



Politechnika Wroclawska

WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA

INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH

KIERUNEK: TECHNOLOGIE OCHRONY ŚRODOWISKA

SPECJALNOŚĆ: *BIOINŻYNIERIA ŚRODOWISKA*, STUDIA STACJONARNE II STOPNIA

WYBRANE ZAGADNIENIA Z TECHNOLOGII OCZYSZCZANIA WÓD

1. Usuwanie fosforanów
2. Demineralizacja wody w procesie wymiany jonowej
3. Dekarbonizacja wody
4. Usuwanie naturalnych substancji organicznych z wody w procesie wymiany jonowej
5. Chlorowanie wody do punktu przełamania

Opracowanie: Prof.dr hab. inż. Małgorzata KABSCH-KORBUTOWICZ
dr hab inż. Katarzyna MAJEWSKA-NOWAK

1. USUWANIE FOSFORANÓW

Fosfor w wodzie i ściekach może występować w postaci ortofosforanów, polifosforanów i fosforu organicznego zawartego głównie w zawiesinach. Ortofosforany w zależności od odczynu mają formę jonów H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} lub PO_4^{3-} .

Konieczność usuwania fosforanów z oczyszczanych ścieków wynika z faktu, że związki te (należące do związków biogennych) mogą powodować masowy rozwój glonów w wodach powierzchniowych oraz obiegach chłodniczych, itp.

Jedną z metod usuwania fosforanów jest ich strącanie w procesie strącania chemicznego. Do tego celu używane są sole Fe(II), Fe(III) i Al oraz wapno. Związki te mogą być dodawane do ścieków w jednym z trzech punktów procesu oczyszczania:

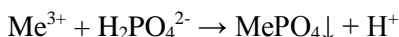
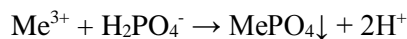
- do ścieków surowych – fosforany usuwane są wówczas w osadnikach wstępnych. Rozwiązanie to może być niekorzystne przy dalszym, biologicznym oczyszczaniu ścieków, ponieważ może brakować fosforu do prawidłowego rozwoju mikroorganizmów
- do komór osadu czynnego (tzw. symultaniczne strącanie PO_4^{3-}) – wytrącone fosforany usuwane są w osadniku wtórnym wraz z osadem. Wadą tej metody może być wtórne uwalnianie fosforanów w procesie fermentacji osadów i ich przechodzenie do cieczy nadosadowej; strącanie symultaniczne wpływa na parametry technologiczne osadu czynnego (np. dodatek soli żelaza polepsza właściwości sedymentacyjne osadu, obserwuje się też obniżenie wieku osadu);
- po procesie biologicznym (trzeci stopień oczyszczania ścieków) – fosforany usuwane są w osadnikach pokoagulacyjnych. Jest to metoda stosowana zarówno w III^o oczyszczania, jak i w odnowie wody.

Podczas symultanicznego strącania można uzyskać 75-85% (czasami nawet 95%) usunięcie fosforu, co odpowiada stężeniu 1-2 g/m^3 PO_4^{3-} w odpływie. Stosowana następnie filtracja umożliwia zmniejszenie stężenia fosforanów do około 0,5 g/m^3 .

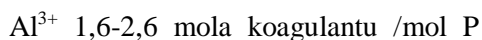
W systemie, w którym koagulacja stosowana jest jako odrębny proces, po drugim stopniu oczyszczania ścieków, możliwe jest uzyskanie niższych stężeń PO_4^{3-} w odpływie (nawet 0,05 mg/dm^3).

Strącanie związków fosforu z użyciem soli glinu lub żelaza

W czasie dodawania do ścieków koagulantów mineralnych zawierających jony żelaza lub glinu, równoległe z procesem koagulacji, wytrącają się nierozpuszczalne ortofosforany żelaza i glinu według reakcji:



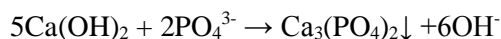
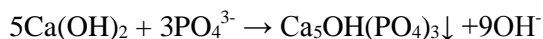
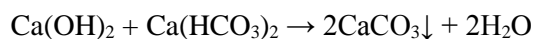
Stosowane dawki koagulantów muszą uwzględniać minimalny stosunek Al/P lub Fe/P, aby zapewnić pożądany stopień usuwania fosforu:



Powyższe dawki zapewniają obniżenie stężenia fosforanów w odpływie poniżej 1 g/m³. Usuwanie fosforanów zachodzi na skutek wytrącania się AlPO₄ (przy pH = 6,5), FePO₄ (przy pH = 5) oraz sorpcji na powierzchni kłaczków Al(OH)₃ oraz Fe(OH)₃.

Strącanie związków fosforu wapnem

Przy dawkowaniu do ścieków wapna dochodzi (przy pH=10-11) do wytrącenia nierozpuszczalnych kompleksów o złożonej strukturze Ca_iKt_j(H₂PO₄)_k(OH)_l(HCO₃)_m(An)_n, gdzie Kt i An oznaczają dowolne kationy i aniony. Możliwe są następujące reakcje:



Strącanie wapnem należy do najbardziej uniwersalnych metod oczyszczania ścieków. Umożliwia usunięcie związków organicznych będących w stanie zawieszonym lub tworzących roztwory rzeczywiste, fosforanów, metali ciężkich, węglanów, siarczanów i fluorków.

Wady tej metody to:

- powstawanie dużych ilości osadów,
- konieczność neutralizacji odczynu ścieków oczyszczonych,
- znaczne koszty eksploatacyjne i inwestycyjne.

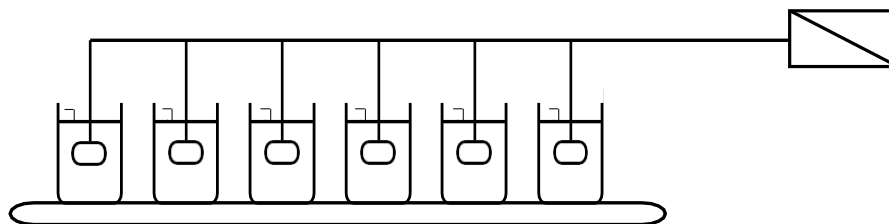
PRZEBIEG ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zbadanie skuteczności usuwania fosforanów w procesie chemicznego strącania siarczanem glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$).

Przed przystąpieniem do wyznaczenia teoretycznej dawki koagulantu należy oznaczyć stężenie fosforanów w oczyszczanym roztworze. Oznaczenie fosforanów wykonać metodą kolorymetryczną (przez pomiar absorpcji przy długości fali 690 nm po dodaniu do próby kwasu askorbinowego i odczynnika mieszanego). Spektrofotometr wyzerować w stosunku do wody destylowanej z odczynnikami.

Następnie wyliczyć teoretyczną dawkę koagulantu potrzebną do strącenia 1 mg fosforanów. Obliczenia przeprowadzić na podstawie przebiegu reakcji chemicznej (przy założeniu, że koagulant nie reaguje z zasadowością). W oparciu o informację o ilości fosforanów w oczyszczanym roztworze, obliczyć teoretyczną dawkę koagulantu, a następnie dobrać 5 pozostałych dawek (w uzgodnieniu z prowadzącym). Przeliczyć przyjęte dawki na objętości 1% roztworu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) (przy założeniu, że objętości badanych prób wynoszą 800 cm^3).

Proces chemicznego strącania przeprowadzić na sześciostanowiskowym koagulatorze (rys.1.)



Rys.1. Wielostanowiskowe mieszadło laboratoryjne

Do 6 zlewek wlać po 800 cm^3 oczyszczanego roztworu. Zlewki ustawić na koagulatorze, opuścić łopatki mieszadeł i włączyć mieszanie. Ustalić obroty mieszadła na ok. 60 obr/min (szybkie mieszanie). Do zlewek dawkować pipetą roztwór ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) w ilościach odpowiadających kolejnym dawkom. Szybkie mieszanie prowadzić przez 3 min,

następnie zmniejszyć obroty mieszadła do ok. 18 obr/min (wolne mieszanie) i prowadzić proces przez 20 min. Następnie wyłączyć mieszadło, podnieść łopatki mieszadeł i zestawić zlewki z koagulatora.

Po procesie oznaczyć we wszystkich próbach odczyn. Następnie przesączyć próby przez miękki sącdek (ok. 300 cm³). W przesączach oznaczyć intensywność barwy i stężenie fosforanów. Oznaczenia wykonać również dla roztworu poddawanego oczyszczeniu.

Wyniki analiz zestawić tabelarycznie oraz sporządzić wykresy przedstawiające efekty oczyszczania w zależności od dawki (Al₂(SO₄)₃•18H₂O). Przedyskutować otrzymane wyniki.

LITERATURA

„Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów”; red. A.L. Kowal, Wrocław 1996.

”Systemy oczyszczania ścieków. Podstawy technologiczne i projektowe”; K. Bartoszewski i in., Wrocław 1991.

„Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków”, J. Łomotowski, A. Szpindor, Arkady 1999.

2. DEMINERALIZACJA WODY W PROCESIE WYMIANY JONOWEJ

Demineralizacja wody polega na usunięciu z niej wszystkich kationów i anionów. Częściowe usuwanie jonów nazywane jest odsalaniem. W wodzie odsolonej stężenie soli może być takie, jak np. w wodzie słodkiej (do picia), natomiast w wodzie zdeminiaralizowanej stężenie soli jest prawie takie samo jak w wodzie destylowanej (teoretycznie bliskie zeru). Proces odsalania stosuje się więc przeważnie do silnie zasolonych wód morskich i głębinowych, a także silnie zasolonych wód kopalnianych. Proces całkowitego usuwania soli z wody jest stosowany przede wszystkim do zasilania kotłów wysokoprężnych. Demineralizację wody stosuje się także w wielu zakładach chemicznych, w elektrowniach atomowych, zakładach farmaceutycznych, spożywczych i innych.

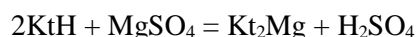
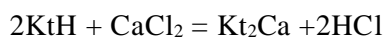
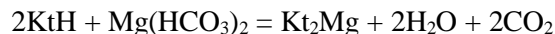
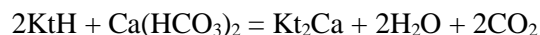
Znane i stosowane metody demineralizacji i odsalania to:

- **metody 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.
- **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.
- **odwrócona osmoza** - metoda odsalania (czasami nawet demineralizacji), której podstawą jest zjawisko osmozy (transport rozpuszczalnika przez membranę półprzepuszczalną). Odwrócona osmoza pozwala na oddzielenie rozpuszczalnika (wody) od substancji rozpuszczonych (soli) w wyniku działania na membranę ciśnienia przekraczającego wartość ciśnienia osmotycznego roztworu (ciśnienie robocze 1-10 MPa). Główna dziedzina wykorzystania ED to odsalanie wód słonawych

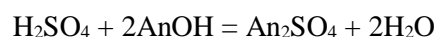
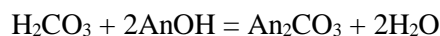
i morskich, zarówno w celu produkcji wody do picia, jak i wody do celów przemysłowych (zasilanie kotłów parowych, produkcja wody ultraczystej dla przemysłu elektronicznego lub farmaceutycznego).

- **wymiana jonowa** - stosując wymiennicze jonowe można wodę częściowo (odsalanie) lub całkowicie (demineralizacja) pozbawić soli. Demineralizację wody zapewnia układ składający się z procesu dekationizacji (na kationitach) i deanionizacji (na anionitach). W zależności od jakości wody surowej i wymagań stawianych wodzie zdemineralizowanej 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.

Najprostszym układem demineralizującym 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 demineralizacji (silnie kwasowy kationit - silnie zasadowy anionit) dodatkowo stosuje się odgazowywacz CO_2 (przed anionitem).

Rodzaje jonitów, ich właściwości oraz czynniki wpływające na przebieg wymiany jonowej omówiono w literaturze.

Pełny cykl pracy jonitów obejmuje:

- czas pracy użytecznej do punktu przebiccia (jego długość zależy przede wszystkim od zdolności 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

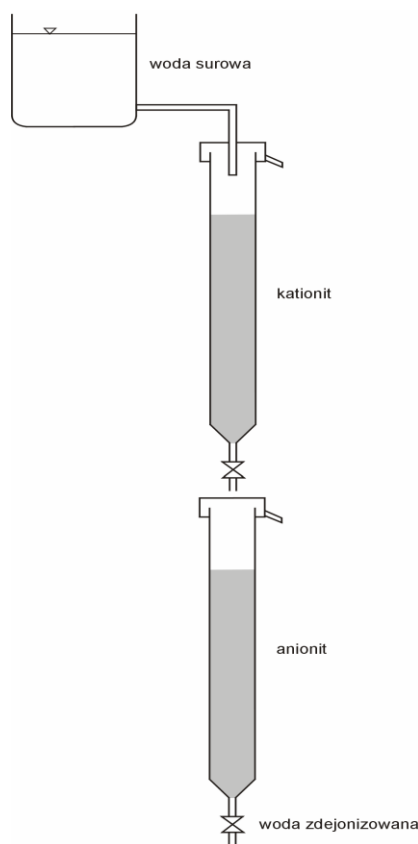
Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z procesem demineralizacji wody wodociągowej prowadzonej w układzie: silnie kwasowy kationit - silnie zasadowy anionit.

PRZEBIEG ĆWICZENIA

Schemat stanowiska laboratoryjnego przedstawiono na rysunku 2. Woda wodociągowa filtrowana jest przez warstwę silnie kwasowego kationitu pracującego w cyklu wodorowym, a następnie przez warstwę silnie zasadowego anionitu pracującego w cyklu wodorotlenowym.

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

- spulchniania złoża,
- regeneracji złoża,
- płukania złoża.



Rys.2. Schemat stanowiska do demineralizacji wody

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).

REGENERACJA ZŁOŻA

Regenerację kationitu prowadzi się 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).

PŁUKANIE ZŁOŻA

Po zakończeniu regeneracji jonitów, w celu usunięcia resztek środków regenerujących, prowadzi się płukanie każdego złoża przy użyciu wody zdejonizowanej (destylowanej). 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

z kolumny (test z roztworem AgNO_3 – należy też porównać stężenie jonów Cl^- w wodzie destylowanej oraz w wypływie z kationitu). Płukanie anionitu trwa do momentu obniżenia odczynu poniżej 8,3 (test z fenoloftaleiną).

DEMINERALIZACJA WODY

Po przygotowaniu złóż jonitowych można przystąpić do prowadzenia procesu demineralizacji wody.

Wodę wodociągową należy przepuszczać z góry do dołu przez kolumnę z kationitem, a odpływ skierować do kolumny z anionitem. Proces prowadzi się z prędkością filtracji 7 m/h. Pierwszą porcję przesączu (około 1 dm^3) należy odrzucić. Następnie pobrać 1 dm^3 wody zdekationizowanej oraz 1 dm^3 wody po przejściu przez anionit i kationit.

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

Uzyskane wyniki zestawić w tabeli i przedyskutować.

LITERATURA

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

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

3. DEKARBONIZACJA WODY

Dekarbonizacja wapnem ma na celu zmniejszenie twardości węglanowej wody przez wytrącenie osadu węglanu wapnia (CaCO_3) za pomocą wodorotlenku wapnia (Ca(OH)_2), 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%) przy zużyciu wapna powyżej 250 kgCaO/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 odmanganianie wody, a także częściowe usunięcie mikroorganizmów.

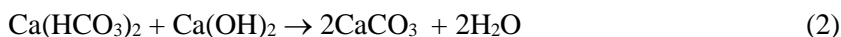
Zasada procesu

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

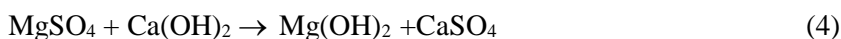
Wodorotlenek wapnia dodany do wody naturalnej reaguje z dwutlenkiem węgla:



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 jedynie reakcje (1) i (2), które

przebiegają szybko w środowisku zasadowym przy pH w zakresie 9,5÷10, przy niewielkim nadmiarze wodorotlenku wapnia ($10\div 20 \text{ gCaO/m}^3$).

Dawkę wapna ustala się praktycznie na podstawie twardości węglanowej (tj. zasadowości ogólnej) wody zdekarbonizowanej tak, aby utrzymać jak najniższą zasadowość ogólną (M) wody po zdekarbonizacji. 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 zdekarbonizacji wynosi około $0,6 \text{ val/m}^3$ (ok. $30 \text{ gCaCO}_3/\text{m}^3$) 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 zdekarbonizacji. 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 zdekarbonizacji wody wyznacza się z zależności:

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

w której:

- D_{CaO} – zapotrzebowanie wody na wodorotlenek wapnia, gCaO/m^3
- 28 – gramorównoważnik tlenku wapnia, gCaO/val
- CO_2 – zawartość wolnego dwutlenku węgla w wodzie (kwasowość ogólna), val/m^3
- t_{w} – twardość węglanowa (zasadowość ogólna) wody, val/m^3

Zużycie wapna do zdekarbonizacji 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).

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z chemizmem zdekarbonizacji oraz wyznaczenie optymalnej dawki wapna.

Przebieg ćwiczenia

Określenie podatności wody na zdekarbonizację wapnem prowadzi się metodą testu naczyniowego. W pierwszej kolejności należy oznaczyć w wodzie przeznaczonej do zdekarbonizacji wartość następujących wskaźników:

– pH (potencjometrycznie),

- zawartość wolnego dwutlenku węgla (kwasowość ogólną), miareczkując próbkę wody (100 cm³) 0,1 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 oranżu metylowego do zmiany zabarwienia próbki z żółtego na pomarańczowe.

Następnie należy określić miano wody wapiennej, miareczkując próbkę wody wapiennej (10 cm³) przy użyciu 0,1 n HCl oznaczając zasadowość F i zasadowość ogólna M. Miano wody wapiennej oblicza się wg wzoru:

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

w którym:

- M_{CaO} – miano wody wapiennej, gCaO/m³
- 28 – gramorównoważnik tlenku wapnia, gCaO/val
- F – zasadowość wody wapiennej wobec fenoloftaleiny, val/m³
- M – zasadowość ogólna wody wapiennej wobec oranżu metylowego, val/m³

Znając twardość węglanową 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 gCaO/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 koagulatorze i opuścić mieszadła. Uruchomić mieszadła i zadawkować odpowiednie objętości wody wapiennej do każdej z zlewek. Przez 2 minuty prowadzić szybkie mieszanie, a następnie przez 20 minut wolne mieszanie. Po zakończeniu mieszania zdjąć zlewki z koagulatora i odstawić do sedymentacji powstałego osadu.

W cieczy nadosadowej i surowej wodzie wykonać oznaczenia:

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

Opracowanie wyników

Wyniki badań należy zebrać w tabeli oraz opracować graficznie obrazując zmiany wartości oznaczonych wskaźników w zależności od dawki wapna oraz oddzielnie od 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 ($2F=M$).

4. USUWANIE NATURALNYCH SUBSTANCJI ORGANICZNYCH Z WODY W PROCESIE WYMIANY JONOWEJ

Naturalne substancje organiczne (NOM) stanowią jeden ze składników wód powierzchniowych, który musi być usunięty przed dostarczeniem wody do konsumentów. Nie stanowią one bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia konsumentów, jednakże ze względu na fakt, iż stanowią prekursorsy chloropochodnych organicznych, powodują wzrost wymaganych dawek koagulantów oraz środków dezynfekcyjnych, tworzą kompleksy z wieloma zanieczyszczeniami antropogenicznymi, powodują blokowanie powierzchni żywic jonowymiennych oraz membran jak i przyczyniają się do rozwoju mikroorganizmów w sieci dystrybucyjnej, powinny być usuwane z wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia (z dnia 29.03.2007) zawartość związków organicznych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, wyrażona poprzez wartość utlenialności oraz intensywność barwy, nie powinna przekraczać odpowiednio: 5 g O₂/m³ i 15 g Pt/m³. Aktualnie obowiązujące rozporządzenie Ministra Zdrowia (z dnia 20.04.2010) mówi, że barwa wody powinna być akceptowalna, zaś utlenialność wody nie powinna przekraczać 5 g O₂/m³.

Spośród wielu procesów, które pozwalają na usunięcie z wody naturalnych substancji organicznych, najczęściej do uzdatniania wody stosowane są koagulacja lub adsorpcja na węglu aktywnym. Jednak ciągle poszukiwane są inne, skuteczniejsze metody eliminowania z wody naturalnych substancji organicznych.

Takim procesem wydaje się być wymiana jonowa przy użyciu żywic anionowymiennych, której przydatność do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody opisano pod koniec lat 70-tych XX wieku. Późniejsze badania potwierdziły wysoką skuteczność usuwania makrocząsteczek organicznych z wody przy użyciu różnych typów żywic anionowymiennych. Zaobserwowano także, że w procesie wymiany jonowej możliwe jest skuteczniejsze, niż ma to miejsce w przypadku konwencjonalnych procesów uzdatniania wody, usuwanie małącząsteczkowej frakcji NOM.

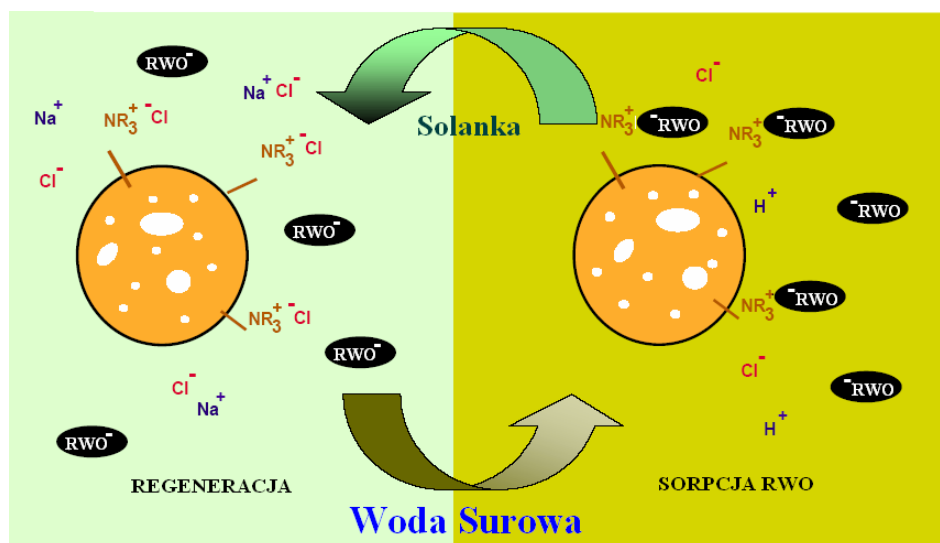
Spośród wielu typów stosowanych żywic anionowymiennych bardzo obiecującym wydaje się być anionit MIEX[®], opracowany w latach 90-tych XX wieku przez firmę Orica Watercare. Silnie zasadowy anionit MIEX[®] dawkowany jest do oczyszczanej wody w postaci zawiesiny. Dzięki małej granulacji (około 180 μm) i dużej zawartości czwartorzędowych grup amoniowych, pozwala on usunąć z wody 40-90% naturalnych substancji organicznych. W procesie tym preferencyjnie usuwane są substancje o małej masie cząsteczkowej (<10 kD).

Mikromagnesy wbudowane w strukturę żywicy pozwalają na szybką jej aglomerację, co ułatwia jej oddzielenie od oczyszczonej wody. Skuteczność separacji żywicy w procesie sedymentacji wynosi ok. 99,9%, a pozostające w wodzie jej najdrobniejsze frakcje, które powodują wtórne zanieczyszczenie wody, są usuwane w kolejnych procesach uzdatniania.

Uzdatnianie wody w procesie MIEX[®]DOC różni się znacznie od konwencjonalnego procesu wymiany jonowej. Wymiana cząsteczek NOM, występujących w postaci jonowej, zachodzi w przepływowej komorze z pełnym wymieszaniem zasilanej wodą surową, do której dodawana jest żywica MIEX[®] w postaci zawiesiny. Ilość żywicy w komorze utrzymywana jest na poziomie 0,5-3 % (obj.), w zależności od stężenia związków organicznych w wodzie. Zawiesina żywicy, wypływająca z komory mieszania, wprowadzana jest do osadnika, w którym następuje grawitacyjne jej oddzielenie od oczyszczonej wody. Zsedymetowana żywica jest ponownie zwracana do komory reakcji.

Po wyczerpaniu pojemności sorpcyjnej żywicy, jest ona poddawana regeneracji przy użyciu roztworu NaCl lub NaHCO₃.

Zasadę procesu MIEX[®]DOC przedstawiono na rys. 3.



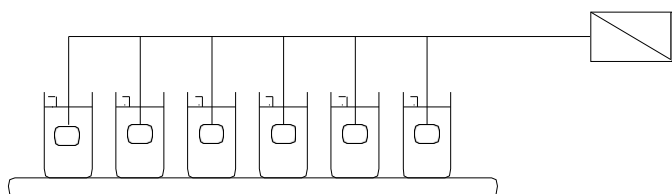
Rys . 3 . Zasada procesu MIEX[®]DOC

Cel i zakres ćwiczenia.

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z procesem MIEX[®]DOC oraz określenie wpływu wielkości dawki żywicy oraz czasu kontaktu żywicy z zanieczyszczeniami na zmianę wybranych parametrów składu fizyczno-chemicznego oczyszczonej wody.

Stanowisko badawcze

Testy kinetyczne procesu MIEX[®]DOC prowadzone są na sześciostanowiskowym mieszadle, którego schemat przedstawiono na rysunku 4. Urządzenie wyposażone jest w system regulacji prędkości obrotowej mieszadeł.



Rys.4. Schemat stanowiska laboratoryjnego do badania procesu MIEX[®]DOC.

Sposób wykonania ćwiczenia

Wykonać analizę wody surowej oznaczając: intensywność barwy, absorbancję przy długości fali 254 nm, przewodność elektrolityczną, pH, zasadowość, stężenie chlorków oraz rozpuszczonego węgla organicznego.

Do 2 cylindrów wlać odpowiednio 2,5 i 15 cm³ żywicy MIEX[®]. Cylindry odstawić na 20 min (w celu zagęszczenia żywicy) ewentualnie korygując zawartość żywicy. Usunąć z cylindrów ciecz nad żywicy.

Do 2 zlewek wlać, po uprzednim zamieszaniu, 1 dm³ badanej wody. Zlewki ustawić na mieszadle, opuścić łopatki mieszadeł i włączyć mieszanie. Ustalić obroty mieszadeł na ok. 150 obr/min. Do kolejnych zlewek wlać odpowiednie ilości żywicy (do wypłukania żywicy z cylindrów używać wody zgromadzonej w zlewkach) i skorygować prędkość obrotową mieszadeł tak, aby cały czas żywica pozostawała w zawieszeniu. Cały test prowadzony jest przez 60 minut. Przez pierwsze 20 minut próby do analiz pobierać co 5 minut, a następnie co 10 min, bez przerw w mieszaniu.

W pobranych próbach wody oznaczyć: intensywność barwy, absorbancję przy długości fali 254 nm oraz stężenie rozpuszczonego węgla organicznego. Dodatkowo, w próbach po 60 min, oznaczyć przewodność elektrolityczną, pH, zasadowość i stężenie chlorków.

Opracowanie wyników badań

Wyniki analiz oraz obliczone stopnie zmniejszenia barwy, absorbancji 254 nm i stężenia rozpuszczonego węgla organicznego zestawić tabelarycznie oraz przedstawić na

wykresach. W tabeli zestawieć także zmiany pozostałych mierzonych parametrów. Przeprowadzić dyskusję uzyskanych wyników badań. W oparciu o uzyskany stopień obniżenia intensywności barwy absorbancji 254 nm i stężenia rozpuszczonego węgla organicznego wyznaczyć optymalne parametry prowadzenia procesu.

Stopnie zmniejszenia wartości analizowanych wskaźników zanieczyszczeń (η_x) wyznaczyć ze wzoru

$$\eta_x \% = \frac{x_p - x_k}{x_p} \cdot 100$$

gdzie x_p – wartość wskaźnika x wody surowej,

x_k - wartość wskaźnika x wody oczyszczonej.

LITERATURA

- M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, W. ADAMSKI: Usuwanie substancji organicznych z wody w technologii MIEX[®]DOC. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2006, nr 2, ss.14-18.
- M. SLUNJSKI, A. BIŁYK, K. CELER: Usuwanie substancji organicznych z wody na makroporowatych namagnetyzowanych żywicach anionowych MIEX[®]. *Ochrona Środowiska*, 2004, nr 2, ss. 11-14.
- M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, M. SLUNJSKI, K. CELER: Zastosowanie testów naczyńiowych do oceny skuteczności usuwania substancji organicznych z wody w procesie MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 2, ss. 3-7.
- M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, M. SLUNJSKI, T. SICIŃSKI, J. STRÓŻ: Badania pilotowe skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 4, ss. 19-26.
- www.miexresin.com

5. CHLOROWANIE DO PUNKTU PRZEŁAMANIA

Ze względu na skażenie biologiczne wód powierzchniowych i płytkich wód podziemnych, konieczne jest przeprowadzanie procesu dezynfekcji wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi. Celem dezynfekcji wody jest zniszczenie żywych i przetrwalnikowych form organizmów patogennych oraz zapobieganie ich wtórnemu rozwojowi w sieci wodociągowej. Działanie czynników dezynfekujących stosowanych w zakładach uzdatniania wody obejmuje nieodwracalną destrukcję komórek, zakłócenie procesów metabolicznych a także zakłócenie biosyntezy i wzrostu patogenów. Procesy dezynfekcji dzieli się na metody:

- fizyczne (gotowanie wody, pasteryzację, zastosowanie ultradźwięków, promieniowanie UV, promieniowanie gamma),
- chemiczne (dawkowanie do wody silnych utleniaczy takich jak chlor, podchloryn sodowy, dwutlenek chloru, chloraminy, ozon, brom, jod).

W praktyce najczęściej stosowane są metody chemiczne z wykorzystaniem chloru i preparatów chlorowych. Parametrem określającym zdolność dezynfektantów do utleniania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych lub domieszek obecnych w oczyszczanej wodzie jest potencjał redoks – im większa jest jego wartość, tym związek wykazuje silniejsze działanie utleniające. Na podstawie wielkości potencjału redoks (Eh), można uszeregować dezynfektanty według malejącej siły utleniania w następujący sposób:

ozon (O_3) > dwutlenek chloru (ClO_2) > chlor wolny (Cl_2) > brom (Br_2) > jod (I_2).

Potencjałowi redoks nie odpowiada siła bakteriobójcza, która oprócz wartości Eh zależna jest od zdolności dezynfektanta do penetracji przez błonę komórkową niszczonego patogenu i siły destrukcji. Zdolność dezynfekcyjna podstawowych dezynfektantów względem bakterii i wirusów maleje wraz z szeregiem:

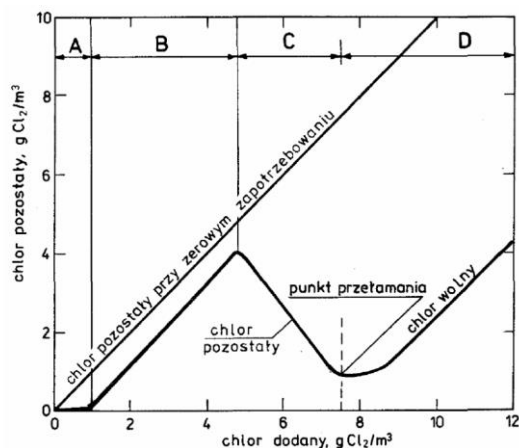
ozon (O_3) > dwutlenek chloru (ClO_2) > chlor wolny (Cl_2) > chloraminy (NH_2Cl , $NHCl_2$).

Chlor wprowadzany do wody naturalnej łączy się z jej domieszkami, tworząc produktu nieposiadające właściwości bakteriobójczych lub produkty o właściwościach bakteriobójczych. Procesy wytwarzające produkty bezwartościowe pod względem dezynfekcji powodują stratę chloru jako czynnika dezynfekującego. W procesach tych chlor jest zużywany na procesy utleniania składników mineralnych lub na utlenianie i chlorowanie związków organicznych. Ilość chloru potrzebna na pokrycie wszystkich procesów zażywiających chlor do momentu pojawienia się w wodzie chloru pozostałego nazywa się ogólnym zapotrzebowaniem

chloru. W praktyce, zapotrzebowanie chloru oznacza najmniejszą wartość chloru wolnego (w g/m^3) dodanego do 1 m^3 wody o temperaturze 293 K, który po 30 min kontaktu chloru z wodą daje $0,1 \text{ g}/\text{m}^3$ pozostałego chloru.

Jeżeli oczyszczana woda zawiera azot amonowy to podczas chlorowania tworzą się związki azotu i chloru zwane ogólnie chloraminami. Związki te wykazują działanie bakteriobójcze, jednak ze względu na powolną hydrolizę, chloraminy charakteryzują się niższą od innych związków chlorowych zdolnością do dezynfekcji. Przykładowo, jeżeli działanie bakteriobójcze chloru wolnego jest niezwykle silne i dla zniszczenia bakterii chorobotwórczych wystarczą nieznaczne dawki (rzędu setnych części g/m^3) i czas kontaktu rzędu kilku minut, to dla analogicznego skutku z użyciem chloramin, niezbędne dawki powinny być nawet kilkudziesięciokrotnie wyższe, a czas kontaktu znacznie wydłużony. Zaletami chloramin są: trwałość w wodzie przez długi czas, brak reaktywności wobec wielu składników wód naturalnych, które reagują na chlor, a także brak wrażliwości na światło.

Na rys. 5 przedstawiono przebieg procesu chlorowania wody zawierającej azot amonowy. Na podstawie krzywej, zaobserwować można, że początkowo zawartość chloru pozostałego wzrasta, osiągając pewne maksimum na końcu odcinka B, a następnie spada do końca odcinka C, po czym ponownie zaczyna wzrastać. Odcinek A wyraża niezwłoczne zużycie chloru na utlenienie związków łatwo utleniających się. Odcinek B odpowiada tworzeniu się chloramin w wyniku dodania chloru do wody zawierającej azot amonowy. Po użyciu nadmiaru chloru (odcinek C) zawartość chloru pozostałego zmniejsza się, w skutek rozkładu chloramin pod wpływem dodanego chloru. Zawartość chloru pozostałego spada teoretycznie do zera w punkcie przełamania. Po jego przekroczeniu, w wodzie występuje jedynie wolny chlor użyteczny, którego ilość wzrasta proporcjonalnie do ilości wprowadzonej poza ten punkt.



Rys.5. Krzywa przebiegu chlorowania wody zawierającej azot amonowy.

Cel i zakres ćwiczenia

Doświadczalne określenie przebiegu chlorowania wody zawierającej azot amonowy oraz wyznaczenie zapotrzebowania wody na chlor.

Wykonanie ćwiczenia

Wykonać analizę wody surowej oznaczając: stężenie azotu amonowego (metodą bezpośredniej nessleryzacji) oraz pH. Określić miano wody chlorowej poprzez oznaczenie w niej stężenia chloru metodą jodometryczną.

Znając miano wody chlorowej oraz stężenie azotu amonowego w wodzie poddawanej chlorowaniu, należy po ustaleniu z prowadzącym przyjąć dawki chloru w przedziale 2-30 mg Cl/dm³, po czym – uwzględniając miano wody chlorowej – należy przeliczyć dawkę chloru (w mgCl₂/dm³) na objętość wody chlorowej (w cm³ wody chlorowej na 500 cm³ wody poddawanej chlorowaniu).

Następnie odmierzyć po 0,5 dm³ badanej wody i przelać do 10–12 butelek z doszlifowanym korkiem. Do przygotowanych butelek z badaną wodą dodać rosnąco kolejne objętości wody chlorowej (butelka z wodą chlorową musi być zamykana po dodaniu każdej dawki), odpowiadające przyjętym dawkom chloru, po czym szczelnie zamknąć butelki a ich zawartość intensywnie wymieszać.

Po czasie kontaktu 30 min, oznaczyć we wszystkich próbkach wody stężenie chloru pozostałego (metodą jodometryczną) oraz pH i stężenie azotu amonowego (metodą bezpośredniej nessleryzacji).

Opracowanie wyników badań

Uzyskane wyniki przedstawić w formie wykresów obrazujących zmianę zawartości chloru pozostałego oraz azotu amonowego w funkcji dawki chloru. Na podstawie przebiegu zmian stężenia chloru pozostałego w funkcji dawki chloru określić zapotrzebowanie wody na chlor oraz wyznaczyć wartość stosunku dawki chloru w punkcie przełamania do wyjściowej zawartości azotu amonowego w wodzie. Przedyskutować otrzymane wyniki.

LITERATURA

„Oczyszczanie wody”, A.L. Kowal, M. Świdorska-Bróż, PWN, Warszawa 2003.
„Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody Skrypt, B.i E. Gomółkowie, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1992 (lub wydania wcześniejsze).