



Politechnika Wroclawska

WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA

INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH

Gospodarka wodno - ściekowa obiektów przemysłowych

1. Dekarbonizacja w procesach przemysłowych
2. Dejonizacja wody na potrzeby energetyki i innych procesów przemysłowych
3. Usuwanie zawiesin z wód oraz ścieków w zakładach przemysłowych
4. Unieszkodliwianie ścieków chromowych

Wrocław, 2024

Prace edytorskie: dr inż. Aleksandra Klimonda

1. DEKARBONIZACJA WODY W PROCESACH PRZEMYSŁOWYCH

Proces dekarbonizacji wody polega na zmniejszeniu jej twardości węglanowej, która powodowana jest przez wodorowęglany i węglany wapnia i magnezu, rzadziej przez wodorotlenki wapnia i magnezu. W wodach, które nie zawierają wodorowęglanów sodu i potasu, **twardość węglanowa jest równa zasadowości ogólnej**, a wywołują ją najczęściej aniony HCO_3^- , rzadziej CO_3^{2-} .

Twardość wody nie ma znaczenia sanitarnego, jest istotna natomiast w kontekście zastosowań wody w celach przemysłowych, m.in. na potrzeby produkcji, chłodzenia i zasilania kotłów. Twardość węglanowa wody powoduje osadzanie się kamienia kotłowego w instalacjach wodnych pracujących w podwyższonej temperaturze. Wraz ze wzrostem temperatury wody, kwaśne węglany wapnia i magnezu przechodzą w trudno rozpuszczalne węglany lub wodorotlenki, które odkładają się na ogrzanych elementach instalacji wodnych i w efekcie tworzą **kamień kotłowy**. Na skutek powstawania kamienia kotłowego, zmniejsza się przewodnictwo cieplne kotła powodując obniżenie jego sprawności. Istnieje zatem konieczność uzdatniania wody do celów kotłowych by uniknąć tworzenia kamienia kotłowego.

W celu obniżenia twardości węglanowej wody, a tym samym zapobieżenia wytrącania się części trudno rozpuszczalnych związków wapnia i magnezu stosowany jest proces jej dekarbonizacji. Może ona być realizowana przy użyciu metod:

- termicznych,
- jonowymiennych,
- membranowych,
- strąceniowych przy zastosowaniu wapna.

Dekarbonizacja wapnem ma na celu zmniejszenie twardości węglanowej wody przez wytrącenie osadu węglanu wapnia (CaCO_3) i wodorotlenku magnezu

(Mg(OH)₂) za pomocą wapna (Ca(OH)₂ lub CaO), który wprowadza się do wody w postaci:

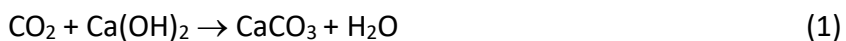
- wody wapiennej (nasycony, klarowny, roztwór wodorotlenku wapnia) lub
- mleka wapiennego (suspensja o zawartości Ca(OH)₂ około 5%); stosowane przy zużyciu wapna powyżej 250 kg CaO/d.

Dekarbonizację stosuje się zarówno w układach uzdatniania wody przeznaczonej do celów przemysłowych (energetyka, ciepłownictwo), jak również w układach oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

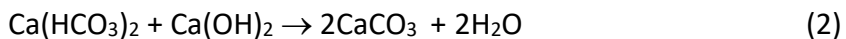
Zastosowanie procesu dekarbonizacji w układzie oczyszczania wody umożliwia – oprócz zmniejszenia jej twardości węglanowej – także usunięcie zanieczyszczeń (mineralnych i organicznych) występujących w postaci koloidów i zawiesin, skuteczne odżelazienie i odmanganienie wody, a także częściowe usunięcie mikroorganizmów.

Dekarbonizację wapnem (na zimno) stosuje się w wypadku wód o twardości węglanowej powyżej 2 val/m³ (100 g CaCO₃/m³). Woda jest podatna na dekarbonizację, jeżeli jej twardość węglanowa po dekarbonizacji (tzw. twardość szczątkowa) nie przekracza 0,6 val/m³ (30 g CaCO₃/m³), średnio podatna – jeżeli twardość węglanowa po dekarbonizacji mieści się w przedziale 0,6÷0,9 val/m³ (30÷45 g CaCO₃/m³), natomiast niepodatna – jeżeli twardość węglanowa po dekarbonizacji przekracza 0,9 val/m³ (45 gCaCO₃/m³).

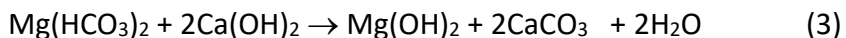
Wodorotlenek wapnia dodany do wody naturalnej reaguje z dwutlenkiem węgla:

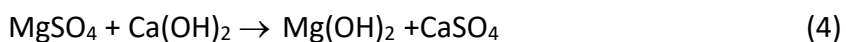


a następnie z wodorowęglanem wapnia:



W dalszej kolejności (przy nadmiarze dodanego wodorotlenku wapnia – pH>10,5) mogą także przebiegać inne reakcje chemiczne między wodorotlenkiem wapnia i solami nadającymi wodzie twardość magnezową:





W celu prawidłowego przebiegu procesu dekarbonizacji wodorotlenek wapnia powinien być dodany do wody w takiej ilości, aby zachodziły reakcje (1), (2) i (3) które przebiegają szybko w środowisku zasadowym przy pH w zakresie 9,5÷10 (reakcje 1 i 2) oraz 10,5-11 (reakcja 3), przy niewielkim nadmiarze wodorotlenku wapnia (10÷20 g CaO/m³).

Dawkę wapna ustala się praktycznie na podstawie twardości węglanowej (tj. zasadowości ogólnej) wody zdekarbonizowanej tak, aby utrzymać jak najniższą zasadowość ogólną (M) wody po dekarbonizacji. Warunek ten zachodzi wówczas, gdy spełniona jest zależność $2F=M$ (w której F – zasadowość wody wobec fenoloftaleiny). Wówczas dawka wapna jest właściwa, a zasadowość ogólna wody po dekarbonizacji wynosi około 0,6 val/m³ (ok. 30 gCaCO₃/m³) i wynika z głównie rozpuszczalności węglanu wapnia. W tych warunkach wytrącanie części twardości magnezowej w postaci wodorotlenku magnezu jest nieznaczne i nie zakłóca przebiegu procesu dekarbonizacji. Jeżeli zachodzi zależność $2F>M$, oznacza to, że dawka wapna jest zbyt duża, a w wodzie – oprócz węglanu wapnia – będzie obecny nadmiar wodorotlenku wapnia. Nastąpi też wyraźne wytrącanie wodorotlenku magnezu wraz ze wzrostem pH wody. Jeżeli natomiast $2F<M$, oznacza to, że dawka wapna jest zbyt mała i w wodzie – oprócz węglanu wapnia – będzie jeszcze obecny wodorowęglan wapnia.

Obliczeniową dawkę wodorotlenku wapnia do dekarbonizacji wody wyznacza się z zależności:

$$D_{\text{CaO}} = 28(\text{CO}_2 + \text{tw}_w) \quad (6)$$

w której:

D_{CaO} – zapotrzebowanie wody na wapno, g CaO/m³

28 – gramorównoważnik tlenku wapnia, g CaO/val

CO₂ – zawartość wolnego dwutlenku węgla w wodzie (kwasowość ogólna), val/m³

tw_w – twardość węglanowa (zasadowość ogólna) wody, val/m³

Zużycie wapna do dekarbonizacji wody w praktyce przekracza wartość obliczoną

z zależności (6), m.in. z uwagi na przebiegające w wodzie reakcje zamiany twardości niewęglanowej magnezowej na twardość niewęglanową wapniową – reakcje (4) i(5).

Cel ćwiczenia

zapoznanie się z chemizmem dekarbonizacji oraz wyznaczenie optymalnej dawki wapna.

Przebieg ćwiczenia

Określenie podatności wody na dekarbonizację wapnem prowadzi się metodą testu naczyniowego. W pierwszej kolejności należy oznaczyć **w wodzie przeznaczony do dekarbonizacji** wartość następujących wskaźników:

- pH (potencjometrycznie),
- zawartość wolnego dwutlenku węgla (kwasowość ogólną), miareczkując próbkę wody (100 cm³) 0,05 n NaOH wobec fenoloftaleiny do uzyskania słabo różowego zabarwienia utrzymującego się 2÷3 min.,
- twardość węglanową (zasadowość ogólną), miareczkując próbkę wody (100 cm³) 0,1 n HCl wobec wskaźnika zieleni bromokrezolowa–czerwień metylowa do zmiany zabarwienia próbki z niebieskiego na szaro-niebieskie.

W drugim etapie należy określić **miano wody wapiennej**, miareczkując próbkę wody wapiennej (5 cm³) przy użyciu 0,1 n HCl oznaczając zasadowość F i zasadowość ogólną M. Miano wody wapiennej oblicza się wg wzoru:

$$M_{\text{CaO}} = 28(2F - M) \quad (7)$$

w którym:

M_{CaO} – miano wody wapiennej, g CaO/m³

28 – gramorównoważnik tlenku wapnia, g CaO/val

F – zasadowość wody wapiennej wobec fenoloftaleiny, val/m³

M – zasadowość ogólna wody wapiennej wobec zieleni bromokrezolowej-czerwieni metylowej, val/m³

Znając twardość węglanową (zasadowość ogólną) wody poddawanej dekarbonizacji oraz zawartość w niej wolnego dwutlenku węgla, z zależności (6) należy wyznaczyć obliczeniową dawkę wapna, po czym – uwzględniając miano wody wapiennej wyznaczone ze wzoru (7) – należy przeliczyć dawkę wapna (w g CaO/m³) na objętość wody wapiennej (w cm³ wody wapiennej na dm³ wody dekarbonizowanej). Znając obliczeniową dawkę wody wapiennej, do testu naczyniowego należy przyjąć pięć dawek: 60%, 80%, 100%, 120% i 150% dawki obliczeniowej.

Do pięciu zlewek nalać po 1 dm³ wody, postawić na mieszadle i opuścić łopatkę mieszadła. Uruchomić mieszadła i zadawkować odpowiednie objętości wody wapiennej do każdej z ze zlewek. Przez 2 minuty prowadzić szybkie mieszanie, a następnie przez 15 minut wolne mieszanie. Po zakończeniu mieszania zdjąć zlewki z koagulatora i odstawić do sedymentacji powstałego osadu (20 min).

W cieczy nadosadowej (przesącz) i surowej wodzie wykonać oznaczenia:

- pH,
- zasadowości F i M,
- stężenia wapnia i magnezu (miareczkowo metodą wersenianową).

Ponadto wyznaczyć twardość ogólną poprzez zsumowanie twardości wapniowej i magnezowej.

Opracowanie wyników

Wyniki badań należy zebrać w tabeli oraz opracować graficznie obrazując zmiany wartości oznaczonych wskaźników w zależności od:

- dawki wapna,
- pH wody po dekarbonizacji.

Na podstawie przebiegu zmian zasadowości F i M wody po dekarbonizacji od dawki wapna należy wyznaczyć dawkę wapna spełniającą warunek dekarbonizacji ($2F=M$).

LITERATURA

„Instrukcje do ćwiczeń laboratoryjnych „Wybrane zagadnienia z technologii oczyszczania wód”, M.Kabsch-Korbutowicz, K. Majewska-Nowak, 2019.

"Oczyszczanie wody", A.L. Kowal, M. Świdarska-Bróź, PWN, 1996.

Formularz analiz

Woda wapienna (5 cm ³)	
Zasadowość F, val/m ³	
Zasadowość M, val/m ³	

Wskaźnik	Woda poddawana dekarbonizacji	Woda po dekarbonizacji				
		Dawka wody wapiennej:				
		0,6 · D _{CaO}	0,6 · D _{CaO}	D _{CaO}	1,2 · D _{CaO}	1,5 · D _{CaO}
pH						
Kwasowość ogólna, val/m ³						
Zasadowość M, val/m ³						
Zasadowość F, val/m ³						
Twardość wapniowa, val/m ³						
Twardość magnezowa, val/m ³						
Twardość ogólna, val/m ³						

Wymagana dawka wapna:

$D_{CaO} = 28(tw_w + CO_2):$ g CaO/m³

Miano wody wapiennej:

$M_{CaO} = 28(2F - M):$ g CaO/m³

.....
Podpis prowadzącego

2. DEJONIZACJA WODY NA POTRZEBY ENERGETYKI I INNYCH PROCESÓW PRZEMYSŁOWYCH

Proces dejonizacji (demineralizacji) wody polega na praktycznie całkowitym usunięciu z niej soli. Z kolei procesy odsalania polegają na częściowym usunięciu substancji mineralnych z wody. Potrzeba uzyskania wody o wysokiej jakości dla przemysłu związana jest z rozwojem produkcji elementów elektronicznych, których jakość zależna jest od czystości wody wykorzystanej w procesach technologicznych. Woda dejonizowana (DI, ang. *Deionised water*) wymagana jest podczas procesów produkcyjnych m.in. w przemyśle farmaceutycznym, przemyśle polimerów, energetyki jądrowej oraz do zasilania wysokociśnieniowych kotłów oraz w technice obróbki powierzchni metali czy też w laboratoriach.

Procesami stosowanymi do produkcji wody DI i odsalania wody są:

- Odwrócona osmoza – proces membranowy polegający na transporcie rozpuszczalnika przez membranę półprzepuszczalną. Odwrócona osmoza pozwala na oddzielenie rozpuszczalnika (wody) od substancji rozpuszczonych (soli) w wyniku zastosowania ciśnienia przekraczającego wartość ciśnienia osmotycznego roztworu (ciśnienie robocze 1-10 MPa). Odwrócona osmoza jest obecnie najczęściej stosowanym procesem odsalania wody.
- Wymiana jonowa - dejonizację wody zapewnia układ składający się z procesu dekationizacji (na kationitach) i deanionizacji (na anionitach). W zależności od jakości wody surowej i wymagań stawianych wodzie zdejonizowanej dobiera się takie jonity, które zapewniają optymalne efekty technologiczne. Wymiana jonowa znalazła przede wszystkim zastosowanie w przemyśle energetycznym do zasilania kotłów wysokoprężnych, a także w zakładach chemicznych, farmaceutycznych, spożywczych.
- Elektrodializa - metoda odsalania polegająca na selektywnej migracji jonów przez membrany jonowymienne w wyniku różnic potencjału elektrycznego. W procesie otrzymuje się roztwór zubożony w jony (diluat, dializat) oraz roztwór zatężony (solanka, koncentrat). Elektrodializę najczęściej stosuje się do odsalania wód słonawych i zatężania wód morskich.

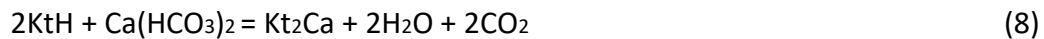
- Techniki termiczne:

Destylacja - metoda demineralizacji polegająca na odparowaniu wody, a następnie kondensacji pary. Jest to proces stosowany coraz rzadziej w uzdatnianiu wody dodatkowej dla kotłów wysokoprężnych, gdyż produkowany destylat zawiera znaczną ilość wolnego i związanego CO₂, amoniaku, krzemianów.

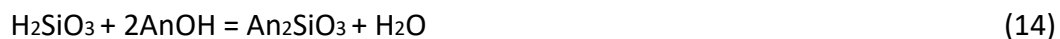
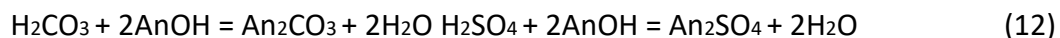
Wymrażanie - metoda odsalania polegająca na kolejnych etapach krystalizacji lodu. W wyniku tego procesu otrzymuje się lód (odsolona woda) o strukturze gąbczastej znajdujący się w roztworze ze znaczną zawartością soli. Stopień odsolenia zależy od ilości etapów krystalizacji.

- Elektrodejonizacja - proces wykorzystujący połączenie procesu wymiany jonowej i elektrodializy.

Najprostszym układem dejonizującym wodę są dwa wymienniki zawierające kolejno silnie kwasowy kationit i silnie zasadowy anionit. Zastosowanie silnie kwasowych kationitów pracujących w cyklu wodorowym pozwala na wymianę wszystkich przeciwjonów na jony wodorowe, zgodnie z reakcjami:



Usunięcie z oczyszczanej wody wszystkich anionów uzyskuje się stosując silnie zasadowe anionity pracujące w cyklu wodorotlenowym:



W układach pełnej dejonizacji (silnie kwasowy kationit - silnie zasadowy anionit) dodatkowo stosuje się odgazowywacz CO₂ (przed anionitem). Rodzaje jonitów, ich właściwości oraz czynniki wpływające na przebieg wymiany jonowej omówiono w literaturze.

Pełny cykl pracy jonitów obejmuje:

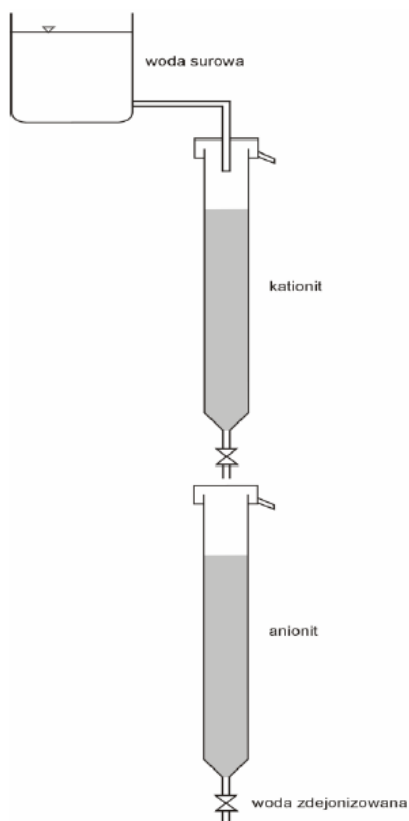
- przygotowanie złoża;
- czas pracy użytecznej do punktu przebicia (jego długość zależy przede wszystkim od dolności wymiennej jonitu, stężenia jonów w oczyszczanym roztworze);
- regenerację złoża, która obejmuje:
 - spulchnianie złoża, czyli przeciwprądowe płukanie złoża,
 - regenerację właściwą, czyli przywrócenie zużytemu złożu pierwotnej zdolności wymiennej,
 - płukanie złoża wodą uzdatnioną w celu usunięcia pozostałego czynnika regenerującego.

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z procesem dejonizacji wody wodociągowej prowadzonej w układzie: silnie kwasowy kationit - silnie zasadowy anionit.

Przebieg ćwiczenia

Schemat stanowiska laboratoryjnego przedstawiono na rysunku 1. Woda wodociągowa filtrowana jest przez warstwę silnie kwasowego kationitu pracującego w cyklu wodorowym, a następnie przez warstwę silnie zasadowego anionitu pracującego w cyklu wodorotlenowym.



Rys. 1. Schemat stanowiska do demineralizacji wody

Przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia konieczne jest przygotowanie każdego złoża jonitowego do pracy. Etap ten składa się z trzech faz:

1. Spulchnianie złoża - każde złożo należy spulchnić przepuszczając przez warstwę jonitu wodę wodociągową (z dołu do góry) przez 3 minuty (należy kontrolować przepływ wody, aby nie doszło do wypłukania złoża z kolumny).

2. Regeneracja złoża. Regenerację kationitu realizować za pomocą 5% HCl przepuszczając roztwór kwasu przez złożo (z góry do dołu) z prędkością filtracji 2 m/h przez 10 minut.

Regenerację anionitu prowadzi się przy użyciu 5% NaOH (prędkość filtracji 2 m/h, czas regeneracji -10 minut).

3. **Płukanie złoża** - po zakończeniu regeneracji jonitów, w celu usunięcia resztek środków regenerujących, prowadzi się płukanie każdego złoża przy użyciu wody zdeminiowanej. Wodę należy przepuszczać przez złożo (z góry do dołu) z prędkością filtracji 30 m/h. Płukanie kationitu prowadzi się aż do zaniku jonów chlorkowych w wypływie kolumny (test z roztworem AgNO_3 – należy porównać stężenie jonów Cl^- w wodzie użytej do płukania oraz w wypływie z kationitu). Płukanie anionitu trwa do momentu obniżenia odczynu poniżej 8,3 (test

z fenoloftaleiną).

4. Dejonizacja wody. Po przygotowaniu złóż jonitowych można przystąpić do prowadzenia procesu dejonizacji wody. Wodę wodociągową należy przepuszczać z góry do dołu przez kolumnę z kationitem, a odpływ skierować do kolumny z anionitem. Proces prowadzić z prędkością filtracji 7 m/h. Pierwszą porcję przesączu (około 1 dm³) należy odrzucić. Następnie pobrać 1 dm³ wody zdejonizowanej (po przejściu przez anionit i kationit).

Ćwiczenie rozpoczynamy od punktu nr. 3.

W wodzie wodociągowej oraz w roztworze po kationicie oraz po kationicie i anionicie oznaczyć: pH, przewodność elektrolityczną, zasadowość, kwasowość, twardość ogólną, chlorki.

Obliczanie prędkości filtracji:

Operując natężeniem dopływu wody do kolumny o średnicy 23 mm należy zapewnić wymaganą prędkość filtracji. W tym celu skorzystać z równania na prędkość filtracji:

$$v = \frac{Q}{A} \cdot \frac{m}{h}$$

Gdzie:

v – prędkość filtracji, m/h

Q – natężenie dopływu wody na złożo, m³/h

A – pole powierzchni złoża, m²

Oszacować, jakie natężenie dopływu wody na złożo (**w cm³/min**) zapewni wymaganą prędkość filtracji (7 m/h).

LITERATURA

„Instrukcje do ćwiczeń laboratoryjnych „Wybrane zagadnienia z technologii oczyszczania wód”, M.Kabsch-Korbutowicz, K. Majewska-Nowak, Politechnika Wrocławska, 2019.

"Oczyszczanie wody", A.L. Kowal, M. Świdorska-Bróz, PWN, 1996.

"Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów" A.L. Kowal, Politechnika Wrocławska 1996.

„Problemy uzdatniania wody w energetyce”, J. Stańda, Zeszyty Naukowe. Elektryka / Politechnika Opolska, Vol. 295, z. 53, 2004.

„Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use”, S. Judd, B., Jefferson, Elsevier, 2003.

Wiśniewski J., Pichiewicz A., Analiza ekonomiczna wybranych wariantów odsalania wody do celów przemysłowych, Ochrona Środowiska 2(69) 1998

Formularz analiz

Wskaźnik	Woda poddawana dejonizacji	Roztwór po kationicie	Roztwór po kationicie i anionicie
pH			
Przewodność elektrolityczna, $\mu\text{S}/\text{cm}$			
Kwasowość ogólna, val/m^3			
Zasadowość ogólna, val/m^3			
Zasadowość F, val/m^3			
Twardość ogólna, val/m^3			
Stężenie chlorków, g/m^3			

.....
Podpis prowadzącego

3. USUWANIE ZAWIESIN Z WÓD ORAZ ZE ŚCIEKÓW W ZAKŁADACH PRZEMYSŁOWYCH

Jednym z podstawowych procesów wykorzystywanych zarówno w oczyszczaniu wody jak i ścieków jest proces sedymentacji. Służy on do usuwania cząstek stałych o ciężarze właściwym większym od ciężaru właściwego cieczy. Opadająca cząstka podlega działaniu siły ciężkości oraz siły wyporu i oporu ośrodka. Od wzajemnego stosunku tych sił zależy prędkość opadania cząstki. Do czasu zrównoważenia sił ciężkości i oporu, cząstka opada ruchem jednostajnie przyspieszonym, a następnie ruchem jednostajnym. Poza tym, zjawisko opadania cząstek zależy również od ich stężenia, wymiarów, kształtu, gęstości i temperatury oraz od kierunku przepływu wody.

Klasyczne prawa sedymentacji opierają się na następujących założeniach:

- sedymentacja przebiega w warunkach statycznych, bez jakichkolwiek zaburzeń, zawiesiny mają kształt kulisty,
- zawiesiny są duże w porównaniu z drobinami cieczy,
- podczas opadania cząsteczek nie oddziałują na siebie,
- prędkość opadania jest mała.

W zależności od charakteru i ilości zawiesin wyróżnia się:

- opadanie cząstek ziarnistych,
- opadanie cząstek kłaczkowatych.

Ze względu na warunki hydrauliczne wyróżnić można:

- opadanie swobodne,
- opadanie skupione.

Opadanie swobodne zachodzi przy małej liczbie cząsteczek. Wówczas każda cząstka opada oddzielnie, nie oddziałując na cząstki sąsiadujące i nie zmieniając właściwości fizycznych. Takie opadanie zachodzi w przypadku zawiesin ziarnistych, występujących w względnie małych stężeniach.

Przy znacznym zagęszczeniu cząstek, występuje opadanie skupione, podczas którego cząstki nawzajem oddziałują na siebie i przez wzajemne zderzanie tworzą aglomeraty. W wyniku tego zakłócone są prawa rządzące opadaniem cząstki pojedynczej. Na skutek aglomeracji cząstek, ich prędkość opadania zwiększa się wraz z głębokością osadnika, a trajektoria opadania jest krzywą,

a nie prostą, tak jak ma to miejsce w przypadku opadania cząstek ziarnistych.

Urządzenia, w których prowadzi się proces sedymentacji noszą nazwę osadników. W przypadku oczyszczania wody ich miejsce w układzie technologicznym zależy od jakości oczyszczanej wody, a więc od rodzaju i kolejności stosowanych procesów jednostkowych. W razie konieczności usunięcia zawiesin łatwo opadających z wody przed jej dalszym oczyszczaniem, osadniki znajdują się na początku układu urządzeń. Jeżeli natomiast w układzie technologicznym uzdatniania wody stosuje się koagulację lub procesy chemicznego strącania, to miejsce osadników jest po urządzeniach, w których zachodzą procesy prowadzące do powstawania zawiesin sedymentujących. Woda z osadników kierowana jest zwykle na filtry zapewniające dalsze usuwanie zawiesin.

W przypadku oczyszczania ścieków, w zależności od miejsca w układzie technologicznym, osadniki można podzielić na wstępne, pośrednie i wtórne. Natomiast ze względu na rozwiązania techniczne, osadniki dzieli się na osadniki o przepływie poziomym (podłużne, promieniste, wielolejowe), pionowym, pionowo-poziomym oraz Imhoffa.

Z uwagi na kierunek przepływu wody, osadniki można podzielić na osadniki o przepływie poziomym, pionowym i poziomo-pionowym. Ponadto, do oczyszczania wody stosowane mogą być osadniki odśrodkowe i wielostrumieniowe. Specjalną odmianą osadnika o przepływie pionowym są osadniki kontaktowe z warstwą osadu zawieszzonego lub z osadem zawracanym oraz osadniki zespolone z komorą reakcji.

Wytyczne do projektowania wszystkich typów osadników stanowi wartość obciążenia hydraulicznego (przy występowaniu tylko zawiesiny ziarnistej, przy wyraźnej przewodze zawiesiny ziarnistej lub gdy w ściekach występuje zawiesina całkowicie lub w znacznym stopniu skłaczkowana) bądź obciążenie hydrauliczne i czas przetrzymania (gdy ścieki zawierają zawiesinę mieszaną lub zawiesinę nie w pełni skłaczkowaną, a w układzie nie ma wstępnej flokulacji).

Miarą skuteczności działania osadników jest zawartość zawiesin w roztworze po procesie sedymentacji. Sprawność sedymentacji zależy od rodzaju cząsteczek sedymentujących oraz od czasu sedymentacji.

Cel ćwiczenia

Analiza zmian stężenia zawiesin ziarnistych usuwanych z wody powierzchniowej w osadniku o przepływie poziomym.

Przebieg ćwiczenia

Schemat stanowiska laboratoryjnego przedstawiono na Rysunku 2. Dokładnie wymieszać badaną wodę i napełnić nią 5 cylindrów Spilnera do kreski ograniczającej część sedymentacyjną cylindra (objętość cylindra 540 cm³, wysokość 432 mm). W wodzie surowej oznaczyć zawartość zawiesin ogólnych (mg/dm³) oraz ciał rozpuszczonych metodą pośrednią wagową. Po upływie czasów sedymentacji 6, 12, 18, 24 i 36 min z części osadowej cylindrów pobrać kolejno po 50 cm³ wody wraz z osadem i we wszystkich próbach oznaczyć wagowo masę osadu (mg). Następnie obliczyć masę zawiesin, które opadły z części sedymentacyjnej poszczególnych cylindrów do części osadowej.

Opracowanie wyników

Sporządzić wykresy następujących zależności:

- zawiesiny usunięte z wody (%) w funkcji czasu sedymentacji (min),
- zawiesiny usunięte z wody (%) w funkcji prędkości sedymentacji (mm/s),
prędkość sedymentacji obliczyć wg wzoru:

$$v = \frac{H}{t}, \frac{m}{s}$$

gdzie:

H – wysokość warstwy cylindrycznej, m

t – czas sedymentacji, s

- zawiesiny pozostałe w wodzie (%) w funkcji prędkości sedymentacji (mm/s).

Odczytać z wykresu prędkość sedymentacji zawiesin dla założonej skuteczności ich usuwania (np. 75%) i obliczyć obciążenie hydrauliczne osadnika o przepływie poziomym (m³/m²d) dla przyjętego współczynnika efektywnego czasu sedymentacji ($\alpha = 3$). Zakładając natężenie wody

dopływu wody do osadnika (1000-10000 m³/d) obliczyć jego wymiary, a następnie obciążenie hydrauliczne.

Przykład: Z wykresu dla skuteczności usuwania zawiesin 70% odczytano prędkość opadania równą $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} = 1,44 \text{ m/h}$, a natężenie dopływu wody wynosi $5000 \text{ m}^3/\text{d} = 210 \text{ m}^3/\text{d}$.

Obciążenie hydrauliczne idealnego osadnika wynosi:

$$O_H = \frac{v}{\alpha} \cdot \frac{m^3}{m^2 h}$$

Na podstawie założonych parametrów obliczono objętość osadnika:

$$V = Q \cdot T, m^3$$

gdzie:

Q – natężenie dopływu wody do osadnika, m³/h

T – czas przetrzymania, h (przyjąć 2-4 h)

Oraz jego pole powierzchni:

$$F = \alpha \frac{Q}{v_0}, m^2$$

gdzie:

F – pole powierzchni, m²

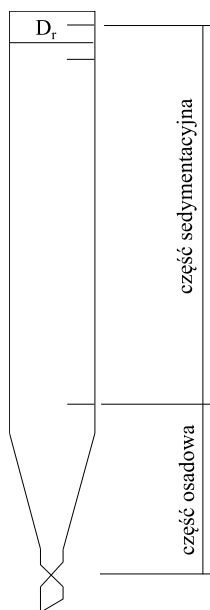
Q – natężenie dopływu wody do osadnika, m³/s

V₀ – prędkość opadania, m/s

α - współczynnika efektywnego czasu sedymentacji

LITERATURA

Instrukcje do ćwiczeń laboratoryjnych „Zarządzanie jakością i systemami oczyszczania wód i ścieków”
A. Urbanowska, A.Klimonda, K. Rucka, Politechnika Wroclawska, 2018.



Rysunek 2. Schemat cylindra Spillnera służącego do przeprowadzenia procesu sedymentacji zawiesin ziarnistych

Formularz analiz

Nazwa krystalizatora							
Czas sedymentacji, min	woda surowa	przesącz	6	12	18	24	36
Masa krystalizatora, g							
Masa krystalizatora po odparowaniu, g							
Sucha pozostałość w krystalizatorze, g							
Masa osadu, g		-					
Procentowa masa osadu, %	100%	-					
Masa pozostałej zawiesiny, %	0,00	-					
Prędkość opadania, m/s	-	-					

.....
Podpis prowadzącego

4. UNIESZKODLIWIANIE ŚCIEKÓW CHROMOWYCH

Grupę ścieków chromowych tworzą wody popłuczne po elektrochemicznym chromowaniu, trawieniu w kąpielach zawierających kwas chromowy, chromianowej pasywacji i ewentualnie innych procesach, w których stosowane są związki chromu (garbarnie oraz zakłady chemiczne produkujące chromiany, dwuchromiany i ałuny).

Związki chromu zaliczane są do grupy związków chemicznych, których zagrożenie dla człowieka klasyfikowane jest w różnych kategoriach, w zależności od postaci chemicznej związku. Toksyczność chromu zależna jest od stopnia utleniania i rozpuszczalności, przy czym silnie toksyczne i rakotwórcze działanie wykazują przede wszystkim związki chromu sześciowartościowego (Cr^{+6}).

Chrom obecny jest w ściekach przeważnie w postaci jonów CrO_4^{2-} , które nadają im lekko żółte zabarwienie. Stężenie Cr^{+6} w ściekach waha się pomiędzy 5-200 g/m³.

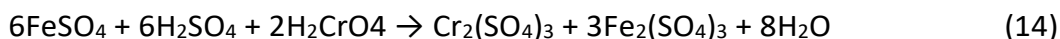
Ścieki zawierające związki chromu Cr^{+6} wykazują znaczną toksyczność i bez oczyszczania nie mogą być odprowadzane do kanalizacji miejskiej lub wód powierzchniowych.

Metody unieszkodliwiania ścieków chromowych;

- metody fizykochemiczne- oparte na wymianie jonowej, gdy związki chromu występują w postaci CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- metody chemiczne z zastosowaniem reduktorów

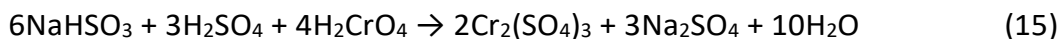
Stosowane reduktory oraz przebieg reakcji redukcji przedstawiają poniższe równania:

- siarczan żelaza II

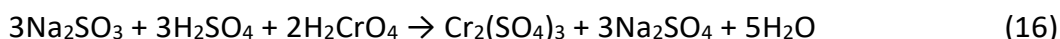


Siarczan żelaza II jest rzadko stosowany ponieważ łatwo ulega utlenieniu i konieczne jest stosowanie jego znacznego nadmiaru.

- kwaśny siarczyn sodu



- siarczyn sodu



- gazowy dwutlenek siarki



Kinetyka tych reakcji w silnym stopniu uzależniona jest od odczynu środowiska reakcyjnego. Reakcja redukcji chromu zachodzi z zadawalającą prędkością w środowisku silnie kwasowym ($\text{pH} < 2$).

Badania nad wpływem stężenia substancji redukujących na prędkość przebiegu reakcji wykazały, że w środowisku kwasowym ($\text{pH} = 2-2,5$) praktycznie wszystkie jony Cr^{6+} zostają zredukowane do Cr^{3+} w ciągu kilku minut, gdy stosuje się 200-250 procentowy nadmiar reduktora. Celem wydzielenia wodorotlenku chromu w postaci niebieskiego osadu ścieki zobojętnia się do $\text{pH} = 8,5-9,5$.

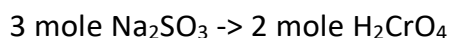
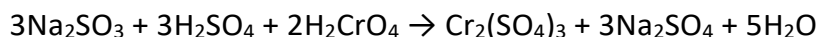
Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z przebiegiem redukcji jonów Cr^{6+} do Cr^{3+} przy użyciu siarczynu sodu oraz neutralizacji ścieków chromowych ługiem sodowym.

Przebieg ćwiczenia

Oznaczyć miano reduktora oraz zawartość chromu w ściekach. Na podstawie miana siarczynu sodu oraz zawartości chromu w ściekach wyznaczyć wymaganą objętość reduktora konieczną do redukcji chromu (D_t) i objętości odpowiadające 0,6 i 1,4 D_t .

- Wymaganą dawkę reduktora oblicza się na podstawie **stechiometrii reakcji**:



- Obliczyć masę molową Na_2SO_3 oraz Cr^{6+} oraz przeliczyć, ile g Na_2SO_3 należy użyć by zredukować 1 g Cr^{6+} .
- Na podstawie wyników obliczeń i oznaczeń (miano reduktora oraz stężenia chromu w ściekach), wyznaczyć wymaganą objętość roztworu Na_2SO_3 niezbędną do redukcji chromu w analizowanych ściekach. Dawkę teoretyczną D_t wyrazić w mg/dm^3 oraz

przeliczyć na objętość (cm³) roztworu, która będzie zadawkowana do 0,5 dm³ ścieków.

Nalać do 3 zlewek po 0,5 dm³ ścieków i kolejno przeprowadzać redukcję chromu. W tym celu umieścić zlewkę na mieszadle magnetycznym i dawkować kwas siarkowy do uzyskania pH < 2,0. Następnie zadatkować odpowiednią objętość reduktora. Po wymieszaniu zneutralizować ścieki ługiem sodowym do pH około 8,5.

Zlewkę odstawić na 20 minut (sedymentacja). Po sedymentacji przesączyć ciecz nadosadową (ok 200 cm³) i wykonać oznaczenia: chromu Cr⁶⁺ i pozostałego siarczynu sodu oraz opisać osad.

Oznaczenie zawartości chromu Cr⁶⁺

Do erlenmajerki o obj. 250 ml z doszlifowanym korkiem odmierzyć 50 cm³ ścieków, dodać 30 cm³ wody destylowanej i szczyptę KJ oraz 1 cm³ kwasu siarkowego (1+1), zamknąć butelkę korkiem, odstawić na 5 minut do ciemnego miejsca, a następnie miareczkować roztworem Na₂S₂O₃ do odbarwienia.

Zawartość chromu wyznaczyć z zależności:

$$\text{Cr}^{+6} = \frac{0,433 \cdot a \cdot 1000}{V}, \text{ g/m}^3$$

gdzie:

a – objętość tiosiarczynu sodu zużyta na miareczkowanie próby, cm³

V – objętość ścieków wzięta do analizy, cm³

Oznaczenie miana reduktora (siarczynu sodu)

Do dwóch erlenmajerek o obj. 250 cm³ z doszlifowanym korkiem odmierzyć po 50 cm³ roztworu J₂ (1/40n). Dodać po 5 cm³ lodowatego kwasu octowego i wymieszać. Następnie do każdej z erlenmajerek odmierzyć 2 lub 3 cm³ roztworu siarczynu sodu, ponownie zamieszać i po 2 minutach odmiareczkować nadmiar jodu roztworem Na₂S₂O₃ wobec skrobi (do odbarwienia).

Zawartość reduktora wyznaczyć z zależności:

$$Na_2SO_3 = \frac{(50-a) \cdot 1,575 \cdot 1000}{V}, \text{ g/m}^3$$

gdzie:

a – objętość tiosiarczanu sodu zużyta na miareczkowanie próby, cm^3

V – objętość ścieków wzięta do analizy, cm^3

Oznaczenie siarczynu pozostałego w ściekach oczyszczonych

Do dwóch erlenmajerek o obj. 250 cm^3 z doszlifowanym korkiem odmierzyć po 10 cm^3 roztworu J_2 (1/40n). Dodać po 5 cm^3 lodowatego kwasu octowego i wymieszać. Następnie do każdej z erlenmajerek odmierzyć 20 cm^3 ścieków oczyszczonych, ponownie zamieszać i po 2 minutach odmiareczkować nadmiar jodu roztworem $Na_2S_2O_3$ wobec skrobi (do odbarwienia).

Zawartość pozostałego siarczynu wyznaczyć z zależności:

$$Na_2SO_3 = \frac{(10-a) \cdot 1,575 \cdot 1000}{V}, \text{ g/m}^3$$

gdzie:

a – objętość tiosiarczanu sodu zużyta na miareczkowanie próby, cm^3

V – objętość ścieków wzięta do analizy, cm^3

Opracowanie wyników

Uzyskane wyniki zestawić tabelarycznie, omówić przebieg obserwowanych zmian.

LITERATURA

„Oczyszczanie ścieków przemysłowych” B. Bartkiewicz, Umiejewska K., Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010.

Instrukcje do ćwiczeń laboratoryjnych „Oczyszczanie ścieków” Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechnika Wroclawska

„Oznaczanie wybranych metali toksycznych, związków nieorganicznych i organicznych w żywności” E. Łodyga-Chruścińska, M. Turek, M. Bryszewska, J. Jabłońska, D. Mańkowska, A. Sykuła-Zajac, A. Wajs, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2010.

Formularz analiz

Dawka reduktora				
	ścieki surowe	0,6 D _t	D _t	1,4 D _t
Objętość reduktora, cm ³	-			
Cr ⁺⁶ , mg/dm ³				
Na ₂ SO ₃ , mg/dm ³				
Opis osadu				

.....
Podpis prowadzącego