozon może reagować z substancjami organicznymi różnymi mechanizmami. Najprostszym z nich jest podstawowa reakcja ozonu z cząsteczką organiczną. Jednak większość reakcji zachodzi prawdopodobnie pomiędzy substancją organiczną a rodnikami hydroksylowymi.



Potencjał utleniania ozonu wynosi 2,07 V, natomiast potencjał utleniania nadtlenu wodoru wynosi 1,77 V. W związku z tym nadtlenek wodoru jest również stosowany jako utleniacz w procesach uzdatniania ścieków. Często stosuje się obydwie utleniacze razem. Zastosowanie nadtlenu wodoru znacznie obniża koszty uzdatniania ścieków w porównaniu z zastosowaniem samego ozonu. Prawdopodobny mechanizm reakcji przedstawiono poniżej:



Jednocześnie nadtlenek wodoru może również przyspieszać rozkład ozonu w roztworach alkalicznych. Efekt wzrasta wraz ze wzrostem pH roztworu i stężenia nadtlenu wodoru. Stosunek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, dla którego najszybciej generowane są rodniki, wynosi 0,35g/.

Ozon może reagować z fenolem na dwa sposoby:

- w środowisku kwaśnym lub obojętnym - podczas reakcji zachodzi atak elektrofilowy utleniacza na fenol, w pozycji orto lub para,
- w środowisku obojętnym lub zasadowym - podczas reakcji następuje atak elektrofilowy na jon fenolanowy lub reakcja przebiega mechanizmem rodnikowym, inicjowana zarówno przez grupę hydroksylową, jak i jon fenolanowy.

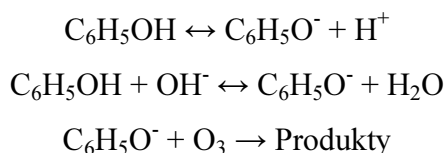
Fenole łatwo i gwałtownie ulegają utlenianiu przez ozon. Utlenianie fenolu przebiega wielostopniowo z powstawaniem produktów pośrednich utlenianych do coraz mniej złożonych związków, niewyczuwalnych organoleptycznie w wodzie. Stopień utleniania fenolu ozonem jest wprost proporcjonalny do dawki ozonu. W przypadku małych dawek produktami utleniania fenoli są hydrochinony. Początkowe produkty utleniania wykazują większą toksyczność od produktu wyjściowego, dlatego musi być dostarczona odpowiednia ilość ozonu w celu utlenienia pośrednich produktów. Warunki te są bardzo istotne w przypadku konwencjonalnego ozonowania.

Podczas rozpadu ozonu pojawiają się następujące produkty:

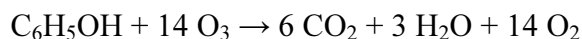
- produkty będące rezultatem hydroksylowania pierścienia, takie jak chinony i difenole,
- produkty pochodzące z rozbicia łańcucha, takie jak kwas mukonowy i pochodne,
- końcowe produkty utleniania, takie jak kwas glioksyłowy, kwas szczawiowy, kwas mrówkowy i glioksal.

Produkty takie jak pirokatechina, hydrochinon, pojawiają się na początku przebiegu reakcji i ich stężenie osiąga maksymalną wartość po około 7,5 min przebiegu procesu. Po około 40 min reakcji swoje maksymalne stężenie osiągają kwas maleinowy i mukonowy, produkty te ulegają rozpadowi po około 2 godzinach trwającego procesu. Stężenie produktów końcowych wzrasta ze zmniejszeniem się stężenia fenolu, osiągają one maksymalne stężenie po około 1,5 godzinie ozonowania, a nawet po czasie 3 godzin nie zostają całkowicie rozłożone.

Do otwarcia pierścienia fenolanowego potrzeba od 4 do 6 moli ozonu na mol fenolu. Reakcje zachodzące pomiędzy fenolem i ozonem w wodnym roztworze wyglądają następująco:



Proces całkowitego utleniania fenolu można opisać ogólnym równaniem:



Istotny jest fakt, że zamiast fenolu reaguje z ozonem jon fenolanowy, co ma duży wpływ na szybkość reakcji [1,2].

CEL I ZAKRES BADAŃ

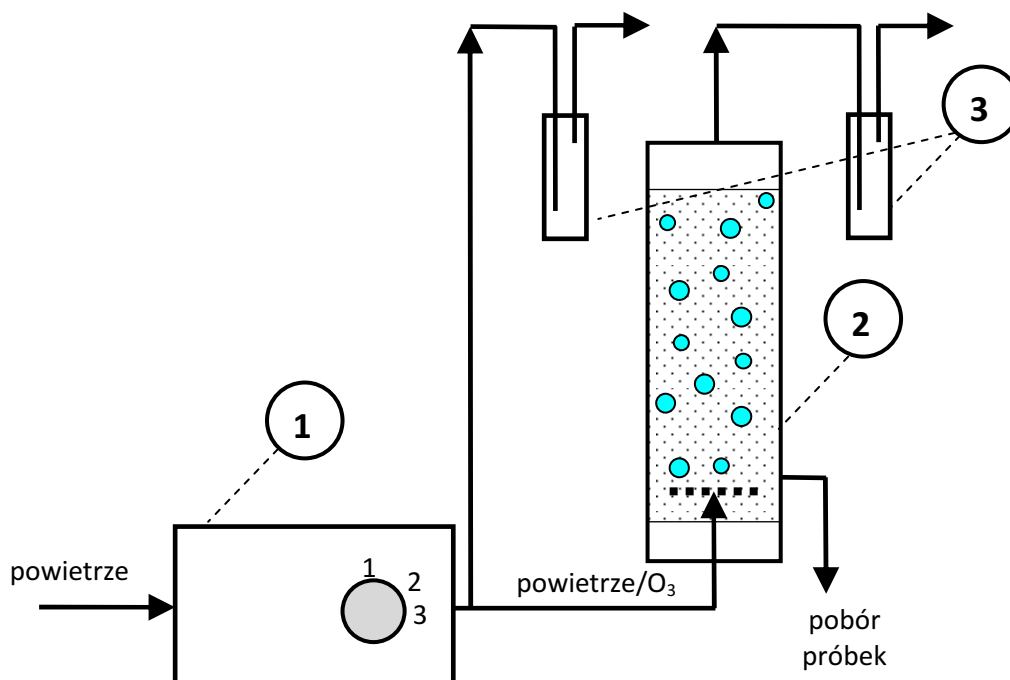
Celem ćwiczenia jest wyznaczenie wydajności generatora ozonu dla trzech trybów pracy, a następnie zbadanie kinetyki utleniania roztworu wodnego fenolu w zadanych warunkach procesu.

APARATURA I SPRZĘT

- Zestaw aparatury do ozonowania
- Spektrofotometr
- Waga analityczna
- Waga techniczna
- Szkło i odczynniki

Budowa i działanie aparatury do ozonowania

Do pomiaru wydajności generatora ozonu oraz badania kinetyki utleniania fenolu stosuje się zestaw aparatury przedstawiony schematycznie na rys. 6. Ozon jest wytwarzany w generatorze ozonu /1/. Wydajność generatora reguluje się przez zmianę trybu pracy (pozycja 1, 2 lub 3). Chwilowe natężenie przepływu gazu odczytuje się z rotametru.



Rys. 6. Schemat zestawu do ozonowania: (1) generator ozonu, (2) kolumna barbotażowa, (3) płuczki z roztworem KI

WYKONANIE ĆWICZENIA**Badanie wydajności generatora ozonu**

Podczas badania wydajności generatora ozonu należy zadbać o czystość doprowadzanego gazu oraz stałość parametrów procesu (natężenie przepływu gazu, zawartość tlenu w gazie, napięcie i częstotliwość prądu). Zakłada się, że podczas jednego cyklu pomiarów nie zachodzi wyraźne zużycie się generatora objawiające się stopniowym spadkiem wydajności wytwarzania ozonu.

Sposób postępowania przy badaniu wydajności generatora ozonu jest następujący:

- a) napełnić płuczki /3/ do 1/3 wysokości roztworem KJ i zamontować w aparaturze,
- b) zawór odprowadzający ozon do wyciągu ustawić w pozycji otwartej, zawory odprowadzające ozon do płuczek i do kolumny barbotażowej w pozycji zamkniętej,
- c) ustawić żądany strumień objętości powietrza (tlenu) w przedziale od 60 do 200 dm³/h,
- d) nastawić tryb pracy generatora ozony (pozycja 1, 2 lub 3 na generatorze ozonu),
- e) przepuszczać gaz przez generator przez 5 min.,
- f) otworzyć zawór doprowadzający ozon do płuczek /3/ i jednocześnie zamknąć zawór prowadzący do wyciągu,
- g) odczytać natężenie przepływu gazu na rotametrze i obliczyć objętość gazu przepuszczonego przez 5 min.
- h) Ozonowanie prowadzić przez 5 min. dla trzech trybów pracy generatora ozonu,
*UWAGA: w czasie pomiarów należy obserwować rotametr
czy zachowana jest zadana wartości natężenia przepływu gazu.*
- i) po zakończeniu ozonowania, otworzyć zawór do wyciągu, zamknąć zawór doprowadzający ozon do płuczek. W przypadku kontynuowania pomiaru i skierowania gazu z ozonem do reaktora otworzyć zawór doprowadzający ozon do reaktora i zamknąć zawór prowadzący do wyciągu,
- j) odłączyć płuczki od aparatury i oznaczyć w nich jod. Wyniki pomiarów przedstawić w tabeli według wzoru.

Utlenienie roztworu fenolu

Pomiar kinetyki utleniania fenolu w reaktorze poprzedza pomiar wydajności ozonatora przy zadanych wartościach natężenie przepływu gazu oraz dla 3 trybów pracy generatora ozonu zgodnie z procedurą podaną w poprzednim punkcie.

Sposób przeprowadzania pomiarów jest następujący:

- a) napełnić płuczkę /3/ roztworem KJ do 1/3 wysokości,
- b) napełnić kolumnę barbotażową modelowym roztworem fenolu o stężeniu ok. 50 mg/dm³ do objętości 1,5 dm³. Roztwór należy uprzednio przygotować z wody destylowanej i odpowiedniej ilości fenolu i doprowadzając odczyn do pH = 10-12 za pomocą NaOH,
- c) otworzyć zawór doprowadzający ozon do kolumny barbotażowej i jednocześnie zamknąć zawór odprowadzający do wyciągu. Uregulować natężenie przepływu gazu z uwagi na zmianę oporów przepływu. Zakłada się, że aparatura jest w ruchu

po wcześniejszym pomiarze wydajności ozonatora,

- d) ozonowanie prowadzić przez 30 min. pobierając próbki roztworu do kolbek miarowych o objętości 25 cm³ co 5 min., z czego 10 cm³ przeznaczyć do oznaczania fenolu. Co 5 minut - należy zmienić płuczkę z roztworem KJ,
- e) w celu zakończenia procesu ozonowania należy:
- otworzyć zawór do wyciągu i jednocześnie zamknąć zawór doprowadzający ozon do reaktora,
 - wyłączyć zasilanie generatora ozonu,
 - po 2 minutach przerwać przepływ powietrza (tlenu),
 - odłączyć ostatnią płuczkę z roztworem KJ /3/ od aparatury i oznaczyć jod
 - opróżnić kolumnę barbotażową i przemyć ją wodą destylowaną.

Wyniki pomiarów zebrać zestawzić w tabeli według wzoru.

- WZÓR sprawozdania -

Grupa

Data

.....

.....

(Imię i Nazwisko)

**Inżynieria Środowiska – Sprawozdanie z ćwiczenia
OZONOWANIE WODNEGO ROZTWORU FENOLU**

Cel ćwiczenia:

Krótki opis przebiegu doświadczenia:

Wyniki:

Tabela 1. Wyniki badania wydajności generatora ozonu

Napięcie wtórne [V]	Czas pomiaru [min.]	Objętość przepuszczonego gazu [dm ³]		Objętość Na ₂ S ₂ O ₃M [cm ³]	Zawartość ozonu w gazie [mg/dm ³] [% objęt.]	Wydajność generatora ozonu [g/h]
		wg licznika	wg rotametu			
Założony strumień objętości gazu dm ³ /h						
Tryb pracy 1						
Tryb pracy 2						
Tryb pracy 3						

Tabela 2. Wyniki pomiarów i obserwacji procesu utleniania fenolu ozonem
natężenie przepływu gazu dm³/h
zawartość O₃ w gazie mg/dm³

Czas [min.]	Absorbancja	Stężenie fenolu [mg/dm ³]	Wykorzystanie ozonu [%]	Ocena wizualna procesu			
				barwa roztworu	wielkość pęcherzyków gazu	powstawanie piany	zmętnienie roztworu

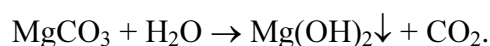
Wnioski

Ćwiczenie: Dekarbonizacja wody

Dekarbonizacja – jest to proces polegający na usunięciu z wody lub zmniejszeniu twardości węglanowej. Zmniejszenie twardości węglanowej uzyskuje się przez dekarbonizację:

- termiczną;
- chemiczną: wapnem lub kwasem;
- w procesie wymiany jonowej.

Dekarbonizacja termiczna polega na rozkładzie węglanów wapnia i magnezu pod wpływem temperatury w zakresie 363 – 373 K (90–100°C) i przebiega według następujących reakcji:



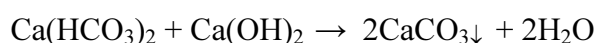
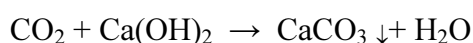
Dekarbonizację termiczną prowadzi się w reaktorach, w których czas przetrzymania wody zależy od jej temperatury i wynosi zwykle od 5 do kilkudziesięciu minut. Graniczna wartość pozostałej twardości węglanowej w wodzie po termicznej dekarbonizacji jest wyznaczona przez rozpuszczalność węglanu wapniowego i wodorotlenku magnezowego. Metodę termiczną stosuje się do wód głównie o twardości węglanowej przeznaczonych do zasilania kotłów o niskim i średnim ciśnieniu. Może ona niekiedy znaleźć zastosowanie jako proces wstępny przed zmiękczeniem metodami strąceniowymi lub jonitowymi.

Dekarbonizacja wapnem jest najpopularniejszą metodą usuwania twardości węglanowej. Dekarbonizację wody wapnem uzyskuje się dawkując do wody wapno w postaci wody wapiennej (klarowny roztwór nasycony $\text{Ca}(\text{OH})_2$) lub mleka wapiennego (zawiesina $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w wodzie). Woda wapienna jest dogodna ze względu na łatwość dokładnego dozowania, ale posiada tę wadę, że wymaga pojemników o wielkiej objętości, ponieważ nasycony roztwór $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ma bardzo małe stężenie (rozpuszczalność w wodzie w 20°C wynosi zaledwie 1,1 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /l). Każdą z tych cieczy przyrządza się mieszając wapno ze znaczną ilością wody w dużym pojemniku (sytniku), a następnie dozując do reaktora, w którym zachodzi strącanie i usuwanie osadu. Proces dekarbonizacji przebiega z różną szybkością, zależnie od warunków. Na zimno zachodzi powoli – w ciągu 3-6 godzin; a w temperaturze bliskiej 100°C czas skraca się do około 10 minut.

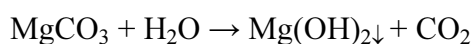
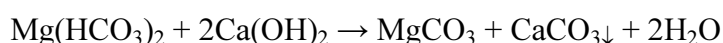
Na szybkość procesu wpływają też inne warunki: twardość wody poddawanej dekarbonizacji, zawartość w niej związków organicznych, sposób mieszania wody z reagentem oraz obecność masy kontaktowej w postaci drobnego piasku, lub innych substancji drobno rozkruszonych, np. marmur, kwarc i in. Masa kontaktowa przyspiesza proces powstawania węglanu wapnia, dostarczając zarodków dla krystalizacji strącającego się CaCO_3 . Ponieważ dla krystalizacji CaCO_3 na ziarnach masy kontaktowej najkorzystniejsza jest temperatura w granicach $20\text{-}30^\circ\text{C}$, wobec tego proces dekarbonizacji prowadzi się w tym zakresie temperatur, zapewniając właściwe mieszanie i utrzymując część strącającego się osadu wraz z masą kontaktową w stanie zawiesiny w dolnej części reaktora.

Proces dekarbonizacji wapnem stosuje się w uzdatnianiu wód wykorzystywanych do celów chłodniczych oraz jako proces wstępny oczyszczania wody o podwyższonej twardości węglanowej przed dalszymi procesami jej zmiękczenia.

Podczas dekarbonizacji dodany do wody wodorotlenek wapniowy początkowo reaguje z dwutlenkiem węgla, a następnie z wodorowęglanem wapniowym według reakcji:

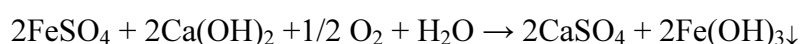
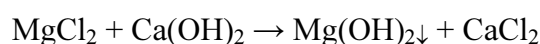
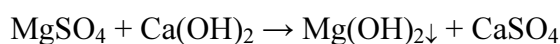


Przy dużym nadmiarze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pH} > 10,5$) mogą przebiegać również reakcje chemiczne między wodorotlenkiem wapniowym i solami powodującymi twardość magnezową wody:

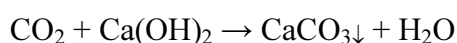


Reakcje te są niepożądane w procesie uzdatniania wody przeznaczonej do celów chłodniczych. W ich wyniku następuje głównie zamiana twardości węglanowej magnezowej na niewęglanową wapniową oraz dodatkowo wytrąca się $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

W przypadku obecności w wodzie siarczanów i chlorków magnezu oraz siarczanu żelaza zachodzą dodatkowe reakcje:



Jeżeli w wodzie znajduje się wolny dwutlenek węgla, następuje również reakcja wiązania go:



Z przedstawionych równań chemicznych wynika, że w procesie dekarbonizacji następuje częściowe usunięcie z wody substancji kamieniotwórczych, przy czym znacznie zmniejsza się ilość węglanów wapnia. Ponadto przy dużej ilości innych soli magnezu, żelaza i dwutlenku

węgla, wystąpi wzrost twardości wapniowej w wodzie przy nieznacznym spadku twardości magnezowej. Wiąże się to z pojęciem podatności wody na dekarbonizację wapnem, którą określa się zależnością szczątkową twardości węglanowej od różnicy twardości niewęglanowej wody i twardości magnezowej. Wzrost udziału twardości magnezowej pogarsza rezultat dekarbonizacji. Przyjmuje się, że woda jest podatna na dekarbonizację wapnem, gdy różnica ($T_{W_{nw}} - T_{W_{Mg}}$) > 0 . Gdy różnica ta jest mniejsza od zera, woda do dekarbonizacji wapnem się nie nadaje i stosować należy inne metody.

Proces dekarbonizacji wapnem powinien odbywać się w zakresie temperatur $10 \div 30^\circ\text{C}$. Zakres ten jest optymalny ze względu na czas potrzebny na zdekarbonizowanie wody, zużycie wapna i ilości wytworzonej z niego wody wapiennej oraz uzyskiwaną twardość szczątkową. Przy wyższych temperaturach zwiększa się rozpuszczalność wytrąconego węglanu wapnia i pogarsza się efekt dekarbonizacji.

Teoretyczną dawkę wapna niezbędną do procesu dekarbonizacji wylicza według wzoru:

$$D_{\text{CaO}} = 28 [T_{W_{\text{węgl.}}} + \text{CO}_2] \text{ mgCaO/dm}^3,$$

gdzie:

$T_{\text{węgl.}}$ – twardość węglanowa wody surowej, mval/dm^3

CO_2 – zawartość wolnego ditlenku węgla w wodzie surowej, mval/dm^3 ,

28 – gramorównoważnik CaO.

Jeżeli używa się do dekarbonizacji wapno hydratyzowane, dawkę należy przeliczyć na $\text{Ca}(\text{OH})_2$ według wzoru:

$$D_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = (74 : 56) D_{\text{CaO}}, \text{ mg/dm}^3.$$

Praktycznie dawkę wapna reguluje się według zasadowości wody po dekarbonizacji. Dawka wapna powinna być taka, aby w wodzie po reakcji z wapnem i sedymentacji wytrąconych związków spełniony był poniższy warunek:

$$2 Z_F = Z_M = 0,7 \div 1,0 \text{ mval/dm}^3.$$

gdzie: Z_F – zasadowość wobec fenoloftaleiny, mval/dm^3 ,

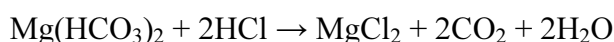
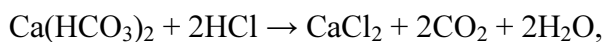
Z_M – zasadowość wobec oranżu metylowego, mval/dm^3 .

Jeżeli $2Z_F > Z_M$, to zastosowana dawka wapna była za duża, a gdy $2Z_F < Z_M$ dawka wapna nie była wystarczająca.

Na proces dekarbonizacji wapnem hamująco wpływają koloidy organiczne i związki wielocząsteczkowe, gdyż są to związki stabilizujące krystalizację węglanu wapniowego. Hamująco na proces dekarbonizacji działają również polifosforany.

Dekarbonizacja wapnem może być prowadzona w różnego typu reaktorach powolnych, w stożkowych reaktorach pośpiesznych oraz w procesie koagulacji w reaktorach typu powolnego lub akceleratorach.

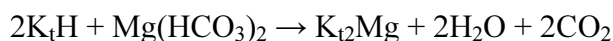
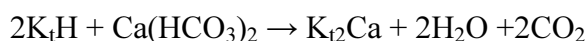
Proces *dekarbonizacji kwasem* (nazywany również *szczepieniem kwasem*) sprowadza się do zamiany twardości węglanowej na równoważną niewęglanową. Polega na dodawaniu do wody mocnego kwasu mineralnego, najczęściej solnego, a rzadziej siarkowego, z uwagi na niebezpieczeństwo wytrącania siarczanu wapniowego. Reakcje z kwasem solnym przebiegają następująco:



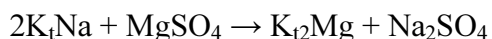
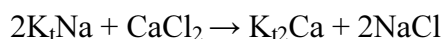
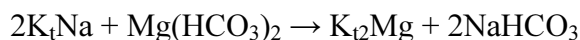
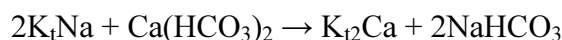
Wytworzone chlorki lub siarczany wapnia i magnezu, jako bardziej rozpuszczalne od węglanów, nie stwarzają już tak dużego zagrożenia odkładania się w postaci osadów kamienistych. Szczepienie kwasami stosuje się wyłącznie przy uzdatnianiu wody chłodzącej (dodatkowej lub niekiedy obiegowej). **Dawki kwasów w przeliczeniu na 1 mval twardości węglanowej w 1 dm³ wody wynoszą 18 mg HCl, lub 25 mg H₂SO₄.** Po szczepieniu wody kwasem powinna pozostać twardość węglanowa w granicach 0,5–0,8 mval/dm³, celem buforowania roztworu. Podczas tego procesu konieczna jest ścisła kontrola dawki kwasu, gdyż przedawkowanie może spowodować lub zintensyfikować korozyjny charakter wody. Ponadto powstający w wyniku reakcji ditlenek węgla powinien być usunięty z wody przed wprowadzeniem jej do obiegu chłodniczego. Uzyskać to można stosując desorbery CO₂.

Wymiana jonowa jest procesem wymiennej adsorpcji, w której jony związane ze stałym adsorbentem, wymieniane są na jony z roztworu. Zjawisko wymiany jonowej występuje w niektórych naturalnych ciałach stałych, takich jak uwodnione glinokrzemiany litowców, dolomity, ligniny, torf, węgiel brunatny. Zdolność wymiany jonów posiadają także różnorodne substancje jonowymienne zwane jonitami, otrzymywane na drodze syntezy chemicznej. Jonity zbudowane są z obojętnego chemicznie wielkocząsteczkowego szkieletu przestrzennego (najczęściej żywicy organicznej) i związanych z nim grup funkcyjnych (czynnych) zdolnych do dysocjacji elektrolitycznej. Jonity wymieniające kationy nazywane są kationitami, jonity wymieniające aniony – anionitami.

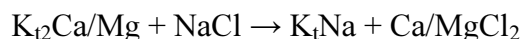
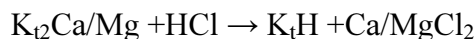
Do dekarbonizacji wody stosuje się kationity słabo kwaśne z wodorowym jonom wymiennym. Reakcje zapisuje się w sposób uproszczony, zaznaczając kationit ogólnym symbolem K_t z dołączonym jonom wymiennym: dla wymiennicy wodorowych K_tH a dla wymiennicy sodowych K_tNa. Reakcje dla dekarbonizacji na wymiennikach jonowych są następujące:



Dekarbonizowanie wody za pomocą słabo kwaśnego wymiennicza stosuje się jako proces wstępny w przypadkach, gdy występuje duże stężenie węglanów wapnia i magnezu. W przypadkach gdy twardości węglanowe i niewęglanowe są porównywalne lub gdy twardość niewęglanowa jest większa, stosuje się wymiennik z silnie kwaśnym kationitem sodowym, umożliwiającym zupełne zmiękczenie wody. W takim przypadku, jako rezultat tej metody otrzymuje się:



Wymiennik wodorowy regeneruje się za pomocą kwasu solnego HCl, a wymiennik sodowy roztworem chlorku sodu.



Przy bardzo dużych twardościach mogą wystąpić zakłócenia w pracy wymienników sodowych, spowodowane wypieraniem jonów wapnia i magnezu z obsadzonych już nimi dolnych warstw wymiennicza przez jony sodu z soli sodowych, o znacznym stężeniu, tworzących się w warstwach górnych. Jest to tak zwana samoregeneracja wymiennika w wyniku, której może dochodzić do niekontrolowanego wzrostu twardości szczątkowej.

CEL I ZAKRES BADAŃ

Ćwiczenie ma na celu wykazania możliwości zastosowania trzech wybranych metod do zmniejszenia twardości węglanowej wody.

Zakres ćwiczenia obejmuje przeprowadzenie procesu dekarbonizacji wody metodą termiczną, szczepieniem kwasem oraz za pomocą wapna.

APARATURA, SZKŁO, ODCZYNNIKI

- pH-metr
- łaźnia wodna,
- termometr,
- kuchenka elektryczna
- Zestawy do oznaczania: twardości ogólnej, zasadowości, zawartości wolnego CO₂,
- nasycony roztwór wodorotlenku wapnia (woda wapienna),
- fenoloftaleina, oranż metylowy,

- kwas chlorowodorowy
- wodorotlenek sodu,

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. W wodzie surowej wykonać następujące oznaczenia: temperatura, odczyn pH, twardość ogólna, zasadowość wobec oranżu metylowego (Z_m), zasadowość wobec fenoloftaleiny (Z_f), zawartość wolnego CO_2 .
2. Ustalić wartość twardości węglanowej wody $Tw_{w\acute{e}gl.}$ [$mval/dm^3$], przyjmując:

$$Tw_{w\acute{e}gl.} = Z_m \text{ jeśli } Tw_{og.} > Z_m,$$

lub

$$Tw_{w\acute{e}gl.} = Tw_{og.} \text{ jeśli } Tw_{og.} < Z_m$$

3. Dekarbonizacja termiczna:
 - a. Wodę poddawaną dekarbonizacji ogrzać do wrzenia w kolbie stożkowej o pojemności 250 ml i utrzymywać w tym stanie przez ok. 10 minut.
 - b. Wodę ostudzić do temperatury pokojowej i przesączyć przez twardy sącdek.
 - c. W przesączu oznaczyć twardość węglanową.
4. Dekarbonizacja wapnem:
 - a. Na podstawie analizy wody surowej obliczyć potrzebną do dekarbonizacji dawkę wapna i przeliczyć ją na ilość wody wapiennej (stężenie nasyconego roztworu wody wapiennej wynosi 0,159%, $d=1,001$ g/ml). Tak wyliczoną dawkę przyjmując jako 100%.
 - b. Do sześciu zlewek zawierających po 200 cm^3 badanej wody wprowadzać kolejno 70%, 80%, 90%, 100%, 110% i 120% wyliczonej dawki. Zawartość zlewek dokładnie wymieszać i pozostawić na okres około 3 godzin. Nie wstrząsać zawartości zlewki. Delikatnie odpipetować potrzebną do badania ilość wody. Oznaczyć Z_m , Z_f , odczyn pH oraz twardość węglanową.
 - c. Powyższy tok badań powtórzyć podgrzewając i utrzymując zlewki w temperaturze około 353 K ($80^\circ C$). W tej części ćwiczenia należy zmniejszyć czas kontaktu do 0,5 godziny. Pozostawić do ostudzenia. Nie wstrząsać zawartości zlewki. Delikatnie odpipetować potrzebną do badania ilość wody. Oznaczyć Z_m , Z_f , odczyn pH oraz twardość węglanową.
5. Szczepienie kwasem:
 - a. Na podstawie analizy wody surowej obliczyć zapotrzebowanie kwasu solnego i przeliczyć na objętość [cm^3] 10% roztworu kwasu ($d=1,047$ g/ cm^3). Tak wyznaczoną dawkę kwasu przyjmując jako 100%.

- b. Do 6 zlewek zawierających po 200 cm³ badanej wody wprowadzać kolejno 70%, 80%, 90%, 100%, 110% i 120% wyliczonej dawki. Zawartość zlewek dokładnie wymieszać i pozostawić na okres około 1 godziny. Następnie w wodzie oznaczyć odczyn pH oraz twardość węglanową.

OPRACOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Sprawozdanie powinno być przygotowane według wzoru i ma obejmować:

- Cel ćwiczenia,
- Krótki opis przebiegu doświadczenia,
- Tabelaryczne zestawienie wyników i graficzna ich prezentacja,
- Ocenę każdej z przebadanych metod dekarbonizacji pod względem jej skuteczności.

- WZÓR sprawozdania -

Grupa

Data

.....

.....

(Imię i Nazwisko)

Inżynieria Środowiska – Sprawozdanie z ćwiczenia
DEKARBONIZACJA WODY

Cel ćwiczenia:

Krótki opis przebiegu doświadczenia:

Wyniki:

1.1. Analiza fizyczno-chemiczna wody surowej

Tabela 1. Parametry wody surowej

Oznaczenie	Jednostka	Woda surowa	
Temperatura	K (°C)		
Odczyn	pH		
		V _{titranta}	Wartość parametru
Twardość ogólna	mval/dm ³		
Zasadowość Z _m	mval/dm ³		
Zasadowość Z _f	mval/dm ³		
Wolny CO ₂	mval/dm ³		
Wyznaczenie twardości węglanowej:			
Twardość węglanowa=	mval/dm ³		

1.2. Dekarbonizacja termiczna

Tabela 2. Przebieg procesu dekarbonizacji termicznej

Oznaczenie	Jednostka	Woda po przetworzeniu	
		V _{titranta}	Wartość parametru
Twardość węglanowa	mval/dm ³		
Odczyn	pH		

1.3. Dekarbonizacja wapnem

Teoretyczna (wyliczona) dawka wapna D_{CaO} = mg CaO/dm³

Teoretyczna (wyliczona) dawka wapna D_{Ca(OH)₂} = mg Ca(OH)₂/dm³

Wyliczona dla prowadzonego doświadczenia objętość wody wapiennej V = cm³ dla 200 cm³ dekarbonizowanej wody

1.3.1. Dekarbonizacja wapnem na zimno

Temperatura wody surowej =K (....°C) (dekarbonizacja na zimno)

Tabela 3. Przebieg procesu dekarbonizacji wody wapnem na zimno

Oznaczenie	Jednostka	Dawki wapna w postaci wody wapiennej											
		70%D		80%D		90%D		100%D		110%D		120%D	
		V _{w.wap}	mval/dm ³	V _{w.wap}	mval/dm ³	V _{w.wap}	mval/dm ³	V _{w.wap}	mval/dm ³	V _{w.wap}	mval/dm ³	V _{w.wap}	mval/dm ³
Odczyn	pH												
Zasadowość Z _M	mval/dm ³												
Zasadowość Z _F	mval/dm ³												
Twardość węglanowa	mval/dm ³												

Sporządzić wykres zależności twardości węglanowej od dawki wapna, ustalić dawkę optymalną przy dekarbonizacji na zimno.

1.3.2. Dekarbonizacja wapnem na gorąco

Temperatura wody surowej = 353 K (80°C) (dekarbonizacja na gorąco)

Tabela 4. Przebieg procesu dekarbonizacji wody wapnem na gorąco

Oznaczenie	Jednostka	Dawki wapna w postaci wody wapiennej											
		70%D		80%D		90%D		100%D		110%D		120%D	
		$V_{w.wap} = \dots \text{cm}^3$		$V_{w.wap} = \dots \text{cm}^3$		$V_{w.wap} = \dots \text{cm}^3$		$V_{w.wap} = \dots \text{cm}^3$		$V_{w.wap} = \dots \text{cm}^3$		$V_{w.wap} = \dots \text{cm}^3$	
Odczyn	pH												
		V_t	mval/dm ³	V_t	mval/dm ³	V_t	mval/dm ³	V_t	mval/dm ³	V_t	mval/dm ³	V_t	mval/dm ³
Zasadowość Z_m	mval/dm ³												
Zasadowość Z_f	mval/dm ³												
Twardość węglanowa	mval/dm ³												

Sporządzić wykres zależności twardości węglanowej od dawki wapna, ustalić dawkę optymalną przy dekarbonizacji na gorąco. Sprawdź czy spełniony jest warunek $2Z_f = Z_m$.

1.4. Szczepienie kwasem

Wyliczona dawka kwasu solnego $D_K \text{ HCl} = \dots \text{mg/dm}^3$ (... ml 10% roztworu HCl)

Wyliczona objętość 10% roztworu HCl = ... cm^3/dm^3

Wyliczona dla prowadzonego doświadczenia objętość 10%HCl $V = \dots \text{cm}^3$ dla 200 cm^3 dekarbonizowanej wody

Tabela 5. Przebieg procesu szczepienia kwasem

Oznaczenie	Jednostka	Dawki kwasu, g/m ³											
		70%D _K		80%D _K		90%D _K		100%D _K		110%D _K		120%D _K	
		$V_k = \dots \mu\text{l}$		$V_k = \dots \mu\text{l}$		$V_k = \dots \mu\text{l}$		$V_k = \dots \mu\text{l}$		$V_k = \dots \mu\text{l}$		$V_k = \dots \mu\text{l}$	
Odczyn	pH												
		V_t	mval/dm ³	V_t	mval/dm ³	V_t	mval/dm ³	V_t	mval/dm ³	V_t	mval/dm ³	V_t	mval/dm ³
Twardość węglanowa	mval/dm ³												

Sporządzić wykresy zależności twardości węglanowej od dawki kwasu. Ustalić dawkę optymalną. Oceń jakość wody po reakcji szczepienia kwasem.

Wnioski:

W sprawozdaniu z ćwiczenia należy ocenić każdą z przebadanych metod dekarbonizacji pod względem jej skuteczności, podać wady i zalety, wyciągnąć wnioski końcowe.

I.3. OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW KOMUNALNYCH

Ścieki komunalne (miejskie) są mieszaniną wód zużytych w gospodarstwach domowych, w drobnych zakładach przemysłowych, w zakładach usług komunalnych z wodami infiltrującymi do kanalizacji przez nieszczelności sieci. W kanalizacji ogólnospławnej ścieki miejskie zawierają także wody opadowe. Ogółem do kanalizacji dostają się ścieki:

- bytowo-gospodarcze powstające w gospodarstwach domowych i obiektach użyteczności publicznej,
- fekalia dowożone ze zbiorników bezodpływowych wozami asenizacyjnymi,
- przemysłowe powstające w różnorodnych procesach produkcyjnych, często po wstępnym ich oczyszczeniu w zakładowych podczyszczalniach,
- opadowe,
- infiltracyjne, drenażowe (przypadkowe),
- nielegalne zrzuty ścieków.

Ścieki charakteryzują się obecnością zanieczyszczeń, typu:

- ciała stałe – rozpuszczone lub zawiesiny; organiczne i nieorganiczne;
- substancje nieorganiczne w postaci jonowej: chlorki, azotany(V), fosforany(V), siarczany(VI), węglany oraz kationy metali;
- substancje organiczne określane parametrami grupowymi, typu Biochemiczne zapotrzebowanie Tlenu (BZT_5), Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu ($ChZT_{Cr}$, $ChZT_{Mn}$) czy Ogólny Węgiel Organiczny (OWO) lub oznaczane specyficznymi metodami analitycznymi pojedyncze substancje,
- drobnoustroje, w tym chorobotwórcze.

Zanieczyszczenia obecne w ściekach można podzielić również na fizyczne (mętność, barwa, zawiesina), chemiczne (substancje organiczne i nieorganiczne) i biologiczne (mikroorganizmy).

Zespół obiektów technologicznych i pomocniczych służących do oczyszczania ścieków i przeróbki osadów pościekowych nazywamy oczyszczalnią ścieków. Ze względu na stosowane metody oczyszczania i odpowiadające im urządzenia oczyszczalnie dzielimy na: **mechaniczne**, **chemiczne**, **biologiczne**. Ponieważ metody chemiczne i biologiczne są zazwyczaj stosowane w połączeniu z metodami mechanicznymi, stąd oczyszczalnie dzielą się na: mechaniczno-chemiczne, mechaniczno-biologiczne, mechaniczno-chemiczno-biologiczne [5-10].

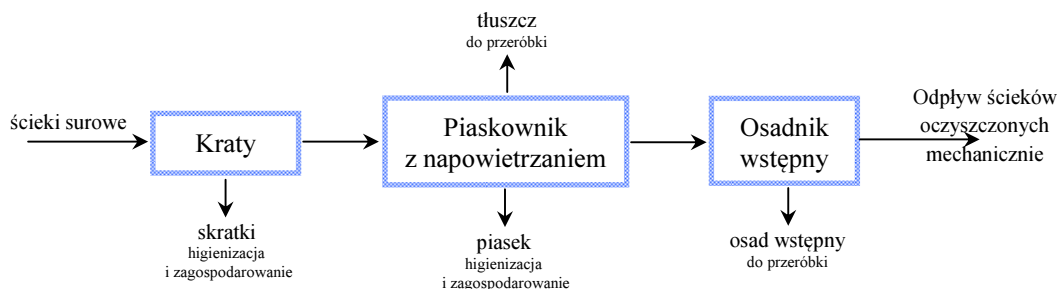
Procesy oczyszczania ścieków prowadzą do nadania im właściwości fizykochemicznych zbliżonych do wód powierzchniowych, będących odbiornikami oczyszczonych ścieków. Skuteczność pracy oczyszczalni ścieków zależy od stosowanej technologii.

I.3.1. Mechaniczne oczyszczanie ścieków

Oczyszczanie mechaniczne, zwane też wstępnym lub I stopnia, ma na celu przygotowanie ścieków do dalszych procesów technologicznych. Eliminuje ze ścieków większe ciała stałe, pływające i wleczone, cząstki ziarniste o średnicy 0,1 mm i większe, zawiesiny łatwoopadające, oleje i tłuszcze. Na całość zabiegów, określaną jako mechaniczne oczyszczanie ścieków, składają się następujące procesy:

- **cedzenie** - prowadzi do usunięcia ze ścieków substancji pływających i ciał wleczonych o dużych wymiarach. Do cedzenia używa się krat i sit.
- **wznoszenie (flotacja)** - prowadzi do usunięcia ze ścieków zanieczyszczeń o gęstości mniejszej niż woda. Na powierzchni ścieków zbierają się głównie oleje i tłuszcze, a urządzenia używane do ich usuwania to tłuszczowniki
- **sedymencja** - prowadzi do usunięcia zanieczyszczeń o małych wymiarach i gęstości większej od wody. Proces sedymencacji zachodzi w osadnikach, przy odpowiedniej prędkości przepływu ścieków lub w urządzeniach o pracy cyklicznej (nie przepływowych)
- **filtracja** - służy do usuwania ze ścieków zanieczyszczeń o znacznym stopniu rozdrobnienia. Proces oczyszczania ścieków bytowo - gospodarczych bywa zakańczany filtracją, jeśli wymagania w zakresie zawartości zawiesin uzasadniają jej stosowanie.

W ciągu technologicznym mechanicznego oczyszczania ścieków, stosuje się przede wszystkim: kraty, sita, piaskowniki, tłuszczowniki oraz osadniki wstępne. Przykładowy schemat ideowy mechanicznego oczyszczania ścieków przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Schemat mechanicznego oczyszczania ścieków

Kraty – służą do usuwania ze ścieków zawieszin i ciał pływających o dużych wymiarach. Powstające osady nazywane są skratkami, które po higienizacji składuje się na terenie do tego przygotowanym lub mogą stanowić dodatek w procesie kompostowania. Kraty dzieli się na gęste, średnie i rzadkie, ruchome lub stałe. Oczyszcza się je ręcznie lub mechanicznie. Szybkość przepływu ścieków przez kraty nie może być mniejsza niż 0.6 m/s, aby zapobiec osiadanemu piasku. Na kratkach gęstych można usunąć 2-10% zawieszin ogólnych.

Sita – zatrzymują zawiesziny o wymiarach cząstek o średnicy powyżej 5 mm. Unieszkodliwia się je, np. przez kompostowanie lub fermentację w komorach fermentacyjnych. Na sitach usuwa się dalsze 5-10% zawieszin ogólnych.

Piaskowniki – stosuje się do zatrzymywania zawieszin ziarnistych (piasek, żwir). W przypadku kanalizacji ogólnospławnej stosowanie piaskowników jest konieczne, szczególnie w celu zabezpieczenia pomp w przepompowniach ścieków.

Tłuszczowniki – są to osadniki przepływowe, które służą do wydzielania w procesie flotacji olejów i tłuszczów, a w szczególnych przypadkach produktów naftowych ze ścieków. Wykorzystuje się tu różnicę gęstości substancji zanieczyszczających i wody. W oczyszczalniach, aby uniknąć osiadanego zawieszin, a także w celu zintensyfikowania procesu flotacji, zawartość tłuszczowników przedmuchuje się sprężonym powietrzem.

Osadniki – służą do usuwania zawieszin łatwoopadających. Efektywność sedymentacji, a zarazem czas zatrzymania ścieków w osadnikach określa się na podstawie badań laboratoryjnych. Osadniki mogą być końcowym etapem mechanicznego oczyszczania ścieków, co warunkowane jest wymaganym stopniem ich oczyszczania. W trójstopniowym pełnym cyklu oczyszczania ścieków: mechaniczne, biologiczne i chemiczne, instalowane są tzw. osadniki wstępne przed etapem biologicznego (bądź chemicznego) oczyszczania oraz osadniki wtórne do wydzielenia osadów po oczyszczeniu biologicznym oraz chemicznym. Osady zatrzymane w osadnikach usuwa się za pomocą zgarniaczy i pomp [5-10].

I.3.2. Biologiczne oczyszczanie ścieków

Biologiczne oczyszczanie ścieków wiąże się z przemianami biochemicznymi, w których podstawową rolę odgrywają mikroorganizmy. Zastosowane rozwiązania techniczne pozwalają na stworzenie optymalnych warunków dla ich rozwoju i stanowią odzwierciedlenie zintensyfikowanych procesów samooczyszczania, które zachodzą w wodach naturalnych. Głównym celem biologicznego oczyszczania ścieków jest przekształcenie zanieczyszczeń biodegradowalnych w pożądane produkty końcowe. Szczególnie ważne jest

usuwanie z oczyszczanych ścieków substancji biogenych (głównie związków azotu i fosforu), które intensyfikują procesy eutrofizacji naturalnych zbiorników wodnych.

Stosowane w oczyszczalniach ścieków procesy biologicznego oczyszczania ścieków można podzielić w zależności od tego, w jakich warunkach tlenowych zachodzą na:

- tlenowe (aerobowe),
- niedotlenione (anoksyczne),
- beztlenowe (anaerobowe).

Mikroorganizmy wykorzystywane w procesach biologicznego oczyszczania ścieków mogą być przytwierdzone do podłoża (stałego bądź ruchomego) jako tzw. błona biologiczna (biomasa osiadła, złoża biologiczne) lub bytować w otwartej przestrzeni zbiornika w postaci kłaczków (aglomeratów bądź skupisk różnego rodzaju bakterii oraz innych organizmów i zanieczyszczeń, tj. biomasa zawieszona, osad czynny). Bez względu na rodzaj procesu mechanizm usuwania zanieczyszczeń jest ten sam. Zanieczyszczenia są przetwarzane na wewnętrzną energię magazynowaną w komórce bakterii, produkty końcowe rozkładu odprowadzane w odpływie ścieków i nową biomasę.

Podczas oczyszczania ścieków w tlenowych reaktorach biologicznych następuje usunięcie z nich związków organicznych. Usuwanie łatwo przyswajalnych związków węgla może być prowadzone zarówno z wykorzystaniem złóż biologicznych jak i komór z osadem czynnym, a wymaga głównie zapewnienia odpowiednio długiego czasu kontaktu ścieków z mikroorganizmami heterotroficznymi. Węgiel wbudowany w komórki organizmów usuwany jest z układu oczyszczania ścieków wraz z biomasą, np. z osadem nadmiernym. Do wzrostu i rozwoju mikroorganizmom potrzebne są również związki azotu i fosforu.

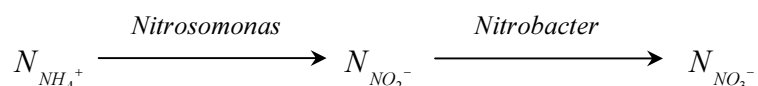
W klasycznym osadzie czynnym bakterie pobierają ze ścieków niezbędne w procesie rozwoju tylko pewne ilości fosforu. Podstawę do opracowania metody biologicznego usuwania fosforu ze ścieków stanowiło odkrycie bakterii posiadających zdolność do gromadzenia w organizmie zwiększonych ilości fosforu.

Podstawowym warunkiem wzmożonego usuwania fosforu metodami biologicznymi jest naprzemienne stosowanie warunków beztlenowych i tlenowych. Przepływ ścieków przez strefę beztlenową a następnie tlenową powoduje, że w osadzie czynnym zaczynają dominować organizmy posiadające zdolność pobierania fosforu ze ścieków w ilościach większych, niż wynika to z obliczeń stechiometrycznych dla wzrostu komórek. W strefie beztlenowej bakterie uwalniają zmagazynowany w komórkach fosfor. Uwolniony fosfor przenika do ścieków w postaci rozpuszczalnych ortofosforanów. W strefie tlenowej następuje synteza nowych komórek oraz pobór rozpuszczonych ortofosforanów ze ścieków.

Biologiczne metody usuwania związków azotu ze ścieków wykorzystują procesy nityfikacji i denityfikacji, a część związków azotu wbudowywana jest w biomasę. Usuwanie związków azotu przebiega w następującej kolejności:

1. dopływ ścieków zawierających azot w formie organicznej i amonowej;
2. rozkład azotu organicznego do postaci amonowej (proces amonifikacji);
3. przemiana azotu amonowego w azotyny (azotany(III)), a następnie w azotany (azotany(V)) (proces nityfikacji);
4. przemiana azotanów w azot gazowy i ulotnienie się go do atmosfery (proces denityfikacji)
5. odpływ ścieków pozbawionych związków azotu.

Proces nityfikacji jest dwustopniowy prowadzony przez bakterie *Nitrosomonas* i *Nitrobacter*:



Etap utleniania azotynów do azotanów przebiega ze znaczną szybkością, dlatego azotyny nie występują na ogół w ściekach oczyszczonych. O efektywności nityfikacji decydują: temperatura, odczyn pH, zasadowość ścieków, stężenie azotu w dopływie ścieków, zawartość tlenu rozpuszczonego, obciążenie i wiek osadu oraz obecność substancji toksycznych. Proces nityfikacji przebiega optymalnie przy temperaturze powyżej 20°C i odczynie pH 7,5-8,5. Denityfikacja przebiega w warunkach anoksydacyjnych w obecności azotanów i/lub azotynów jako akceptorów elektronów. Zawartość tlenu rozpuszczonego w komorze denityfikacji nie może przekraczać 0,5 mgO₂/l, w przeciwnym wypadku bakterie korzystałyby z tlenu, a nie azotanów [5,7,9].

I.3.3. Chemiczne oczyszczanie ścieków

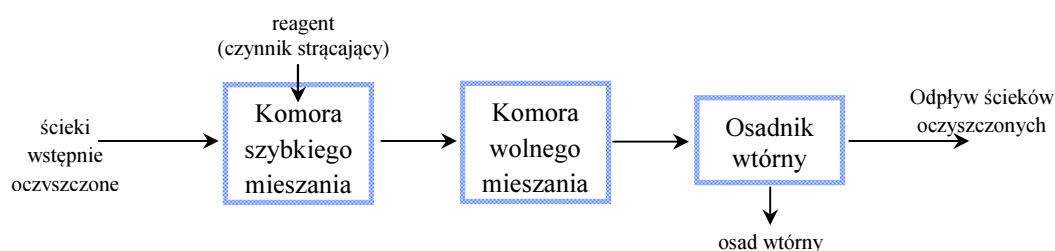
Procesy chemicznego oczyszczania ścieków komunalnych stosowane są do usuwania związków fosforu w celu osiągnięcia wymaganego stopnia jego usunięcia, w przypadku niewystarczającej skuteczności procesów biologicznego oczyszczania.

Chemiczne usuwanie fosforu obejmujące strącanie chemiczne i/lub koagulację wymaga dodania do oczyszczanych ścieków wapna lub soli glinu i żelaza. Chemiczne usuwanie związków fosforu przebiega w czterech fazach: strącanie właściwe, koagulacja, flokulacja i separacja (najczęściej w procesie sedymentacji).

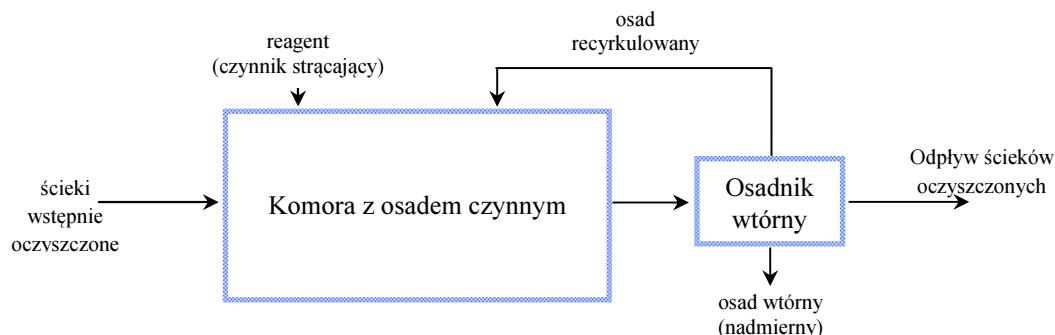
Procesy strącania i koagulacji przebiegają szybko i równolegle. Etap strącania i koagulacji odbywa się w zbiornikach z mieszaniem, którego celem jest szybkie i efektywne wymieszanie koagulantu z przepływającymi ściekami. Wolne mieszanie ścieków, realizowane w kolejnym etapie chemicznego usuwania związków fosforu, i powstawanie dużych aglomeratów kłaczków zwane flokulacją, znacznie przyspieszają proces i zwiększają efektywność procesu.

Procesy chemicznego usuwania związków fosforu ze ścieków mogą być realizowane jako proces bezpośredni (po oczyszczeniu mechanicznym), symultanicznie (jednocześnie z biologicznym etapem oczyszczania) lub wyodrębniony proces końcowy (po procesie mechaniczno-biologicznego oczyszczania).

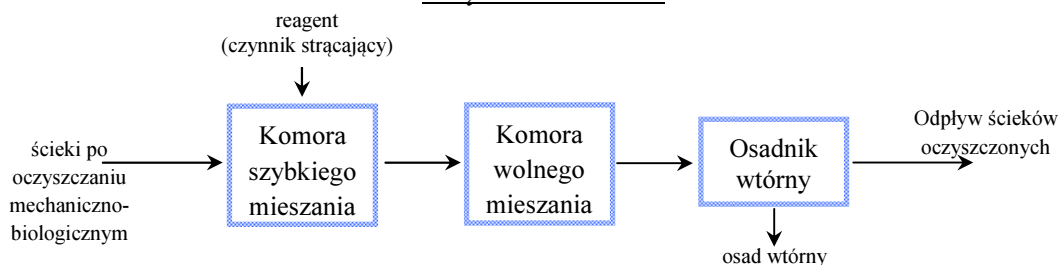
Strącanie bezpośrednie



Strącanie symultaniczne



Strącanie końcowe



Dawki reagentów dla chemicznego usuwania związków fosforu ze ścieków zależą nie tylko od stężenia fosforu i wymaganego stopnia jego usuwania, ale także m.in. od zasadowości i kwasowości ścieków, właściwości fizyko-chemicznych substancji w nich zawartych dlatego powinny być ustalane doświadczalnie [5,6,8].

Ćwiczenie: Mechaniczne oczyszczanie ścieków – badanie przebiegu procesu sedymentacji zawiesin w ściekach z wykorzystaniem testu w leju Imhoffa

W ściekach miejskich 60-65% ogólnej ilości zawiesin stanowią zawiesiny łatwo opadające. Objętość ich waha się w granicach 2-10 cm³ osadu na dm³ ścieków. Znacznie wyższe wahania ilości zawiesin występują w ściekach przemysłowych.

Oznaczanie ilości i składu zawiesin w ściekach ma duże znaczenie podczas wyboru technologii oczyszczania oraz przy określaniu wpływu ścieków surowych i oczyszczonych na odbiornik ścieków. Zawiesiny zawarte w ściekach po wprowadzeniu do wód powierzchniowych powodują powstawanie osadów dennych. Stanowią one wtórne zanieczyszczenie odbiornika, zużywają tlen, co może spowodować powstawanie warunków anaerobowych oraz wywierają ujemny wpływ na właściwości organoleptyczne wody. Z tych względów zawiesiny powinny być usuwane przed odprowadzeniem ścieków do naturalnych zbiorników wodnych. Dopuszczalne ilości zawiesin w ściekach odprowadzanych do wód lub do ziemi regulują przepisy prawne.

CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem ćwiczenia jest badanie wpływu czasu zatrzymania ścieków w osadnikach na stopień ich oczyszczenia.

Eksperyment prowadzony będzie w warunkach statycznych w wyskalowanym leju Imhoffa z wykorzystaniem preparowanych ścieków o składzie zbliżonym do ścieków miejskich. Dokonując pomiaru objętości usuwanych zawiesin łatwoopadających w leju Imhoffa, oznaczając ogólną ilość zawiesin oraz ilość związków organicznych (ChZT metodą dichromianową) należy ocenić wpływ procesu sedymentacji na oczyszczanie ścieków.

APARATURA, SZKŁO, ODCZYNNIKI

- lej Imhoffa
- spektrofotometr
- zestaw do oznaczania zawiesin ogólnych
- zestaw do oznaczania ChZT metodą dichromianową

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Ścieki intensywnie wstrząsnąć, pobrać próbę o określonej objętości i oznaczyć parametry wyjściowe:
 - - chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZTCr) metodą kolorymetryczną
 - - zawiesinę ogólną metodą fotometryczną
2. Lej Imhoffa napełnić 1 dm³ dobrze wymieszanych ścieków
3. Od momentu napełnienia leja zaczynamy odmierzać czas sedymentacji zawiesin.
4. Po określonych czasach sedymentacji zawiesin: 5, 15, 30, 60, 90, 120 minut należy odczytywać ze skali leja objętość zawiesiny łatwoopadającej. W cieczy nadosadowej po tych określonych czasach oznaczać wartość parametru ChZTCr i zawartość zawiesiny ogólnej. Wyniki zamieścić w tabeli.

OPRACOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI:

Sprawozdanie powinno być przygotowane według wzoru i ma obejmować:

- Cel ćwiczenia
- Opis przebiegu doświadczenia
- Tabelaryczne zestawienie wyników
- Określenie procentu redukcji ilości zawiesin (ogólnej i łatwoopadającej) oraz % redukcji wartości parametru ChZTCr w ściekach.
- Wykresy zależności zmian % redukcji ilości zawiesin łatwoopadających w ściekach od czasu sedymentacji
- Ocenę wpływu czasu sedymentacji zawiesin na stopień oczyszczenia ścieków
- Omówienie wpływu zatrzymania ścieków na skuteczność ich oczyszczania (w badanym czasookresie)
- Ustalenie czy tak oczyszczone ścieki (mechanicznie) mogą zostać odprowadzone bezpośrednio do środowiska naturalnego – do wód lub do ziemi (wg odpowiedniego Rozporządzenia Ministra Środowiska).

- WZÓR sprawozdania -

Grupa

Data

.....

.....

(Imię i Nazwisko)

**Inżynieria Środowiska – Sprawozdanie z ćwiczenia
MECHANICZNE OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW**

Cel ćwiczenia:

Krótki opis przebiegu doświadczenia:

Wyniki:

Tabela 1. Oznaczenie ilości zawiesin ogólnych i parametru ChZT_{Cr} w ściekach surowych i cieczy nadosadowej oraz ilości zawiesin łatwoopadających w leju Imhoffa po różnym czasie sedymentacji

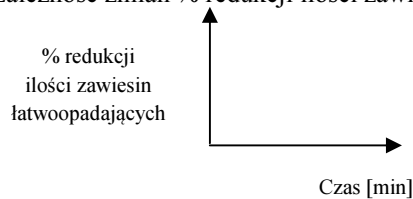
parametr	Ścieki surowe	Ścieki po czasie sedymentacji					
		5 min	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min
Zawiesiny ogólne [mg/dm ³]							
ChZT _{Cr} [mgO ₂ /dm ³]							
Zawiesiny łatwoopadające [cm ³ /dm ³]							

Opracowanie wyników:

Tabela 2. Wpływ czasu sedymentacji zawiesin na % redukcji związków organicznych oznaczanych jako ChZT_{Cr} i zawiesin ogólnych oraz na % redukcji zawiesin łatwo opadających w badanych ściekach

	Ścieki po czasie sedymentacji					
	5 min	15 min	30 min	60 min	90 min	120min
% redukcji zawiesin ogólnych						
% redukcji związków org. oznaczanych jako ChZT _{Cr}						
% redukcji zawiesin łatwoopadających						

Wykres 1. Zależność zmian % redukcji ilości zawiesin łatwoopadających w ściekach od czasu sedymentacji



Wnioski:

Ćwiczenie: Natlenianie wody i ścieków

Rozpuszczalność molarna gazu w wodzie przy stałej temperaturze jest proporcjonalna do ciśnienia cząstkowego nad cieczą. Prawo Henry-Daltona można wyrazić równaniem:

$$c = k \cdot p$$

c – rozpuszczalność gazów w cieczy, mg/l;

p – ciśnienie cząstkowe gazu nad roztworem, atm;

k – współczynnik proporcjonalności wyrażający rozpuszczalność gazu przy ciśnieniu cząstkowym 1 atm (101325Pa)

W przypadku rozpuszczania mieszaniny gazów w cieczy (np. powietrza w wodzie) prawo to stosuje się oddzielnie dla każdego składnika mieszaniny. Ilości rozpuszczonych gazów są tu proporcjonalne do ich ciśnień cząstkowych. Stosunek ilości poszczególnych gazów w roztworze jest różny od stosunku w fazie gazowej, gdyż różne są współczynniki k poszczególnych gazów.

Na podstawie prawa Henry-Daltona zrozumiałe staje się, że woda stykając się z powietrzem zawiera więcej azotu niż tlenu, pomimo że rozpuszczalność azotu w wodzie jest mniejsza niż tlenu (np. w 273K i przy $p=1013,25$ hPa rozpuszczalność tlenu w wodzie wynosi 69,45 mg/l a azotu 29,42 mg/l). Wynika to z czterokrotnie wyższej zawartości azotu względem tlenu w powietrzu [2].

W rezultacie zawartość tych gazów w wodzie destylowanej w stanie całkowitego nasycenia w 273K wynosi:

$$\text{dla azotu} = k(\text{N}_2) \cdot p(\text{N}_2) = 29,42 \cdot 0,78 = 22,95 \text{ mgN}_2/\text{l}$$

$$\text{dla tlenu} = k(\text{O}_2) \cdot p(\text{O}_2) = 69,45 \cdot 0,21 = 14,60 \text{ mgO}_2/\text{l}$$

Rozpuszczony tlen w wodach naturalnych ma podstawowe znaczenie dla wszelkich procesów chemicznych i biochemicznych. Jest niezbędny do życia ryb i innych organizmów wodnych. Zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie jest wynikiem równowagi między zużywaniem tlenu a jego dostarczaniem.

Procesy zachodzące w obecności tlenu nazywają się aerobowymi i prowadzą do zmniejszenia zawartości zanieczyszczeń w wodzie. W przypadku braku tlenu w wodzie ustalają się warunki anaerobowe (beztlenowe) i zachodzą procesy, w których powstają substancje toksyczne, często o nieprzyjemnym, odrażającym zapachu.

Zużywany tlen rozpuszczony uzupełniany jest tlenem doprowadzanym z atmosfery. Poza natlenieniem powierzchniowym źródłem tlenu w wodzie może być fotosynteza.

Im deficyt tlenu rozpuszczonego jest większy tym szybkość przenikania tlenu do wody jest większa. Natlenianie zbiorników wodnych zależy od stosunku powierzchni zbiornika do całej masy wody, a także od turbulencji warstw powierzchniowych. Skuteczność natleniania wody podczas przepływu przez kaskady, stopnie wodne, komory zapór i inne budowle hydrotechniczne jest znacznie większa niż pobieranie tlenu przez statyczne lustro wody. Rozpuszczalność tlenu w wodzie zależy od temperatury i z jej wzrostem maleje.

Zjawisko niedotlenienia wody może wystąpić przy obecności pokrywy lodowej, jak też przy pokryciu wody warstwą olejów. W przypadku znacznego dopływu zanieczyszczeń organicznych do wody może łatwo dojść do nadmiernego zużycia tlenu i przejścia w warunki beztlenowe.

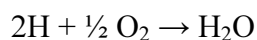
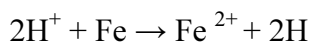
Stężenie tlenu w wodzie naturalnej może podlegać znacznym wahaniom – od wartości bliskich zera do stanu przesylenia. Zawartość rozpuszczonego tlenu w wodach naturalnych wynosi od 0 do 14,62 mgO₂/dm³.

W wodach rzek stężenie tlenu jest zwykle równomierne w całym przekroju i na całej głębokości. Jedynie przy samym dnie głębokich rzek można zaobserwować zmniejszenie stężenia tlenu wskutek zużywania go przez osady dennie. W wodach stojących (jeziorach i głębokich zbiornikach zaporowych) występują istotne zmiany stężenia w zależności od głębokości. Wiąże się to ze stratyfikacją termiczną jezior.

Deficyt tlenowy jest definiowany jako różnica między stężeniem tlenu w stanie nasycenia w danych warunkach a jego rzeczywistą zawartością w wodzie. Stężenie tlenu w wodach powierzchniowych jest zwykle mniejsze latem, a większe zimą, z wyjątkiem okresów istnienia pokrywy lodowej, gdy często dochodzi do powstawania deficytów tlenowych. Latem, w wyższej temperaturze rozpuszczalność tlenu jest mniejsza, a jednocześnie większa jest szybkość procesów biochemicznych zużywających tlen.

W okresach gwałtownego rozwoju glonów i wytwarzania tlenu wskutek fotosyntezy latem obserwuje się duże stężenie tlenu. Natężenie fotosyntezy jest uzależnione od zawartości ditlenku węgla, intensywności światła i temperatury wody. W sprzyjających warunkach stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie może wzrosnąć o około 1 gO₂/m³ jako wynik procesu fotosyntezy. Stężenie tlenu jest znacznie niższe poniżej miejsc dopływu ścieków zawierających łatwo rozkładalne substancje organiczne np. zawarte w ściekach mleczarskich i ściekach socjalno-bytowych.

Zawartość tlenu wpływa na korozyjne właściwości wody, a w obecności agresywnego CO₂ zjawisko to nasila się. Proces ten przebiega zgodnie z poniższymi równaniami:



Na ogół nie określa się ilości tlenu rozpuszczonego w wodzie do picia, chociaż zaleca się, aby zawartość tlenu była bliska nasyceniu.

Rozpuszczalność tlenu w wodzie maleje ze spadkiem ciśnienia. Rozpuszczalność tlenu c'_s przy ciśnieniu atmosferycznym innym niż 1013 hPa (1 atm) można obliczyć ze wzoru:

$$c'_s = c_s (p - p_w) / 101,3 - p_w$$

p – ciśnienie atmosferyczne, [hPa],

p_w – ciśnienie pary wodnej w kontakcie z powietrzem w danej temperaturze, [hPa]

Rozpuszczalność tlenu zmniejsza się ze wzrostem zasolenia wody. Zależność ta jest praktycznie liniowa do stężenia soli 35 g/l. Powierzchniowa woda morska jest na ogół dobrze natleniona, a stężenie tlenu mieści się w granicach 7-9 mg/l. W styczniu stężenie tlenu jest wyższe niż we wrześniu, co ma bezpośredni związek z wielkością produkcji materii organicznej podczas letnich miesięcy. Obumierające wodorosty i plankton są konsumowane przez bakterie, zachodzi proces mineralizacji substancji organicznej. Proces ten przebiega w obecności tlenu. Przy braku tlenu zachodzą procesy beztlenowe, którym towarzyszy m. in. wydzielanie siarkowodoru.

Jeżeli tlen rozpuszczony w wodzie znajduje się w równowadze z tlenem występującym w atmosferze, mówimy wtedy o stuprocentowym nasyceniu wody tlenem, jeśli zaś przekracza tę wartość (przy danej temperaturze i ciśnieniu) występuje zjawisko przesylenia wody tlenem (i innymi gazami zawartymi w powietrzu). Może być to spowodowane gwałtownym wzrostem temperatury lub spadkiem ciśnienia. Źródłem przesylenia wody tlenem może być także fotosynteza. Zjawisko to jest niekorzystne z punktu widzenia biocenozy wodnej. W wodzie przesyconej tlenem (gazami) ryby zapadają na „chorobę bąbelkową”. Przy zawartości tlenu w wodzie poniżej 30% nasycenia (poniżej 2-3 mg/l) następuje śnięcie ryb i zaburzenia rozwoju wielu innych organizmów wodnych. W takiej wodzie zachodzą procesy anaerobowe czemu towarzyszy wydzielanie nieprzyjemnych zapachów [1,2].

Samooczyszczanie się powierzchniowych wód płynących i stojących jest procesem naturalnym, przebiegającym samorzutnie. Ma ono miejsce wówczas, gdy do wody zostaną wprowadzone zanieczyszczenia organiczne ulegające biodegradacji. W samooczyszczaniu

biorą udział zarówno jednostkowe procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Najważniejsze to: rozcieńczenie i wymieszanie zanieczyszczeń z wodą odbiornika, sedymentacja zawieszin, adsorpcja zanieczyszczeń, biodegradacja substancji organicznych, reaeracja (pobieranie tlenu z powietrza) wód. Przebieg i efektywność tych procesów jest limitowany ilością tlenu rozpuszczonego.

Tlenowy proces osadu czynnego jest najczęściej stosowanym procesem oczyszczania ścieków i ma za zadanie zmniejszenie stężenia nieopadających, rozpuszczonych i koloidalnych związków organicznych. Mikroorganizmy, głównie bakterie, przetwarzają związki organiczne do końcowych produktów gazowych i wody. W wyniku tego procesu następuje przyrost masy mikroorganizmów w ilości 10-80% w stosunku do dopływającego ładunku BZT₅ [5,7]. Aby proces biologicznego rozkładu związków organicznych nastąpił, trzeba do układu dostarczyć tlen, który jest niezbędny mikroorganizmom do życia.

Napowietrzanie wody lub ścieków spełnia wielorakie funkcje, np.:

- zapewnia ciągłe dostarczanie tlenu do zbiornika/komory i utrzymanie w niej warunków tlenowych;
- mieszanie zawartości np. komory napowietrzania i utrzymanie kłaczków osadu czynnego w stanie zawieszonym;
- usuwanie żelaza i manganu z wody.

Napowietrzanie powinno być odpowiednio intensywne, ale koszt napowietrzania stanowi główną pozycję w kosztach np. eksploatacji oczyszczalni ścieków i z tego względu poszukuje się sposobów napowietrzania o dużej skuteczności i jednocześnie najtańszych. Do porównania i oceny różnych typów i konstrukcji urządzeń, służących do wprowadzenia powietrza (i tym samym tlenu) do zbiorników/komór stosuje się m. in. pomiar „zdolności wprowadzania tlenu do cieczy”. Ponieważ polska nazwa jest długa i niezręczna, najczęściej parametr ten określa się skrótem OC (z ang. *oxygenation capacity*). Wyraża się go w kilogramach tlenu na godzinę [kgO₂/h]. Poza wartością OC istotny jest koszt energetyczny wprowadzenia do cieczy jednego kilograma tlenu (wskaźnik ekonomicznej efektywności natleniania). Zasada pracy urządzenia natleniającego sprowadza się m. in. do stworzenia możliwości rozwinięcia powierzchni granicznej faz. Można to uzyskać dwoma drogami:

- przepuszczając powietrze rozdrobione na możliwie małe pęcherzyki przez wodę, która w tym przypadku jest fazą ciągłą;
- rozdrabniając wodę na małe kropelki i przepuszczając je przez warstwę powietrza, stanowiącą fazę ciągłą.

Techniczne sposoby napowietrzania sprowadzają się do wtłaczania pęcherzyków powietrza w przydatną strefę zbiornika/komory (filtrosy, rury perforowane, rury zanurzone otwartym końcem w cieczy) lub intensywnego mieszania powierzchni cieczy z wyrzucaniem kropelek ponad powierzchnię (walce klatkowe – szczotki Kessenera, aeratory turbinowe). Wraz ze wzrostem wymiarów pęcherzyków powietrza ilość dostarczanego tlenu maleje i gorsze jest jego wykorzystanie. Urządzenia wprowadzające tlen do cieczy na ogół umieszcza się przy dnie komory, aby droga pęcherzyków powietrza w cieczy była jak najdłuższa. Powoduje to jednak potrzebę wtłaczania powietrza pod znacznym ciśnieniem.

CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem ćwiczenia jest ocena wpływu rozdrobnienia powietrza na skuteczność procesu natleniania wody. Zakres badań obejmuje:

- oznaczanie zawartości tlenu rozpuszczonego za pomocą sondy tlenowej
- określenie wartości liczbowych deficytu tlenowego
- ocena stopnia wykorzystania tlenu z powietrza podczas procesu napowietrzania w zależności od wielkości pęcherzyków wprowadzanego powietrza

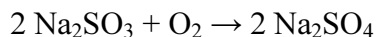
APARATURA, SZKŁO, ODCZYNNIKI

- laboratoryjny model komory napowietrzania
- pompka napowietrzająca z perforowanymi rurkami szklanymi o różnych średnicach por (różne otwory – rura perforowana szklana śr. 0,5 mm, 2 mm, i 8 mm)
- termometr
- stoper
- sonda tlenowa
- siarczan(IV) sodu
- woda dejonizowana

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Zmierzyć średnicę i głębokość komór, a następnie obliczyć ich objętość.
2. Do naczyń wlać po 1 litr wody dejonizowanej; zmierzyć temperaturę wody oraz za pomocą sondy tlenowej zawartość tlenu rozpuszczonego. Wyniki zapisać w tabeli.
3. Przygotować wodę do wykonania ćwiczenia.

Doświadczenie należy przeprowadzić z użyciem wody odtlenionej. W celu odtlenienia, po oznaczeniu początkowej zawartości tlenu w wodzie, obliczyć teoretyczną dawkę środka redukującego tlen i dodać 20% nadmiar reduktora. W ćwiczeniu jako reduktora użyć siarczan(IV) sodu, który reaguje z tlenem rozpuszczonym zawartym w wodzie wg reakcji:



Po odważeniu wyliczonej ilości reduktor rozpuścić w wodzie w komorach. Po zakończeniu mieszania, chwilę odczekać i oznaczyć zawartość pozostałego tlenu. Za wystarczający efekt można uznać zawartość tlenu po odtlenieniu poniżej 1 mgO₂/l. Jeżeli stężenie tlenu będzie wyższe, wodę należy ponownie odtlenić.

4. Scharakteryzować przebieg procesu napowietrzania w komorach zależnie od stopnia rozdrobnienia pęcherzyków powietrza:

- a) do strefy przydennej komór wprowadzić rozdrabniacze powietrza o różnej średnicy otworów: **0,5 mm, 2 mm** oraz **8 mm**, kolejno do komory nr I, II oraz III.
- b) włączyć pompki napowietrzające o przepływie 500 cm³ powietrza na minutę (gęstość powietrza 1,29 mg/cm³, zawartość tlenu w powietrzu 20,9%).

Zawartość tlenu odczytywać co 1 minutę. Podczas pomiaru sonda tlenowa powinna być umieszczona w geometrycznym środku komory. *UWAGA!!! Podczas pomiaru stężenia tlenu rozpuszczonego w badanym roztworze nie napowietrzać układu. W przypadku całkowicie odtlenionej wody jako początek natleniania przyjmuje się czas, kiedy pojawi się najmniejsza zawartość tlenu. Wyniki zamieścić w tabeli.*

Doświadczenie prowadzić tak długo, aż przy trzech kolejnych odczytach zawartość tlenu nie zmieni się więcej niż o 0,1 mgO₂/l. Najwyższa zawartość tlenu powinna być zbliżona do stanu nasycenia wody tlenem w temperaturze pomiaru.

OPRACOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Na podstawie zestawienia wyników pomiaru zawartości tlenu oraz danych tabelarycznych:

1. Przedstawić parametry komór oraz głębokość zanurzenia rozdrabniaczy powietrza
2. Sporządzić wykres zależności zawartości tlenu rozpuszczonego w komorach od czasu napowietrzania
3. Obliczyć wartość deficytu tlenowego c_{dt} w zależności od czasu dla wszystkich wartości zmierzonych.

$$C_{dt} = C_{nas} - C_t$$

gdzie:

C_{nas} – zawartość tlenu w stanie nasycenia [mgO_2/l], tabela w *Załączniku 2*

C_t – zawartość tlenu w wodzie podczas pomiaru, zmierzona po czasie t .

4. Sporządzić wykres zależności deficytu tlenowego (c_{dt}) od czasu (t).
5. Na podstawie ilości powietrza wprowadzonego do komór obliczyć stopień wykorzystania tlenu (S) oraz sporządzić wykres zależności stopnia wykorzystania powietrza w komorach od rozdrobnienia pęcherzyków doprowadzanego powietrza (W doświadczeniu użyto pomp tłoczących 500 cm^3 powietrza na minutę; gęstość powietrza $1,29 \text{ mg/cm}^3$; zawartość tlenu w powietrzu 20,9%)

$$S = \frac{O_{2rozp}}{O_{2dost}} 100\%$$

gdzie:

O_{2rozp} – ilość tlenu jaka rozpuściła się w cieczy po określonym czasie napowietrzania komory w mgO_2

O_{2dost} – ilość tlenu w powietrzu dostarczonym do komory w określonym czasie napowietrzania w mgO_2

Sprawozdanie powinno zawierać cel i zakres badań, sposób prowadzenia badań, zestawienie wyników w formie tabelarycznej i graficznej oraz ocenę wyników i sformułowanie wniosków z wykonanych badań.

- WZÓR sprawozdania -

Grupa

Data

.....

.....

(Imię i Nazwisko)

**Inżynieria Środowiska – Sprawozdanie z ćwiczenia
NATLENIANIE WODY I ŚCIEKÓW**

Cel ćwiczenia:

Krótki opis/schemat doświadczenia:

Wyniki:

Tabela 1. Zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie do badań oraz ilość reduktora potrzebna do jego całkowitego usunięcia

KOMORA	Temp. [°C]	Zawartość tlenu rozpuszczonego		Ilość reduktora użyta w doświadczeniu [mgNa ₂ SO ₃ /l]
		[mgO ₂ /l]	[%nasylenia]	
I				
II				
III				

Tabela 2. Przebieg procesu napowietrzania w komorach

Czas napowietrzania [min]	Zawartość tlenu rozpuszczonego [mgO ₂ /l]		
	KOMORA I Φ=.....mm temp. wody:	KOMORA II Φ=.....mm temp. wody:	KOMORA III Φ=.....mm temp. wody:
0			
1			
2			
...			

Opracowanie wyników:

- Wykres 1. Zależność zawartości tlenu rozpuszczonego w komorach od czasu napowietrzania
- Tabela 3. Wartości deficytu tlenowego c_{dt} w zależności od czasu

Czas napowietrzania [min]	Wartość deficytu tlenowego c_{dt} [mgO ₂ /l]		
	KOMORA I Φ=...mm temp. wody:; max. zawartość tlenu w stanie nasycenia mgO ₂ /l	KOMORA II Φ=...mm temp. wody:; max. zawartość tlenu w stanie nasycenia mgO ₂ /l	KOMORA III Φ=...mm temp. wody:; max. zawartość tlenu w stanie nasycenia mgO ₂ /l
1			
2			
3			
...			

- Wykres 2. Zależność wartości deficytu tlenowego (c_{dt}) od czasu (t).
- Stopień wykorzystania tlenu z powietrza (S) w poszczególnych komorach w przeprowadzonym doświadczeniu.
- Wykres 3. Zależność stopnia wykorzystania powietrza w komorach od stopnia rozdrobnienia pęcherzyków doprowadzanego powietrza.

WNIOSKI:

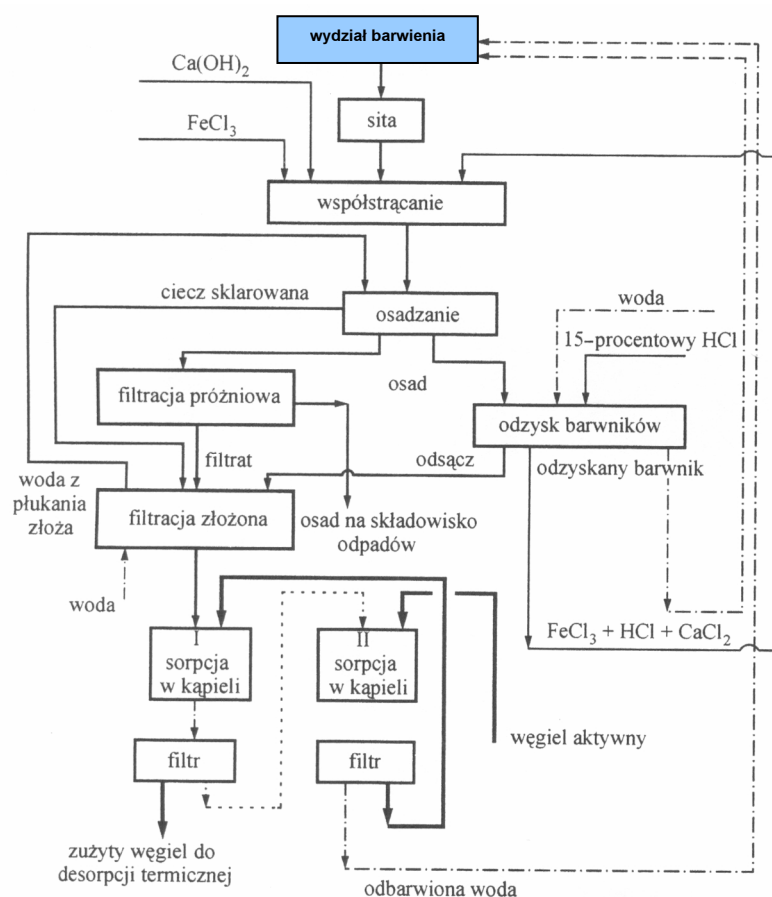
I.4. OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

Ścieki przemysłowe powstają w trakcie procesów technologicznych wielu rodzajów przemysłu. Aby ocenić ich szkodliwość trzeba znać nie tylko skład ich ogólnego odpływu z całego zakładu przemysłowego, lecz także skład strumieni wypływających z poszczególnych działów produkcji. Istotnym parametrem jest ilość ścieków przypadająca na jednostkę produktu wytwarzanego w danym dziale lub zakładzie. Znajomość parametrów ilościowych i jakościowych ścieków pozwala na oszacowanie koniecznego stopnia oczyszczenia, przy którym ich odprowadzenie do naturalnego odbiornika nie spowoduje pogorszenia klasy czystości wody. Sytuacją pożądaną jest uzyskanie lepszej czystości ścieków niż czystość wody w odbiorniku. Z drugiej strony rachunek ekonomiczny określa optimum, które należy przyjąć, aby nie powiększać nadmiernie kosztów własnych zakładu i cenę produktu uczynić konkurencyjną w stosunku do cen światowych.

Problem ścieków występuje szczególnie ostro w koksowniach, zakładach petrochemicznych, garbarniach, celulozowniach, mleczarniach i cukrowniach. Ich nieoczyszczone ścieki stanowią duże zagrożenie dla odbiorników naturalnych. Do najczęściej występujących organicznych składników ścieków zalicza się: białka, węglowodany, tłuszcze, oleje, żywice, barwniki, fenole, produkty naftowe, detergenty, pestycydy itp. Składnikami nieorganicznymi są zasady, kwasy nieorganiczne, metale ciężkie (ołów, miedź, rtęć, cynk, kadm, chrom), a także arsen, chlor, siarkowodór, jony siarczanowe, chlorkowe, azotanowe, fosforanowe, węglanowe, amonowe itd. Różnorodne związki organiczne i nieorganiczne nadają ściekom określone cechy fizyczne takie jak mętność, barwa, zapach, zawiesiny. Pienienie się ścieków jest spowodowane występowaniem w nich substancji powierzchniowo czynnych, powodujących zmniejszenie napięcia powierzchniowego wody. Należą do nich detergenty, mydła i saponiny. Ścieki przemysłowe na ogół nie stanowią zagrożenia sanitarno-epidemiologicznego, gdyż nie zawierają bakterii chorobotwórczych. Wyjątkiem są ścieki z zakładów przemysłu spożywczego, garbarni i zakładów utylizacji odpadów. Mogą one zawierać chorobotwórcze drobnoustroje w różnych postaciach (wegetatywnej i zarodnikowej) i jako takie powinny być poddawane procesom dezynfekcji.

Specyfika działalności produkcyjnej określa skład ścieków, a także wymagania jakościowe stawiane wodzie technologicznej. Często wyeliminowanie ze ścieków jednego czy dwóch składników pozwala na uzyskanie czystej wody technologicznej, chociaż niespełniającej wymagań stawianych np. wodzie powierzchniowej. W miarę możliwości

technologicznych zaleca się oczyszczanie ścieków w zamkniętych obiegach wodno-ściekowych. Zawrócenie wody do procesu produkcyjnego eliminuje zarówno ilość ścieków jak i zmniejsza zużycie czystej wody – co łączy się z odpowiednimi korzyściami ekonomicznymi dla przedsiębiorstwa. Ważnym aspektem oczyszczania ścieków przemysłowych jest możliwość eliminowania ze ścieków składników użytecznych, np. kwasu chromowego ze zużytej kąpieli galwanizerskiej, barwników z odpadowej kąpieli farbiarskiej, soli mineralnych w procesie odsalania solanek kopalnianych. Przykładowy schemat technologicznego układu oczyszczania ścieków pofarbiarskich przemysłu włókienniczego zaprezentowano na rysunku 8.



Rys. 8. Schemat technologicznego układu oczyszczania ścieków pofarbiarskich przemysłu włókienniczego z odzyskiem niektórych barwników [6]

Podstawą doboru właściwego układu technologicznego do oczyszczania ścieków przemysłowych jest znajomość oddziaływań międzycząsteczkowych, a także zjawisk zachodzących na granicy rozdzielanych faz oraz procesów chemicznych i fizyko-

chemicznych biorących udział w tym rozdziale. Ścieki przemysłowe, które zawierają silnie toksyczne związki, nie mogą być odprowadzane do oczyszczalni biologicznej, odbiornika wodnego czy kanalizacji bez podczyszczenia w zakładowej oczyszczalni.

Do oczyszczania ścieków przemysłowych, w zależności od rodzaju zanieczyszczenia stosuje się metody [6-9]:

- mechaniczne, np.: sedymentacja, filtracja;
- fizyko-chemiczne, np.: koagulacja, współstrącenie, sorpcja, flotacja, wymiana jonowa, elektroliza, odwrócona osmoza, ultrafiltracja;
- chemiczne, np.: neutralizacja, utlenianie i redukcja;
- biologiczne – oczyszczanie na złożach biologicznych i w komorach z osadem czynnym.

Metody mechaniczne są często pierwszymi operacjami, którym poddawane są ścieki, w celu oddzielenia z nich zawiesin. Operacje mechaniczne stosowane są również do oddzielania osadów powstałych po zastosowaniu innych procesów, głównie chemicznych lub fizykochemicznych.

Metody fizyko-chemiczne i chemiczne stosowane są do usuwania zanieczyszczeń koloidalnych oraz rozpuszczonych. Są to procesy drogie, wymagające specjalistycznej aparatury i dobrego przygotowania zawodowego obsługi.

Metodami biologicznymi usuwane są ulegające biodegradacji zanieczyszczenia organiczne. Metody te stosowane są do oczyszczania ścieków przemysłowych łącznie z sanitarnymi.

Zadaniem technologa jest dobranie metody lub grupy metod, które skutecznie usuną określone zanieczyszczenia ze ścieków. Dobrany układ procesów po zoptymalizowaniu w warunkach laboratoryjnych i weryfikacji na skalę ćwierćtechniczną stanowi podstawę do powstania oczyszczalni ścieków przemysłowych [6-9].

Ćwiczenie: Zastosowanie sorpcji na węglach aktywnych w oczyszczaniu wody i ścieków

Jednymi z najczęściej stosowanych adsorbentów w wielu gałęziach przemysłu są węgle aktywne. Ich właściwości adsorpcyjne wynikają z mikroporowatej struktury oraz rozwiniętej powierzchni właściwej, na której znajdują się liczne reaktywne centra.

Węgle aktywne otrzymuje się zwykle na drodze karbonizacji amorficznych materiałów węglowych w temperaturze do 800°C w atmosferze gazu obojętnego (np. azot, argon). W celu polepszenia właściwości sorpcyjnych, otrzymane karbonizaty poddaje się dodatkowej aktywacji. Materiałami wyjściowymi w otrzymywaniu węgla aktywnych mogą być:

- węgiel kamienny,
- węgiel brunatny,
- antracyt,
- torf,
- materiały pochodzenia drzewnego,
- pestki i łupiny niektórych owoców,
- polimery naturalne i syntetyczne.

Największy udział (ok. 60%) w produkcji węgla aktywnych mają węgle kopalne. Węgle kamienne o wysokiej zawartości węgla i antracyty stanowią bardzo dobry surowiec do otrzymania mikroporowatych węgla aktywnych, natomiast z węgla o niskiej zawartości węgla otrzymuje się adsorbenty charakteryzujące się szerokim rozkładem rozmiarów porów.

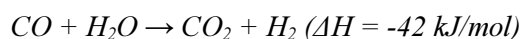
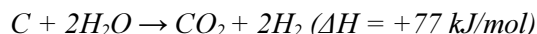
Jednym z najważniejszych etapów procesu otrzymywania adsorbentów węglowych jest *karbonizacja*, polegająca na pirolizie materiału wyjściowego. Materiał ten musi charakteryzować się dużą zawartością węgla, małą zawartością związków lotnych oraz dużą wytrzymałością mechaniczną. W procesie karbonizacji z materiału węglowego eliminowane są pierwiastki nie węglowe (np. tlen, azot, siarka, wodór) w postaci gazowych produktów rozkładu. Atomy węgla tworzą natomiast warstwy złożone z pierścieni aromatycznych powiązanych poprzecznie w sposób przypadkowy. W wyniku takiego ułożenia warstw węglowych powstaje porowata struktura. W trakcie karbonizacji większość porów wypełniona zostaje produktami rozkładu. W celu ich usunięcia, otrzymany karbonizat poddaje się *aktywacji*. Ważnymi parametrami procesu karbonizacji jest temperatura oraz czas. Temperatura procesu musi być odpowiednio wysoka, aby nastąpiło rozerwanie mniej trwałych wiązań chemicznych i oddestylowanie z otoczenia materiału węglowego lotnych produktów jego termicznego rozkładu. Ponadto w wysokiej temperaturze w karbonizacji następuje pewne uporządkowanie substancji węglowej, znacznie większe niż w surowcu wyjściowym, prowadzące finalnie do utworzenia struktur grafitopodobnych. Im dłużej trwa proces karbonizacji, tym struktura substancji węglowej jest lepiej uporządkowana, ale powoduje to spadek reaktywności karbonizatu i objętości najmniejszych porów. Proces aktywacji prowadzi się w wyższej temperaturze 700-1100°C,

w atmosferze powietrza, dwutlenku węgla lub pary wodnej. W zależności od warunków procesu można otrzymać zarówno materiały ultramikro-, mikro-, mezo-, jak i makroporowate.

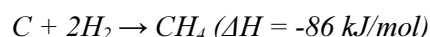
Aktywacja węgla parą wodną jest procesem endotermicznym, zachodzącym zgodnie z równaniem stechiometrycznym:



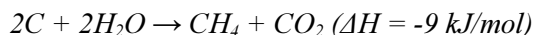
Reakcje zachodzące jednocześnie:



Ponieważ jednym z produktów badanych reakcji jest wodór, możliwe jest również tworzenie metanu w reakcji:

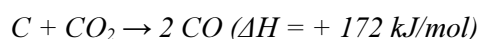


lub w reakcji:



Aktywację parą wodną prowadzi się w temperaturze rzędu 700-900°C. Jest ona katalizowana tlenkami i węglanami metali.

Innym sposobem aktywacji jest reakcja węgla z dwutlenkiem węgla, zgodnie z równaniem:



Szybkość reakcji węgla z dwutlenkiem węgla w danej temperaturze jest ok. 30% wolniejsza niż z parą wodną.

Otrzymywane tą drogą adsorbenty charakteryzują się dużą powierzchnią wewnętrzną, w skrajnych przypadkach osiągającą nawet wartość do 2500 m²/g, jednak najczęściej używane są te o powierzchni właściwej w granicach 800-1500 m²/g.

Ocenę własności węgla aktywnych dokonuje się zgodnie z Polskimi Normami. Ich ocena obejmuje oznaczenie ponad 30 różnego rodzaju parametrów, takich jak: analiza sitowa, oznaczenie gęstości nasypowej, liczby metylenowej, jodowej, miligramowej, fenolowej, detergentowej, oznaczenie zawartości popiołu, wody, pH wyciągu wodnego, substancji rozpuszczalnych w wodzie i w HCl, zawartości jonów Cl⁻, Ca²⁺, Fe³⁺, wykonanie prób na obecność jonów Cu²⁺, S²⁻, NO₃⁻, jonów metali ciężkich w przeliczeniu na Pb⁴⁺, próby na brak jonów CN⁻, oznaczenie aktywności katalitycznej rozkładu H₂O₂, wytrzymałości mechanicznej, ścieralności, nasiąkliwości wodnej, chłonności dynamicznej i statycznej w stosunku do par benzenu, aktywności dynamicznej w stosunku do chlorku etylu, powierzchni właściwej, objętości porów o promieniu poniżej 1,5 nm, oporu warstwy węgla aktywnego i inne.

Spośród tak szerokiej gamy różnego rodzaju oznaczeń istotne znaczenie mają takie parametry, które są ściśle związane z wykorzystaniem węgla aktywnego do konkretnych procesów. Zastosowanie węgla aktywnych:

- Oczyszczanie wody i ścieków: usuwanie pestycydów, detergentów, substancji odpowiedzialnych za smak, barwę, i zapach wody, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, fenoli i ich

pochodnych, metali ciężkich, bakterii i wirusów, niskocząsteczkowych związków organicznych, odchlorowania.

- Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych: adsorpcja SO_2 , SO_3 , H_2S , CS_2 , NH_3 , NO_x i innych gazów toksycznych. Uwzględniając obecność w gazach odlotowych tlenu i pary wodnej to obok adsorpcji na węglu aktywnym zachodzi także m.in. katalityczne utlenianie i inne reakcje wtórne.
- Odzyskiwanie rozpuszczalników organicznych: benzyny, benzenu, toluenu, ksylenów, acetonu, niższych alkoholi, eterów, estrów, węglowodorów parafinowych, chlorowcopochodnych węglowodorów, (chloroform, tetrachlorek węgla, chlorek metylenu, dichloroetan, chlorobenzen i inne).
- Oczyszczanie powietrza: ochrona dróg oddechowych przed substancjami toksycznymi (we wszystkich dziedzinach przemysłu chemicznego i innych, technice wojskowej; pochłanianie chloru, tlenków siarki, tlenków azotu, siarkowodoru, amoniaku merkaptanów, rtęci, substancji promieniotwórczych i innych).
- Deodoryzacja powietrza; usuwanie nieprzyjemnych zapachów z powietrza, np. merkaptanów, amin, fenoli, pirydyny i innych.
- Rozdzielanie mieszanin gazowych: wydzielenie poszczególnych składników z mieszaniny gazów, np. rozdział propanu i butanu z gazu ziemnego, rozdzielanie powietrza na tlen i azot i inne.
- Magazynowanie energii: Adsorpcyjne magazynowanie gazu ziemnego, metanu, wodoru i innych nośników energii pod ekonomicznym i bezpiecznym ciśnieniem.
- Oczyszczanie spalin samochodowych: na nośniku węglowym z osadzonymi katalizatorami następuje dopalanie nie spalonego w silniku paliwa a także adsorpcja tlenków siarki i azotu.
- Przemysł chemiczny: odbarwianie roztworów, odzyskiwanie cennych składników z gazów produkcyjnych, eliminacja substancji szkodliwych itd.
- Przemysł petrochemiczny: wytwarzanie nośników węglowych, niezbędnych do utrzymania fazy aktywnej katalizatora w stanie zdyspergowanym, w procesach katalitycznych takich jak hydroodsiarczanie, hydroodazotowanie, izomeryzacja i uwodornienie.
- Przemysł farmaceutyczny: synteza, oczyszczanie i rozdział niektórych preparatów.
- Przemysł spożywczy: oczyszczanie i odbarwianie syropów cukrowych, odbarwianie olejów i tłuszczów, odbarwianie oraz polepszanie własności i smaku napojów alkoholowych (spirytus, koniak, piwo), dekofinacja kawy.
- Przemysł metalurgiczny: do odzyskiwania metali szlachetnych z ich rud.
- Przemysł elektrotechniczny: jako materiał elektrodowy.
- Medycyna: w zatruciach pokarmowych, do oczyszczania krwi, do dializy.
- Przemysł górniczy: utylizacja zasolonych wód kopalnianych.
- Rolnictwo: adsorpcja środków ochrony roślin, oczyszczanie ścieków rolniczych.

O skuteczności a tym samym przydatności węgla aktywnych do oczyszczania wody decydują następujące ich cechy: pojemność sorpcyjna, wielkość powierzchni właściwej, wielkość i rozkład porów, chemiczna natura powierzchni i uziarnienie. W przypadku węgla aktywnych ziarnistych i granulowanych istotną cechą wpływającą na ich przydatność w procesach sorpcji jest wytrzymałość mechaniczna na ścieranie i kruszenie.

Porowatość węgla decyduje o stopniu usuwania zanieczyszczeń o różnej wielkości cząstek. Według klasyfikacji IUPAC pory w adsorbentach dzieli się na:

- a) submikropory o promieniach $r < 0,8$ nm,
- b) mikropory o promieniach $0,8 \text{ nm} < r < 2,0$ nm,
- c) mezopory o promieniach $2,0 \text{ nm} < r < 50$ nm,
- d) makropory o promieniach $r > 50$ nm.

Węgla aktywne o dużej objętości mikroporów charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą i dużą skutecznością w usuwaniu małych cząsteczek np. fenoli. Węgla posiadające strukturę mikro- i makroporowatą (różnoporowate) mają mniejszą powierzchnię właściwą i adsorbują zarówno cząsteczki mniejsze jak i większe i charakteryzują się większą szybkością transportu tych zanieczyszczeń do wewnątrz adsorbenta.

Powierzchnia właściwa węgla aktywnych może wynosić od kilkuset do 2000 m²/g. W praktyce stosuje się jednak węgle o powierzchni właściwej mniejszej od 1200 m²/g. W zależności od wzajemnego położenia krystalitów (elementarnych kryształów) jedynie część tej powierzchni jest dostępna dla zanieczyszczeń. Wraz ze zwiększeniem powierzchni właściwej zwiększa się udział objętościowy mikroporów w sorbencie. Tak, więc węgle mikroporowate posiadające dużą powierzchnię właściwą nie są skuteczne do adsorpcji większych cząstek.

Następną istotną cechą węgla aktywnych jest charakter chemiczny ich powierzchni, który decyduje o rodzaju oddziaływań między adsorbentem a adsorbentem i wpływa na pojemność sorpcyjną adsorbentu. O charakterze tym decyduje ilość i rodzaj grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni sorbentu. Do najczęściej spotykanych grup należą tlenowe grupy funkcyjne: hydroksylowe, karbonylowe, karboksylowe. Wraz ze wzrostem stopnia utlenienia powierzchni węgla aktywnego stwierdzono zmniejszenie jego zdolności sorpcyjnej wobec takich związków jak fenole, benzen, nitrobenzen itp.

Zdolność adsorpcyjną węgla aktywnych określają wartości wskaźników podawanych przez producentów. Najczęściej podawane wskaźniki to liczba metylenowa, liczba adsorpcji jodu oraz liczba fenolowa.

Liczba metylenowa - jest to objętość 0,12% roztworu wodnego błękitu metylenowego odbarwionego przez 0,2 g węgla aktywnego,

Liczba adsorpcji jodu - jest to ilość miligramów jodu zaadsorbowana przez 1g badanego węgla aktywnego z roztworu o stężeniu 0,2 mol/dm³.

Liczba fenolowa - jest to masa węgla aktywnego wyrażona w miligramach, potrzebna do obniżenia stężenia fenolu z 0,1 do 0,01 mg/dm³ w 1 dm³ roztworu.

Wysoki koszt węgla aktywnego jest istotną przeszkodą w jego wykorzystaniu w układach technologicznych odnowy wody. W celu obniżenia kosztów odnowy wody prowadzi się regenerację zużytego węgla aktywnego. Proces regeneracji adsorbentu polega na usunięciu z jego powierzchni substancji zaadsorbowanych, których obecność pogarsza jego właściwości adsorpcyjne, oraz na przywróceniu w jak największym stopniu poprzednich właściwości. Regeneracja węgla jest prostsza w przypadku, gdy adsorpcja miała charakter fizyczny. Adsorbat usuwa się z powierzchni węgla w wyniku dostarczenia ciepła lub przez stosowanie środków płuczających. Usuwanie adsorbentu odbywa się na drodze desorpcji gazem reaktywującym lub cieczą reaktywującą.

W praktyce stosowane są następujące metody regeneracji węgla aktywnych: termiczne, chemiczne (ekstrakcyjne i utleniania „na mokro”), metody gazowe, próżniowe, metody elektrochemiczne i elektryczne, metody biologiczne, z wykorzystaniem promieni rentgenowskich oraz metody mieszane. Najczęściej stosowaną metodą regeneracji węgla aktywnych jest działanie parą wodną o temperaturze 120°C lub mieszaniną pary wodnej i spalin o temperaturze 800°C. Zanieczyszczenia mogą być usuwane gorącymi gazami (azot, dwutlenek węgla, powietrze).

CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem ćwiczenia jest ocena skuteczności usuwania barwników ze ścieków przy użyciu węgla aktywnego o różnej strukturze porowatej.

APARATURA, SPRZĘT

-) Spektrofotometr,
- a) kuwety 1 cm,
- b) wstrząsarka laboratoryjna
- c) Błękit metylenowy,
- d) węgiel aktywny o różnej strukturze porowatej (pylisty, 1-4 i 4-8 mm),
- e) kolbki miarowe 10 ml,
- f) naczynia z korkami 100 ml,
- g) pipety

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Przygotować roztwór podstawowy barwnika rozpuszczając 25 mg błękitu metylenowego w 500 cm³ wody destylowanej.
2. Badanie skuteczności oczyszczania roztworu barwnika przez węgiel aktywny o różnej strukturze porowatej.
 - Do naczynia z korkiem o pojemności 100 ml odważyć 0,1 g próbki węgla aktywnego z dokładnością do czterech miejsc po przecinku. Wykonać po dwa powtórzenia dla węgla o określonej strukturze.
 - Dodać 50 cm³ roztworu podstawowego barwnika. Zawartość naczynia wytrząsać na wytrząsarce, w warunkach dobrego mieszania, przez 60 minut.

Po zakończeniu wytrząsania mieszaninę przefiltrować przez filtr bibułowy i zmierzyć absorbancję roztworu przy długości fali 660 nm w kuwetach o grubości warstwy absorbującej 1 cm.

3. Przygotowanie roztworów wzorcowych barwnika

- Do 7 kolb miarowych o pojemności 10 cm³ odmierzyć: 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,5; 0,8; 1,0; cm³ roztworu podstawowego, uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać.
- Obliczyć stężenia przygotowanych roztworów w mg/dm³
- Zmierzyć absorbancję A roztworów wzorcowych barwnika przy długości fali $\lambda=660$ nm w kuwetach o grubości warstwy absorbującej 1 cm.

OPRACOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Sprawozdanie powinno być przygotowane według wzoru i ma obejmować:

- Cel ćwiczenia
- Krótki opis przebiegu doświadczenia
- Tabelaryczne zestawienie wyników
- Graficznie przedstawienie zależności $A = f(C)$ otrzymaną na podstawie pomiarów absorbancji roztworów wzorcowych.
- Wyznaczenie skuteczności adsorpcji z wykorzystaniem węgla aktywnego o różnej strukturze porowatej

- WZÓR sprawozdania -

Grupa

Data

.....

.....

(Imię i Nazwisko)

Inżynieria Środowiska – Sprawozdanie z ćwiczenia
ZASTOSOWANIE SORPCJI NA WĘGLACH AKTYWNYCH
W OCZYSZCZANIU WODY I ŚCIEKÓW

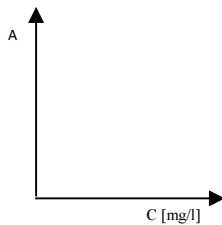
Cel ćwiczenia:

Krótki opis przebiegu doświadczenia:

Wyniki:

Tabela 1. Absorbancja roztworów wzorcowych barwnika

V roztworu podstawowego [ml]	0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,5	0,8	1
Stężenie wzorca [mg/l]								
Absorbancja								



Rys. 1. Zależność absorbancji od stężenia barwnika w roztworach wzorcowych $A=f(C)$

Tabela 2. Skuteczność usuwania z roztworu barwnika przez węgiel o różnej strukturze porowatej

Węgiel aktywny	Stężenia barwnika w roztworze podstawowym [mg/l]	Stężenia barwnika w roztworze po procesie sorpcji [mg/l]		Ilość barwnika w zaadsorbowanego procesie sorpcji [mg/l]		Efektywność adsorpcji [%]
		X_i	X_{sr}	X_i	X_{sr}	

Wnioski:

I.5. GOSPODARKA OSADAMI ŚCIEKOWYMI

Ścieki po mechanicznym i biologicznym oczyszczaniu w ciągu ok. 10 godzin tracą zdolność zagniwania i mogą być bez szkody odprowadzane do otwartych odbiorników. W oczyszczalni pozostaje jednak uwodniony osad. Zawiera on zarazki chorobotwórcze, szybko zgniwa, a jego higienizacja i usuwanie jest nieuniknioną koniecznością.

Osady z komunalnych oczyszczalni ścieków – to problemy związane zarówno z ich ilością, jak i przeróbką. Przeróbka i unieszkodliwianie osadów ściekowych w każdej oczyszczalni powinny prowadzić do maksymalnego, ekonomicznie uzasadnionego zmniejszenia masy i objętości oraz pozbawienia szkodliwego ich wpływu na środowisko.

Istnieje wiele jednostkowych procesów przeróbki i unieszkodliwiania osadów ściekowych, które mogą sprostać wymienionym wyżej zadaniom. Wybór metod przeróbki osadów zależy od sposobu ostatecznego usunięcia ich z oczyszczalni oraz od ich ilości. Do procesów przeróbki i unieszkodliwiania osadów należą [5-10]:

- Zagęszczanie osadów (grawitacyjne, mechaniczne, na drodze flotacji)
- Stabilizacja osadów:
 - procesy biologiczne (fermentacja, **kompostowanie**, tlenowa stabilizacja)
 - procesy chemiczne (wapnowanie)
 - procesy termiczne (mokre spalanie lub piroliza, spalanie, termokondycjonowanie)
- Kondycjonowanie osadów
- Odwadnianie osadów:
 - naturalne (laguny, poletka)
 - mechaniczne (wirówki, prasy)
 - suszenie termiczne
- Dezynfekcja osadów:
 - procesy fizyczne (promieniowanie radioaktywne, pasteryzacja, promieniowanie UV, suszenie termiczne)
 - procesy chemiczne (chlorowanie, ozonowanie)
 - procesy naturalne (fermentacja metanowa, stabilizacja tlenowa, kompostowanie)

Ćwiczenie: Fizyczno-chemiczne badanie kompostu będącego produktem biologicznej stabilizacji komunalnych osadów ściekowych

Kompost jest to nawóz organiczny, otrzymywany w wyniku częściowego rozkładu tlenowego przez mikroorganizmy saprofityczne różnych materiałów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, których nie można stosować bezpośrednio jako nawozu, np. chwasty, łęty ziemniaczane, łodygi kukurydzy, torf, fekalia, szlam z rowów melioracyjnych, osad z oczyszczalni ścieków. Kompostowanie trwa od 6 miesięcy do kilku lat. Kompost stosuje się w ilości 20 – 50 t na hektar.

W procesie kompostowania następuje pogłębiona stabilizacja osadów, obejmująca przede wszystkim mineralizację tlenową i humifikację substancji organicznej.

Osady ściekowe można kompostować po dodaniu do nich różnych substancji organicznych (w tym wcześniej wyprodukowanego kompostu). Celem tego zabiegu jest: zwiększenie przewiewności masy, ułatwienie uzyskania optymalnej wilgotności (50–60%), wzbogacenie osadu w dodatkowe źródło węgla, zapewnienie optymalnego stosunku C/N, wprowadzanie właściwych szczepów bakteryjnych z kompostu wcześniej wyprodukowanego. Dodatkowo wprowadza się: biodegradowalne frakcje odpadów komunalnych, rozdrobnione gałęzie, wióry i trociny, odpady zieleni miejskiej, korę, rozdrobnioną słomę, torf, frakcje wcześniej przygotowanego kompostu.

Osady po kompostowaniu są wartościowym nawozem do wykorzystania rolniczego, ogrodniczego lub poza rolniczego. Kompostowaniu można poddawać osady surowe lub po fermentacji lub tlenowej stabilizacji. Proces ten wymaga zawsze odwodnienia osadów. Proces kompostowania powinien być stosowany tylko do osadów o niskiej zawartości metali ciężkich i zanieczyszczeń „specjalnych” (WWA, PCBs).

Kompostowanie zapewnia: stabilizację związków organicznych, dezynfekcję naturalną (wysoka temperatura procesu), redukcję masy uwodnionego osadu, produkcję stabilnego produktu końcowego [1-3].

Kompostowaniu poddaje się osady po zmieszaniu z materiałem strukturalnym, w którym zawartość ciał stałych waha się w granicach 40 do 50 %, a uwodnienie odpowiednio 60 do 50 %. W warunkach tlenowych mieszanina taka ogrzewa się samorzutnie do temperatury od 50 do 70 °C. Wymagane jest także utrzymanie właściwego stosunku węgla organicznego do azotu C : N = 26 : 1. Stosowane metody kompostowania to:

- pryzmowe
- stos napowietrzany

- w reaktorze.

Metoda pryzmowa polega na usypaniu pryzm z osadu zmieszanego z materiałem strukturotwórczym i okresowym „przerzucaniu” w celu napowietrzenia masy kompostowej. Przerzucanie masy kompostowej może być wykonywane przy użyciu ładowarki lub specjalnie skonstruowanej przerzucarki. Prawidłowo przeprowadzony proces kompostowania pryzmowego daje bezpieczny produkt co trwa do sześciu miesięcy. Powstający w procesie pryzmowym kompost powinien charakteryzować się następującymi cechami organoleptycznymi: barwa brunatna, zapach ziemi ogrodowej, struktura gruzelkowata sypka, brak zapachu gnilnego.

Kompostowanie w stosie napowietrzanym w dużym stopniu przypomina metodę pryzmową. Istotną różnicę stanowi obecność drenaży napowietrzających stos. Znajdują się one pod warstwą kompostu, przysypane są materiałem porowatym (np. wiórami).

Dzięki obecności tlenu w materiale kompostowym, rozwijają się w nim różne mikroorganizmy. W wyniku ich metabolizmu powstaje ciepło, które z kolei stymuluje rozwój bakterii termofilnych (już przy 40⁰C). Bakterie te najlepiej funkcjonują przy temperaturze 55⁰C. Przy wyższych temperaturach tworzą się ich przetrwalniki (endospory), które nie uczestniczą w przemianie kompostu.

Kompostowanie to także higienizacja osadów ściekowych. Czynnikiem niszczącym mikroorganizmy patogenne i jaja pasożytów jest wysoka temperatura. Na bakterie oddziałują antybiotyki wytwarzane przez grzyby pleśniowe. Niszczenie wirusów następuje na skutek dezaktywacji substancji chroniącej je w czasie oczyszczania ścieków.

Kompost podnosi żyzność gleby. Istnieją zatem różne możliwości jego zastosowania:

- w produkcji rolniczej: uprawa zbóż, ziemniaków, rzepaku, roślin przemysłowych, lnu, konopi, traw nasiennych, rabat kwiatowych, krzewów ozdobnych, żywopłotów, iglaków, drzew owocowych, materiału szkółkarskiego, do produkcji wikliny;
- do kształtowania terenów zielonych;
- do uprawy roślin ozdobnych;
- w gospodarce leśnej i komunalnej;
- do konserwacji nasypów tras komunikacyjnych;
- do budowy osłon akustycznych (wały ziemne);
- do przykrywania i rekultywacji składowisk odpadów.

Rozporządzenie Ministra Środowiska określa warunki jakie muszą zostać spełnione przy wykorzystywaniu komunalnych osadów ściekowych w rolnictwie oraz do rekultywacji

gruntów. Powyższe rozporządzenie określa również zakres badań, którym należy poddawać komunalne osady ściekowe. Analiza powinna obejmować następujące parametry: odczyn pH, zawartość: suchej masy, substancji organicznej, azotu, fosforu, metali ciężkich, a także bada się obecność bakterii chorobotwórczych z rodzaju *Salmonella*, żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.*

Wprowadzona w Polsce branżowa norma jakości kompostu uzyskiwanego z osadów ściekowych (BN – 89/9103 – 09) wyróżnia trzy klasy kompostu. Według normy zawartość wody w kompoście dopuszczalna jest w przedziale od 25 do 50% w zależności od klasy kompostu; zawartość substancji organicznej od 20% s.m. dla III klasy kompostu, natomiast odczyn pH zależy również od danej klasy kompostu i mieści się w przedziale od 6,0 do 9,0. Według powyższej normy kompost powinien cechować się następującymi cechami organoleptycznymi: barwa czarna lub brunatna, zapach świeżej ziemi ogrodowej, struktura gruzełkowata, sypka. Niedopuszczalny jest zapach gnilny lub specyficzny.

CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem ćwiczenia jest ocena jakości i możliwości rolniczego wykorzystania kompostu uzyskanego z przeróbki osadów ściekowych

Przedmiotem badań w ćwiczeniu jest kompost uzyskany w wyniku przeróbki osadów ściekowych. Na podstawie cech organoleptycznych oraz oznaczenia odczynu pH kompostu, zawartości wody oraz substancji organicznej należy ocenić jakość badanego kompostu.

APARATURA, SZKŁO, ODCZYNNIKI

- | | |
|---------------------|---------------------------------------|
| - wagosuszarka | - eksykator |
| - piec mufłowy | - zlewki 50 cm ³ |
| - pH-metr | - bagietki szklane |
| - waga analityczna | - cylinder miarowy 25 cm ³ |
| - naczynka wagowe | - tryskawka |
| - moździerz | - chlorek potasu |
| - woda dejonizowana | |

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Oznaczyć odczyn pH kompostu powietrznie suchego.
2. Określić cechy organoleptyczne badanego świeżego kompostu.
3. Oznaczyć zawartość wody w świeżym kompoście z wykorzystaniem wagosuszarki.
Na podstawie zawartości wody wyznaczyć zawartość suchej masy.
4. Oznaczyć zawartość substancji mineralnych i organicznych w suchej masie kompostu.

OPRACOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI:

Sprawozdanie powinno być przygotowane według załącznika i ma obejmować:

- Cel ćwiczenia
- Krótki opis przebiegu doświadczenia
- Tabelaryczne zestawienie wyników
- Porównanie uzyskanych wyników badania kompostu z wartościami charakterystycznymi dla różnych klas jakości kompostu zawartymi w krajowej branżowej normie jakości kompostu
- Omówienie uzyskanych wyników fizykochemicznych i cech organoleptycznych w kontekście jakości i możliwości rolniczego wykorzystania badanego kompostu.

- WZÓR sprawozdania -

Grupa

Data

.....

.....

(Imię i Nazwisko)

**Inżynieria Środowiska – Sprawozdanie z ćwiczenia
FIZYCZNO – CHEMICZNE BADANIE KOMPOSTU**

Cel ćwiczenia:

Krótki opis przebiegu doświadczenia:

Wyniki:

I. Cechy organoleptyczne badanego kompostu

II. Oznaczanie zawartości wody i zawartości suchej masy z wykorzystaniem wago-suszarki

Tabela 1. Zawartość wody w świeżym kompoście

parametr	jednostka	wynik
masa początkowa świeżego kompostu	[g]	
masa kompostu po wysuszeniu w 105°C	[g]	
wilgotność kompostu	[%]	
zawartość suchej masy	[%]	

III. Oznaczenie pozostałości po prażeniu (pozostałość mineralna) i zawartości substancji organicznej

Tabela 2. Przebieg procesu prażenia suchej masy kompostu w 550°C, zawartość substancji mineralnej i organicznej w suchej masie kompostu

próba/ naczynko	masa naczynka [g]	masa naczynka z suchą masą kompostu [g]	masa próbki [g]	masa naczynka z próbą kompostu po wyprażeniu w 550°C [g]	masa próbki po wyprażeniu w 550°C [g]	zawartość związków mineralnych [% s.m.]	zawartość związków organicznych [% s.m.]
A							
B							
C							

IV. Oznaczenie odczynu pH kompostu

Tabela 3. Odczyn pH badanego kompostu

próba	wartość pH	
	wartość poj. pomiaru	wartość średnia
I		
II		
III		

Opracowanie wyników

1. Na podstawie uzyskanych wyników uzupełnić tabelę 4 (zamieszczoną poniżej).

2. Uzyskane wyniki badania kompostu (zawartość wody, zawartość substancji organicznej i odczyn pH) porównać z wartościami charakterystycznymi dla różnych klas jakości kompostu zawartymi w krajowej branżowej normie jakości kompostu (BN-89/9103-090)

Tabela 4. Fizyczno – chemiczne badanie kompostu

PARAMETR	Jednostka	Wartość średnia	Klasa kompostu
Zawartość wody	%		
Zawartość substancji organicznej	% s.m.		
Odczyn pH			

WNIOSKI

- Omówić uzyskane wyniki pod względem jakości i możliwości rolniczego wykorzystania badanego kompostu uzyskanego z przeróbki osadów ściekowych

II. TECHNOLOGIE OCHRONY ATMOSFERY

Zgodnie z Ustawą Prawo Ochrony Środowiska z dnia 27 kwietnia 2001 r. ochrona powietrza polega na zapewnieniu jak najlepszej jego jakości, w szczególności przez zmniejszanie i/lub utrzymanie poziomów substancji zanieczyszczających w powietrzu poniżej dopuszczalnych dla nich poziomów lub co najmniej na tych poziomach.

Zanieczyszczeniami powietrza nazywamy wszelkie substancje, które znajdują się w powietrzu atmosferycznym, ale nie są jego naturalnymi składnikami. Do zanieczyszczeń powietrza zalicza się również substancje będące jego naturalnymi składnikami, ale występujące w znacznie zwiększonych ilościach [11-15].

Zanieczyszczenia powietrza można podzielić na pyłowe i gazowe:

- *gazowe*: tlenki węgla (CO, CO₂), siarki (SO₂, SO₃) i azotu (NO_x), fluor (F), ozon (O₃), radon (Rn), amoniak (NH₃), węglowodory i ich pochodne chlorowe, fenole.
- *stałe*: popioły, pyły, związki metali ciężkich, sadze, stałe związki organiczne, azbest, pestycydy.

Ze względu na pochodzenie źródła zanieczyszczeń powietrza dzielimy na dwie grupy: pochodzenia naturalnego oraz antropogenicznego. Do momentu gwałtownego rozwoju przemysłowego praktycznie wszystkie zanieczyszczenia powietrza były pochodzenia naturalnego. Powstawały one m.in. w wyniku wybuchów wulkanów, pożarów lasów i stepów, sawann i stepów, wydzielania gazów przez tereny bagniste, parowania słonych wód morskich i oceanów, erozji skał i gleb, burz piaskowych na pustyniach, wytwarzania pyłków przez rośliny zielone, opadania pyłu kosmicznego. Antropogenicznymi źródłami zanieczyszczenia powietrza są m.in.: chemiczna konwersja paliw, zakłady energetyczne (elektrownie i elektrociepłownie), kotłownie komunalne i paleniska indywidualne, wydobywanie i transport surowców, przemysł chemiczny, rafineryjny i metalurgiczny, cementownie, składowiska surowców i odpadów, motoryzacja, rolnictwo (np. stosowanie nawozów sztucznych i środków ochrony roślin). Zanieczyszczenia powstają też jako produkty przemian i reakcji chemicznych zachodzących w zanieczyszczonej atmosferze [11-15].

Wprowadzanie zanieczyszczeń do atmosfery powoduje skutki zarówno na skalę regionalną jak i globalną, m.in.:

- powstawanie kwaśnych deszczy
- niszczenie warstwy ozonowej
- zmiany klimatyczne
- zmniejszanie zasobów surowcowych

- zachwianie równowagi ekologicznej między tlenem i ditlenkiem węgla
- zagrożenie występującej różnorodności gatunkowej
- zachwianie równowagi ekologicznej ekosystemów
- pogarszanie jakości żywności
- deficyt wody oraz zanieczyszczenie wód i gleby
- powstawanie smogów
- pogorszenie jakości życia na ziemi

Rozwój gospodarki oraz oczekiwany przez społeczeństwo poziom życia musi zmierzać do przeciwdziałania negatywnym skutkom ekologicznym wywołanym wprowadzaniem do atmosfery zanieczyszczeń. W odniesieniu do zmniejszenia uciążliwości ekologicznej procesów spalania wyróżnia się trzy główne sposoby [14]:

- oczyszczanie paliwa – usuwanie zanieczyszczeń z paliwa na drodze fizycznej, chemicznej lub biologicznej przed procesem spalania;
- czystsze technologie – modyfikacja urządzeń w celu zapobiegania tworzeniu zanieczyszczeń podczas spalania;
- oczyszczanie spalin – usuwanie zanieczyszczeń ze spalin opuszczających komorę spalania metodami fizycznymi i chemicznymi.

II.1. Procesy jednostkowe w oczyszczaniu gazów odlotowych

Procesy jednostkowe w oczyszczaniu gazów odlotowych są stosowane do usuwania z nich zanieczyszczeń pyłowych i gazowych [11-14].

Wśród urządzeń odpylających oprócz podziału ogólnego na odpylacze suche (komory osadcze, odpylacze filtracyjne, cyklony, elektrofiltry) i mokre (płuczki/skrubery) rozróżnia się podział urządzeń według wykorzystywanych w nich zjawisk:

- siły bezwładności,
- odśrodkowej,
- zjawisk elektrostatycznej,
- bądź zjawisk filtracji.

Komory osadcze są jednym z najprostszych odpylaczy, stosowanych na początku ciągu technologicznego odpylania. Działanie oparte jest na wykorzystaniu zjawiska grawitacyjnego. Stosuje się je w wielostopniowych układach odpylania gazów,

np. w metalurgii żelaza i metali kolorowych, w cementowniach oraz w zakładach przeróbki surowców mineralnych.

Cyklony stanowią najbardziej rozpowszechniony rodzaj odpylaczy. Wykorzystana jest w nich zasada działania siły odśrodkowej do oddzielania ziaren ze strugi zawirowanego gazu. Podczas ruchu spiralnego na ziarna pyłu oddziałują siła odśrodkowa powodując ich przemieszczanie się ku ściankom. Ziarna pyłu po zetknięciu ze ściankami wytracają szybkość i pod działaniem sił ciężkości opadają w dół. Wielkość minimalnego ziarna jakie można oddzielić w cyklonie zależy od jego parametrów konstrukcyjnych oraz od własności oczyszczanego gazu. Cyklony mogą pracować w układach pojedynczych lub mogą być łączone w baterie. Baterie cyklonów i multicyklonów stosuje się dla uzyskiwania możliwie wysokich skuteczności odpylania zwłaszcza w zakresie ziaren małych i średnich, przy jednoczesnym oczyszczaniu znacznych ilości gazów. Cyklony stosowane są w układach jedno bądź wielostopniowego odpylania i skutecznie oddzielają ziarna o wielkości powyżej 20 μm . Skuteczność odpylania multicyklonów dochodzi do 90%.

Odpylacze filtracyjne tkaninowe należą do najbardziej skutecznych – oddzielają płyn przy przepływie zapyłonego gazu przez materiały porowate (kształtki ceramiczne: rury porolitowe – przepuszczalne dla gazów a nie dla cząstek stałych). Stosuje się różnego rodzaju tkaniny, filce, bibuły. Filtry tkaninowe należą do najdroższych metod odpylania gazów – wymagają dużych powierzchni. Stosowane są małe prędkości przepływu 0,8-8 m^3/s . Obciążenia od 30-300 $\text{Nm}^3/\text{m}^2\text{h}$. Charakteryzują się bardzo wysoką skutecznością odpylania do 99,9 % dla ziaren wielkości 1 μm . Opory przepływu zawierają się w zakresie od 200-1500 Pa. Stosowane są w przemyśle ceramicznym przy odpylaniu gazów z wapienników, w przemyśle metalurgicznym i innych. Przykładem odpylania filtracyjnego jest odkurzacz i filtr powietrza w samochodzie.

Odpylacze elektrostatyczne (elektrofiltry) powszechnie stosowane przy odpylaniu gazów z kotłów energetycznych. Odpylają bardzo duże ilości gazów. Mają duże gabaryty, Wydajność ok. 3 mln. Nm^3/h , Wysoka skuteczność odpylania. Działają na zasadzie oddziaływania pola elektrostatycznego na cząstki ciała stałego (ziarna pyłu lub cieczy) zawieszony w gazie. W zależności od rodzaju paliwa (węgiel kamienny, brunatny), bloków energetycznych oraz w zależności od ilości pyłu w zapyłonym gazie (od 25-50 g na 1 m^3 spalin) ilości uzyskiwanego pyłu zawierają się w zakresie od 40 ton pyłu na godzinę aż do 140 ton pyłu na godzinę. Gdy zawartość pyłu w spalonym paliwie wzrasta sprawność elektrofiltra spada.

Filtry mokre (scrubery), potocznie nazywane **pluczkami**, łączą w sobie działanie sił odśrodkowych i filtrów tkaninowych. Zanieczyszczenia są wypłukiwane z filtrów w postaci szlamu. Sprawność urządzenia wynosi ok. 80 - 90 %. Skruber składa się z odpowiednio wypełnionej pionowej kolumny (zbiornika) przez który przeprowadza się gaz, celem usunięcia z niego zbędnych zanieczyszczeń. W zależności od rodzaju skrubera może być on dodatkowo spryskiwany wodą. Jednak ze względu na zużycie energii i wody są obecnie rzadko stosowane.

Metody usuwania zanieczyszczeń gazowych dzieli się na adsorpcyjne, absorpcyjne, spalanie bezpośrednie i katalityczne oraz kondensacyjne.

Adsorpcją nazywamy proces wiązania składnika (adsorbentu) z płynu (mieszaniny gazowej lub ciekłej) na powierzchni porowatego ciała stałego (adsorbentu). Metody adsorpcyjne stosuje się w oczyszczaniu gazów odlotowych oraz usuwaniu CO₂ z powietrza.

Absorpcja jest to proces pochłaniania gazu przez absorbent (ciecz, substancję pochłaniającą) zachodzący w całej jego objętości. Absorbentem nazywamy składnik gazowy, który jest usuwany w drodze absorpcji. Absorbent konstrukcyjnie przypominają odpylacze mokre. Rozróżnia się absorbent powierzchniowe oraz błonkowe. Absorbent powierzchniowe - charakterystyczną cechą tego aparatu jest ograniczenie międzyfazowej ciecz/gaz tylko do powierzchni swobodnej cieczy. Przepływ cieczy i gazu powinien być przeciwny. Absorbent błonkowe, w których ciecz spływa cienką warstwą po wewnętrznej powierzchni rury lub po szeregu pionowych płyt lub kaskad o rozwiniętej powierzchni umieszczonych w komorze. Metody absorpcyjne stosuje się do:

- odsiarczania spalin (usuwanie SO_x);
- usuwania tlenków azotu ze spalin i przemysłowych gazów odlotowych;
- jednoczesnego usuwania NO_x i SO_x z gazów spalinowych;
- absorpcji gazów przemysłowych (HF, HCl, Cl₂, NH₃);
- dezodoryzacji gazów odlotowych.

Spalanie jest jedną z najczęściej stosowanych metod do usuwania z gazów odlotowych bardzo niebezpiecznych dla środowiska m. in. węglowodorów, często o przykrym zapachu par rozpuszczalników oraz substancji toksycznych H₂S, HCN, CO. Spaleniu mogą również podlegać organiczne cząstki stałe, dymy, mgły i krople. W spalaniu termicznym do utlenienia zanieczyszczeń gazowych konieczne jest spalanie dodatkowego paliwa gazowego lub ciekłego. Ciepło dodatkowe konieczne jest do utrzymywania płomienia tj. do stabilizacji.

Gazy kierowane do spalania są przed wlotem do komory spalania lub palnika podgrzewane w wymienniku ciepła ogrzewane strumieniem odlotowym spalin. Paliwo spalane w palniku wytwarza w komorze spalania strefę utleniającą do której wprowadzone są zanieczyszczenia. Gdy zapewnione jest dobre mieszanie w strefie i odpowiednio długi czas przebywania, następuje całkowite utlenienie zanieczyszczeń.

Metody katalitycznego utleniania i redukcji wykorzystują zjawisko katalitycznego przyspieszania reakcji chemicznych. Jako katalizatory stosowane są niektóre metale, półprzewodniki oraz niektóre sole. Metody te stosuje się do usuwania tlenków węgla i azotu, formaldehydu i siarki w związkach organicznych.

Metoda kondensacyjna polega na oziębianiu przy stałym ciśnieniu zanieczyszczonego powietrza do temperatury niższej od temperatury kondensacji par substancji zanieczyszczającej. Metoda ta może być odpowiednia do usuwania węglowodorów i ich pochodnych o wysokich temperaturach wrzenia. Do kondensacji zanieczyszczeń gazowych, zwanych często oparami, są stosowane dwie zasadnicze metody chłodzenia: przeponowa i bezprzeponowa. W metodzie bezprzeponowej opary zanieczyszczeń kontaktują się wprost z powierzchnią cieczy chłodzącej w skruberach natryskowych lub półkowych. Podczas chłodzenia przeponowego przenikanie ciepła do czynnika chłodzącego odbywa się za pośrednictwem powierzchni stałej, zwykle cylindrycznej, wewnątrz której czynnik ten przepływa. Proces jest realizowany najczęściej w wymiennikach ciepła płaszczowo – rurowych lub rurowych [11-14].

Ćwiczenie: Usuwanie związków siarki z powietrza i gazów spalinowych – Badanie absorpcji dwutlenku siarki w skruberze natryskowym

Absorpcja jest zjawiskiem polegającym na pochłanianiu gazu przez ciecz. Absorpcja gazów w cieczach jest od momentu powstania nowoczesnego przemysłu chemicznego do chwili obecnej przedmiotem dużego zainteresowania. Wynika to z faktu, że jest ona operacją podstawową wielu procesów technologicznych m.in. w przemyśle nawozów azowych, technologiach przetwórstwa gazu ziemnego i ropy naftowej itd.

Typy absorpcji

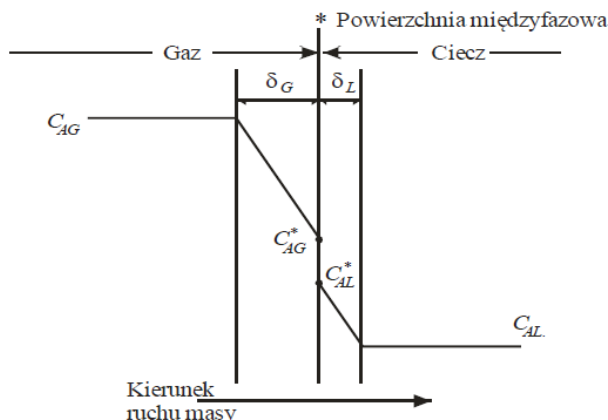
Absorpcję można podzielić na absorpcję fizyczną, polegającą na rozpuszczaniu absorbowanego składnika w rozpuszczalniku i absorpcję chemiczną, gdzie składnik mieszaniny gazowej reaguje z fazą ciekłą, tworząc nowe związki podczas odwracalnej lub nieodwracalnej przemiany chemicznej. W przypadku absorpcji fizycznej odzyskanie zaabsorbowanego składnika z fazy ciekłej polega na jego desorpcji przeprowadzanej w odpowiednio wysokiej temperaturze. Odzyskanie składnika zaabsorbowanego w wyniku reakcji chemicznej będzie zależało już od konkretnego przypadku i własności reakcji chemicznej. Dla reakcji odwracalnej może to być np. zmiana pH roztworu i przesunięcie równowagi w odwrotnym kierunku niż zachodziła absorpcja chemiczna. W przypadku reakcji nieodwracalnej może to być np. podwyższenie temperatury mieszaniny ciekłej i rozkład związku chemicznego, np.



Innym rozwiązaniem może być dodanie do roztworu ciekłego nowego związku, który reagując z produktem absorpcji chemicznej wyzwala z roztworu zaabsorbowany składnik.

Mechanizm procesu absorpcji

Najstarszym, a zarazem najprostszym, modelem procesu wnikania masy jest model zaproponowany przez Whitmana w roku 1923. Zakłada się w nim, że w każdej fazie do powierzchni rozdziału faz przylega formalnie nieruchoma warstewka płynu o grubości δ , zwana dalej błonką, w której przenoszenie masy odbywa się wyłącznie przez ustaloną jednowymiarową dyfuzję cząsteczkową na kierunku prostopadłym do powierzchni rozdziału faz. (Rys. 9). Głębiej położone elementy płynu, tj. poza błonką, są doskonale wymieszane wskutek intensywnych ruchów konwekcyjnych, w warunkach przepływu burzliwego.



Rys. 9. Model błonowy wnikania masy według teorii Whitmana

Klasyfikacja procesów absorpcji z reakcją chemiczną

W praktyce przemysłowej występuje wiele różnorodnych przypadków absorpcji z reakcją chemiczną. Podziału i klasyfikacji tych przypadków można dokonać, biorąc pod uwagę różne kryteria. najdogodniejszym kryterium wydaje się być liczba wnikających składników gazu:

- absorpcja jednego składnika z równoczesną reakcją chemiczną w fazie ciekłej,
- absorpcja dwóch składników z reakcjami w fazie ciekłej
- absorpcja wielu składników z reakcjami w fazie ciekłej,
- absorpcja jednego składnika (lub wielu składników) z reakcją i desorpcją jednego składnika (lub wielu składników) z fazy ciekłej.

Zdecydowanie największe znaczenie ma przypadek pierwszy. Procesy absorpcji jednego gazu z reakcją chemiczną spotykane w praktyce przemysłowej zostały przedstawione w Tabeli 8.

Tabela 8. Procesy absorpcji jednego gazu z reakcją chemiczną spotykane w praktyce przemysłowej

Typ reakcji	Reakcje
$A(g) + vB(c) \rightarrow \text{produkty}$	<ul style="list-style-type: none"> • absorpcja CO_2 w roztworach węglanów • absorpcja CO_2 w roztworach alkanoloamin • absorpcja H_2S w roztworach węglanów • absorpcja SO_2 w ługach • utlenianie związków aromatycznych i alifatycznych tlenem do kwasów tłuszczowych i ketonów • sulfonowanie związków aromatycznych i alifatycznych za pomocą SO_3 • uwodnianie nienasyconych związków organicznych • reakcja gazowa HCl z alkenami
$A(g) + vB(c) \rightarrow C$ $A(g) + vC(c) \rightarrow D$	<ul style="list-style-type: none"> • chlorowanie związków aromatycznych • alkilowanie związków organicznych z użyciem $AlCl_3$ jako katalizatora
$A(g) + vB(c) \rightarrow \text{produkty}$ $A(g) + vC(c) \rightarrow \text{produkty}$	<ul style="list-style-type: none"> • absorpcja CO_2 (H_2S) w roztworach zawierających dwie aminy lub aminę i roztwór węglanu

Sposób realizacji procesu

W celu zaabsorbowania odpowiedniej ilości gazu z fazy gazowej do fazy ciekłej należy stworzyć kontakt między tymi fazami. Przy doborze sposobu kontaktu faz trzeba pamiętać o dobrym rozwinięciu powierzchni kontaktu i stworzyć warunki do wymuszenia ruchu konwekcyjnego faz, aby poprawić transport składnika w warstwie burzliwej. Spełnienie tych warunków spowoduje zwiększenie wartości współczynników wnikania masy w obu fazach.

W procesie absorpcji kontakt międzyfazowy można uzyskać przez:

- a) barbotaż gazu w ciągłej warstwie fazy ciekłej,
- b) natrysk ciągłej fazy gazowej kroplami cieczy,
- c) kontakt układu gaz-ciecz w kolumnach wypełnionych,
- d) kontakt układu gaz-ciecz w kolumnach ze zwilżalnymi ściankami.

Wybór metody kontaktu zależy od własności fizykochemicznych układu absorpcyjnego.

Pierwszy sposób kontaktu stosuje się w przypadku, gdy absorbowany składnik gazu źle rozpuszcza się w cieczy i dla poprawienia kinetyki procesu należy intensywnie mieszać fazę ciekłą pęcherzykami gazowymi. Drugi sposób stosuje się wtedy, gdy główny opór przenikania masy jest po stronie warstewki gazowej i fazę gazową miesza się przez natrysk kroplami cieczy. Sposoby trzeci i czwarty stosuje się w przypadkach pośrednich. Ciecz i gaz mogą ponadto kontaktować się w sposób ciągły lub stopniowy, przy czym na poszczególnych stopniach można kontaktować fazy w różny sposób. Innym kryterium podziału aparatów absorpcyjnych jest podział ze względu na wzajemny kierunek przepływu faz. Rozróżniamy tu aparaty współ- i przeciwwprądowe.

Aparaty absorpcyjne

a) Aparaty półkowe

Jak już wspomniano wyżej, jednym ze sposobów realizacji procesów absorpcji jest absorpcja w aparatach stopniowych. Na każdym ze stopni wskutek kontaktu fazy gazowej i ciekłej następuje wymiana masy i stopień ten opuszczają odpowiednio — zubożony w składnik absorbowany strumień gazu i wzbogacony w ten składnik strumień cieczy. Gaz przechodzi na wyższy stopień i dalej przekazuje składnik absorbowany cieczy na tym stopniu, a ciecz na niższym stopniu wzbogaca się o kolejną porcję składnika absorbowanego z gazu dopływającego na ten stopień. Po przejściu kolejnych stopni, na wyjściu z kaskady takich stopni kontaktowych, otrzymujemy oczyszczony gaz i wzbogaconą w składnik absorbowany ciecz. Ilość zaabsorbowanego gazu zależy od liczby stopni kontaktowych oraz sprawności absorpcji na każdym ze stopni. Sprawność na każdym stopniu będzie zależec od warunków

kinetycznych procesu, rozwinięcia powierzchni kontaktu i czasu kontaktu fazy gazowej i ciekłej na tym stopniu.

b) Kolumny z wypełnieniem

Najczęściej kontaktuje się fazę gazową i ciekłą w kolumnach z wypełnieniem. Fazy przepływają w przeciwnym kierunku i kontaktują się na powierzchni ziaren wypełnienia. W obliczeniach projektowych kolumny absorpcyjnej należy wyznaczyć m. in. wysokość i średnicę aparatu. Średnicę wyznacza się na podstawie zadanego natężenia przepływu faz. Wielkość powierzchni wymiany masy wpływająca na sprawność aparatu zależy od sposobu rozprzężenia cieczy po wypełnieniu, miejsca dozowania oraz własności wypełnienia. Dla uniknięcia przepływu kanalikowego gazu, średnicę kolumny dobiera się w stosunku do wypełnienia tak, aby była ona ponad 7 razy większa od średnicy elementu wypełnienia. Ze względu na tendencję zbierania się cieczy przy ściankach kolumny, umieszcza się w niej, w pewnej odległości od siebie, wkładki ukierunkowujące ciecz w aparacie. Przepływ cieczy powinien być wystarczający do zwilżenia całego wypełnienia w kolumnie. Średnicę kolumny dobiera się tak, aby uzyskana w niej prędkość gazu nie powodowała zalania kolumny. Zazwyczaj stosuje się prędkość przepływu równą 0,5-0,7 prędkości zalewania.

Nie można podać jednoznacznej oceny poszczególnych sposobów kontaktowania się fazy ciekłej i gazowej. Z ekonomicznego punktu widzenia, kolumny wypełnione są kosztowne, ale odznaczają się dużą zdolnością wymiany masy. Nie można w nich stosować, ze względu na możliwość zalania, dowolnych przepływów obu faz. Nie zaleca się używania tych aparatów w przypadku, gdy faza ciekła zawiera zawiesinę fazy stałej. Wskutek osadzania się osadu na powierzchni wypełnienia, może nastąpić zarastanie powierzchni i zmniejszanie przestrzeni dla przepływu płynów. Nie stosuje się tych rozwiązań również w przypadkach, gdy produktem reakcji cieczy i gazu jest faza stała.

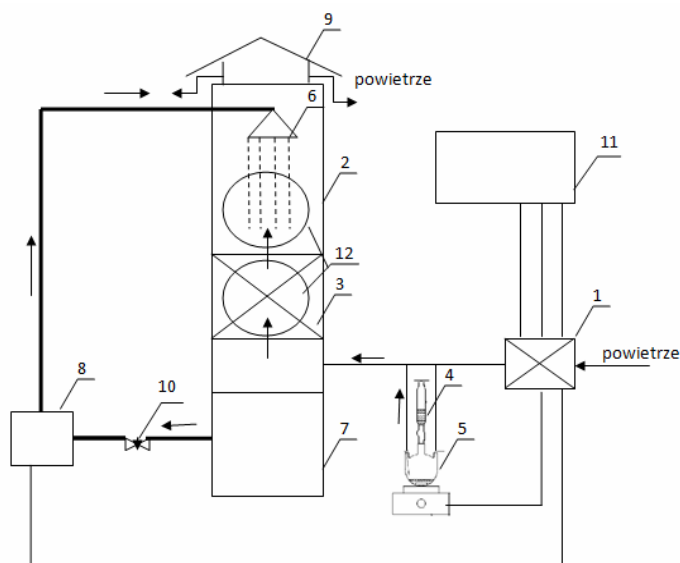
Wieże natryskowe stosuje się zwykle wtedy, kiedy potrzebne jest tylko kilka stopni wymiany masy.

CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem ćwiczenia jest określenie, jak skuteczność absorpcji SO_2 (wyrażana jako stopień absorpcji) zależy od rodzaju roztworu absorpcyjnego (woda i wodny roztwór NaOH).

APARATURA, SZKŁO, ODCZYNNIKI

Schemat aparatury doświadczalnej do badania procesu adsorpcji przedstawiony jest na rysunku 10.



Rys. 10. Schemat instalacji badawczej:

- 1 – wentylator, 2 – pionowy skruber natryskowy, 3 – pierścienie Raschiga, 4 – wkraplacz,
 5 – kolba okrągłodenna, 6 – rozpylacz strumieniowy, 7 - zbiornik cieczy, 8 – pompa, 9 – wywiewka,
 10 – zawór spustowy, 11 – regulator, 12 - wzierniki

Powietrze tłoczone przez wentylator (1) przed wejściem do skrubera natryskowego o średnicy 100 mm (2) wypełnionego pierścieniami Raschiga (3) miesza się z ditlenkiem siarki otrzymywanym w reakcji kwasu siarkowego z siarczanem (IV) sodu. Kwas siarkowy wkraplany jest z wkraplacza (4) do trójszyjnej kolby okrągłodennej (5) w której znajduje się roztwór siarczanu (IV) sodu. Zachodzi reakcja chemiczna zgodna z następującym równaniem:



Wytworzony ditlenek siarki jest zasysany przez strumień powietrza. Zanieczyszczone ditlenkiem siarki powietrze kontaktuje się w skruberze (2) z rozpylonym za pomocą rozpylacza strumieniowego (6) roztworem absorbującym (woda lub wodny roztwór NaOH), który ze zbiornika (7) tłoczy pompa (8). Ciecz ze skrubera odpływa grawitacyjnie do zbiornika (7). Kierunek przepływu faz w skruberze jest przeciwprądowy. Oczyszczone powietrze wyprowadza się na zewnątrz przez wywiewkę (9). Roztwór absorpcyjny wyprowadza się ze skrubera przez zawór spustowy (10) i poddaje dalszej analizie. Praca pompy, wentylatora i grzania kolby jest regulowana przez regulator (11). Cały proces można obserwować przez wzierniki (12) umieszczone w obudowie skrubera.

Proces absorpcji prowadzi się do momentu, aż cała ilość siarczanu (IV) sodu umieszczonego w kolbie (5) przereaguje z kwasem siarkowym, czyli nie będzie się już

wydziałał SO₂. Po zakończeniu absorpcji bada się zawartość SO₂ w roztworze absorpcyjnym (metodą jodometryczną).

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Naważyć około 8 g Na₂SO₃ i rozpuścić w 100 cm³ wody, przelać do kolby (5), dodać kilka kropel oranżu metylowego.
2. Do wkraplacza (4) przelać ok. 50 cm³ H₂SO₄ (rozcieńczenie 1:8).
3. Do absorbera wlać 3 dm³ roztworu absorpcyjnego (woda lub roztwór NaOH o stężeniu 0, 1 M).
4. Włączyć wentylator, pompę, oraz grzanie i mieszanie kolby.
5. Rozpocząć wkraplanie H₂SO₄, wkraplać do momentu zmiany koloru wskaźnika na czerwony.
6. Proces prowadzić jeszcze przez 10 min, wyłączyć grzanie kolby.
7. W międzyczasie wykonać pomiar ślepej próby (dwa razy) – 100 cm³ wody (lub 0,1 M NaOH, w zależności od użytego roztworu absorpcyjnego) wlać do kolby stożkowej, dodać 10 cm³ roztworu jodu i 5 cm³ H₂SO₄ (rozcieńczenie 1:4), miareczkować roztworem tiosiarczanu sodu do barwy słomkowej, dodać kilka kropel skrobi i miareczkować dalej aż do odbarwienia. Zanotować objętość zużytego tiosiarczanu. Ważne!!! W przypadku wykonywania oznaczenia dla roztworu NaOH należy najpierw ten roztwór zobojętnić kwasem siarkowym (o rozcieńczeniu 1:8).
8. Wyłączyć wentylator, pompę, mieszanie.
9. Pobrać próbki roztworu absorpcyjnego (po 100 cm³) i wykonać miareczkowanie. Sposób wykonania - patrz punkt 7.

Opracowanie wyników

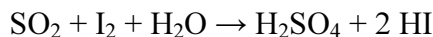
Aby obliczyć stopień absorpcji SO₂ należy znać ilość moli ditlenku siarki, jaka została wytworzona w kolbie (5) i doprowadzona na wlot kolumny absorpcyjnej oraz znać ilość moli ditlenku siarki, jak została zaabsorbowana w cieczy absorpcyjnej. Wówczas stopień absorpcji można wyrazić równaniem:

$$\alpha_{abs} = \frac{n_{SO_2, zaabsorbowane}}{n_{SO_2, początek}} \cdot 100\%$$

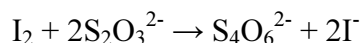
gdzie n oznacza liczbę moli SO₂ odpowiednio wytworzonego w kolbie i zaabsorbowanego w cieczy absorpcyjnej.

Początkową liczbę moli SO₂ można łatwo wyznaczyć znając ilość siarczanu (IV) sodu użytego do reakcji z kwasem siarkowym (reakcja w kolbie 5) i korzystając z zależności, że z jednego mola Na₂SO₃ otrzymujemy jeden mol SO₂.

Liczbę moli zaabsorbowanego SO₂ wyznacza się metodą jodometryczną, w oparciu o reakcję utleniania jodem:



Jod który pozostaje w nadmiarze (tzn. nie przereagował z SO₂) odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu:



Opisana metoda oparta jest na tzw. miareczkowaniu odwrotnym. W zastosowanej metodzie należy wykonać wcześniej ślepą próbę odmiareczkując tiosiarczanem roztwór niezawierający SO₂ (pozostałe składniki pozostają bez zmian). W przypadku użycia mianowanego roztworu jodu, etap wykonywania ślepej próby mógłby być pominięty.

Zaabsorbowaną ilość moli SO₂ oblicza się według wzoru:

$$n_{\text{SO}_2, \text{koncowe}} = \frac{\frac{1}{2} C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} (V_0 - V_1)}{V_n} \cdot V_c$$

gdzie:

V₀ – objętość tiosiarczanu zużyta do zmiareczkowania ślepej próby (średnia) [cm³]

V₁ – całkowita objętość tiosiarczanu zużyta do zmiareczkowania roztworu (średnia) [cm³]

V_n – objętość roztworu wziętego do oznaczenia [cm³] (100 cm³)

V_c – całkowita objętość roztworu absorpcyjnego [dm³] (3 dm³)

C_{Na₂S₂O₃} - stężenie roztworu tiosiarczanu sodu [mol/ dm³]

OPRACOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI:

Sprawozdanie powinno być przygotowane według wzoru i ma obejmować:

- Cel ćwiczenia
- Krótki opis przebiegu doświadczenia
- Tabela z zestawieniem wyników i obliczeń
- Wnioski

- WZÓR sprawozdania -

Grupa

Data

.....

.....

(Imię i Nazwisko)

Inżynieria Środowiska – Sprawozdanie z ćwiczenia
USUWANIE ZWIĄZKÓW SIARKI Z POWIETRZA I GAZÓW SPALINOWYCH

Cel ćwiczenia:

Krótki opis przebiegu doświadczenia:

Wyniki:

Tabela 1. Przebieg procesu absorpcji ditlenku siarki

	CAŁKOWITA ILOŚĆ ZUŻYTEGO $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ DO ZMIARECZKOWANIA	ŚREDNIA
<u>ŚLEPA PRÓBA</u>		
<u>PRÓBA WŁAŚCIWA</u>		

Wnioski:

III. TECHNOLOGIE REMEDIACJI GLEB I GRUNTÓW

Proces remediacji polega na poddaniu gleby, ziemi i wód gruntowych działaniom mającym na celu usunięcie lub zmniejszenie ilości, kontrolowanie oraz ograniczenie rozprzestrzeniania się substancji powodujących ryzyko, tak, aby teren zanieczyszczony przestał stwarzać zagrożenie dla zdrowia ludzi lub stanu środowiska, z uwzględnieniem obecnego i planowanego w przyszłości sposobu użytkowania terenu. W uzasadnionych przypadkach remediacja może polegać na samooczyszczaniu, jeżeli przynosi ono największe korzyści dla środowiska [16-18].

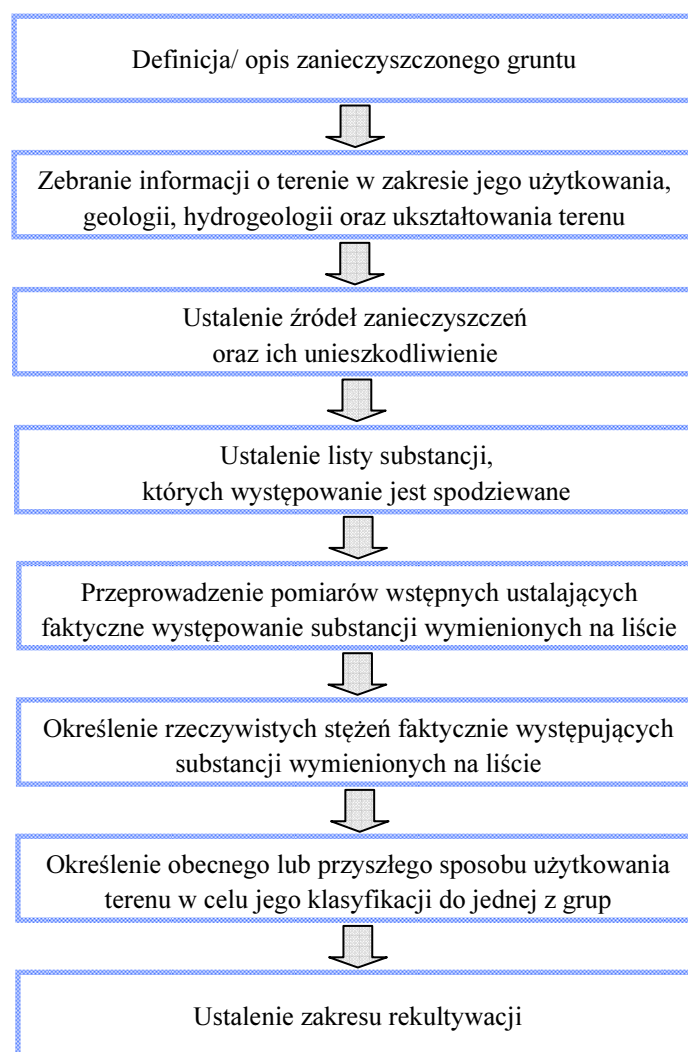
III.1. Ocena zanieczyszczenia chemicznego gruntów przeznaczonych do remediacji

Zanieczyszczenia zmieniają chemiczne, fizyczne i biologiczne właściwości gleby. Negatywnie wpływają na jej urodzajność, czyli powodują zmniejszenie plonów i obniżenie ich jakości, zakłócają przebieg vegetacji roślin, niszczą walory ekologiczne i estetyczne szaty roślinnej, a także mogą powodować korozję fundamentów budynków i konstrukcji inżynierskich, na przykład rurociągów, co w efekcie prowadzi do degradacji podłoża gruntowego. Zanieczyszczenia gleb mogą również ulegać depozycji do środowiska wodnego na skutek wymywania szkodliwych substancji, powodując tym samym zanieczyszczenie wód gruntowych lub powierzchniowych.

W praktyce inżynierskiej najczęściej mamy do czynienia z zanieczyszczeniami organicznymi podłoża gruntowego. Do najgroźniejszych spośród nich – ze względu na powszechność występowania – należy zanieczyszczenie substancjami ropopochodnymi. Przyjmuje się, że wśród katastrof i awarii powodujących skażenie gruntu około 40% stanowią zanieczyszczenia substancjami ropopochodnymi.

Rekultywacja zanieczyszczonej gleby lub gruntu polega na przywróceniu stanu odpowiadającego standardom jakości. Standard jakości określa zawartość niektórych substancji w glebie lub gruncie, poniżej których żadna z funkcji pełnionych przez powierzchnię ziemi nie jest naruszona.

Schemat postępowania mającego na celu określenie zakresu rekultywacji gleby przedstawiono na rysunku 11.



Rys 11. Schemat postępowania ustalającego zakres rekultywacji [17]

Na początku postępowania przeprowadza się wstępną ocenę informacji dotyczących źródła, drogi przemieszczania oraz receptorów zanieczyszczeń. Należy określić:

- rodzaj działalności w zakładzie lub na danym obszarze i granice obszaru zanieczyszczenia;
- obecne i przyszłe użytkowanie terenu (informacja ta jest wykorzystywana do identyfikowania aktualnych i potencjalnych receptorów);
- potencjalne źródła i rodzaje zanieczyszczeń, potencjalnie zanieczyszczone media (gleba, powietrze, woda), mechanizmy przemieszczania zanieczyszczeń, drogi narażenia na potencjalne receptory.

Celem tego etapu jest opisanie obecnych warunków panujących na danym miejscu w zależności od typu i źródeł zanieczyszczeń, rzeczywistych i potencjalnych dróg migracji oraz potencjalnych celów migracji lub receptorów. Zakres rekultywacji odnosi się do

zanieczyszczonego obszaru oraz do zakresów przekroczenia stężeń zanieczyszczeń ponad wartości dopuszczalne. Określa się go dla każdego zanieczyszczenia.

Celem zabiegów rekultywacyjnych jest przywrócenie zanieczyszczonemu podłożu gruntowemu:

- pierwotnej postaci i właściwości fizycznych, mechanicznych i chemicznych, umożliwiających wykorzystanie podłoża do celów budowlanych;
- pierwotnych właściwości biologiczno-chemicznych, umożliwiających wykorzystanie podłoża do celów produkcji rolnej i leśnej;
- pierwotnych walorów rekreacyjnych.

Wybór metody rekultywacji jest zależny od:

- rodzaju gruntu i budowy podłoża gruntowego (na przykład: warstwy niespoiste, spoiste, organiczne, podłoża gruntowe jednorodne lub uwarstwione, obecność i ruch wody gruntowej);
- rodzaju zanieczyszczeń, ich stężenia, stanu skupienia, właściwości chemicznych i fizycznych oraz podatności na biodegradację;
- wielkości zanieczyszczonego podłoża gruntowego (powierzchnia, głębokość);
- czasu trwania zanieczyszczenia (dni lub lata);
- sposobów wykorzystania oczyszczonego podłoża w przyszłości (na przykład: tereny budowlane, rolniczo-leśne, rekreacyjne).

Podsumowując, cele zabiegów rekultywacyjnych zanieczyszczonej gleby/gruntu obejmują:

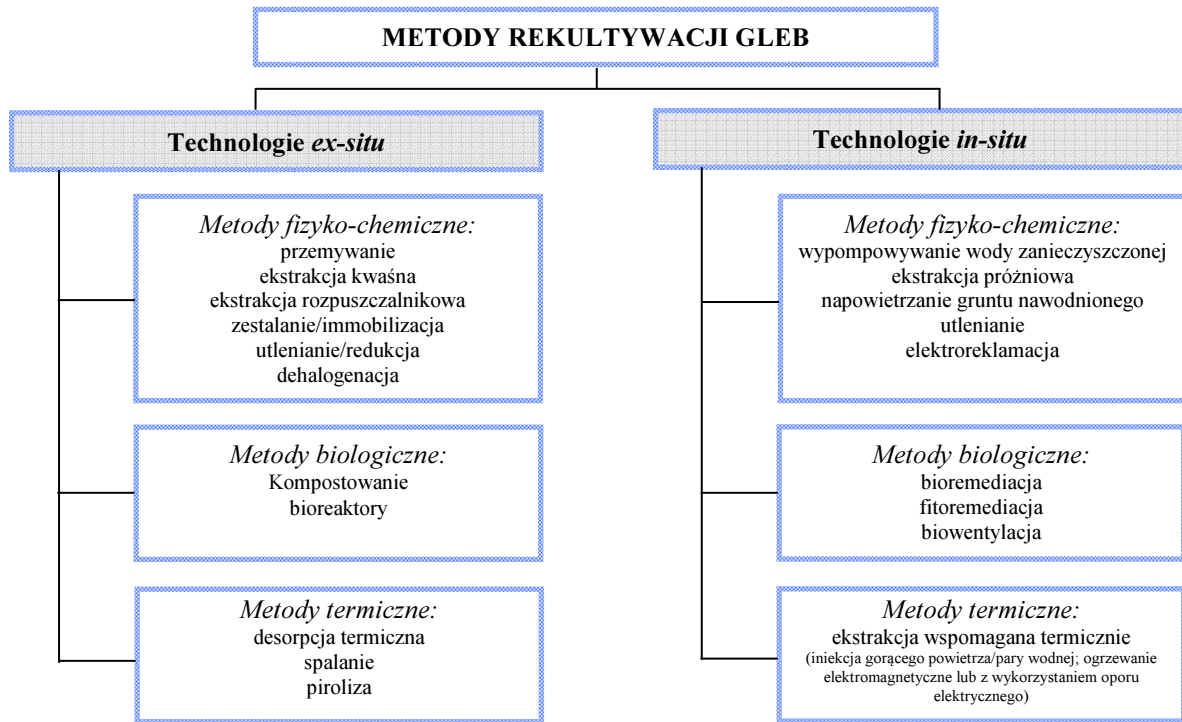
- obniżenie już istniejącego bądź potencjalnego zagrożenia środowiska;
- obniżenie ryzyka z poziomu nieakceptowanego do poziomu akceptowalnego.

Rekultywację można przeprowadzić przez:

- usunięcie lub unieszkodliwienie zanieczyszczeń;
- zmianę właściwości zanieczyszczeń, prowadzącą do obniżenia ich toksyczności,
- mobilności lub reaktywności;
- eliminację źródeł zanieczyszczeń.

III.2. Klasyfikacja metod remediacji gleb i gruntów

Najczęściej w remediacji gleb i gruntów stosuje się klasyfikację opartą na dwóch kryteriach: charakterze metody oraz jej stosowalności. Podział metod rekultywacji gleby ze względu na te kryteria przedstawiono na rysunku 12.



Rys. 12. Klasyfikacja metod remediacji gleb i gruntów [16-18]

Cechą charakterystyczną odróżniającą metody stosowane w warunkach *ex-situ* od metod wykorzystywanych w warunkach *in-situ* jest to, że te pierwsze wymagają usunięcia oczyszczanej gleby z miejsca jej pierwotnego występowania i składowania lub oczyszczania w specjalnie do tego celu skonstruowanych instalacjach. Dodatkowo, w przypadku metod *ex-situ* wydobywanie i transport zwiększają koszty całego procesu oraz powodują możliwość uwalniania się z gruntu do atmosfery 60–90% zanieczyszczeń lotnych.

Ćwiczenie: Remediacja zaolejonych gleb i gruntów

Skażenie środowiska substancjami ropopochodnymi jest jednym z najważniejszych problemów ekologicznych. Przedostawanie się niedostatecznie oczyszczonych ścieków rafineryjno-petrochemicznych do gruntów, otwartych zbiorników wodnych czy ziemi uprawnej oraz awarie i wypadki z udziałem produktów naftowych mogą powodować poważne następstwa, wynikające z silnie toksycznego i kancerogennego charakteru tych substancji.

Substancje ropopochodne stanowią mieszaniny gazu naturalnego, kondensatu i ropy naftowej oraz produktów jej rafinacji. Ropa naftowa jest naturalnym węglowodorowym surowcem energetycznym, powstałym z materii organicznej obumarłych organizmów w wyniku reakcji biochemicznych, chemicznych i geochemicznych. Węglowodory występujące w ropie naftowej stanowią klasę związków zbudowanych z atomów węgla (od 1 do ponad 400 atomów) i z atomów wodoru. Produkt surowy (pompowany w warunkach klimatu umiarkowanego) jest cieczą w zasadniczej części składającą się z węglowodorów o różnym stosunku wodoru i węgla ($H/C \sim 1,85$), a ponadto z niewielkiej ilości związków zawierających tlen, siarkę, azot ($<3\%$) oraz metali ciężkich ($<1\%$).

Wśród związków organicznych występujących w ropie naftowej wyróżnia się następujące typy węglowodorów:

- alifatyczne (C_nH_{2n+2});
- naftenowe (cykloalkany), zbudowane z pierścieni węglowych o pięciu lub sześciu atomach węgla;
- aromatyczne, zawierające co najmniej jeden pierścień aromatyczny (C_6H_6).

W procesie rafinacji ropy naftowej dodatkowo powstają węglowodory olefinowe (C_nH_{2n}). Węglowodory alifatyczne oraz węglowodory aromatyczne najczęściej stanowią podstawowe składniki ropy naftowej i jej produktów. Na szczególną uwagę zasługują węglowodory aromatyczne jedno- i wielopierścieniowe. Do jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zalicza się tak zwaną grupę BTEX (benzen, toluen, etylobenzen oraz ksyleny). Są to związki o umiarkowanej rozpuszczalności w wodzie i silnie toksyczne. W produktach o niższej temperaturze wrzenia udział BTEX wynosi zwykle poniżej 15%, jednak to właśnie ta grupa związków stanowi częste zanieczyszczenie gruntów i wód gruntowych, związane z wyciekami benzyny z nieszczelnych zbiorników. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), łącznie około 500 związków, zawierają od 2 do 13 pierścieni aromatycznych w cząsteczce, przy czym około 30 spośród

nich zidentyfikowano w środowisku. Substancje te są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, natomiast łatwo ulegają sorpcji na powierzchni cząstek gruntu.

Zużycie ropy naftowej na świecie w 2009 roku wynosiło około 4,2 mln ton rocznie i będzie najprawdopodobniej wzrastało. Oznacza to ryzyko przedostania się większej ilości ropy naftowej i uzyskanych z niej produktów do środowiska naturalnego. Przyjmuje się, że średnio 0,1–0,25% zużywanej ropy przedostaje się do środowiska gruntowego i wodnego w formie wycieków. Wycieki klasyfikuje się ze względu na:

- przyczyny powstawania: wycieki naturalne, wycieki spowodowane działalnością człowieka;
- rodzaj uwalnianego produktu: wycieki surowej ropy naftowej, wycieki produktów naftowych przetworzonych i uszlachetnionych (np. benzyn silnikowych, olejów napędowych, środków smarowych);
- ilości uwolnionego materiału: wycieki wielkie albo „mega” (powyżej 10 tys. ton), średnie i małe (100–1000 dm³);
- elementy skażonego środowiska: wycieki do gruntu, akwenów morskich i wód śródlądowych (stawów, rzek, jezior);
- czas trwania wycieku: wycieki impulsowe i długotrwałe.

Zanieczyszczenia podłoża gruntowego można podzielić na dwie grupy, z których jedna obejmuje zanieczyszczenia nieorganiczne, głównie metalami ciężkimi, zaś drugą grupę stanowią zanieczyszczenia organiczne, w postaci substancji ropopochodnych (40% zanieczyszczeń gleb i gruntów powstałych na skutek awarii i wypadków stanowią węglowodory ropopochodne tj. benzyny, paliwa lotnicze, oleje opałowe i napędowe oraz inne pochodne ropy naftowej), polichlorowanych bifenyli, pestycydów, WWA oraz fenoli.

Zabiegi rekultywacyjne w odniesieniu do gleby zanieczyszczonej produktami naftowymi (PN) obejmują dwie podstawowe metody oczyszczania:

- **likwidacja zanieczyszczeń metodą *in-situ*** – usuwanie zanieczyszczeń odbywa się w miejscu, gdzie ono powstało. Metoda ta jest stosowana w przypadku, gdy teren jest rozległy oraz nie istnieje niebezpieczeństwo szybkiej penetracji skażenia do wód gruntowych. Główną wadą tych metod jest czas, gdyż większość z nich wymaga stosunkowo długiego okresu działania
- **likwidacja zanieczyszczeń metodą *ex-situ*** – usuwanie zanieczyszczeń odbywa się poza miejscem naturalnego występowania gruntów zanieczyszczonych. Technologia ta może być wykorzystywana, gdy ilość skażonej gleby lub wody jest stosunkowo niewielka. Wydobywanie oraz transport większych objętości gruntów

zanieczyszczonych produktami naftowymi są bardzo kosztowne, a także może powodować uwalnianie do atmosfery nawet do 90% zanieczyszczeń lotnych, przyczyniając się do dodatkowego skażenia powietrza.

CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem ćwiczenia jest porównanie efektywności usuwania zanieczyszczeń gruntu produktami naftowymi (PN) metodą przemywania podłoża gruntowego.

Remediacja zaolejonych gleb będzie prowadzona metodą przemywania oraz ekstrakcji z wykorzystaniem różnych mediów płuczających.

APARATURA, SZKŁO, ODCZYNNIKI

- zestaw kolumn do przemywania gruntu w warunkach statycznych
- zlewki o pojemności 800 ml
- mieszadło mechaniczne
- rozdzielacze
- waga analityczna

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. W pierwszej części ćwiczenia przygotowane próbki gruntu poddaje się remediacji ekstrakcyjnej z wykorzystaniem jako medium płuczającego:
 - a. zimnej wody
 - b. gorącej wody
 - c. wody z zawartością surfaktantu

A. Metoda odmywania gruntu z zanieczyszczeń olejowych w systemie ex-situ

W metodzie odmywania gruntu ex-situ, na wadze technicznej należy naważyć 100 g podłoża gruntowego, uprzednio skażonego PN, które następnie wsypuje się do zlewki o pojemności 800 ml i przemywa wskazanym przez prowadzącego medium płuczającym porcjami po 100 ml, mieszając za pomocą mieszadła mechanicznego przez 15 min i dekantuje roztwór z nad osadu. Proces przemywania należy powtórzyć 3-krotnie.

B. Metoda odmywania gruntu z zanieczyszczeń olejowych w systemie in-situ

Omawiane doświadczenie stanowi symulację procesu usuwania zanieczyszczeń naftowych z gruntu metodą przemywania w warunkach statycznych – w upakowanej

kolumnie, symulującej proces in-situ. Do kolumny wertykalnej, na dnie której należy umieścić krążek z bibuły filtracyjnej, naważa się 100 g podłoża gruntowego, uprzednio skażonego PN. Podłoże gruntowe należy upakować w kolumnie tak, aby nie pozostawić wolnych przestrzeni w złożu.

Następnie przemywać trzykrotnie wskazanym przez prowadzącego medium płuczającym porcjami po 100 cm³.

Oznaczanie zawartości produktów naftowych w wodzie popłucznej

Wodę z rozpuszczonymi produktami naftowymi należy przelać do rozdzielacza i pozostawić do rozdziału na dwie frakcje. Następnie należy oddzielić górną warstwę oleju przelewając ją do uprzednio zważonej zlewki.

Zawartość produktu naftowego (PN) obliczyć w procentach wg wzoru:

$$PN = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \quad [\%]$$

gdzie:

m_1 – masa paliwa oddzielonego w rozdzielaczu, [g]

m – masa próbki wzięta do oznaczenia, [g]

lub zawartość paliwa można wyrazić w g/kg

$$PN = \frac{m_1}{m} \cdot 1000 \quad [\text{g/kg}]$$

OPRACOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI:

Sprawozdanie powinno być przygotowane według wzoru i ma obejmować:

- Cel ćwiczenia
- Krótki opis przebiegu doświadczenia
- Tabelaiczne zestawienie wyników
- Wnioski

- WZÓR sprawozdania -

Grupa

Data

.....

.....

(Imię i Nazwisko)

**Inżynieria Środowiska – Sprawozdanie z ćwiczenia
REMEDIACJA ZAOLEJONYCH GLEB I GRUNTÓW**

Cel ćwiczenia:

Krótki opis przebiegu doświadczenia:

Wyniki:

Tabela 1. Przebieg procesu remediacji zaolejonych gleb

Rodzaj próby	Ilość	Masa lub objętość PN		
		Rodzaj roztworu ekstrakcyjnego		
Ziemia + PN		Zimna woda (1)	Gorąca woda (2)	Woda z dodatkiem surfaktantu (3)
<i>Ex-situ</i>				
<i>In-situ</i>				

Wnioski:

IV. PROCEDURY ANALIZ FIZYKOCHEMICZNYCH

IV.1. Procedura oznaczania analitów w spektrofotometrze DR 2000 firmy HACH

1. Włączyć spektrofotometr przyciskiem z napisem **POWER**
2. Po pojawieniu się na ekranie napisu **METHOD?**, wpisać odpowiedni numer metody przypisany poszczególnym analitom i zaakceptować przez przyciśnięcie przycisku z napisem **ENTER**
3. Na ekranie pojawi się napis **DIAL nm TO** – obracając bocznym pokrętkiem ustawić odpowiednią dla oznaczanego analitu długość fali, a następnie zaakceptować przez naciśnięcie przycisku z napisem **READ/ENTER**
4. Umieścić w gnieździe pomiarowym próbę odniesienia (tzw. odczynnikową lub ślepa), a następnie nacisnąć przycisk z napisem **CLEAR ZERO**
5. Po ukazaniu się na ekranie 0,00 wyjąć próbę zerową i umieścić w adapterze próbę badaną wcisnąć przycisk **READ/ENTER** i odczytać wynik.

Tabela 9. Warunki oznaczania analitów z wykorzystanie spektrofotometru DR 2000

Oznaczany parametr (analit)	Jednostka	Numer metody	Długość fali	Naczynie pomiarowe
Absorbancja		0	<i>w zależności od analitu</i>	Kuweta 1 cm
ChZT _{Cr}	mgO ₂ /l	435	620 nm	Testtuba
Zawiesiny ogólne	mg/l	630	810 nm	Kuweta 25 ml
Żelazo	mg/l	951	510 nm	Testtuba

IV.2. Oznaczanie żelaza ogólnego metodą kolorymetryczno-rodankową

Jony żelaza(III) w reakcji z jonami rodankowymi (SCN^-) w środowisku kwaśnym tworzą kompleksy o czerwonym zabarwieniu. Intensywność barwy jest proporcjonalna do stężenia żelaza w badanej próbce.

W pierwszym etapie oznaczenia obecne w wodzie jony żelaza(II) należy utlenić do żelaza(III) w środowisku kwaśnym (np. nadtlenkiem wodoru). Następnie dodaje się roztwór rodanku potasu. Wraz ze wzrostem stężenia rodanku mogą tworzyć się w roztworze różne kompleksy żelaza np.: $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, aż do $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$. Absorbancję /stężenie żelaza mierzymy przy długości fali 480nm.

W oznaczeniu przeszkadzają: barwa wody, wysoka mętność wody, duża zawartość związków organicznych, zawartość fluorków, fosforanów, gdyż tworzą one w środowisku kwaśnym trwałe kompleksy z żelazem(III). Jony srebra, kadmu, rtęci, tworzą także kompleksy z rodankiem.

Odczynniki

- kwas solny (1:1)
- 3% nadtlenek wodoru
- roztwór rodanku potasu 65gKSCN/dm³

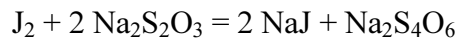
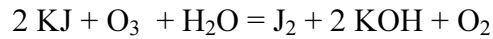
Wykonanie oznaczenia:

- Pobrać 2,5 cm³ próby wody surowej/uzdatnianej *
- Dodać 2,5 cm³ kwasu solnego, który przygotowuje się przez rozcieńczenie kwasu stężonego wodą destylowaną w stosunku (1:1)
- Dodać 0,5 cm³ 3% roztworu nadtlenku wodoru
- Zawartość wstrząsnąć i odczekać 5 minut
- Następnie dodać 2,5 cm³ roztworu rodanku potasu (65gKSCN/ dm³)
- W ten sam sposób przygotować próbę zerową (odniesienia) gdzie próbka wody uzdatnianej/surowej zastąpiona jest wodą dejonizowaną.
- Spektrofotometryczne oznaczenie stężenia żelaza w wodzie wykonujemy przy długości fali 510 nm.

* Jeżeli zawartość żelaza przekracza zakres stosowanej metody badaną próbę należy rozcieńczyć i ponownie wykonać oznaczenie!

IV.3. Oznaczanie ozonu w gazie

Stężenie ozonu w gazie oznacza się metodą jodometryczną. Podstawą oznaczania są reakcje:



Odczynniki

- 0,5 N roztwór tiosiarczanu sodowego
- kwas siarkowy rozcieńczony 1:4
- 1% roztwór skrobi

Wykonanie oznaczenia:

Po przepuszczeniu określonej ilości mieszaniny gazowej, zawartość płuczek zakwasić rozcieńczonym kwasem siarkowym i odmiareczkować wolny jod roztworem tiosiarczanu sodowego wobec skrobi jako wskaźnika.

Stężenie ozonu w mieszaninie z powietrzem lub tlenem wyliczyć ze wzoru:

$$[\text{O}_3] = \frac{24 \cdot a \cdot f}{V} [\text{mg O}_3/\text{dm}^3]$$

gdzie:

a - ilość 1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cm^3

f - współczynnik przeliczenia miana $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

V - ilość przepuszczonego powietrza, dm^3

IV.4. Oznaczanie fenolu w ściekach

Oznaczanie fenolu polega na sprzęganiu fenolu z dwuazowaną p-nitroaniliną w roztworze alkalicznym. Powstający barwny związek oznacza się kolometrycznie (długość fali 480 nm).

Odczynniki

- roztwór p-nitroaniliny – 0,69 g p-nitroaniliny rozpuścić w 6,5 cm³ stężonego (36%) kwasu solnego na gorąco i rozcieńczyć do objętości 1 dm³ wodą destylowaną,
- roztwór 1 N Na₂CO₃ - rozpuścić 53,1 g krystalicznej sody w wodzie destylowanej i dopełnić do kreski w kolbie miarowej o pojemności 1 dm³,
- 2% roztwór azotynu sodowego.

Wykonanie oznaczenia:

Roztwory do wykonania krzywej wzorcowej w granicach stężeń 1-10 mg fenolu na 1 dm³ roztworu sporządza się następująco: do kolby miarowej o objętości 100 cm³ wlewa się określoną ilość wzorcowego roztworu fenolu i dodaje kolejno 15 cm³ PNA i 4 cm³ roztworu azotynu sodowego. Po dokładnym wytrząsaniu i ochłodzeniu dodaje się 30 cm³ roztworu węglanu sodowego, uzupełnia się do kreski wodą destylowaną, po czym absorbancję przy długości fali 480 nm). Dla wyeliminowania wpływu substancji mineralnych i organicznych zawartych w wodzie wodociągowej roztwory z fenolu należy przygotować w wodzie destylowanej. Stężenie fenolu w próbkach poreakcyjnych oznacza się jak wyżej pobierając 10 cm³ roztworu.

IV.5. Oznaczanie twardości ogólnej wody metodą kompleksometryczną

Twardość ogólną wody oznacza się metodą kompleksometryczną, miareczkując próbkę wody wersenianem disodowym wobec wskaźnika – czerni eriochromowej T w środowisku zasadowym.

Aparatura, naczynia i akcesoria laboratoryjne

- Biureta cyfrowa
- Cylindry miarowe 100 cm³
- Kolby stożkowe 250 cm³
- Pipety: 2 cm³, 25 cm³
- Tryskawka
- Szpatułka
- Kolby miarowe: 25 cm³, 50 cm³
- Naczynko wagowe

Odczynniki

- Wersenian disodowy
- Chlorek amonu
- 25% woda amoniakalna
- Czerń eriochromowa T

Wykonanie oznaczenia:

Do cylindra miarowego o pojemności 100 cm³ pobrać 2 cm³ badanej wody i uzupełnić wodą destylowaną do 100 cm³. Przygotowany roztwór przelać do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³. Dodać 2 cm³ roztworu buforu amonowego (pH = 10), dokładnie wymieszać. Następnie dodać „szczyptę” (ilość wskazana przez prowadzącego zajęcia) wskaźnika – czerni eriochromowej T. Uzyskany roztwór miareczkować roztworem EDTA do zmiany barwy z fioletowej na niebieską (do zaniku wszelkich śladów barwy fioletowej). Do tego celu wykorzystać biuretę cyfrową. Oznaczenie wykonać trzykrotnie dla każdej wody. Sumaryczną twardość wody Tw_O wyrażoną w mval/dm³ obliczamy ze wzoru:

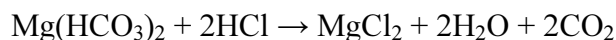
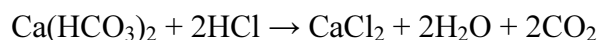
$$T_{w_{og.}} = \frac{a \cdot Z}{V} \text{ [mval/dm}^3\text{]}$$

gdzie:

- a – liczba jednostek odczytana z biurety cyfrowej (liczba niemianowana),
- Z – miano roztworu miareczkującego EDTA: $5,5 \cdot 10^{-5}$ mval/jedn.
- V – objętość próbki pobrana do oznaczenia [dm³].

IV.6. Oznaczanie zasadowości wody (Z_m) wobec oranżu metylowego

Zasadowość m oznacza się metodą acydymetryczną, miareczkując próbkę wody roztworem kwasu solnego wobec wskaźnika – oranżu metylowego do zmiany barwy wskaźnika z żółtej na cebulkową. Podczas oznaczania twardości węglanowej tą metodą zachodzą następujące reakcje:



Pod wpływem mocnego kwasu solnego wypierany jest słaby kwas węglowy, który rozkłada się do ditlenku węgla i wody.

Aparatura, naczynia i akcesoria laboratoryjne

- Biureta Schillinga
- Cylindry miarowe 100 cm³
- Kolby stożkowe 250 cm³
- Pipeta 1 cm³
- Tryskawka
- Kolba miarowa 100 cm³

Odczynniki

- Kwas solny 37%, $d=1,18 \text{ g/cm}^3$
- Oranż metylowy – roztwór 0,1%

Wykonanie oznaczenia:

Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ odmierzyć 50 cm³ badanej wody. Dodać do próbki 1 kroplę oranżu metylowego, wymieszać. Badaną próbkę miareczkować roztworem kwasu solnego o stężeniu 0,1 mol/dm³ do zmiany zabarwienia z żółtej na cebulkową. Oznaczenie wykonać trzykrotnie dla każdej wody. Zasadowość wody Z_m wyrażoną w mval/dm³ obliczamy ze wzoru:

$$Z_m = \frac{b \cdot 100}{V} \text{ [mval/dm}^3\text{]}$$

gdzie:

- b – objętość 0,1M roztworu kwasu użyta do miareczkowania próbki badanej wody, [cm³].
- V – objętość próbki wody pobrana do oznaczenia, [cm³].

IV.7. Oznaczanie zasadowości wody (Z_f) wobec fenoloftaleiny

Związki zasadowe zawarte w wodzie są zobojętniane roztworem mocnego kwasu mineralnego do pH 8,3 przy użyciu fenoloftaleiny jako wskaźnika. Miareczkowanie prowadzi się do zaniku różowego zabarwienia próbki.

Aparatura, naczynia i akcesoria laboratoryjne

- Biureta Schillinga
- Cylindry miarowe 100 cm³
- Kolby stożkowe 250 cm³
- Pipeta 1 cm³
- Tryskawka
- Kolba miarowa 100 cm³

Odczynniki

- Kwas solny 37%, $d=1,18$ g/cm³
- fenoloftaleina – roztwór alkoholowy 1%, zobojętniony roztworem wodorotlenku sodu.

Wykonanie oznaczenia:

Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ odmierzyć 50 cm³ badanej wody. Dodać do próbki 2 krople roztworu fenoloftaleiny, wymieszać. Jeżeli próbka zabarwi się na kolor różowy, należy ją miareczkować roztworem kwasu solnego o stężeniu 0,1 mol/dm³ do zaniku zabarwienia. Zasadowość wody Z_f wyrażoną w mval/dm³ obliczamy ze wzoru:

$$Z_f = \frac{c \cdot 100}{V} \text{ [mval/dm}^3\text{]}$$

gdzie:

c – objętość 0,1M roztworu kwasu użyta do miareczkowania próbki badanej wody, [cm³].

V – objętość próbki wody pobrana do oznaczenia, [cm³].

IV.8. Oznaczanie wolnego CO₂ z użyciem pH-metru

Aparatura, naczynia i akcesoria laboratoryjne

- pH-metr
- Biureta Schillinga
- Cylinder miarowy 100 cm³
- Zlewka 250 cm³

Odczynniki

- wodorotlenek sodu 0,05M.

Wykonanie oznaczenia

Do zlewki o pojemności 250 cm³ odmierzyć 100 cm³ badanej wody. Ustawić na mieszadle magnetycznym, włączyć mieszadło przy minimalnej ilości obrotów i zanurzyć elektrody pH-metru w próbce. Miareczkować badaną wodę roztworem 0,05 mol/dm³ wodorotlenku sodu do uzyskania pH 8,3. Zawartość wolnego CO₂ wyrażoną w mg/dm³ obliczamy ze wzoru:

$$C_{CO_2} = \frac{d \cdot 100}{V} \quad [\text{mval/dm}^3]$$

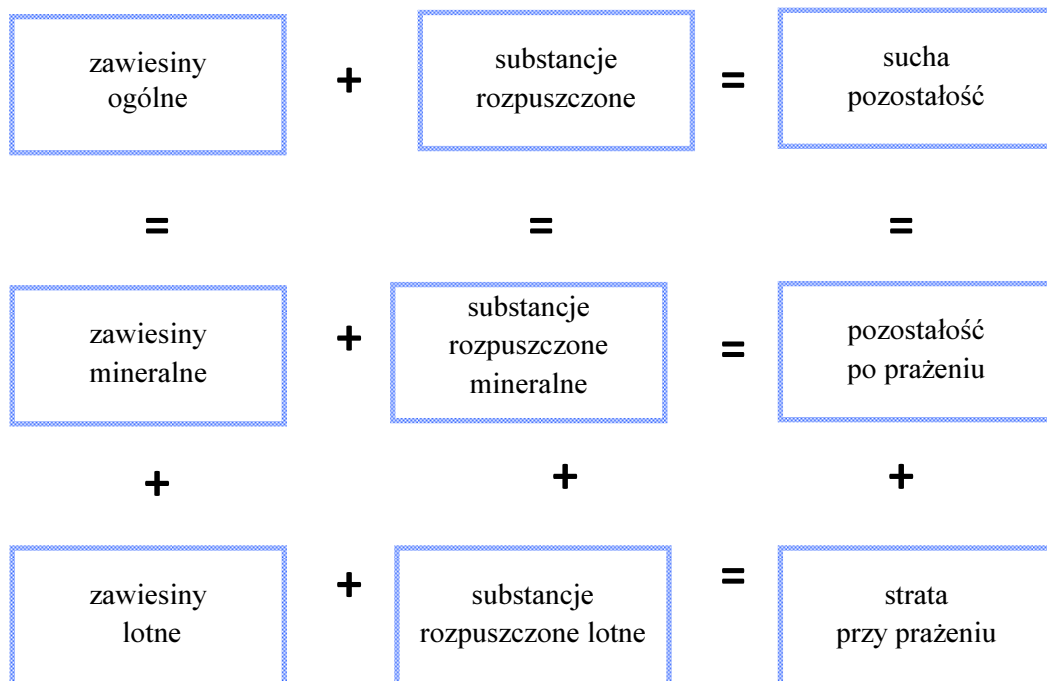
gdzie:

d – objętość 0,05N roztworu wodorotlenku sodu użyta do miareczkowania próbki badanej wody, [cm³].
V – objętość próbki wody pobrana do oznaczenia, [cm³].

IV.9. Oznaczanie zawiesin ogólnych i łatwo opadających

Zawiesiny ogólne - substancje nierozpuszczalne, pływające i zawieszane, wydzielone z wody lub ścieków przez przesączenie lub odwirowanie i wysuszenie w temperaturze 105°C do stałej masy.

Zawiesiny składają się z substancji organicznych i mineralnych. Mogą być pochodzenia naturalnego (np. cząstki drobnego piasku, gliny, wytrącone związki żelaza lub manganu, organizmy wodne) lub mogą pochodzić z zanieczyszczeń znajdujących się w ściekach miejskich lub przemysłowych. Zawiesiny można podzielić na łatwo opadające (o średnicy cząstek 0,1 μm i większych) oraz trudno opadające (o średnicy cząstek poniżej 0,1 μm). Sumaryczna ilość zawiesin łatwo i trudno opadających, zarówno mineralnych jak i lotnych, stanowi zawiesiny ogólne. Schemat zależności pomiędzy zawiesinami, suchą pozostałością, a substancjami rozpuszczonymi przedstawia rysunek 13.



Rys.13. Schemat współzależności pomiędzy zawiesinami, suchą pozostałością a substancjami rozpuszczonym [3]

Oznaczanie zawiesin ogólnych

- **metoda wagowa**

Zasada oznaczania zawartości zawiesin ogólnych polega na przesączeniu określonej objętości dokładnie wymieszanej próbki ścieków (np. 250 cm³) przez ilościowy sączek bibułowy. Zawiesinę wraz z sączkiem suszy się do stałej masy w 105°C i waży. Zawartość oblicza się z różnicy mas sączka

z zawiesiną i bez, a następnie wynik zawartości zawiesin ogólnych przedstawia się w mg/dm^3 ścieków lub wody.

Wykorzystywane do oznaczenia ilościowe sączi bibułowe, należy przygotować i zważyć. W tym celu sączi należy umieścić w naczynku wagowym, wstawić do suszarki i suszyć przez 1 godzinę w 105°C . Po ostudzeniu w eksykatorze do temperatury pokojowej sączi waży się. Tak przygotowane sączi należy przemyć wodą dejonizowaną, powtórnie wysuszyć w 105°C i po ostudzeniu zważyć.

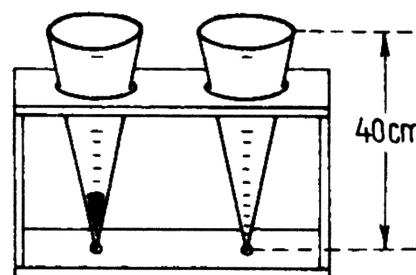
▪ metoda fotometryczna

Zasada oznaczania zawiesin ogólnych metodą fotometryczną polega na pomiarze stopnia rozproszenia wiązki światła przechodzącej przez analizowaną próbę ścieków. Pomiar wykonuje się w kuwecie kwarcowej o pojemności 25 cm^3 przy długości fali $\lambda=810\text{ nm}$. Próbę odniesienia stanowi woda dejonizowana. Ilość zawiesin ogólnych wyrażana jest w mg/dm^3 ścieków (wody).

Oznaczanie ilości zawiesin łatwo opadających i efektywności ich sedimentacji w wyskalowanym leju *Imhoffa*

Oznaczanie całkowitej zawartości zawiesin łatwo opadających w 1 dm^3 ścieków polega na określeniu objętości opadających zawiesin [cm^3] po 2 godzinnym czasie ich opadania w wyskalowanym leju *Imhoffa* (rysunek X). Wyniki oznaczeń podaje się w [cm^3/dm^3].

Efektywność procesu sedimentacji zawiesin przedstawia się graficznie, odkładając



na osi odciętych czas obserwacji, na osi rzędnych obliczony [%] zawiesin zsedymetowanych w danym czasie. Za 100%-ową objętość zawiesin przyjmuje się objętość zawiesin po 2 godzinach osadzania w leju *Imhoffa*.

Wykonanie oznaczenia

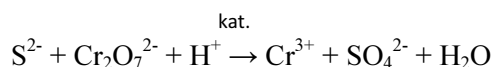
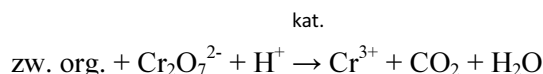
Do leja *Imhoffa* wlać 1 dm^3 dokładnie wymieszanych ścieków. Zannotować natychmiast czas rozpoczęcia obserwacji. Odczytywać objętość osadu w leju po ściśle określonym czasie, tj. po 5, 10, 15, 30, 60, 120 minutach. Przed dokonaniem odczytu zaleca się lej sedimentacyjny unieść ostrożnie do góry i lekko obrócić w lewo i w prawo, aby cząstki przylegające do ścian opadły na dno.

IV.10. Oznaczanie Chemicznego Zapotrzebowania Tlenu dichromianowego (ChZT_{Cr}) metodą kolorymetryczną

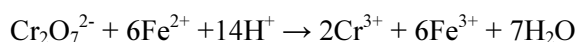
Zasada oznaczenia ChZT_{Cr} polega na utlenieniu związków organicznych i niektórych nieorganicznych za pomocą dichromianu potasowego w środowisku kwasu siarkowego(VI) w temperaturze wrzenia w obecności siarczynu srebrowego jako katalizatora. Nadmiar dichromianu potasu użytego do oznaczenia odmiareczkuje się mianowanym roztworem siarczynu żelazawo - amonowego wobec ferroiny jako wskaźnika lub oznacza się spektrofotometrycznie przy długości fali $\lambda=620$ nm.

Ilość utleniających się związków jest proporcjonalna do zużytego dichromianu potasowego, którą przelicza się na równoważną ilość tlenu. Oznaczenie opisuje szereg reakcji:

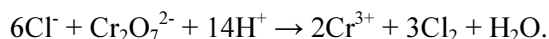
1. Utlenianie związków organicznych lub niektórych nieorganicznych, np.



2. Odmiareczkowanie nadmiaru dichromianu potasowego:



W oznaczaniu ChZT_{Cr} przeszkadzają jony chlorkowe, które zużywają dichromian potasowy:



Wpływ chlorków eliminuje się przez dodanie HgSO₄.

**Wykonanie oznaczanie wartości parametru ChZT_{Cr}
metodą kolorymetryczną z zastosowaniem testtub**

1. Włączyć reaktor ChZT, przełącznik temperatury ustawić w położeniu 150°C, przełącznik czasu w nieskończoność
2. Do testtuby wprowadzić **5 cm³** odczynnika do oznaczania ChZT (K₂Cr₂O₇+H₂SO₄ stęż.+ kat. Ag₂SO₄)
3. Do testtuby z mieszaniną reakcyjną dodać **2 cm³** badanej próby. Równolegle wykonać próbę odniesienia z 2 cm³ wody dejonizowanej
4. Testtubę mocno zakręcić, zawartość dokładnie wymieszać przez intensywne wytrząsanie w czasie ok. 10 sekund (*UWAGA!!! TESTTUBA PO WYMIESZANIU ZROBI SIĘ GORĄCA!!!*)
5. Przełącznik czasu reaktora ustawić w położeniu TIMER, ustawić czas na 30 minut, wstawić testtuby do reaktora. Zakończenie mineralizacji reaktor ChZT sygnalizuje dźwiękiem – należy wyjąć tuby z reaktora i ostudzić.
6. Włączyć spektrofotometr, wywołać nr metody 435, ustawić długość fali 620 nm
7. Do gniazda pomiarowego wstawić testtubę z próbą odniesienia „0” (napisem HACH do przodu), wcisnąć klawisz „clear zero”
8. Wstawić testtuby z kolejnymi próbkami, odczytać wyniki

***UWAGA!!!** Jeżeli po wymieszaniu badanej próby z odczynnikiem do oznaczenia ChZT_{Cr}
lub po procesie mineralizacji zawartość testtuby zmieni kolor na zielony oznaczenie należy wykonać
ponownie po uprzednim rozcieńczeniu badanej próby!*

IV.11. Oznaczanie tlenu rozpuszczonego z zastosowaniem sondy tlenowej

Przyrząd do pomiaru tlenu składa się z membranowego czujnika tlenowego (sondy) i aparatu pomiarowego. Sonda tlenowa składa się z dwóch stałych elektrod, cienkiej warstwy elektrolitu otaczającej elektrody i membrany przepuszczającej tlen. Membrana jest nieprzepuszczalna dla zanieczyszczeń zawartych w wodzie, a przepuszczalna dla cząstek tlenu. Oznaczenie polega na pomiarze natężenia prądu w wyniku redukcji cząstek tlenu na katodzie.

Instrukcja obsługi tlenomierza

1. Włączyć tlenomierz przyciskiem ON/OFF
2. W zależności od ustawienia aparat wskazuje procent [%] nasycenia tlenem lub zawartość tlenu w mg/dm^3 .

W celu przełączenia wskazań należy dłużej przycisnąć przycisk FUNCTION do pojawienia się na wyświetlaczu symbolu „o2”, następnie wcisnąć przycisk strzałki w dół (zniknie lub pojawi się znak %). Po ponownym wciśnięciu FUNCTION powraca się do trybu pomiarowego. Jeżeli na wyświetlaczu widnieje znak „%” znaczy, że tlenomierz odczytuje procent nasycenia tlenem, natomiast brak jednostki znaczy odczyt w mgO_2/dm^3 .

3. Krótkie wciśnięcie przycisku FUNCTION wyświetli temperaturę badanej wody.
4. Po zakończeniu pracy z sondą tlenową należy wyłączyć przyrząd przyciskiem ON/OFF, a sondę pozostawić w naczyniu z wodą demineralizowaną.

Tabela 10. Zawartość tlenu w wodzie destylowanej w stanie nasycenia w zależności od temperatury

Temperatura [°C]	C_{nas} [mgO_2/l]	Temperatura [°C]	C_{nas} [mgO_2/l]	Temperatura [°C]	C_{nas} [mgO_2/l]
3	13,48	10	11,25	17	9,74
4	13,13	11	11,00	18	9,54
5	12,8	12	10,83	19	9,35
6	12,48	13	10,60	20	9,17
7	12,17	14	10,37	21	8,99
8	11,87	15	10,15	22	8,83
9	11,59	16	9,95	23	8,68

IV.12. Oznaczanie odczynu pH kompostu

Oznaczenie odczynu pH kompostu powietrznie suchego wymaga wcześniejszego przygotowania zawiesiny rozdrobnionego kompostu w 1N roztworze chlorku potasu. Zgodnie z Polską Normą oznaczenie wykonuje się po upływie 24 godzin przygotowywania wyciągu wodnego. Sondę pH-metru zanurza się w przygotowanej zawieszynie, wartość pH odczytuje się z wyświetlacza pH-metru. Podczas ćwiczeń oznaczać będziemy „orientacyjny odczyn” wyciągu wodnego, gdyż czas trwania zajęć jest krótki.

Odczynniki

- 1N roztwór chlorku potasu

Wykonanie oznaczenia

1. Rozetrzeć na moździerzu reprezentatywną próbkę kompostu **powietrznie suchego!!!**
2. Odważyć **2 g** sproszkowanego kompostu, przenieść do zlewki o pojemności 50 cm³
3. Odmierzyć 25 **cm³ 1N roztworu KCl** i wlać do zlewki z kompostem
4. Zawartość zlewki wymieszać bagietką szklaną i pozostawić w spokoju na ok. **2,5 godziny**
5. Przed pomiarem zawartość zlewki dokładnie wymieszać
6. Zanurzyć elektrodę pH-metru w zawieszynie i odczytać wartość odczynu pH.

UWAGA!!! Po każdym odczycie elektrodę przepłukać za pomocą tryskawki wodą dejonizowaną

IV.13. Oznaczanie zawartości wody i suchej masy w kompoście

Zawartość wody w kompoście jest bardzo zróżnicowana i zależy od warunków prowadzonego procesu kompostowania. Według branżowej normy jakości kompostu uzyskanego z przeróbki osadów ściekowych zawartość wody w kompoście dopuszczalna jest w przedziale 25-50%. Parametr sucha masa określa zawartość substancji stałych w badanej próbce i wyrażany jest w procentach [%].

Zasada oznaczania zawartości wody i suchej masy polega na wysuszeniu określonej próbki kompostu w 105°C (w suszarce lub w wagosuszarce) i zważeniu. Sucha masa stanowi pozostałość po wysuszeniu.

Zawartość suchej masy kompostu można wyznaczyć z różnicy masy świeżego kompostu i zawartości wody:

$$\text{s.m. [\%]} = 100\% - W[\%].$$

Oznaczanie zawartości wody wykonuje się:

- **metodą wagową** – zasada oznaczania zawartości wody metodą wagową polega na wysuszeniu określonej próbki kompostu w naczynku wagowym do stałej masy w suszarce w 105°C i zważeniu suchej pozostałości. Wilgotność oblicza się z różnicy mas kompostu świeżego i wysuszonego w 105°C. Zawartość wody wyraża się w [%].
- **z wykorzystaniem wago-suszarki** – zasada oznaczania polega na wysuszeniu próbki kompostu ułożonej na szalce do stałej masy w 105°C. Wilgotność w [%] odczytuje się z elektronicznego wyświetlacza wagosuszarki.

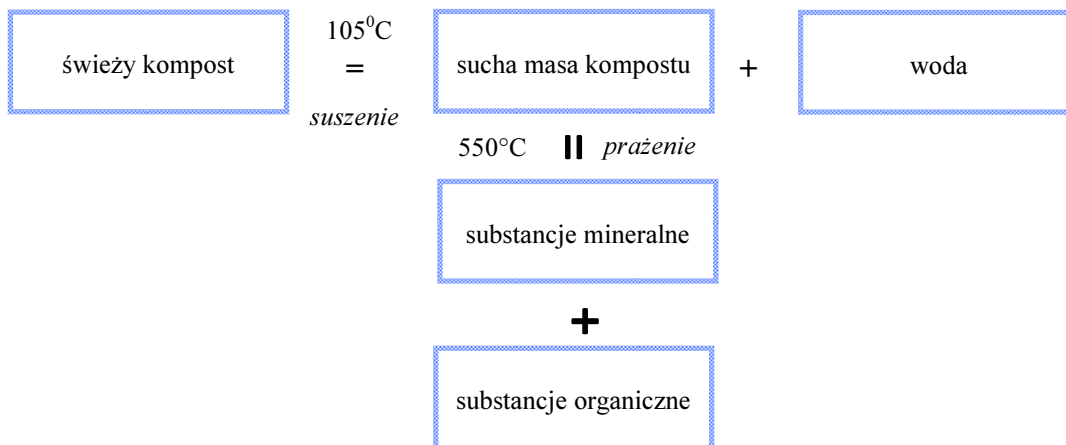
Wykonanie oznaczenia zawartości wody z wykorzystaniem wagosuszarki

1. Włączyć wagosuszkę przy pomocy włącznika sieciowego.
2. Po włączeniu zasilania, urządzenie automatycznie przeprowadzi dwustopniowy test. ODCZEKAĆ ok. **6 MINUT**
3. Wytarować przyrząd przyciskiem $\rightarrow\mathbf{T}\leftarrow$; na wyświetlaczu pojawi się cyfra 0
4. Podnieść osłonę komory, zdjąć szalkę i równomiernie nałożyć na nią cienką warstwę **badanych odpadów**,
5. Szalkę z badaną próbką umieścić ponownie w komorze suszenia, na wyświetlaczu pojawią się liczby oznaczające masę początkową próbki w [g]
6. Wcisnąć DWUKROTNIE klawisz **START** co spowoduje uruchomienie cyklu pomiarowego w temperaturze 105°C. Na wyświetlaczu pojawiać się będą rosnące w czasie liczby oznaczające ubytek masy próbki wyrażony w procentach [%]
7. Po osiągnięciu stałej masy próbki następuje samoczynne wyłączenie grzałek urządzenia i zatrzymanie czasu. Na wyświetlaczu wynik końcowy oznaczenia **wilgotności kompostu (W) wyrażony w [%]**
8. Wciśnięcie klawisza $\rightarrow\mathbf{T}\leftarrow$ umożliwi odczytanie z wyświetlacza masy końcowej próbki w [mg]

IV.14. Oznaczenie pozostałości po prażeniu (pozostałość mineralna) i zawartości substancji organicznej w kompoście

Naczynko z suchą masą kompostu praży się w elektrycznym piecu mufowym w temperaturze 550°C . Po ostudzeniu w eksykatorze naczynko z pozostałością mineralną waży się. Prażenie należy prowadzić aż do uzyskania stałej masy.

Zawartość substancji mineralnych i organicznych (rys. 14) w kompoście wyraża się w % suchej masy (% s.m.).



Rys 14. Schemat współzależności pomiędzy suchą masą kompostu, zawartością wody oraz zawartością substancji organicznych i mineralnych.

Wykonanie oznaczenia

1. Przygotowanie naczynek do oznaczeń:
 - a. Wyprażyć naczynka wagowe w 550°C w piecu mufowym przez 15 minut
 - b. Ostudzić na powietrzu (otwarte drzwi pieca mufowego)
 - c. Przenieść naczynka do eksykatora
 - d. Po osiągnięciu temp. pokojowej naczynka zważyć
2. **Rozdrobnioną w mździerzu suchą pozostałość badanego kompostu** (uzyskaną po oznaczeniu wilgotności) odważyć odpowiednią jego ilość we wcześniej zważonych naczynkach
3. Naczynka z osadem umieścić w piecu mufowym o temperaturze 550°C na **1 godzinę** w celu spalania próby
4. Po spaleniu zawartości naczynek należy je wstępnie ostudzić, przenieść do eksykatora a po osiągnięciu temp. pokojowej zważyć.

Pozostałość po prażeniu w 550°C (pozostałość mineralna)

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100\% \quad [\% \text{ s.m.}]$$

gdzie: b – masa próbki kompostu po wyprażeniu w 550°C [g]

a – masa próbki suchego kompostu użyta do oznaczenia [g]

Strata przy prażeniu (substancje lotne, substancje organiczne)

$$Y = \frac{a-b}{a} \cdot 100\% \quad [\% \text{ s.m.}]$$

gdzie: b – masa próbki kompostu po wyprażeniu w 550°C [g]

a – masa próbki suchego kompostu użytej do oznaczania [g]

V. LITERATURA

- [1] Kowal A., Świdorska-Bróz M., Oczyszczanie wody, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007
- [2] Nawrocki J., Uzdatnianie wody, część 1-2, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010
- [3] Hermanowicz I., Dojlido K., Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Arkady, Warszawa 1999
- [4] Gomółka B, Gomółka E., Ćwiczenia laboratoryjne z Chemii wody, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1992
- [5] Dymaczewski Z. (red.), Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków, PZITS, Poznań 2011
- [6] Anielak A.M., Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002
- [7] Miksch K., Sikora J., Biotechnologia ścieków, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010
- [8] Bartkiewicz B., Umiejewska K., Oczyszczanie ścieków przemysłowych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010
- [9] Błaszczak M.K., Mikroorganizmy w ochronie środowiska, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007
- [10] Jędrzak A., Biologiczne przetwarzanie odpadów, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007
- [11] Lewandowski W., Techniczno-technologiczne i aparaturowe aspekty ochrony powietrza, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2011
- [12] Janka R.M., Zanieczyszczenia pyłowe i gazowe, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2014
- [13] Kropka J., Technologie oczyszczania gazów z dwutlenku siarki i tlenków azotu, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012
- [14] Tomeczek J., Gradoń B., Rozpondek M., Redukcja emisji zanieczyszczeń z procesów konwersji paliw i odpadów, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2009
- [15] Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wszyński B., Odory, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002

- [16] Kowalik P., Ochrona środowiska glebowego, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013
- [17] Zaleska A., Jurek-Zielińska A., Technologie remediacji gruntów, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2013
- [18] Karczewska A., Ochrona gleb i rekultywacja terenów zdegradowanych, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław 2012