



Politechnika Wroclawska

KATEDRA TECHNOLOGII OCZYSZCZANIA WODY I ŚCIEKÓW

INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH

Specjalność: Zapatrzenie w Wodę i Usuwanie Ścieków II stopień

OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW

Opracowali:

mgr inż. Krzysztof Ratkiewicz

mgr inż. Aleksandra Rogowska

mgr inż. Dorota Szypulska

mgr inż. Bartosz Zięba

dr inż. Kamil Janiak

dr inż. Stanisław Miodoński

dr inż. Mateusz Muszyński-Huhajło*

WROCLAW 2022

* uwagi i błędy proszę zgłaszać mailowo: mateusz.muszynski-huhajlo@pwr.edu.pl

Spis treści

ĆWICZENIE 2. PORÓWNANIE KINETYKI PROCESU NITRYTACJI I PEŁNEJ NITRYFIKACJI	3
ĆWICZENIE 7. OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH Z WYKORZYSTANIEM METOD CHEMICZNYCH I BIOLOGICZNYCH	11

Ćwiczenie 2.

PORÓWNANIE KINETYKI PROCESU NITRYTACJI I PEŁNEJ NITRYFIKACJI

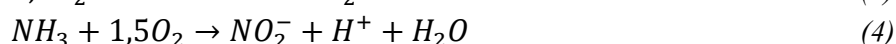
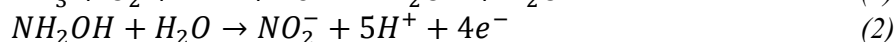
Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest porównanie dynamiki procesu utleniania azotu amonowego przez osad czynny wykorzystywany do oczyszczania ścieków komunalnych i odcieków z procesu odwadniania osadu przefermentowanego

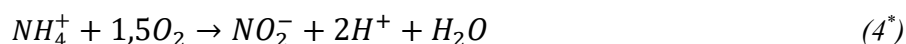
Wstęp

Nitryfikacja jest biochemicznym procesem utleniania azotu amonowego do azotanów (V), przebiegającym dwuetapowo, z azotanami (III) jako produktem pośrednim. Za I fazę nitryfikacji (nitrytację, z ang. nitritation) odpowiedzialne są nitryfikanty I fazy (AOB; ang. ammonium oxidizing bacteria). Produkt ich metabolizmu ($N-NO_2$) jest następnie utleniany do $N-NO_3$ przez bakterie II fazy nitryfikacji (nitratacji, z ang. nitrataion) określane skrótem NOB (ang. nitrite oxidizing bacteria).

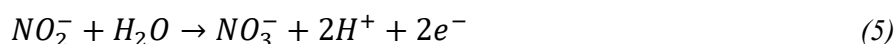
Proces nitryfikacji prowadzony jest przez dwie, niespokrewnione filogenetycznie grupy mikroorganizmów, które uzyskują energię z utleniania azotu amonowego w czasie nitrytacji (AOB) lub azotanów (III) podczas nitratacji (NOB). Bakterie AOB, przy udziale monoooksygenazy amonowej (AMO), utleniają amoniak do hydroksyloaminy stanowiącej produkt przejściowy (1). Dalej jest ona utleniana do azotanów (III), przy udziale oksydoreduktazy hydroksyloaminy (HAO) (2), a całej reakcji towarzyszy zużycie tlenu przez oksydazę cytochromową w związku z transportem elektronów generującym energię na potrzeby metabolizmu komórkowego (3). Poniżej przedstawiono poszczególne etapy nitrytacji oraz zapis sumaryczny procesu (4):



Uwzględniając zależność form azotu amonowego (NH_4^+ i NH_3) od stężenia jonów wodorowych ($NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$) otrzymujemy alternatywną postać równania (4*):



Bakterie NOB utleniają powstałe w I fazie azotany (III) do azotanów (V) przy udziale oksydoreduktazy azotynowej (NOR) bez tworzenia produktów pośrednich, a dodatkowy atom tlenu pochodzi z cząsteczki wody (5). Tlen cząsteczkowy wiązany jest przez oksydazę cytochromową z wytworzeniem energii (6).



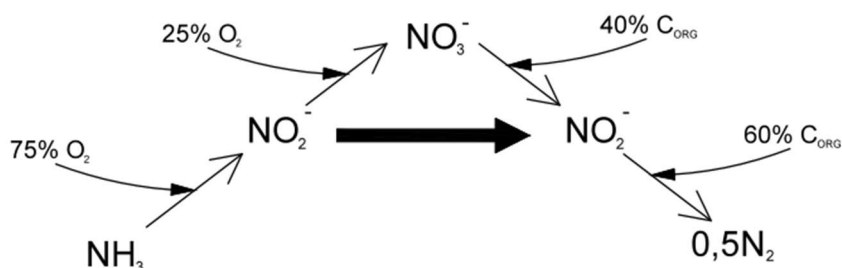
Obie grupy bakterii prowadzą metabolizm autotroficzny, pozyskując węgiel niezbędny do syntezy biomasy na drodze wiązania CO₂ w cyklu Calvina. Sprawia to, że niemal 80% energii pozyskiwanej z utleniania azotu amonowego/azotanów (III) zużywane jest w tym procesie. Asymilacja 1 mola C wymaga utleniania odpowiednio około 35 mol N-NH₄ lub 100 mol N-NO₂. W rezultacie, tak duże zużycie pozyskiwanej energii na asymilację węgla nieorganicznego przekłada się na relatywnie niską szybkość przyrostu tych bakterii, co w istotny sposób wpływa na sposób eksploatacji układów do oczyszczania ścieków z nityfikacją.

W obu przypadkach ostatecznym akceptorem elektronów jest tlen - równania (3) i (6). Z równań (4*) i (7) wynika, że do pełnego utlenienia 1 g N-NH₄ niezbędne jest dostarczenie 4,57 g O₂, z czego 3,43 g O₂ zużywane jest podczas produkcji azotanów (III), a 1,14 g O₂ na potrzeby utlenienia ich do azotanów (V). W rzeczywistości wartości te są nieco niższe, ponieważ zaprezentowane równania nie uwzględniają procesu syntezy komórek przyrastającej biomasy.

Jony wodorowe uwalniane podczas nitytacji - równanie (4) - powodują zużycie zasadowości, której wyczerpanie może prowadzić do spadku pH. Utlenienie 1 g N-NH₄ prowadzi do zużycia 7,14 g zasadowości wyrażanej jako CaCO₃. Po uwzględnieniu asymilacji CO₂ wskaźnik ten wyniesie 7,07 g CaCO₃/g N-NH_{4,utlenionego}.

Skrócona nityfikacja-denitryfikacja

Prowadzenie procesu pełnej nityfikacji, tzn. utlenienie azotu amonowego do azotanów (V), i ich późniejsza denitryfikacja, stanowi najpopularniejszą metodę usuwania azotu ze ścieków. Dążąc do minimalizacji kosztów eksploatacyjnych zwrócono uwagę na możliwość prowadzenia procesu nityfikacji w sposób skrócony, w którym końcowym produktem utleniania azotu amonowego pozostają azotany (III). Utlenienie ładunku azotu amonowego wyłącznie do azotanów (III) będzie skutkowało obniżeniem zapotrzebowania na tlen o 25%, co w istotny sposób zmniejszy zużycie energii elektrycznej na napowietrzanie. Kolejną korzyścią płynącą z prowadzenia tego procesu jest niższe o 40% zapotrzebowanie na biodegradowalne związki organiczne w procesie denitryfikacji. To ostatnie pozwala wydatnie zwiększyć potencjał denitryfikacyjny układu, poprawiając tym samym efektywność usuwania azotu i/lub zmniejszając koszty dawkowania zewnętrznego źródła węgla. Poza tym następuje zmniejszenie produkcji osadu nadmiernego, a więc i kosztów jego przeróbki. Rysunek 1 obrazuje jak na tle konwencjonalnych przemian z pełną nityfikacją–denitryfikacją przebiega proces skrócony z pominięciem produkcji azotanów (V).



Rysunek 1. Przebieg procesu skróconej nityfikacji–denitryfikacji (pogrubiona strzałka) na tle konwencjonalnej drogi usuwania azotu na drodze pełnej nityfikacji–denitryfikacji.

Osiągnięcie skróconej drogi usuwania azotu wymaga zahamowania produkcji azotanów (V) przez bakterie NOB. Wymaga to utrzymywania odpowiednich warunków eksploatacyjnych w reaktorze osadu czynnego, sprzyjającym wywołaniu selektywnej inhibicji nitratacji. Dotychczas zidentyfikowano szereg czynników umożliwiających wywołanie takiego stanu, spośród których należy wymienić: wiek osadu, temperaturę, stężenie tlenu rozpuszczonego, odczyn oraz stężenie substancji inhibujących.

Wiek osadu

Odpowiednia kontrola wieku osadu jest czynnikiem warunkującym prowadzenie efektywnego procesu nityfikacji. Z uwagi na różnice kinetyki przyrostu obu grup nityfikantów, możliwe jest eksploatawanie układu technologicznego przy wieku osadu pozwalającym na selektywnym wymywaniu bakterii NOB. Bakterie AOB charakteryzują się szybszą kinetyką wzrostu niż NOB. Ustalenie roboczego wieku osadu (WO) w przedziale pomiędzy minimalnymi wartościami WO niezbędnym do utrzymania w reaktorze AOB i NOB pozwoli na wymywanie z układu nityfikantów II fazy i akumulacji azotanów (III).

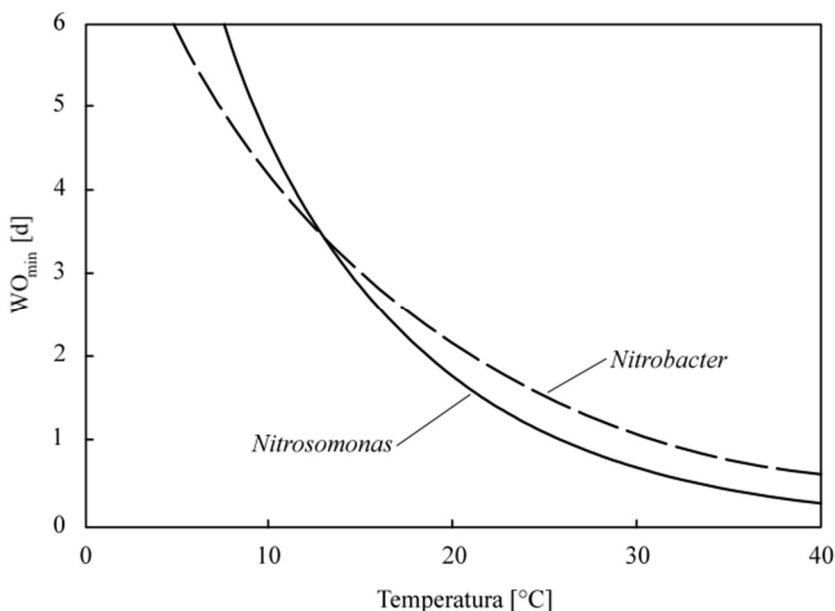
$$WO_{\min, AOB} < WO < WO_{\min, NOB} \quad (8)$$

Doświadczenia płynące z eksploatacji układów ze skróconą nityfikacją w pełnej skali technicznej wykazały, że odpowiedni WO dla zapewnienia znaczącej akumulacji N-NO₂ mieści się w przedziale około 1,5–3 d. Minimalny wiek osadu dla każdej grupy nityfikantów zależy od szeregu czynników wpływających na ich szybkość przyrostu netto, tj. różnicę obserwowanej stałej szybkości przyrostu i stałej szybkości obumierania w warunkach prowadzenia procesu. Stała szybkości przyrostu nityfikantów zależy od dostępności substratów, temperatury (decydującej o wartości maksymalnej stałej szybkości przyrostu) oraz obecności substancji toksycznych i inhibitujących.

Zebrane doświadczenia wskazują, że wiek osadu nie jest parametrem warunkującym krytycznie możliwość realizacji skróconej nityfikacji. Możliwe jest to również przy długich WO, ale wymaga zastosowania innych czynników wywołujących selektywną inhibicję NOB.

Temperatura

Temperatura procesu odgrywa kluczową rolę, decydując o tempie metabolizmu prowadzonego przez bakterie nityfikacyjne. Nityfikanty obu grup wykazują różną wrażliwość na temperaturę otoczenia.



Rysunek 2. Minimalny wiek osadu dla grup nityfikantów (Nitrosomonas – AOB, Nitrobacter – NOB) w różnych temperaturach.

Bakterie AOB posiadają większe wartości stałej szybkości przyrostu niż NOB w temperaturach powyżej około 14°C (rysunek 2), co w konsekwencji przekłada się na odpowiednio krótszy

minimalny wiek osadu i daje możliwość wymywania NOB z reaktora przy odpowiednio wysokiej temperaturze i krótkim wieku osadu.

Stężenie tlenu rozpuszczonego

W procesie nityfikacji tlen, jako ostateczny akceptor elektronów, warunkuje możliwość prowadzenia procesu. Zgodnie z tradycją inżynierską przyjęto, że stężenie tlenu na poziomie $2 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ jest optymalne dla prowadzenia procesu pełnej nityfikacji, zarówno pod kątem efektywności procesu, jak i kosztów eksploatacyjnych. Duża rozpiętość stałych powinowactwa tlenu dla AOB ($0,2\text{--}0,7 \text{ g O}_2/\text{m}^3$) oraz NOB ($0,4\text{--}1,5 \text{ g O}_2/\text{m}^3$) sprawia, że odpowiednia kontrola stężenia tlenu może być kolejnym czynnikiem pozwalającym na wymuszenie przebiegu procesu nityfikacji z pominięciem produkcji azotanów (V). Istotną rolę tlenu w utrzymaniu stabilnej skróconej nityfikacji potwierdzono doświadczalnie, wykazując, że utrzymywanie niskiego stężenia tlenu ($0,4\text{--}0,7 \text{ g O}_2/\text{m}^3$) daje możliwość osiągnięcia zadowalającego stopnia usunięcia NOB z układu.

Odczyn

Wpływ odczynu na proces nityfikacji jest powszechnie znany. Stężenie jonów H^+ wpływa znacznym stopniu na aktywność enzymatyczną nityfikantów obu faz, co przekłada się na przebieg procesu. Optymalne pH dla poszczególnych grup nityfikantów mieści się w zakresie $8,2\pm 0,3$ dla AOB oraz $7,9\pm 0,4$ dla NOB. Poza bezpośrednim wpływem na metabolizm bakterii w roztworach zawierających azot amonowy i azotany (III), pH i temperatura decydują o równowadze pomiędzy ich jonowymi i niejonowymi formami, odpowiednio w postaci wolnego amoniaku (FA, N-NH_3) i wolnego kwasu azotowego (III) (FNA, N-HNO_2). Z uwagi na toksyczność tych niejonowych form dla wielu mikroorganizmów oraz kluczową rolę NH_3 jako bezpośredniego substratu w procesie nityfikacji, kontrola odczynu pH, przekładająca się na utrzymywanie ich stężeń na odpowiednim poziomie, może w znacznym stopniu wpływać na szybkość poszczególnych faz nityfikacji, a także służyć jako czynnik wywołujący selektywną inhibicję bakterii NOB w procesie skróconej nityfikacji.

Inhibicja wolnym amoniakiem (FA)

Wysokie stężenia wolnego amoniaku mają negatywny wpływ na aktywność nityfikantów obu faz, jak również na inne bakterie wykorzystywane w procesach biologicznego oczyszczania ścieków. Każda z grup mikroorganizmów charakteryzuje się innym stopniem wrażliwości na działanie tej substancji, co, zwłaszcza w przypadku nityfikantów, może być wykorzystane do kontroli populacji bakterii NOB i w efekcie wywołania nityfikacji drogą skróconą. Rezultaty badań jednoznacznie wykazały, że NOB charakteryzują się znacznie wyższą wrażliwością na stężenia wolnego amoniaku. Inhibicja tej grupy bakterii pojawia się przy stężeniach powyżej $0,1 \text{ g N-NH}_3/\text{m}^3$ przy całkowitym zahamowaniu ich aktywności powyżej stężenia $1,0 \text{ g N-NH}_3/\text{m}^3$, podczas gdy dla nityfikantów AOB progi te wynosiły odpowiednio 10 i $150 \text{ g N-NH}_3/\text{m}^3$. Tak duże różnice w progach inhibicji pomiędzy obiema grupami bakterii pozwalają traktować stężenie FA jako potencjalny czynnik pozwalający na selektywne usunięcie NOB z biocenozy osadu czynnego.

Inhibicja wolnym kwasem azotowym (III) (FNA)

Stężenie wolnego kwasu azotowego (III) zależy od warunków panujących w reaktorze, w którym gromadzi się azot azotanowy (III), a więc w układach z niepełną nityfikacją. Podobnie jak w przypadku FA, również FNA ma toksyczny wpływ na szereg mikroorganizmów osadu czynnego.

Za stężenie graniczne, powyżej którego obserwuje się częściową inhibicję nityfikacji, uznaje się $0,2 \text{ g N-HNO}_2/\text{m}^3$. Całkowita inhibicja następuje powyżej $2,8 \text{ g N-HNO}_2/\text{m}^3$. Progi inhibicji określone dla bakterii z gatunku *Nitrobacter* wynoszą około $0,035 \text{ g N-HNO}_2/\text{m}^3$. Analogicznie do

wolnego amoniaku, również w przypadku wolnego kwasu azotowego (III), nityfikanty z grupy AOB charakteryzują się znacznie wyższą tolerancją na działanie tej substancji niż NOB: 50% spadek aktywności tych mikroorganizmów możemy odnotować dopiero w stężeniach powyżej około $0,4 \text{ g N-HNO}_2/\text{m}^3$. Tak znaczne różnice stężeń wywołujących inhibicję poszczególnych grup nityfikantów pozwalają traktować FNA jako skuteczne narzędzie do selektywnej inhibicji NOB.

Literatura:

van Loosdrecht, M. C., Nielsen, P. H., Lopez-Vazquez, C. M., & Brdjanovic, D. (Eds.). (2016). *Experimental methods in wastewater treatment*. IWA publishing.

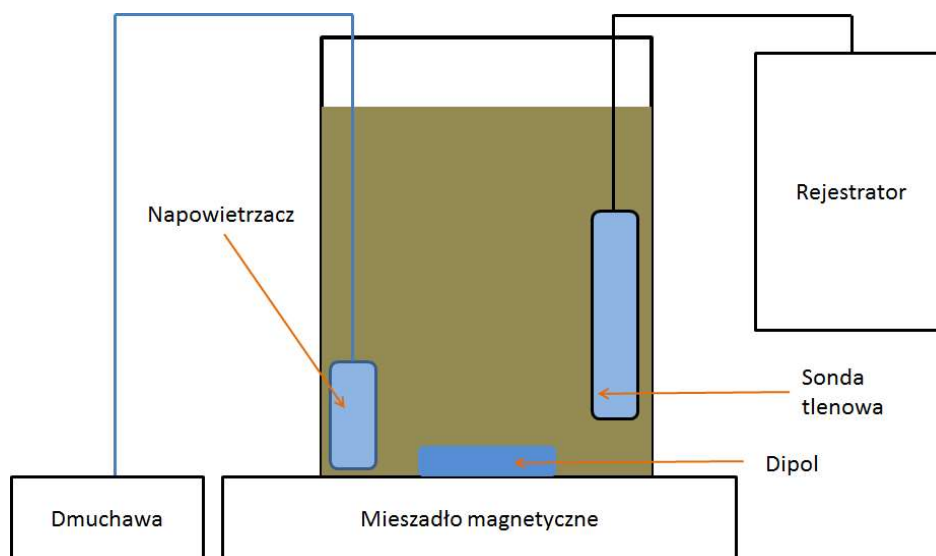
Metcalf, L., Eddy, H. P., & Tchobanoglous, G. (1991). *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse* (Vol. 4). New York: McGraw-Hill.

Tomaszewski, M., Cema, G., & Ziemińska-Buczyńska, A. (2017). Nowe trendy w usuwaniu azotu amonowego ze ścieków: nitytacja–anammox w niskiej temperaturze. *Inżynieria Ekologiczna*, 18(2).

Miodoński, S., Muszyński-Huhajło, M., & Rucka, K. (2018). Impact of nitrification rate test procedure on results in activated sludge tests. *Proceedings of ECOpole*, 12.

Sposób wykonania ćwiczenia

Schemat stanowiska przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Schemat stanowiska badawczego

Przebieg ćwiczenia:

1. zlewkę ustawić na mieszadle magnetycznym, włożyć dipol i uruchomić mieszanie zapewniające efektywne wymieszanie reaktora,
2. osad czynny wymieszać i pobrać próbkę na stężenie osadu,
3. do zlewki wlać 2.0 dm^3 osadu czynnego,
4. na statywie zamontować sondę tlenową oraz sondę pH,
5. sondę podłączyć pod rejestrator,
6. włączyć rejestrator i ustawić datę, godzinę oraz interwał zapisu danych na 1 minutę,
7. włączyć mieszadło magnetyczne i sprawdzić, czy dipol wiruje prawidłowo,
8. do zlewki dodać naważkę chlorku amonu odpowiadającą podbiciu stężenia azotu amonowego do $45 \text{ gN}/\text{m}^3$ (pełna nityfikacja, osad z KOCz) lub $100 \text{ gN}/\text{m}^3$ (częściowa nityfikacja, osad z ciągu bocznego),

9. rozpocząć pobieranie próbek na azot amonowy i azot azotynowy z interwałem dobranym w zależności od dynamiki procesu. Objętość pojedynczej próbki to 10 ml,
10. pobrane próbki należy natychmiast filtrować,
11. na bieżąco kontrolować pH i utrzymywać je w zakresie 7.0-7,2,
12. niewykonane na zajęciach oznaczenia zostaną uzupełnione przez prowadzącego.

Lista wykonywanych oznaczeń i potrzebnego sprzętu

1. azot amonowy (test kuwetowy)
 2. azot azotynowy (test kuwetowy)
 3. azot azotanowy (test kuwetowy)
 4. zasadowość
 5. zawiesiny (metoda wagowa pośrednia)
- mieszkadło magnetyczne z dipolem
 - zlewka 2 litrowa na osad czynny
 - dwa litry osadu czynnego z ciągu głównego i bocznego
 - sonda tlenowa
 - sonda pH
 - statyw do montażu sondy
 - rejestrator stężenia tlenu
 - pipeta do poboru próbek z przyciętą końcówką
 - chlorek amonu
 - 8% NaHCO₃
 - spektrofotometr
 - testy kuwetowe na azot amonowy, azot azotynowy i azot azotanowy
 - statyw z probówkami
 - pipeta do wykonania oznaczeń
 - strzykawki do sączenia z sączkami i watą

Opracowanie wyników

Wyniki analiz należy wraz z danymi z sond wpisać do arkusza MS Excel. W ramach przygotowania danych pomiarowych przed dalszą analizą należy wykorzystać wyłącznie dane gromadzone przez czujniki w trakcie testu (poprzez usunięcie punktów niemiarodajnych lub nie prezentujących warunków w trakcie eksperymentu).

Warunki prowadzenia eksperymentu

Parametry procesowe (pH, temperatura, stężenie tlenu) należy przedstawić na wykresie wraz z obliczeniem wartości średnich, odchyłeń standardowych i przedziałów ufności dla średnich oraz skomentować ich potencjalny wpływ na badany proces.

Wyniki oznaczeń analitycznych

Wyniki analiz azotu amonowego, azotynów i azotanów prześledzić pod kątem wartości potencjalnie błędnych (w razie potrzeby usunąć je z dalszych analiz) i dla każdej z form azotu określić zbiór danych, na podstawie którego określona zostanie kinetyka ubytku/przyrostu ich stężenia w czasie.

Kinetykę poszczególnych faz wyznaczyć za pomocą regresji liniowej (wraz z wykresem) oraz przedstawić wartość współczynnika korelacji dla każdej z nich. Porównać zgodność dynamiki

ubytku substratów ze wzrostem stężenia powstających produktów. Obliczoną objętościową sprawność procesu (zarówno I jak i II fazy nitryfikacji) przeliczyć w oparciu o wyniki oznaczeń stężenia osadu na wartości jednostkowe (w przeliczeniu na gram suchej masy organicznej) i porównać wyniki ze sobą, komentując potencjalne różnice i ich przyczyny. Wyniki uzyskane dla bakterii AOB ustandaryzować dla temperatury 20°C zgodnie ze wzorem:

$$R_{nit,20} = R_{nit,T} \cdot \theta^{(20-T)}$$

Wartość współczynnika korekcyjnego (θ) przyjąć w przypadku osadu czynnego z KOCZ na poziomie 1,072 natomiast w przypadku osadu z ciągu bocznego na poziomie 1,121. Uzyskane rezultaty porównać ze sobą i skomentować.

Dla uzyskanych wartości kinetyki procesu przeprowadzić obliczenia doboru wymaganej kubatury reaktora biologicznego dla parametrów ścieków podanych przez prowadzącego.

Pytania kontrolne

1. Jaka jest różnica pomiędzy procesem pełnej nitryfikacji a częściowej nitrytacji?
2. Jakie zalety daje prowadzenie procesy częściowej nitrytacji i gdzie jest wykorzystywany?
3. Jakie czynniki wpływają na aktywność bakterii NOB?
4. Czy prowadzenie procesu skróconej nitryfikacji-denitryfikacji daje korzyści ekonomiczne i technologiczne operatorom oczyszczalni ścieków? Jeżeli tak to jakie?
5. Jak temperatura wpływa na kinetykę procesu nitryfikacji?

FORMULARZ WYNIKÓW ANALIZ

Badania szybkości procesu nityfikacji i skróconej nityfikacji

Oznaczenie stężenia osadu

Nazwa próby		Objętość	Masy krystalizatorów, g		
			MO (pusty)	M ₁₀₆ (Wysuszony)	Różnica
Próbka 1	„całe”	50			
	„przesącz”	50			
Próbka 2	„całe”	50			
	„przesącz”	50			

Wyniki:

Stężenia g/m ³	Sucha pozostałość	Substancje rozpuszczone	Zawiesiny
Próbka 1			
Próbka 2			

Oznaczenie azotu amonowego i azotynowego

Nr próbki	Czas poboru, min	N-NH ₄ , g N/m ³	N-NO ₂ , g N/m ³	N-NO ₃ , g N/m ³	Zasadowość
1	0 ⁺				
2	15				
3	30				
4	45				
5	60				
6	75				
7	90				
8	105				
9	120				

Założenia do obliczeń w sprawozdaniu (podaje prowadzący):

Dobowy przepływ ścieków:

Stężenie azotu ogólnego w ściekach surowych:

Stężenie azotu amonowego w ściekach surowych:

Temperatura letnia:

Temperatura zimowa:

Ćwiczenie 7.

OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH Z WYKORZYSTANIEM METOD CHEMICZNYCH I BIOLOGICZNYCH

Cel ćwiczenia:

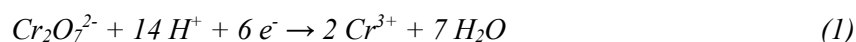
Celem ćwiczenia jest unieszkodliwienie ścieków przemysłowych na przykładzie ścieków chromowych oraz ich neutralizacja ługiem sodowym.

Wstęp

Ścieki przemysłowe, choć nie stanowią zagrożenia bakteriologicznego, zawierają często substancje nieulegające biodegradacji w zbiornikach naturalnych (np. pestycydy, masy plastyczne, związki powierzchniowo czynne czy inne) lub wręcz substancje toksyczne (np. cyjanki, sole ołowiu, rtęci, arsenu). Nawet nietoksyczne chlorki, siarczany, fosforany nieorganiczne stają się szkodliwe, jeśli są wprowadzane ze ściekami w dużych stężeniach.

Grupę ścieków chromowych tworzą popłuczyny 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). Chrom powstaje w ściekach przeważnie w postaci jonów CrO_4^{2-} , który nadaje im lekko żółte zabarwienie. Stężenie chromu (VI) w ściekach waha się pomiędzy 5-200 g/m³. Ścieki zawierające związki chromu (VI) należą do bardzo trujących i bez oczyszczania nie mogą być odprowadzane do kanalizacji miejskiej lub wód powierzchniowych.

Ponieważ związki chromu (VI) (chromiany i dichromiany) są silnymi utleniaczami i silnymi toksynami, pierwszym zabiegiem zmniejszającym ich toksyczność jest redukcja chromu, która zachodzi zgodnie z równaniem (1):



Już zmiana stopnia utlenienia chromu z VI na III obniża jego toksyczność w stosunku do organizmów wodnych o dwa rzędy wielkości. Z równania reakcji wynika, że do redukcji jednego mola jonów dichromianowych potrzeba aż 14 moli jonów wodorowych. Jeśli jonów wodorowych ubywa, szybkość reakcji maleje do zera. Tym tłumaczy się dużą szybkość reakcji przy niskim pH i jej zmniejszenie wraz ze wzrostem pH.

Wybór sposobu oczyszczania ścieków zależy od wielu czynników, wśród nich zawartości poszczególnych form danego pierwiastka w ścieku, ich stężeń, obecności innych zanieczyszczeń, żądanego (końcowego) stężenia, głównych i operacyjnych kosztów procesu, ale także norm dotyczących ochrony środowiska. Dużą rolę odgrywa również dostępność aparatury, sprzętu i substancji chemicznych, stosowanych w procesie uzdatniania. Dokładna analiza procesu technologicznego może wskazać także inne drogi walki z powstającymi odpadami, np. recyrkulację odpadów lub wykorzystanie ich jako surowców w innych technologiach.

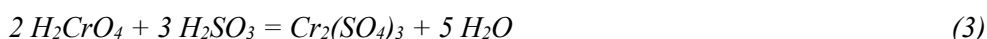
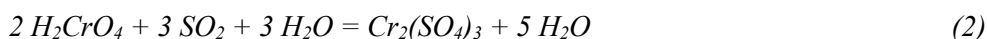
Metody unieszkodliwiania ścieków chromowych:

1. Metody chemiczne z zastosowaniem reduktorów.

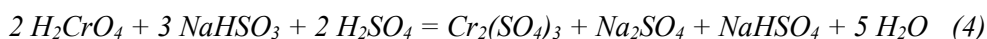
Metody strąceniowe stosowane do usuwania chromu (III) ze ścieków nie mogą być stosowane do oczyszczania związków chromu (VI), który jest dobrze rozpuszczalny w wodzie. Z tego powodu do usuwania chromu (VI) ze ścieków tradycyjnie stosowany jest schemat dwustopniowy: redukcja chromu (VI) do chromu (III) w środowisku kwasowym i strącanie wodorotlenku chromu przez alkalizację wodorotlenkiem. Jako reduktory stosowane są wtedy związki siarki na stopniu utlenienia IV (dinitlenek siarki, wodorosiarczan (IV), siarczan (IV) i disiarczan (IV) sodu). Natomiast strącanie $\text{Cr}(\text{OH})_3$ następuje najczęściej pod wpływem wapna, ale możliwe jest również stosowanie sody i wodorotlenku sodu.

Reakcje redukcji chromu (VI) w środowisku kwasowym zachodzą zgodnie z następującymi równaniami:

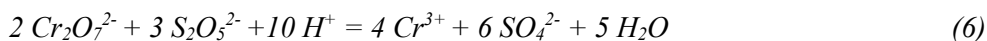
a) Przy zastosowaniu dinitlenku siarki lub kwasu siarkowego (IV):



b) Przy użyciu wodorosiarczanu (IV) sodu lub siarczanu (IV) sodu:

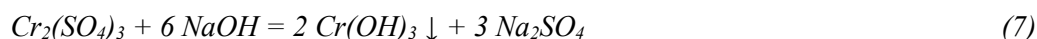


c) Przy zastosowaniu disiarczanu (IV):



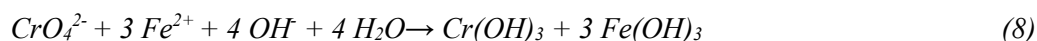
Jak wynika z powyższych reakcji, do przebiegu redukcji chromu związkami siarki potrzebny jest kwas siarkowy (VI).

Po procesie redukcji chromu w środowisku kwasowym prowadzi się neutralizację dodanego uprzednio kwasu i strącanie wodorotlenku chromu (7):



Ostatnim etapem oczyszczania ścieków chromowych jest usunięcie wodorotlenku chromu w procesie sedymentacji.

Redukcję chromu(VI) można przeprowadzić również w środowisku alkalicznym. Rolę czynnika redukującego spełnia wówczas siarczan żelaza(II), a proces zachodzi zgodnie z reakcją:



Stosowanie FeSO_4 do redukcji chromu(VI) nie jest jednak wskazane, nawet pomimo jego niskiej ceny, głównie ze względu na znaczne ilości odpadów stałych powstających w procesie neutralizacji. Główną masę osadu stanowią wtedy wodorotlenki chromu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ i żelaza $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Dodatkową niedogodnością powyższej metody jest trudność uchwycenia końca reakcji redukcji Cr (VI) do Cr (III), ponieważ zmiana barwy ścieków z żółtoczerwonej na zieloną maskowana jest brunatnym zabarwieniem jonów żelaza (III).

2. Metoda elektrochemiczna

Proces elektrochemicznej redukcji chromu (VI) także zachodzi z zadowalającym skutkiem. Wymaga on stosowania zużywalnych elektrod żelaznych, będących źródłem jonów Fe^{2+} , redukujących chrom(VI) oraz przyłożenia odpowiedniego napięcia elektrycznego. Ze względu na duże koszty energii elektrycznej metody tej na ogół nie stosuje się w skali przemysłowej.

3. Metody jonowymiennie

Do usuwania chromu (VI) proponuje się również stosowanie anionitowych wymienniczy jonowych. W wyniku przepuszczania przez kolumnę roztworu (ścieku), jon CrO_4^{2-} zostaje wymieniany na anion związany ze złożem. Metoda ta jest bardzo skuteczna w przypadku właściwego doboru anionitu. Zaletą jej jest także to, że wyciek po regeneracji złoża jest wielokrotnie bogatszy w związki chromu (VI) w stosunku do ich zawartości w ścieku. W przypadku ścieków rozcieńczonych zawierających znaczne ilości zawiesin metoda ta jest jednak mało przydatna, ponieważ wymagałaby ona wówczas stosowania bardzo dużych kolumn, a anionit zanieczyszczałby się zawiesiną fazy stałej, obecną w infiltratach, co zwiększałoby w efekcie opory przepływu.

4. Metody adsorpcyjne

Inną efektywną metodą usuwania jonów chromu (VI) ze ścieków jest adsorpcja. W literaturze spotyka się opisy metod adsorpcji i redukcji na kolumnach wypełnionych węglem aktywnym. Zaletą tych metod jest możliwość spalania węgla z alkaliami i przerobu zaadsorbowanego chromu na jego sole. Ze względu jednak na to, że węgiel aktywny jest dość kosztownym adsorbentem poszukuje się innych, tańszych substancji, zarówno naturalnych jak i syntetycznych, które spełniałyby jego rolę w procesie. Szczególną uwagę skupia się obecnie na możliwości wykorzystania do tego celu odpadów przemysłowych czy rolniczych.

Literatura

Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. – Prawo wodne (Dz.U. z 2021 r. poz. 2233)

Bronisław Bartkiewicz, Katarzyna Umiejowska, Oczyszczanie ścieków przemysłowych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010

Sposób wykonania ćwiczenia

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

Nalać do 3 zlewek po $0,5 \text{ dm}^3$ ścieków i kolejno przeprowadzać redukcję chromu. W tym celu umieścić zlewkę na mieszadle magnetycznym i dawkować kwas siarkowy do uzyskania $\text{pH} < 2,0$. 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 i wykonać oznaczenia: chromu i pozostałego siarczynu sodowego oraz opisać osad.

Lista wykonywanych oznaczeń i potrzebnego sprzętu

Oznaczenie stężenia chromu w ściekach

Do kolby stożkowej (Erlenmajerki) o obj. 250 ml z doszlifowanym korkiem odmierzyć 50 cm³ próbki ścieków (rozcieńczenie podaje prowadzący), dodać szczyptę KJ i 1 cm³ kwasu siarkowego (1+1), zamknąć butelkę korkiem, odstawić na 5 minut do ciemnego miejsca, a następnie miareczkować roztworem Na₂S₂O₃ wobec skrobi.

Zawartość chromu wyznaczyć z zależności:

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

Oznaczenie miana siarczynu sodowego (Na₂SO₃)

Do dwóch kolb stożkowych (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 odmierzyć 2 cm³ (kolba nr 1) i 3 cm³ (kolba nr 2) siarczynu sodowego, ponownie zamieszać i po 2 minutach odmiareczkować nadmiar jodu Na₂S₂O₃ wobec skrobi (do odbarwienia).

Zawartość reduktora wyznaczyć z zależności:

$$\text{Na}_2\text{SO}_3 = \frac{(50 - a) \cdot 1,575 \cdot 1000}{V}$$

Oznaczenie pozostałego stężenia siarczynu sodowego w ściekach oczyszczonych

Do kolby stożkowej (Erlenmajerki) o obj. 250 cm³ z doszlifowanym korkiem odmierzyć 10 cm³ roztworu J₂ (1/40n). Dodać po 5 cm³ lodowatego kwasu octowego i wymieszać. Następnie odmierzyć 20 cm³ ścieków, ponownie zamieszać i po 2 minutach odmiareczkować nadmiar jodu Na₂S₂O₃ wobec skrobi (do odbarwienia).

Zawartość reduktora wyznaczyć z zależności:

$$\text{Na}_2\text{SO}_3 = \frac{(10 - a) \cdot 1,575 \cdot 1000}{V}$$

Do ćwiczenia niezbędne będą:

- kolby stożkowe 250 cm³,
- cylindry miarowe,
- pipety automatyczne,
- zestaw do miareczkowania,
- okulary i rękawiczki ochronne.

Opracowanie wyników

Uzyskane wyniki zestawić tabelarycznie, omówić przebieg obserwowanych zmian, przedstawić wnioski i przykład obliczeniowy. Stworzyć wykresy zawartości chromu oraz pozostałego stężenia siarczynu sodowego w ściekach oczyszczonych w zależności od dawki Na_2SO_3 .

Parametr	Próbka				
	R-r Na_2SO_3 (reduktor)	Ścieki surowe	Ścieki ocz. 0,6 D_T	Ścieki ocz. 1,0 D_T	Ścieki ocz. 1,4 D_T
Cr^{+6}					
Na_2SO_3					
Opis osadu					

Pytania kontrolne

1. Wymień reduktory stosowane w procesie usuwania chromu ze ścieków. Czym jest reduktor i jakie ma właściwości?
2. Wymień i krótko opisz jakie są stopnie usuwania chromu ze ścieków.
3. Wymień trzy czynniki wpływające na kinetykę reakcji.
4. Wymień metody unieszkodliwiania ścieków chromowych.
5. Jakie gałęzie przemysłu odpowiadają za generowanie ścieków bogatych w związki chromu?