



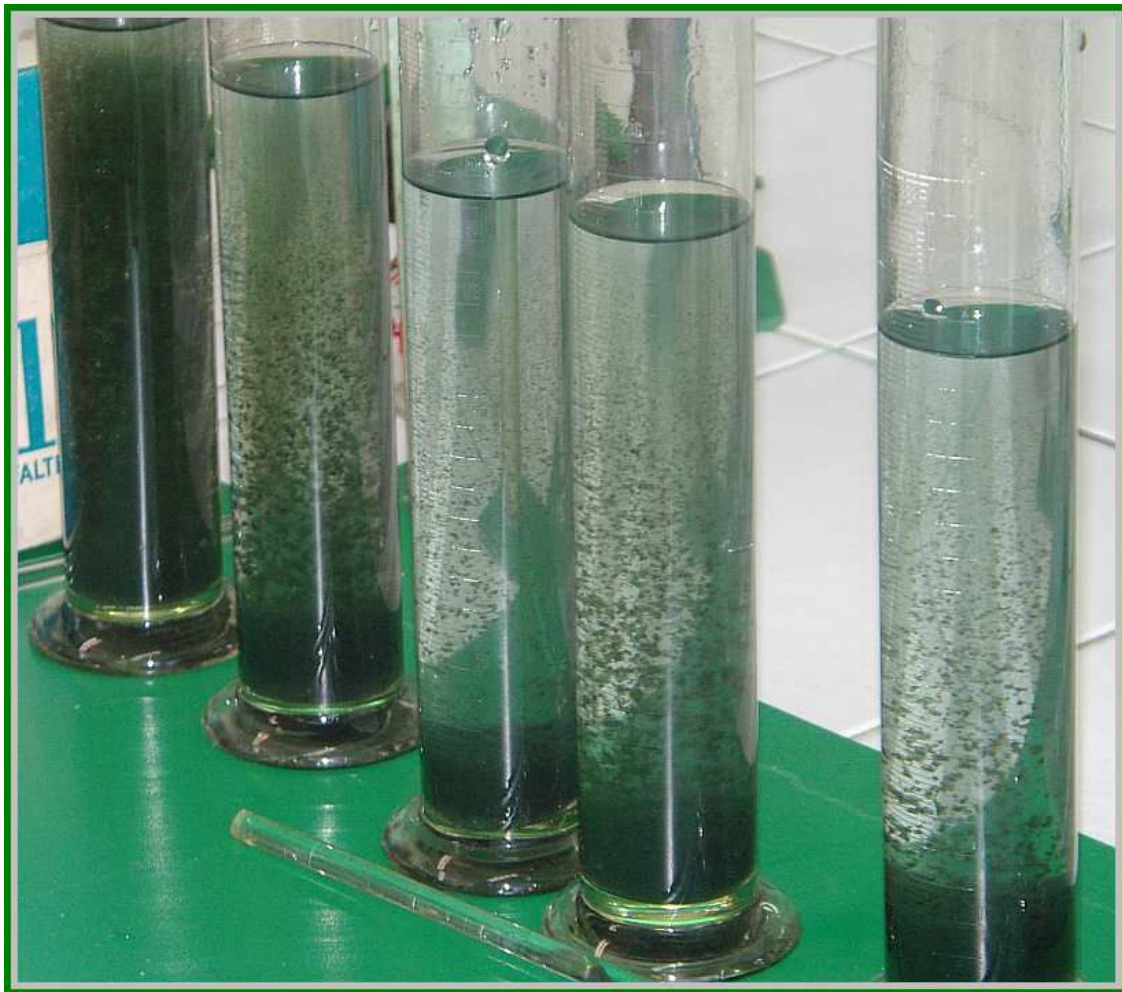
Politechnika Szczecińska  
Wydział Budownictwa i Architektury  
Katedra Inżynierii Sanitarnej



Zespół Inżynierii Sanitarnej i Systemów Ochrony Środowiska

**Materiały pomocnicze do ćwiczeń laboratoryjnych z oczyszczania  
wody i ścieków. Część II**

**Dr inż. Jacek Mazur**



**Grudzień 2008**

## Spis treści:

Wstęp.....	3
Ogólne wymagania dotyczące sprawozdań. ....	4
Adsorpcja zanieczyszczeń wody na węglu aktywnym .....	6
Koagulacja i flokulacja zanieczyszczeń.....	16
Ozonowanie wody.....	26
Wymieniacze jonowe .....	37
Ocena agresywności wody poddawanej koagulacji.....	56
Opadanie grawitacyjne cząstek w wodzie.....	71

## Załączniki:

Zał. 1. Zasady BHP w laboratorium chemicznym.....	82
Zał. 2. Objasnienia symboli zagrożeń oraz zwrotów wskazujących stopień zagrożenia i określających warunki bezpiecznego stosowania odczynników chemicznych .....	84
Zał. 3. Podstawowe wyposażenie i czynności laboratoryjne wykonywane podczas ćwiczeń laboratoryjnych z zakresu chemii sanitarnej, chemii budowlanej, oczyszczania wody i ścieków.....	90
Zał. 4. Wskazówki dotyczące korzystania ze spektrofotometru SPEKOL – 11 .....	102
Zał. 5. Podstawowe czynności związane z obsługą fotometru MPM 3000/SQ 300.....	107

## Wstęp

Materiały obejmują informacje dotyczące ćwiczeń laboratoryjnych, w zakresie kursów związanych z oczyszczaniem wody i ścieków. Kursy dotyczące tej tematyki prowadzone są w Katedrze Inżynierii Sanitarnej na kierunkach:

- Inżynieria środowiska (kurs: Technologia wody i ścieków)
- Budownictwo (kursy: Oczyszczanie wody i ścieków, Podstawy oczyszczania wody i ścieków)

W zależności od ilości godzin zajęć laboratoryjnych na poszczególnych kursach (15, 30 lub 45h) odpowiedni dobór ćwiczeń przedstawionych w niniejszych materiałach w połączeniu z zajęciami terenowymi na wybranych oczyszczalniach ścieków i stacjach uzdatniania wody uzupełniony materiałem przedstawionym w pierwszej części materiałów pomocniczych, pozwala na zrealizowanie programu zajęć obejmujących jeden semestr.

Materiały zawierają instrukcje do wykonania poszczególnych ćwiczeń laboratoryjnych, uproszczone instrukcje obsługi wykorzystywanych urządzeń, zasady BHP obowiązujące w laboratorium, objaśnienia zwrotów wskazujących stopień zagrożenia i określających warunki bezpiecznego stosowania odczynników chemicznych.

Opis wykonania poszczególnych ćwiczeń, oprócz praktycznych aspektów wykonania ćwiczenia, zawiera także przykładowe przeliczenia potrzebne do opracowania wyników pomiarów.

W załącznikach zamieszczono dodatkowe informacje, których znajomość jest wymagana do poprawnego wykonania niektórych ćwiczeń i opracowania uzyskanych wyników.



Jacek Mazur

## Ogólne wymagania dotyczące sprawozdań.

Sprawozdanie należy przygotować w formie drukowanej (z ponumerowanymi stronami). Po wydrukowaniu, a przed oddaniem, sprawozdanie powinno zostać przeczytane i sprawdzone. Na stronie tytułowej należy podać nazwę przedmiotu (+rok, semestr, kierunek, grupa laboratoryjna), tytuł ćwiczenia, datę i godzinę wykonania ćwiczenia oraz skład zespołu wykonującego ćwiczenie z podpisami i zaznaczeniem osób przygotowujących sprawozdanie. Sprawozdanie powinno zostać oddane w ciągu 10 dni od daty wykonania ćwiczenia.

### Poprawnie przygotowane sprawozdanie zawiera:

- krótki wstęp zawierający podstawowe informacje dotyczące badanego procesu i syntetyczny opis wykonania ćwiczenia
- zebrane w sposób czytelny wszystkie dane i wielkości pomierzone uzyskane w czasie zajęć oraz wyniki wymaganych przeliczeń,
- zebrane w sposób czytelny ostatecznie przyjęte wyniki
- wymagane wykresy
- wnioski
- wykaz źródeł i materiałów, które stanowiły źródło treści zamieszczonych w sprawozdaniu (fragmenty cytowane – w tym z innych sprawozdań – należy zaznaczyć podając źródło i autora oryginalnej treści)

### Kryteria oceny sprawozdania:

- terminowość oddania
- kompletność (w zakresie ogólnych wymagań oraz opracowania wyników i wniosków zgodnie z tymi podanymi w instrukcji)
- poprawność wykonanych przeliczeń
- poprawność graficznego opracowania wyników (wykresy)
- zakres i poprawność sformułowanych wniosków oraz ich stopień powiązania z własnymi wynikami
- poprawność zastosowań fachowego słownictwa
- poprawność językowa opisów
- forma

Każde oddane sprawozdanie jest sprawdzane i komentowane są popełnione błędy. Sprawozdania oddawane przez następne zespoły i zawierające powielone fragmenty bez poprawienia błędów będą zwracane do poprawy.

Sprawozdania po poprawieniu należy oddawać łącznie z poprzednim egzemplarzem zawierającym naniesione uwagi.

Do każdego sprawozdania należy dołączyć, wypełnioną i podpisaną, listę sprawdzającą.

Wzór strony tytułowej sprawozdania i listy sprawdzającej, w formie pliku Word-a, można pobrać z sieci lub otrzymać w laboratorium.

## LISTA SPRAWDZAJĄCA

Nr.		TAK/NIE*
1.	Sprawozdanie zostało wydrukowane z <u>ponumerowanymi stronami</u> .	
2.	Po wydrukowaniu sprawozdanie zostało <u>przeczytane</u> .	
3.	Wszystkie zawarte w sprawozdaniu informacje dotyczą <u>tego ćwiczenia, które wymienianie jest na stronie tytułowej</u> .	
4.	<u>Zamieszczono wykaz źródeł i materiałów, które stanowiły źródło treści zamieszczonych w sprawozdaniu</u>	
5.	<u>Fragmety cytowane – w tym z innych sprawozdań – zostały zaznaczone z podaniem źródła i autora oryginalnej treści</u>	
6.	W powielanych fragmentach sprawozdania <u>poprawione zostały, zaznaczone wcześniej przez prowadzącego, błędy</u> .	
7.	Strona tytułowa zawiera <u>komplet</u> informacji.	
8.	Na stronie tytułowej znajduje się lista i <u>podpisy</u> osób wykonujących <u>to ćwiczenie</u>	
9.	Znana jest mi treść instrukcji dotyczącej tego ćwiczenia i określony w niej zakres opracowania wyników i wniosków.	
10.	Sprawozdanie zawiera krótki wstęp z podstawowymi informacjami dotyczącymi badanego procesu i syntetyczny opis wykonania ćwiczenia.	
11.	W sprawozdaniu podano wyniki <u>własnych</u> pomiarów i <u>sprawdzone</u> ich zgodność z notatkami z zajęć.	
12.	W sprawozdaniu umieszczono <u>wszystkie dane i wielkości pomierzone</u> .	
13.	Zakres wykonanych przeliczeń jest <u>zgodny z instrukcją</u>	
14.	Sprawozdanie zawiera, czytelnie zebrane, wyniki <u>wszystkich</u> wymaganych przeliczeń (zgodnie z instrukcją)	
15.	Sprawozdanie zawiera wszystkie wymagane wykresy ( <u>zgodnie z instrukcją</u> )	
16.	Zakres wniosków jest <u>zgodny z wymaganiami podanymi w instrukcji</u>	

\*wpisać odpowiednio TAK lub NIE

Jeśli, w którejś z rubryk wpisano „NIE” niżej należy podać wyjaśnienie:

Nr	Wyjaśnienie

Podpis(y) przygotowujących sprawozdanie.....

## Adsorpcja zanieczyszczeń wody na węglu aktywnym

Zjawisko występujące na granicy dwóch faz, polegające na powstaniu różnic pomiędzy przeciętnym składem wnętrza faz, a składem warstw przylegających do powierzchni rozdziału, nazywamy **adsorpcją**. Zachodzi ona prawie zawsze w przypadku zetknięcia się gazów lub cieczy (**adsorbat**) z fazą stałą. W wyniku procesu adsorpcji cząsteczki adsorbentu na powierzchni ciała stałego zwanego **adsorbentem** tracą swobodę ruchu.

W zależności od sił działających na cząsteczki fazy ciekłej lub gazowej w warstwie przylegającej do adsorbentu, adsorpcja może mieć charakter fizyczny lub chemiczny. Obydwa te rodzaje adsorpcji znacznie się różnią.

**Adsorpcja fizyczna** jest wynikiem oddziaływań międzycząsteczkowych typu van der Waalsa między cząsteczkami adsorbentu i powierzchniowymi adsorbentu. Jest ona procesem odwracalnym i cechuje ją niewielki efekt cieplny (kilkadziesiąt  $\text{kJmol}^{-1}$ ). Cząsteczki substancji zaadsorbowanej mogą tworzyć w tym przypadku warstwę o grubości odpowiadającej kilku średnicom cząsteczek adsorbentu.

**Adsorpcja chemiczna** jest wynikiem tworzenia się wiązań chemicznych między cząsteczkami adsorbentu i cząsteczkami powierzchniowymi adsorbentu. Wymaga ona energii aktywacji i charakteryzuje ją z reguły jednocząsteczkowe pokrycie powierzchni adsorbentu. Energia towarzysząca chemisorpcji jest porównywalna z energią reakcji chemicznych i wynosi ok.  $10^2 \text{ kJmol}^{-1}$ . W zależności od rodzaju adsorbentu wiązania chemisorpcyjne mogą być jonowe lub koordynacyjne.

Proces adsorpcji kończy się wraz z ustaleniem stanu równowagi dynamicznej. O ile szybkość adsorpcji jest skomplikowaną funkcją wielu parametrów, to opis stanu równowagi układu adsorbent-adsorbat wymaga znajomości trzech wielkości: temperatury, ilości substancji zaadsorbowanej oraz stężenia adsorbentu w fazie ciekłej lub gazowej. W praktyce równowagę adsorpcji bada się przy ustaleniu jednego z parametrów, najczęściej temperatury. Zależność ilości substancji zaadsorbowanej od stężenia równowagowego fazy ciekłej lub gazowej w stałej temperaturze przedstawia się w postaci równania lub graficznie; nazywamy ją izotermą adsorpcji. Wyznacza się ją doświadczalnie, a jej opis matematyczny jest rezultatem teoretycznych rozważań i założeń dotyczących struktury warstwy zaadsorbowanej.

Jedną z prób opracowania teorii procesu adsorpcji zawdzięczamy Langmuirowi. Langmuir w swej teorii adsorpcji założył, że:

1. powierzchnia adsorbentu posiada określoną liczbę miejsc aktywnych, zwanych centrami aktywnymi
2. na jednym miejscu aktywnym może zaadsorbować się tylko jedna cząsteczka adsorbentu
3. wiązanie się cząsteczek adsorbentu z miejscem aktywnym może być fizyczne lub chemiczne
4. zaadsorbowane cząsteczki tworzą warstwę monomolekularną i nie występują między nimi żadne wzajemne oddziaływanie
5. cząsteczki nie wykazują ruchu translacyjnego w płaszczyźnie powierzchni adsorbentu
6. energia adsorpcji jest stała i nie zależy od stopnia pokrycia powierzchni
7. gdy  $p$  i  $T = \text{const.}$  ustala się równowaga między cząsteczkami zaadsorbowanymi na powierzchni a cząsteczkami fazy objętościowej, tzn. że w stanie równowagi liczba cząsteczek adsorbujących się w jednostce czasu równa się liczbie cząsteczek ulegających desorpcji.

Równanie Langmuira ma postać:

$$y/m = \frac{a \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (1)$$

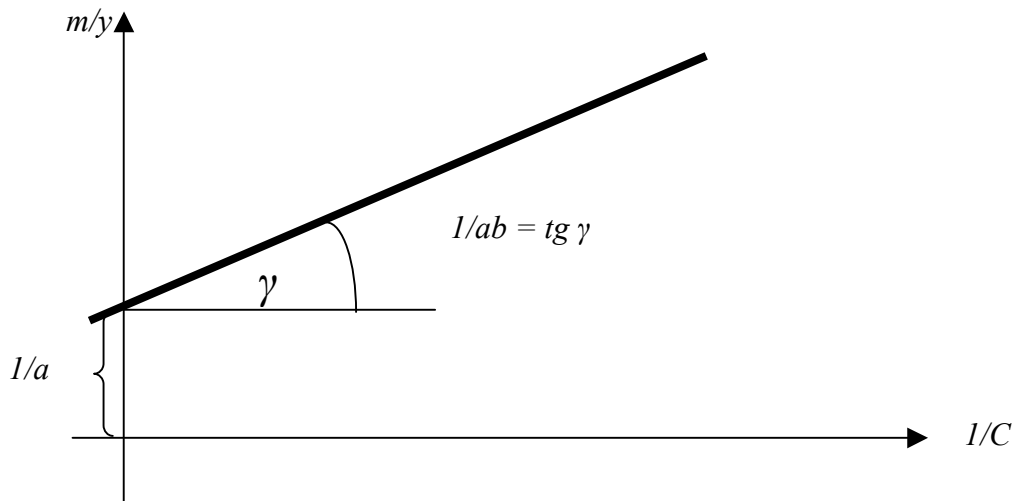
gdzie:

- a, b – stałe (a – ilość substancji zaadsorbowanej w nasyconej, monomolekularnej, warstwie na powierzchni sorbenta; b – stała energii adsorpcji)
- C – stężenie substancji rozpuszczonej, w roztworze, w stanie równowagi
- y – masa substancji zaadsorbowanej
- m – masa adsorbenta

Stałe  $a$  i  $b$  mają znaczenie teoretyczne, ale można je uzyskać z pomiarów empirycznych. Dla małych stężeń adsorbentu w oczyszczanym roztworze, stałe te można wyznaczyć z wykresu będącego graficznym obrazem przekształconego równania Langmuira;

$$\frac{m}{y} = \frac{1}{a \cdot b} \left( \frac{1}{C} \right) + \frac{1}{a} \quad (2)$$

Na rys.1 przedstawiono wykres izotermy adsorpcji Langmuira z wielkościami niezbędnymi do obliczenia wartości współczynnika  $a$  i  $b$ . Proces adsorpcji można opisać izotermą Langmuira, jeżeli wykres  $m/y = f(1/C)$  jest linią prostą. Izoterma adsorpcji Langmuira jest prawdopodobnie najlepiej znanym równaniem ze wszystkich izoterm opisujących adsorpcję.



Rys.1. Izoterma adsorpcji Langmuira.

W teorii Freundlicha liczba zaadsorbowanych cząsteczek przy całkowitym pokryciu powierzchni adsorbenta nie może być większa od liczby miejsc aktywnych, a powstała

warstwa izoluje działanie sił adsorpcyjnych uniemożliwiając powstanie następnych warstwy, jest to więc teoria sorpcji monomolekularnej. Równanie Freundlicha ma postać:

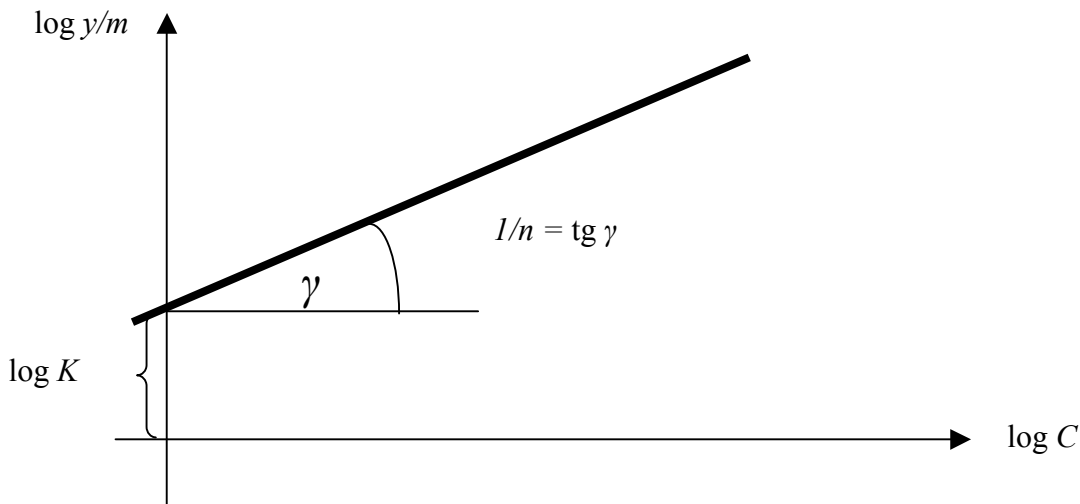
$$y/m = K C^{1/n} \quad (3)$$

gdzie:

$K$  i  $n$  – stałe izotermy  
 $C, y, m$  – jak wcześniej

Wartość  $K$  i  $n$  można obliczyć z logarytmicznej postaci równania Freundlicha, a najłatwiej to uzyskać wykreślając zależność  $y/m$  od  $C$  w układzie podwójnie logarytmicznym. Postać logarytmiczna równania (3) jest następująca:

$$\log y/m = \log K + 1/n \log C \quad (4)$$



Rys.2. Izoterma adsorpcji Freundlicha.

Do opisu adsorpcji wielowarstwowej służy model BET (Brunauer-Emmett-Teller), którego założeniem jest możliwość zastosowania równania Langumira do każdej warstwy adsorpcyjnej. Zgodnie z teorią BET, w miejscach aktywnych adsorbenta zatrzymywane są kolejno pojedyncze, podwójne itd. kompleksy adsorpcyjne adsorbentu.

Równanie izotermy BET ma postać:

$$\frac{y}{m} = \frac{B \cdot a \cdot C}{(C_s - C) \cdot \left[ 1 + (B - 1) \cdot \frac{C}{C_s} \right]} \quad (5)$$

gdzie:

$B$  i  $a$  – stałe izotermy ( $a$  – j.w.;  $B$  – stała energii reakcji z powierzchnią adsorbenta)

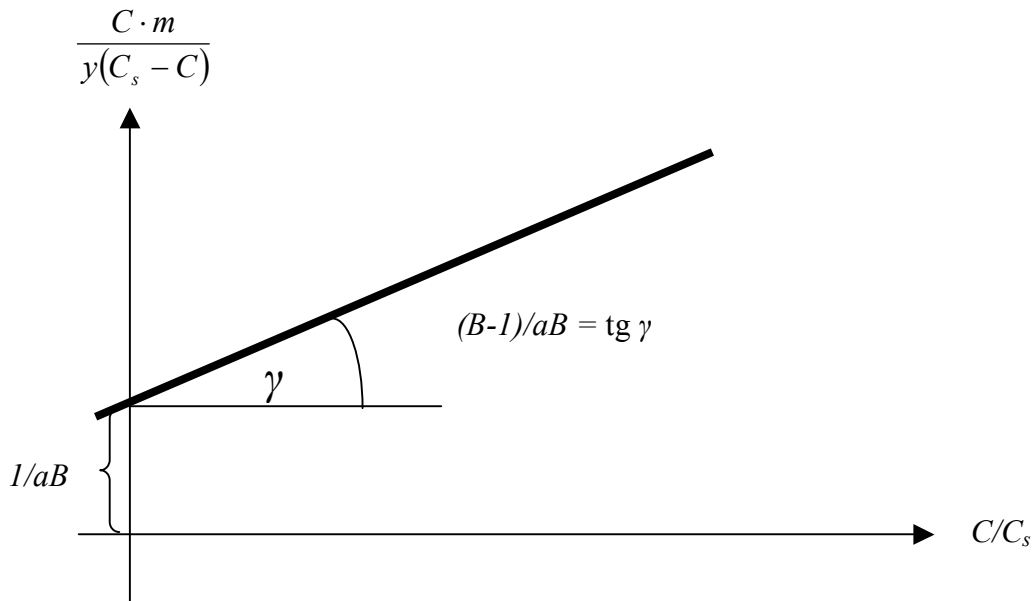
$C_s$  – stężenie nasycenia substancji rozpuszczonej (dla błękitu metylenowego w wodzie  $C_s = 35,5 \text{ g/dm}^3$ )



Równanie powyższe można zapisać w postaci liniowej,

$$\frac{C \cdot m}{y \cdot (C_s - C)} = \frac{1}{a \cdot B} + \frac{B-1}{a \cdot B} \cdot \left( \frac{C}{C_s} \right) \quad (6)$$

a przedstawiając izotermę w układzie współrzędnych:  $(Cm)/[y(C_s-C)]$  i  $C/C_s$  można wyznaczyć stałe  $a$  i  $B$ .



Rys.3. Izoterma adsorpcji BET.

Kształt izotermy adsorpcji (wypukła, wklęsła, liniowa), w układzie  $y/m=f(C)$ , wskazują na podatność adsorbentu do wiązania się z adsorbentem. Najskuteczniej adsorbowane są zanieczyszczenia, dla których uzyskuje się adsorpcję wypukłą.

Oprócz izoterm adsorpcji (stała temperatura) znane są izobary adsorpcji (stałe ciśnienie) i izostery adsorpcji (stała ilość substancji zaadsorbowanej).

#### Literatura:

1. Lipiński K. I inni: "Ćwiczenia laboratoryjne z oczyszczania wód i ścieków – wód użytkowych" (skrypt PS)
2. Kowal A.L., Świdorska-Bróz M.: „Oczyszczanie wody”, PWN, Warszawa-Wrocław 1998

#### Zagadnienia do zaliczenia:

1. Procesy adsorpcji w oczyszczaniu wody (zastosowanie, usuwane adsorbenty)
2. Podstawy teoretyczne procesu adsorpcji (statyka i izotermy adsorpcji)
3. Stosowane adsorbenty i ich charakterystyka
4. Obliczenia (w zakresie wykorzystywanym do opracowania wyników)

## Cel i wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie izotermy adsorpcji dla układu wodny roztwór błękitu metylenowego – pylisty węgiel aktywny oraz określenie modelu matematycznego adsorpcji najlepiej dopasowanego do uzyskanych wyników. Wykonanie ćwiczenia polega na umieszczeniu w określonych objętościach roztworu barwnika, o znanym stężeniu, ściśle odważonych porcji pylistego węgla aktywnego. Po doprowadzeniu układu do równowagi (wytrząsanie próbek przez odpowiedni czas) część barwnika ulega adsorpcji na węglu aktywnym. Określając stężenie barwnika w roztworach (poprzez pomiar absorbancji) zawierających różne, znane, naważki węgla aktywnego można obliczyć ilość zaadsorbowanego barwnika ( $y$ ) i jego stężenie na węglu aktywnym ( $y/m$ ).

Na wykonanie ćwiczenia składa się:

- przygotowanie określonych naważek pylistego węgla aktywnego
- przeprowadzenie procesu adsorpcji do ustalenia się stanu równowagi
- ustalenie zależności pomiędzy stężeniem barwnika a barwą roztworu
- pomiar stężenia barwnika w roztworach zawierających różne dawki węgla aktywnego (w stanie równowagi)
- opracowanie i wykreślenie zależności  $c=f(A)$  (wartości stałych i współczynnika korelacji)
- obliczenie ilości barwnika zaadsorbowanego na węglu aktywnym ( $y$ )
- wykreślenie zależności  $y/m = f(C)$
- opracowanie (wykreślenie) zależności  $y/m = f(C)$ ;  $(Cm)/[y(C_s-C)] = f(C/C_s)$ ;  $m/y = f(1/C)$  oraz  $\log y/m = f(\log C)$
- obliczenie, metodą najmniejszych kwadratów, stałych dla poszczególnych izoterm adsorpcji i wartości współczynników korelacji
- opracowanie wniosków, komentarzy i spostrzeżeń.

### Uwagi praktyczne:

- *jednym z najdłuższych etapów ćwiczenia jest wytrząsanie próbek do czasu ustalenia się stanu równowagi. W pierwszej kolejności należy przygotować wszystko co jest potrzebne do rozpoczęcia tego etapu*

### **Przygotowanie określonych naważek pylistego węgla aktywnego**

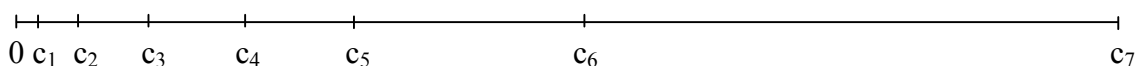
Zakładane ilości węgla wynoszą od 10 mg w górę co 5 mg (**lub inne podane przez prowadzącego**). Praktycznie, dokładne odważenie niewielkich ilości węgla jest trudne. Na specjalnym papierku, na szalce wagi, należy umieszczać porcje węgla w miarę możliwości odpowiadające założonym ilościom i dokładnie je zważyć. Do późniejszych obliczeń należy przyjąć rzeczywiście odważone ilości węgla.

### **Przeprowadzenie procesu adsorpcji do ustalenia się stanu równowagi**

Odważone wcześniej porcje węgla należy umieścić w butelkach zawierających po 250 ml roztworu barwnika o stężeniu  $c_0$  (**lub inną objętość podaną przez prowadzącego**, objętość roztworu odmierzać cylindrem). Butelki należy zamknąć gumowymi korkami, umieścić w wytrząsarce i wytrząsać przez okres 45-60 min. Po tym czasie można założyć, że nastąpiło ustalenie się równowagi pomiędzy stężeniem barwnika na węglu aktywnym i w roztworze.

### Ustalenie zależności pomiędzy stężeniem barwnika a barwą roztworu

Aby wykorzystać fotometrię do oznaczania stężenia barwnika należy przygotować krzywą wzorcową określającą zależność stężenia roztworu od jego barwy (mierzonej jako absorbancja)  $c=f(A)$ . W tym celu należy przygotować osiem próbek roztworu barwnika o różnych stężeniach z zakresu od 0 do  $10 \text{ mg/dm}^3$  (ppm). Przygotowanie skali wzorców należy rozpocząć od założenia siedmiu różnych stężeń w podanym wyżej zakresie (ósma zerowa). Przy doborze kolejnych stężeń należy starać się dobierać je tak aby różnice pomiędzy kolejnymi stężeniami wzrastały wraz ze wzrostem stężenia np.:



Próbki należy przygotować poprzez odpowiednie rozcieńczanie roztworu o stężeniu  $c_0$  w kolbach miarowych o pojemności  $100 \text{ cm}^3$  (założenie wartości stężeń, obliczenie i odmierzenie odpowiednich objętości roztworu do kolb i uzupełnienie wodą do kreski). Po przygotowaniu skali wzorców dla każdej z próbek wykonać pomiary absorbancji (w kolejności od najmniejszego do największego stężenia) w kuwecie 1 cm i przy długości fali 690 nm. Na podstawie pomiarów absorbancji roztworów o znanych stężeniach należy ustalić zależność  $c=f(A)$  do obliczeń stężeń roztworów o zmierzonej absorbancji.

### Pomiar stężenia barwnika w roztworach

Każdą próbkę, zawierającą węgiel aktywny odwirować (2 partie po 4 szt). W tym celu należy napełnić 4 probówki wirówki do ok.  $\frac{3}{4}$  wysokości. Następnie zważyć je - masa wszystkich czterech probówek wraz z ich obudową i zawartością musi być jednakowa. Masę probówek korygować dodając lub ujmując pewne objętości roztworu. Wirować należy zawsze cztery probówki o jednakowej masie. **Wyważenie probówek jest bardzo istotne ze względu na wysokie obroty wirówki.** Tak przygotowane próbki należy odwirować w wirówce. Czas wirowania 10 minut.

Z każdej z probówek po odwirowaniu pobrać delikatnie próbkę klarownego roztworu i wykonać pomiary absorbancji w kuwecie 1 cm i przy długości fali 690 nm (w kolejności od najmniejszego do największego stężenia). Na podstawie wcześniej ustalonej zależności  $c=f(A)$  obliczyć stężenia barwnika w próbkach. Jeżeli zmierzona wartość absorbancji danej próbki wykracza znacznie poza ustaloną wcześniej skalę wzorców próbkę należy dwukrotnie rozcieńczyć (np. 10 ml przesączonej próbki + 10 ml wody) i powtórzyć pomiar absorbancji. W takim przypadku przy obliczeniach stężenia należy uwzględnić stopień rozcieńczenia.

### Opracowanie i wykreślenie zależności $c=f(A)$

Sporządzić wykres zależności  $c=f(A)$ . Przyjąć odpowiedni kształt funkcji i metodą najmniejszych kwadratów obliczyć wartości odpowiednich stałych i współczynnika korelacji.

### Obliczenie ilości barwnika zaadsorbowanego na węglu aktywnym

W oparciu o znaną objętość oraz początkowe i końcowe stężenie barwnika w roztworach zawierających znane ilości węgla obliczyć ilości barwnika zaadsorbowanego na węglu (jako różnicę ilości barwnika w próbce przed i po adsorpcji).

### Wykreślenie zależności $y/m = f(C)$

Sporządzić odpowiedni wykres i na jego podstawie dokonać oceny poprawności uzyskanych wyników. Na podstawie wykresu wyeliminować z dalszych obliczeń wyraźnie błędne pomiary w oparciu o prawidłowość, że wraz ze wzrostem równowagowego stężenia barwnika w roztworze ( $c$ ) nie może nastąpić spadek stężenia barwnika zaadsorbowanego na węglu ( $y/m$ ).

### Wykreślenie zależności

Sporządzić wykresy odpowiednich zależności:

- $y/m = f(C)$
- $(Cm)/[y(Cs-C)] = f(C/Cs)$
- $m/y = f(1/C)$
- $\log y/m = f(\log C)$

### Obliczenie stałych dla poszczególnych izoterm adsorpcji

Metodą najmniejszych kwadratów obliczyć wartości stałych  $a$ ,  $b$  dla izotermy Langmuira;  $K$  i  $n$  izotermy Freundlicha oraz  $B$  i  $a$  izotermy BET. Dla każdego z modeli obliczyć wartość współczynnika korelacji

### Porównanie zmierzonych i obliczonych na podstawie modeli wartości $y/m$

Po ustaleniu wartości stałych poszczególnych modeli izoterm adsorpcji należy obliczyć wartości  $y/m$  i porównać je ze zmierzonymi.

### Opracowanie wniosków, komentarzy i spostrzeżeń

- uwagi i spostrzeżenia związane z wykonaniem ćwiczenia
- prawidłowości i niezgodności wyników pomiarów skali barwnych wzorców
- uzasadnienie eliminacji błędnych pomiarów
- komentarz dotyczący zgodności/niezgodności zmierzonych wartości  $y/m$  z tymi obliczonymi na podstawie rozpatrywanych modeli
- uzasadnienie wyboru modelu adsorpcji

Skład zespołu:

Data:

Przygotowujący sprawozdanie:

Tab. 1. Wartości stałe:

$C_0$ – początkowe stężenie barwnika [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	
$V$ - objętość próbek [ml]	
$C_s$ – stężenie nasycenia barwnika [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	

Tab. 2. Skala wzorców

Lp.	Objętość roztworu o stężeniu $C_0$ odmierzona do kolby [ml]	Uzyskane Stężenie wzorca [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	Zmierzona wartość absorbancji
1.	0	0	
2.			
3.			
4.			
5.			
6.			
7.			
8.			

Tab. 3. Pomiary fotometryczne

Lp.	Naważka węgla w próbce [mg]	Zmierzona wartość absorbancji	Krotność rozcieńczenia próbki do pomiaru barwy
1	0	-	-
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			

Tab.4. Wyniki pomiarów

Nr próbki	$C$ [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	$m$ [g]	$y$ [mg]	$y/m$ [mg/g]
1.	$c_0$	0	0	-
2.				
3.				
4.				
5.				
6.				
7.				
8.				

Tab. 5. Wyniki obliczeń

Lp.	Izoterma					
	Freundicha		Langumira		BET	
	$\log C$	$\log y/m$	$m/y$	$1/C$	$C/C_s$	$(Cm)/[y(C_s-C)]$
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						
7.						
8.						
<b>Wartości stałych</b>						
	K	n	a	b	B	a
<b>Wartości współczynników korelacji <math>R^2</math></b>						

Tab. 6. Wyniki obliczeń wartości  $y/m$  na podstawie poszczególnych modeli izoterm adsorpcji

Lp.	C	wartości $y/m$			
		zmierzone (tab. 4)	wg modelu Freundicha	wg modelu Langumira	wg modelu BET
		$y/m$	$y/m$	$y/m$	$y/m$
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
6.					
7.					
8.					

**Tę stronę po wypełnieniu należy zostawić u prowadzącego**

Skład zespołu:

Data:

Przygotowujący sprawozdanie:

Tab. 1. Wartości stałe:

$C_0$ – początkowe stężenie barwnika [mg/dm <sup>3</sup> ]	
V - objętość próbek [ml]	
$C_s$ – stężenie nasycenia barwnika [mg/dm <sup>3</sup> ]	

Tab. 2. Skala wzorców

Lp.	Objętość roztworu o stężeniu $C_0$ odmierzona do kolby [ml]	Uzyskane Stężenie wzorca [mg/dm <sup>3</sup> ]	Zmierzona wartość absorbancji
1.	0	0	
2.			
3.			
4.			
5.			
6.			
7.			
8.			

Tab. 3. Pomiary fotometryczne

Lp.	Naważka węgla w próbce [mg]	Zmierzo na wartość absorbancji	Krotność rozcieńczenia próbki do pomiaru barwy
1	0	-	-
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			

## Koagulacja i flokulacja zanieczyszczeń

Oczyszczanie mechaniczne (sedymentacja) nie wystarcza do usuwania z wody drobnych zawiesin i cząstek koloidalnych o wymiarach  $0,1 - 0,001 \mu\text{m}$ . Silne oddziaływania elektrostatyczne utrzymują te cząstki w stanie zawieszenia i przeciwdziałają łączeniu się ich w aglomeraty, tworząc stabilny układ koloidalny. Cząstki znajdują się w ruchu wskutek zderzeń (ruchy Browna). Nie są one widzialne pod zwykłym mikroskopem. Kształt cząstek koloidowych można określić tylko przy użyciu mikroskopu elektronowego. Cząstki koloidalne tworzą w cieczy fazę rozproszoną (zdyspergowaną). Jeśli cząstki zdyspergowane są niezależne od siebie i dzięki siłom elektrostatycznym odległości między nimi są dostatecznie duże – wówczas mamy do czynienia z zolem. Strukturę zolu można w pewnych warunkach zniszczyć i doprowadzić do łączenia się poszczególnych cząstek koloidalnych w duże zespoły, które wytrącają się jako żel. Układy koloidowe charakteryzuje określona stabilność, zależna od układu sił, w wyniku których jedne dążą do utrzymania cząsteczek koloidu w stanie rozproszenia, a inne do ich aglomeracji, tj. łączenia się w większe skupiska. Siłami stabilizującymi są przede wszystkim siły elektrostatyczne odpychania się cząstek koloidowych jednoimiennie naładowanych. Główną siłą przeciwdziałającą istnieniu zolu jest duże napięcie powierzchniowe cieczy. Zanieczyszczenia koloidalne można usunąć w procesie koagulacji, który polega na dodaniu do wody określonych substancji chemicznych, tzw. koagulantów, które w wyniku hydrolizy tworzą związki wytrącające się w postaci kłaczkowatych, łatwo opadających zawiesin. Tworzące się kłaczkowate z powodu dużej powierzchni właściwej powodują adsorpcję zanieczyszczeń koloidalnych i razem z nimi opadają w postaci osadu.

Koagulacja jest procesem powszechnie stosowanym w oczyszczaniu większości wód powierzchniowych i niektórych ścieków. Jest to metoda oczyszczania wód i ścieków zawierających koloidy oraz zawiesiny trudno opadające.

Istotą procesu jest zmniejszenie stopnia dyspersji układu koloidalnego w wyniku łączenia się pojedynczych cząstek fazy rozproszonej w większe skupiska (aglomeraty), które następnie mogą być skutecznie usuwane w procesach sedymentacji/flotacji i filtracji. W wyniku koagulacji usuwane są cząstki trudno opadające oraz koloidalne decydujące o mętności lub intensywności barwy. Powierzchniowy ładunek elektryczny usuwanych z wody koloidów jest wynikiem sorpcji na ich powierzchni kationów i anionów obecnych w ściekach lub dysocjacji grup funkcyjnych obecnych w koloidach. Rodzaj i właściwości koloidów zależą od składu ścieków, są to jednak najczęściej koloidy hydrofilowe powodujące często stabilizację koloidów naturalnych, a więc utrudniające destabilizację i aglomerację tych ostatnich. Do destabilizacji takich układów koloidalnych wymagane są duże dawki koagulantów, a niekiedy utleniacze chemiczne stosowane w celu zniszczenia koloidów ochronnych.

Właściwie przebiegająca koagulacja zapewnia nie tylko duży stopień usuwania koloidów i zawiesin trudno opadających, ale również zasocjowanych z nimi innych zanieczyszczeń, w tym również mikrozanieczyszczeń. Tak więc efektem skutecznej koagulacji jest zmniejszenie mętności, intensywności barwy i wskaźników zanieczyszczenia organicznego. Koagulacja solami glinu i żelaza zapewnić może również duży stopień usuwania metali ciężkich. Efektywność procesu zależy od rodzaju metalu, głównie jego formy występowania, rodzaju i dawki koagulantu, składu fizyczno-chemicznego ścieku, a przede wszystkim wartości pH. Podczas koagulacji solami glinu i żelaza na kłaczkach  $\text{Al}(\text{OH})_3$  i  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sorbowane są głównie trudno rozpuszczalne związki metali ciężkich, stąd skuteczność ich usuwania jest największa w zakresie pH, przy którym rozpuszczalność  $\text{Al}(\text{OH})_3$  i  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  jest najmniejsza i istnieje możliwość powstawania trudno



rozpuszczalnych połączeń metali. W związku z tym dla większości metali ciężkich, przy braku ligandów organicznych, skuteczniejszym koagulantem są sole żelaza, które mogą być stosowane przy wyższych wartościach pH niż sole glinu.

O wyborze koagulanta decyduje przede wszystkim jego przydatność do koagulowania usuwanych koloidów oraz pewność tworzenia trwałych, trudno rozpuszczalnych i podatnych na usuwanie z wody kłaczków. Ważne są również łatwość przygotowania roztworów i ich dawkowania, trwałość chemiczna roztworów koagulanta, dostępność na rynku oraz ich cena. Do najczęściej stosowanych koagulantów należą sole glinu i żelaza tworzące w wyniku hydrolizy dodatnio naładowane połączenia (hydroksykompleksy) skutecznie destabilizujące zanieczyszczenia koloidalne. Do związków tych należą:

- siarczan glinowy;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ;
- siarczan glinowo-potasowy;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ;
- siarczan żelazowy;  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;
- siarczan żelazawy;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;
- spolimeryzowany chlorek glinowy;
- glinian sodowy;  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ,
- chlorek żelazowy;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Spośród dostępnych w kraju koagulantów najtańszy jest siarczan żelazawy ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Zalecany zakres odczynu dla tego koagulanta wynosi  $\text{pH} = 9 - 11$ .

Celem przyspieszenia powstawania kłaczków i ich sedymentacji, zwiększenia powierzchni właściwej kłaczków, rozszerzenia optymalnego dla koagulacji zakresu pH i zmniejszenia dawki koagulanta stosowane są środki pomocnicze. Substancjami wspomagającymi koagulację mogą być substancje nieorganiczne lub organiczne dawkowane do ścieków równocześnie, z opóźnieniem lub z wyprzedzeniem w stosunku do czasu dawkowania koagulanta podstawowego. Dawki substancji wspomagających są mniejsze niż koagulantów. Część ze stosowanych substancji działa jako obciążniki kłaczków, a inne wspomagają flokulację i nazywane są flokulantami. Typowymi flokulantami są krzemionka aktywowana oraz poliektrolity (wysokocząsteczkowe polimery organiczne).

#### **Literatura:**

3. Kowal A.L., Świdorska-Bróz M.: „Oczyszczanie wody”, PWN, Warszawa-Wrocław 1998
4. Obarska-Pempkowiak H.: „Technologia wody”, Politechnika Gdańska, Gdańsk 1997

#### **Zagadnienia do zaliczenia:**

1. Rodzaje i struktura cząstek koloidalnych
2. Mechanizm procesu koagulacji i flokulacji
3. Reagenty stosowane w procesie koagulacji i flokulacji
4. Przeliczanie dawek reagentów i ich roztworów oraz parametrów doboru dawki optymalnej

## Cel i sposób wykonania ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest ustalenie optymalnych dawek  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i flokulanta Magnafloc 919 (syntetyczny flokulant na bazie akryloamidu) w procesie oczyszczania ścieku modelowego.

Wykonanie ćwiczenia polega na przeprowadzenie 2 serii koagulacji różnymi dawkami koagulantu. Pierwsza seria, obejmująca 4 próbki i przeprowadzana w szerokim zakresie dawek ma na celu uściślenie dawki optymalnej. Zakres dawek dla drugiej serii, przeprowadzanej również dla czterech próbek, dobierany jest w oparciu o wyniki serii pierwszej. Parametrem określającym dobór dawki jest stopień redukcji barwy. Stopień redukcji barwy próbek ścieku, poddawanych koagulacji różnymi dawkami koagulantu, określony zostanie przez fotometryczny pomiar absorbancji.

W oparciu o dokonane pomiary określona zostanie optymalna dawka koagulantu i wapna. W kolejnej serii (8 próbek) dla ścieku poddawanego koagulacji optymalną dawką koagulantu określone zostaną efekty zastosowania polimerycznego flokulanta. Porównanie efektów uzyskiwanych dla różnych dawek flokulanta pozwoli określić jego optymalną dawkę.

Do badań wykorzystywany jest ściek modelowy, 5% roztwór  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 1% zawiesina  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i 0,01% roztwór Magnafloc 919 (M919).

### Testy koagulacji

W celu określenia optymalnej dawki koagulantu i sprzężonej z nim dawki  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  należy do 4 zlewek odmierzyć po  $0,5 \text{ dm}^3$  ścieków. Następnie należy przyjąć 4 różne dawki koagulantu z zakresu 50 – 400  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (dawka w przeliczeniu na stały  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) i obliczyć, wymagane do utrzymania odpowiedniego odczynu, objętości zawiesiny  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Relacja pomiędzy dawkami reagentów (5% r-r  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i 1% zawiesina  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), dla przygotowanego ścieku modelowego, określona została następującą zależnością:

$$D_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 2,5 \cdot D_{\text{FeSO}_4} + 4 \cdot V$$

gdzie:

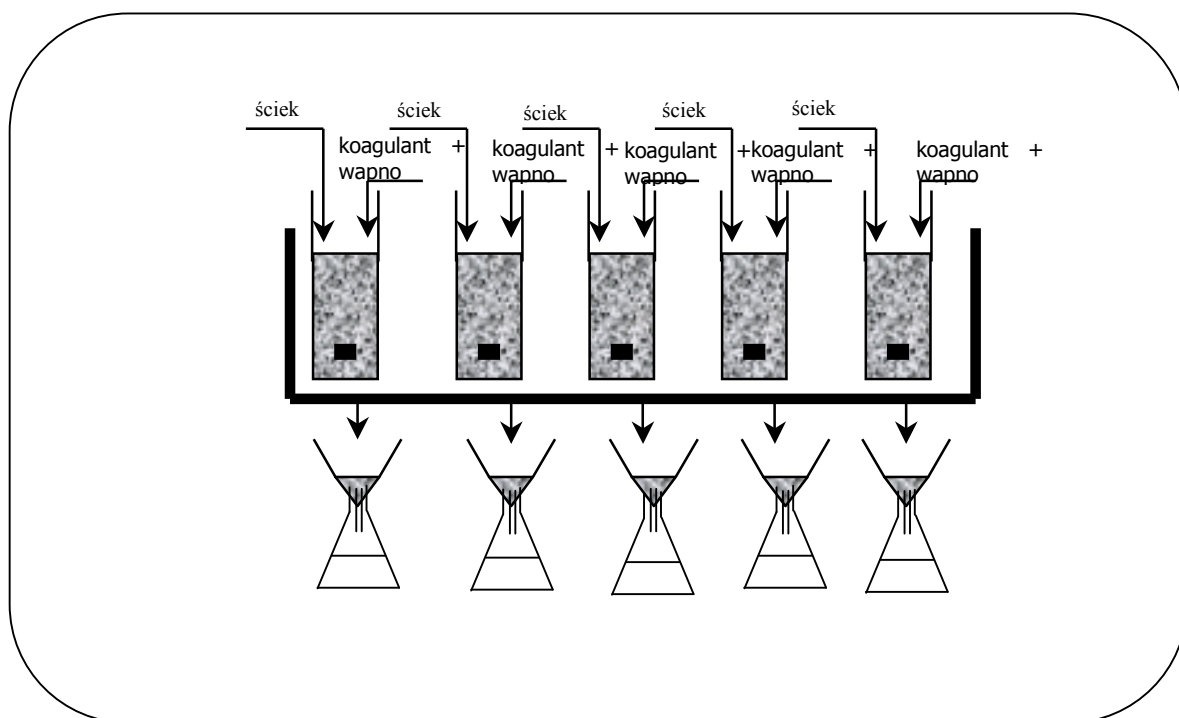
$D_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$  - objętość, w ml, 1% zawiesiny  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  odmierzanej do próbki ścieku o objętości  $V$  (1% zawiesina w 1 ml zawiera 10 mg  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

$D_{\text{FeSO}_4}$  - objętość, w ml, 5% roztworu  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  odmierzanej do próbki ścieku o objętości  $V$  (5% roztwór w 1 ml zawiera 50 mg koagulantu)

$V$  - objętość próbki ścieku użytego do badań w  $\text{dm}^3$

Zależność powyższa uwzględnia dawkę wapna wymaganą do utrzymania odpowiedniego odczynu ścieku (współczynnik 4 – zależny od jakości ścieku) i dawkę potrzebną do wytrącenia wodorotlenków żelaza (współczynnik 2,5 – zależny od stechiometrii reakcji pomiędzy koagulantem i wodorotlenkiem wapnia).

Rys. Schemat układu testów koagulacji.



Po określeniu 4 dawek koagulanta (i przeliczeniu ich na objętości roztworu) oraz wapna należy do 4 zlewek, umieszczonych w laboratoryjnym aparacie do koagulacji, dodać obliczone objętości zawiesiny wapna i następnie roztworu koagulanta (w miarę możliwości równocześnie do wszystkich próbek). W czasie dwóch minut należy prowadzić szybkie mieszanie a następnie przez 15 minut mieszanie wolne (wg znaków na suwakowym potencjometrze do regulacji obrotów mieszania). Następnie określić stopień redukcji barwy dla zastosowanych dawek koagulanta. Na podstawie uzyskanych wartości redukcji barwy w zestawieniu z dawkami koagulanta należy w przybliżeniu określić optymalną dawkę koagulanta i przeprowadzić ponownie serię 4 pomiarów (w okolicy wstępnie przyjętej dawki optymalnej) w celu jej sprecyzowania.

#### Oznaczanie stopnia redukcji barwy

Napełnić, ściekami po koagulacji różnymi dawkami koagulanta, do ok.  $\frac{3}{4}$  wysokości i wyważyć 4 próbki wirówki, i oznaczyć absorbancję sklarowanych ścieków (Spekol 11,  $\lambda = 610 \text{ nm}$ , kuwetka 5 cm). Uzyskaną redukcję barwy obliczyć wg zależności:

$$R = 101,35 - 30,386 \cdot A$$

Gdzie:

$R$  – procentowa redukcja barwy [%]

$A$  – absorbancja próbki (mierzona względem wody redestylowanej)

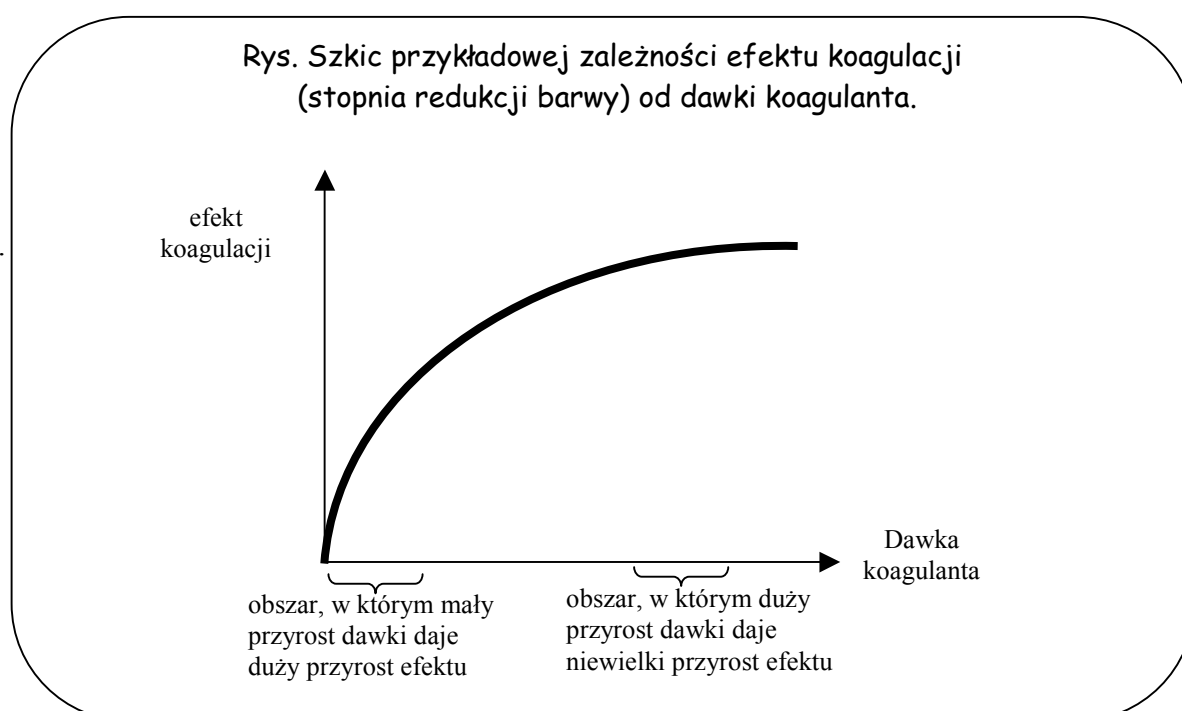
#### Określanie dawki optymalnej koagulanta.

Dawka optymalna jest pojęciem zarówno technologicznym jak i ekonomicznym.

W zakresie niskich dawek efekt szybko rośnie, stosowanie wyższych dawek jest uzasadnione zarówno technologicznie (wysoki przyrost efektu przy niewielkim wzroście dawki) jak i ekonomicznie (stosunkowo małe nakłady do uzyskania znacznej poprawy

produktu). W obszarze dawek wysokich może wystąpić sytuacja, w której dalsze zwiększanie dawki nie powoduje wzrostu efektów – zarówno z technologicznego jak i ekonomicznego punktu widzenia nie jest celowe stosowanie wyższych dawek. Najczęściej jako dawkę optymalną przyjmuje się taką, której dalszy wzrost nie daje znaczącej poprawy uzyskiwanych efektów. O dokładnym określeniu dawki optymalnej decyduje często czynnik ekonomiczny. Im cenniejszy jest uzyskiwany jest efekt (np. redukcja barwy) od czynnika dającego ten efekt (ilość koagulanta) tym bardziej dawka optymalna przesuwa się w stronę wartości większych. W sytuacji odwrotnej (efekt mało istotny ekonomicznie i drogi koagulant) dawka optymalna przesuwa się w stronę wartości niższych. Przy braku danych dotyczących aspektów ekonomicznych dawkę optymalną można przyjąć jako taką, której wzrost nie powoduje zwiększania efektu.

Przy wykonywanym ćwiczeniu jako dawkę optymalną, określoną na podstawie 8 pomiarów, przyjąć taką, przy której, pomimo jej zwiększania, nie otrzymujemy znaczącej poprawy efektów koagulacji (redukcji barwy).



### Przygotowanie próbki ścieku koagulowanego optymalną dawką

Po przyjęciu optymalnej dawki koagulanta i obliczeniu dla niej wymaganej dawki wapna należy przeprowadzić koagulację 2 dm<sup>3</sup> ścieku (2 zlewki po 1 dm<sup>3</sup>). Po etapie szybkiego mieszania (2 min) i 5-cio minutowym wolnym mieszanym zawartość zlewek przelać do 8 cylindrów, po 200 ml do każdego.

### Testy flokulacji

Do cylindrów z próbkami ścieku po koagulacji odmierzyć objętości roztworu flokulanta (1 ml 0,01% roztworu M919 zawiera 0,1 mg flokulanta) odpowiadające dawkom 0; 0,1; 0,5; 1; 1,5; 2; 3 i 4 mg/dm<sup>3</sup> ścieku. Bezpośrednio po dodaniu flokulanta zawartość cylindra wymieszać poprzez dwukrotne jego odwrócenie. Po wymieszaniu obserwować proces sedymentacji notując (opisowo) wielkość kłaczków i stopień klarowności górnej warstwy ścieków po około 10-15 minutowej sedymentacji. Dla każdej z próbek oszacować szybkość opadania kłaczków.

### Określanie efektów flokulacji

- wielkość kłaczków  
zanotować opisowo (bardzo drobne, drobne, średnie, duże, bardzo duże), porównawczą wielkością kłaczków może być ich wielkość w próbce bez flokulanta
- stopień klarowności górnej warstwy ścieków  
zanotować opisowo (bardzo mętna, mętna, średnio klarowna, klarowna, bardzo klarowna) porównawczą klarownością może być klarowność górnej warstwy ścieku w próbce bez flokulanta
- szybkość opadania kłaczków  
oszacować np. w cm/min mierząc czas, w którym opadające kłaczkki przemieszczą się o przyjęty dystans; zmierzyć w początkowym okresie flokulacji (w kilka minut po dodaniu flokulanta)

### Dobór optymalnej dawki flokulanta

Na podstawie zależności pomiędzy dawkami flokulanta, wielkością kłaczków, klarownością górnej warstwy ścieków i szybkością opadania przyjąć jego optymalną dawkę (taką, której zwiększanie, nie daje znaczącej poprawy uzyskiwanego efektu).

### **Opracowanie wyników pomiarów polega na:**

1. Wykreśleniu zależności stopnia redukcji barwy od dawki koagulanta
2. Określeniu optymalnej dawki koagulanta
3. Wykreśleniu zależności szybkości opadania kłaczków od dawki flokulanta
4. Przyjęciu założeń do określenia i określeniu optymalnej dawki (dawek) flokulanta oraz uzasadnieniu dokonanego wyboru w oparciu o uzyskane wyniki
5. Opracowaniu wniosków, komentarzy i spostrzeżeń

Tab.1. Zależność stopnia redukcji barwy od dawek koagulanta.

Objętość próbek ścieku $V =$ $\text{dm}^3$						
Nr	Dawka koagulanta		Dawka wapna		Absorbancja	Stopień redukcji barwy [%]
	ml	$\text{mg/dm}^3$ ścieku	ml	$\text{mg/dm}^3$ ścieku		
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						
7.						
8.						
9.						
10.						
Optymalna dawka koagulanta:						
$\text{ml/dm}^3$ ścieku =			$\text{mg/dm}^3$ ścieku =			
Optymalna dawka wapna:						
$\text{ml/dm}^3$ ścieku =			$\text{mg/dm}^3$ ścieku =			



**Tę stronę po wypełnieniu należy zostawić u prowadzącego**

Skład zespołu:  
Przygotowujący sprawozdanie:

Data:

Pozostali:

Tab.1. Zależność stopnia redukcji barwy od dawek koagulanta.

Objętość próbek ścieku $V =$ $\text{dm}^3$						
Nr	Dawka koagulanta		Dawka wapna		Absorbancja	Stopień redukcji barwy [%]
	ml	$\text{mg}/\text{dm}^3$ ścieku	ml	$\text{mg}/\text{dm}^3$ ścieku		
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						
7.						
8.						
9.						
10.						
Optymalna dawka koagulanta:						
ml/ $\text{dm}^3$ ścieku =			$\text{mg}/\text{dm}^3$ ścieku =			
Optymalna dawka wapna:						
ml/ $\text{dm}^3$ ścieku =			$\text{mg}/\text{dm}^3$ ścieku =			



Tab. 2. Zależność efektów sedymentacji od dawek flokulanta (dla ścieku skoagulowanego optymalną dawką koagulantu).

Objętość próbki ścieku =       $\text{dm}^3$

objętość r-ru flokulanta [ml]																				
Dawka flokulanta [mg/dm <sup>3</sup> ścieku]																				
Klarowność górnej warstwy roztworu [opisowo]																				
Wielkość kłaczków osadu [opisowo]																				
Szybkość opadania kłaczków [cm/min]																				
Inne spostrzeżenia																				

## Ozonowanie wody.

### Cel i wykonanie ćwiczenia.

Celem ćwiczenia jest przeprowadzenie ozonowania wody oraz określenie jego podstawowych parametrów i uzyskiwanych efektów. Określanymi parametrami są: czas ozonowania, natężenie przepływu powietrza, wydatek wytwornicy ozonu, stężenia ozonu w strumieniu powietrza, stopień przemiany tlenu w ozon, ilości ozonu wprowadzanego, pozostałego, zużytego i nadmiernego.

Mierzone będą efekty ozonowania polegające na zmianie ilości żywych bakterii w wodzie oraz zmianie barwy wody.

Na wykonanie ćwiczenia składa się:

- przygotowanie instalacji do pracy
- uruchomienie instalacji
- przeprowadzenie rozruchu instalacji
- określenie wydatku ozonatora
- przeprowadzenie ozonowania wody
- wyłączenie instalacji
- wykonanie posiewów bakteriologicznych wody surowej i ozonowanej
- oznaczenie barwy surowej i ozonowanej
- wykonanie oznaczeń ilości ozonu pochłoniętego w płuczkach z roztworem KI
- opracowanie wyników
- opracowanie wniosków, komentarzy i spostrzeżeń

### Uwagi praktyczne:

- *nieprecyzyjne i niezgodne z instrukcją przelączenie zaworów instalacji do ozonowania może doprowadzić do zassania i wymieszania zawartości różnych płuczek co powoduje konieczność powtórzenia etapu ozonowania*
- *kolejność czynności związanych z oznaczeniami jakości wody po ozonowaniu (barwa, ilość bakterii) jest ściśle określona w instrukcji. Pomyłka może spowodować konieczność powtórzenia etapu ozonowania*
- *do oznaczania ilości bakterii w wodzie przygotowana jest niezbędna minimalna ilość sterylnego szkła i odczynników. Wszelkie czynności muszą być wykonane w ściśle określony w instrukcji sposób w ściśle określonej kolejności*

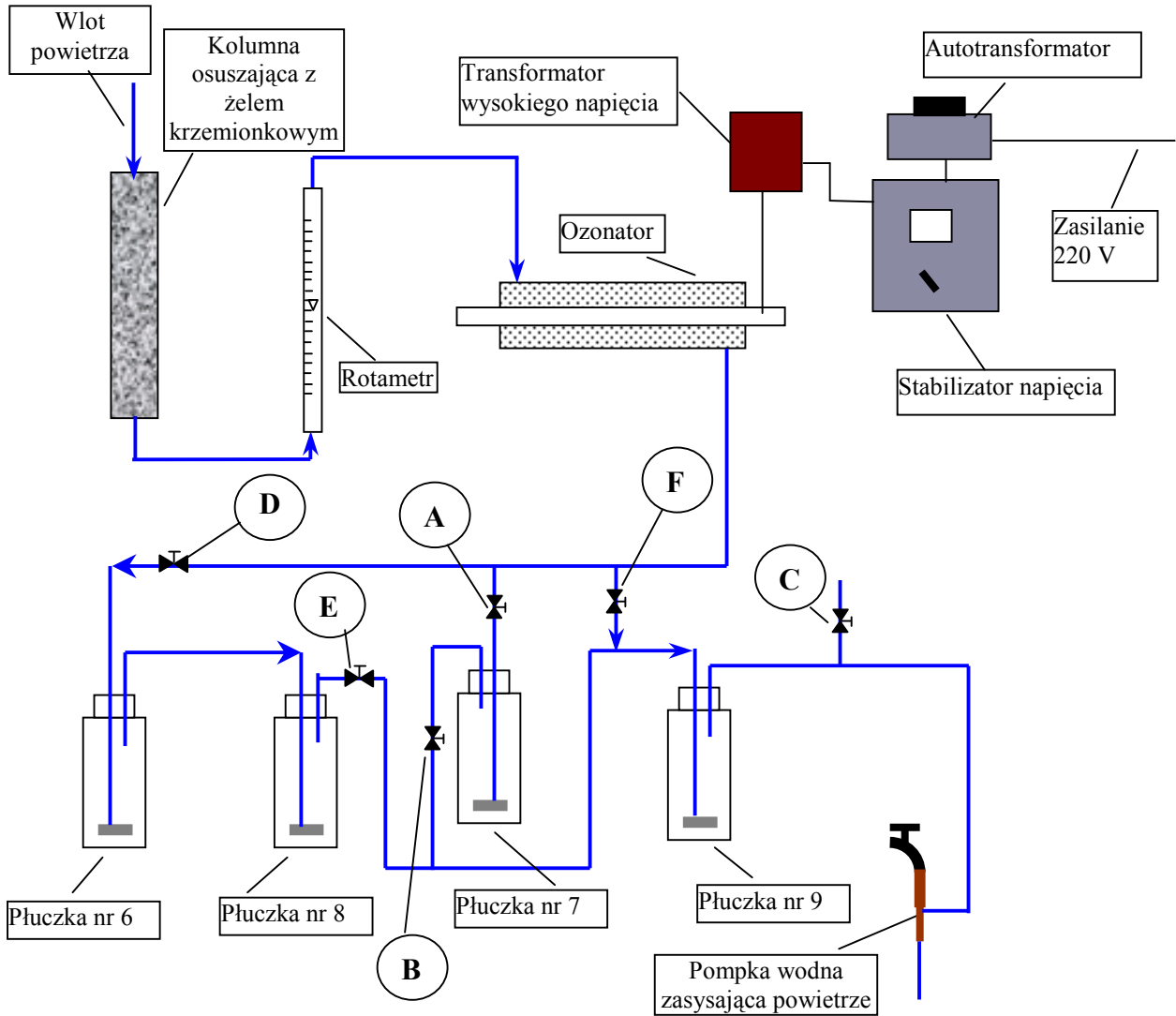
### Przygotowanie instalacji do pracy

Należy zapoznać się ze schematem instalacji (rys), ustalić lokalizację poszczególnych elementów instalacji, sprawdzić połączenia i napełnić płuczki odpowiednimi roztworami:

- nr 6 – 500 ml (lub więcej wg wskazówek prowadzącego) wody akwariowej – płuczka ta pełni rolę reaktora, w którym zachodzi proces ozonowania wody
- nr 7 – 300 ml, świeżo przygotowanego ~ 4%, roztworu KI zakwaszonego 6 ml rozcieńczonego kwasu siarkowego – płuczka ta wykorzystywana jest w cyklu pomiaru wydatku ozonatora
- nr 8 – 300 ml, świeżo przygotowanego ~ 4%, roztworu KI zakwaszonego 6 ml rozcieńczonego kwasu siarkowego – płuczka ta pracuje szeregowo z płuczką nr 6 i zachodzi w niej pochłanianie ozonu, który nie został wykorzystany podczas ozonowania wody

- o nr 9 – ½ objętości płuczki 10% KI zakwaszonego 10 ml rozcieńczonego kwasu siarkowego – płuczka ta pełni rolę płuczki zabezpieczającej. Pochłonięty zostaje w niej ozon powstający w instalacji w trakcie rozruchu i wyłączenia.

Po napełnieniu płuczek zamknąć zawory *A, B, D, E* i maksymalnie odkręcić *C*.



ⓧ - literowe oznaczenia zaworów

## Uruchomienie instalacji

Kolejno należy:

- włączyć stabilizator napięcia
- ustawić napięcie na autotransformatorze
- otworzyć zawór **F** i wyjąć korek zaślepiający wlot powietrza do instalacji
- odkręcić wodę zasilającą pompkę wodną

Przy prawidłowym ustawieniu zaworów strumień powietrza z małą prędkością powinien przepływać tylko przez płuczkę nr 9. Przykręcając zawór **C** należy ustawić stałe, wymagane natężenie przepływu powietrza przez instalację (odczyt na rotametrze).

Cykl pracy	Praca instalacji	Zawór					
		A	B	C	D	E	F
Neutralny	Przepływ z bardzo małą prędkością przez płuczkę nr 9 (lub brak przepływu)	x	x	o	x	x	o
Rozruch	Przepływ z założoną prędkością przez płuczkę nr 9	x	x	o/x	x	x	o
Pomiar wydatku ozonatora	Przepływ z założoną prędkością przez płuczki nr 7 i nr 9	o	o	o/x	x	x	x
Ozonowanie	Przepływ z założoną prędkością przez płuczki nr 6, nr 8 i nr 9	x	x	o/x	o	o	x
Wyłączanie	Przepływ z małą prędkością przez płuczkę nr 9	x	x	o/x	x	x	o

## Rozruch instalacji

Powietrze przepływając przez kolumny napełnione żelazem krzemionkowym ulega odpyleniu i osuszeniu. Przyjmując założenie, że po 15 minut powietrze jest odpowiednio przygotowane do wytwarzania ozonu należy włączyć transformator wysokiego napięcia zasilający bezpośrednio lampę ozonatora. Przy działającej prawidłowo lampie ozonatora ozon wytwarzający się w instalacji będzie reagował z KI w płuczce nr 9 powodując wydzielanie się jodu co będzie objawiać się pojawianiem się w niej żółtego zabarwienia.

W tym cyklu instalacja powinna pracować ok. 20 minut (dla ustabilizowania się ilości wytwarzanego ozonu).

## Pomiar wydatku ozonatora

Po ustabilizowaniu się pracy lampy ozonatora można przystąpić do pomiaru wydatku ozonatora. W tym celu należy zamknąć zawór **F** i otworzyć zawory **A** i **B** kierując strumień powietrza z ozonem przez płuczkę nr 7 (płuczka nr 9 jako zabezpieczająca pracuje w każdym cyklu pracy). Zmiana ilości pracujących w instalacji płuczek powoduje zmiany oporów przepływu co ma wpływ na wielkość przepływu powietrza – należy odpowiednio skorygować przepływ (zawór **C**) tak aby utrzymywać go na stałym, założonym poziomie.

Cały ozon wytwarzany w tym cyklu jest pochłaniany w płuczce nr 7 wydzielając w niej równoważną ilość jodu. Cykl pomiaru wydatku ozonatora należy prowadzić przez 15 minut dokładnie kontrolując czas i przepływ powietrza. Bezpośrednio po zakończeniu cyklu pomiaru wydatku należy przeprowadzić cykl ozonowania wody.

Oznaczenia ilości ozonu w próbkach z płuczki nr 7 należy wykonać 10 minut po zakończeniu pomiaru wydatku ozonatora.

### **Ozonowanie wody**

Kolejnym cyklem pracy instalacji jest ozonowanie wody. Zamykając zawory **A** i **B** oraz otwierając zawory **D** i **E** kierujemy strumień powietrza z ozonem przez płuczki 6 i 8.

Cykl ozonowania należy prowadzić przez 15 minut dokładnie kontrolując czas i przepływ powietrza. W czasie trwania tego cyklu strumień powietrza z ozonem kontaktuje się z wodą, w której zużywana jest część ozonu (ozon zużyty), część ozonu pozostaje w wodzie (ozon pozostały) a reszta przechodzi i zostaje pochłonięta w płuczce nr 8 (ozon nadmierny). Bezpośrednio po zakończeniu ozonowania należy zamknąć zawory **D** i **E**, otworzyć zawór **F**, odkręcić maksymalnie zawór **C** (przepływ powinien odbywać się teraz tylko przez płuczkę nr 9) oraz odlać do sterylnej probówki próbkę wody ozonowanej (do pomiaru barwy i ilości bakterii). Do pozostałej w reaktorze wody ozonowanej dodać ok. 1g stałego KI. Po 10 minutach od dodania stałego KI płuczkę zakwasić ok. 1 cm<sup>3</sup> rozcieńczonego kwasu siarkowego po czym dokładnie wymieszać, pobrać próbki i od razu je miareczkować.

Oznaczenia ilości ozonu w próbkach z płuczki nr 8 należy wykonać 10 minut po zakończeniu ozonowania.

### **Wyłączenie instalacji**

Po zakończonym cyklu ozonowania należy wyłączyć lampę ozonatora (transformator wysokiego napięcia i stabilizator) i przepuszczać jeszcze przez 5 minut powietrze przez płuczkę nr 9 w celu pochłonięcia resztek ozonu. Po tym czasie zakręcić wodę zasilającą pompkę wodną.

### **Posiewy bakteriologiczne**

Do sporządzenia posiewów przygotowane są 2 probówki zawierające po 9 ml sterylnego płynu fizjologicznego, dwie sterylne pipety 1 ml, trzy sterylne płytki Petriego oraz porcja sterylnego agaru. Płynny gorący agar należy przenieść na stanowisko przygotowywania posiewów tak aby w momencie kiedy będzie użyty nie był ani za gorący (działanie bakteriobójcze) ani za zimny (zestalony). Posiewy należy wykonać metodą wgłębną z wody akwariowej surowej rozcieńczonej 10 i 100-krotnie oraz z wody akwariowej po ozonowaniu (bez rozcieńczania). Podczas pracy należy pamiętać o przestrzeganiu zasad sterylności. Należy kolejno:

- odpowiednio opisać płytki Petriego w celu ich późniejszej identyfikacji
- wziąć sterylną pipetę 1ml i za jej pomocą umieścić 1ml wody akwariowej surowej w 9 ml płynu fizjologicznego. Zawartość probówki wymieszać delikatnie pipetą jednocześnie przepłukując ją rozcieńczoną wodą (przez nabieranie i wypuszczanie zawartości probówki)
- tą samą pipetą (1 ml) przenieść 1 ml tak przygotowanego roztworu (10-krotnie rozcieńczona woda akwariowa) na płytkę Petriego
- posługując się dalej tą samą pipetą przenieść 1 ml 10-krotnie rozcieńczonej wody akwariowej do drugiej probówki z płynem fizjologicznym, wymieszać, przepłukać pipetę i umieścić 1 ml tak przygotowanego roztworu (100-krotnie rozcieńczona woda akwariowa) na płycie Petriego
- drugą sterylną pipetą (1 ml) nanieść na płytkę Petriego 1 ml wody po ozonowaniu (ze sterylnej probówki, do której wcześniej odłano część wody z reaktora po ozonowaniu)

- tak przygotowane trzy płytki zalać agarem przestudzonym do temperatury ok. 50 °C. Po zalaniu agarem ostrożnie i dokładnie wymieszać zawartość płytek (ruchem okrężnym na płaskiej powierzchni), odczekać do momentu zestalenia agaru i przenieść płytki do ciepłarki (20 °C) na okres 72 h
- po tym czasie dokonać obliczenia ilości wyhodowanych kolonii bakterii.

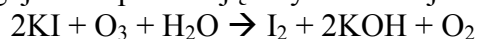


### Barwa wody surowej i ozonowanej

Barwę wody akwariowej i po ozonowaniu (próbka ze sterylnej próbówki odlana wcześniej z reaktora po ozonowaniu) należy podać jako wartość absorbancji zmierzonej w kuwecie 5 cm przy długości fali 390 nm.

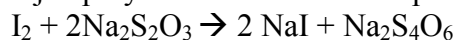
### Oznaczenia ilości ozonu

Ozon reaguje z KI powodując wydzielenie jodu:



(wydzielający się jod powoduje żółte do brązowego zabarwienie próbek).

Wydzielony jod można oznaczyć przez miareczkowanie tiosiarczanem sodu (reakcja analogiczna jak przy oznaczaniu tlenu rozpuszczonego metodą Winklera):



wypisane wyżej reakcje są reakcjami typu redox, w których biorą udział 2 gramorównoważniki reagentów:  $2I^0 + 2e^- \rightarrow 2I^-$

Ponieważ w reakcji bierze udział 1 mol ozonu (48 g) oznacza to, że 1 gramorównoważnik ozonu odpowiada masie ozonu równej 24 g.

Oznaczenie przebiega analogicznie jak przy oznaczaniu tlenu rozpuszczonego metodą Winklera. Zakwaszoną próbkę miareczkuje się do momentu osiągnięcia jasno-

słomkowego zabarwienia, dodaje się ok.  $1 \text{ cm}^3$  skrobi i kontynuuje się miareczkowanie do całkowitego odbarwienia.

Obliczenie ilości oznaczonego ozonu polega na przeliczeniu ilości gramorównoważników zużytego tiosiarczanu sodu na masę ozonu ( $1 \text{ mval} = 24 \text{ mg}$ ). Przy obliczeniach całej ilości ozonu pochłoniętego w płuczce należy uwzględnić stosunek objętości płuczki do objętości miareczkowanej próbki.

Oznaczenia ozonu należy wykonać w następujących próbkach:

- płuczka nr 6 – 2 próbki po 100 ml (zastosować  $\sim 0,01 \text{ n}$  lub  $\sim 0,025 \text{ r-r Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )
  - płuczka nr 7 – 2 próbki po 50 ml (zastosować  $\sim 0,025 \text{ n r-r Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )
  - płuczka nr 8 – 2 próbki po 50 ml (zastosować  $\sim 0,025 \text{ n r-r Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )
- (dokładne stężenie roztworów  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  podane jest na butelkach z roztworami)

### **Opracowanie wyników**

#### **wydatek wytwornicy ozonu:**

- obliczyć w  $\text{mg O}_3/\text{h}$  na podstawie oznaczonej ilości ozonu w płuczce nr 7 oraz czasu pomiaru wydatku ozonatora

#### **stężenie ozonu w powietrzu przed reaktorem:**

- obliczyć w  $\text{mg O}_3/\text{dm}^3$  powietrza na podstawie wydatku wytwornicy ozonu i natężenia przepływu powietrza

#### **stężenie ozonu w powietrzu za reaktorem:**

- obliczyć w  $\text{mg O}_3/\text{dm}^3$  powietrza na podstawie oznaczonej ilości ozonu w płuczce nr 8, czasu ozonowania i natężenia przepływu powietrza

#### **stopień przemiany tlenu w ozon:**

- stopień przemiany tlenu w ozon jest wyrażany w % i określa stosunek ilości moli tlenu, która uległa przemianie na ozon do ilości moli tlenu wprowadzonego do wytwornicy. Obliczenie stopnia przemiany wykonuje się w oparciu o następujące dane/informacje:
  - o stężenie ozonu w strumieniu powietrza opuszczającego wytwornicę (czyli przed reaktorem)
  - o powietrze zawiera 21% objętościowych tlenu
  - o udział objętościowy tlenu w powietrzu odpowiada jego udziałowi molowemu
  - o 1 mol gazu (tlenu i ozonu) zajmuje objętość  $22,4 \text{ dm}^3$
  - o z trzech moli tlenu powstają 2 mole ozonu ( $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ )

#### **ozon wprowadzony do wody:**

- jest to ilość ozonu wyrażona w  $\text{mg O}_3/\text{dm}^3$  wody wprowadzona do reaktora. Obliczana jest w oparciu o czas ozonowania, natężenie przepływu powietrza, stężenie ozonu w powietrzu przed reaktorem i objętość wody w reaktorze

#### **ozon pozostały:**

- ilość ozonu wyrażona w  $\text{mg O}_3/\text{dm}^3$  wody pozostająca w wodzie po ozonowaniu. Obliczana jest w oparciu o oznaczenie ozonu w próbkach wody pobranych z reaktora (płuczki nr 6)

**ozon nadmierny:**

- ilość ozonu wyrażona w mg O<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> wody, która przepłynęła niewykorzystana przez reaktor i została pochłonięta w płuczce nr 8. Obliczana jest w oparciu o oznaczenia ozonu w próbkach pobranych z płuczki nr 8 i objętość wody w reaktorze

**ozon zużyty:**

- ilość ozonu wyrażona w mg O<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> wody, która została wykorzystana (zużyta) w procesie ozonowania. Obliczana jest w oparciu o bilans ozonu dla reaktora:

$$\begin{array}{|c|} \hline \text{Ozon} \\ \hline \text{wprowadzony do} \\ \text{wody} \\ \hline \text{mg O}_3/\text{dm}^3 \text{ wody} \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline \text{Ozon} \\ \hline \text{pozostały} \\ \hline \text{mg O}_3/\text{dm}^3 \text{ wody} \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \text{Ozon} \\ \hline \text{nadmierny} \\ \hline \text{mg O}_3/\text{dm}^3 \text{ wody} \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \text{Ozon} \\ \hline \text{zużyty} \\ \hline \text{mg O}_3/\text{dm}^3 \text{ wody} \\ \hline \end{array}$$

**ilość bakterii w wodzie surowej (akwariowej):**

- obliczyć jako ilość kolonii bakterii wyhodowanych na płytkach z posiewami rozcieńczonej wody akwariowej. Ilość bakterii w wodzie podać w przeliczeniu na 1 dm<sup>3</sup> wody nierozcieńczonej. W przypadku rozbieżnych wyników z różnych rozcieńczeń przyjąć wynik bardziej wiarygodny (uzasadnić)

**ilość bakterii w wodzie po ozonowaniu:**

- obliczyć jako ilość kolonii bakterii wyhodowanych na płytkach z posiewem wody po ozonowaniu. Ilość bakterii w wodzie podać w przeliczeniu na 1 dm<sup>3</sup> wody. stopień

**redukcja ilości bakterii:**

- zmiana ilości bakterii w wyniku ozonowania w stosunku do ilości bakterii w wodzie surowej (wyrażona w %)

**zmiana barwy:**

- różnica pomiędzy barwą wody po ozonowaniu i surowej

Wartości pomierzone i wyniki obliczeń zebrać w tabelach 1 – 4.

**Wnioski, komentarze i spostrzeżenia**

- uwagi i spostrzeżenia związane z wykonaniem ćwiczenia
- wnioski dotyczące wyników obliczeń
- porównanie obliczonych wartości z danymi literaturowymi (stężenie ozonu w powietrzu, dawka ozonu wprowadzanego do wody, ozon pozostały, stopień redukcji ilości bakterii, zmiana barwy)

**Literatura**

1. Lipiński K. I inni: "Ćwiczenia laboratoryjne z oczyszczania wód i ścieków – wód użytkowych" (skrypt PS)
2. Kowal A.L., Świdorska-Bróż M.: „Oczyszczanie wody”, PWN, Warszawa-Wrocław 1998

**Zagadnienia do zaliczenia**

1. Właściwości ozonu
2. Porównanie metod odkażania wody chlorem i ozonem
3. Wpływ własności powietrza na sprawność ozonatorów
4. Procesy przygotowywania powietrza do produkcji ozonu
5. Mechanizm działania ozonu
6. Obliczenia parametrów pracy instalacji do ozonowania (w zakresie potrzebnym do opracowania wyników)



**Algorytm wybranych obliczeń.****Przykładowe dane:**

Pomiar wydatku ozonatora prowadzono przez 15 minut, a proces ozonowania wody przez 10 minut, oba pomiary przy przepływie powietrza 150 l/h. Objętość wody w płuczce nr 6 (reaktorze) poddawana ozonowaniu wynosiła 500 ml. W płuczce nr 7 i nr 8 znajdowało się po 250 ml roztworu KI. Do zmiareczkowania próbek o objętości 100 ml zużyto średnio:

- płuczka nr 6 – 0,4 ml 0,01 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- płuczka nr 7 – 5 ml 0,023 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- płuczka nr 8 – 2 ml 0,023 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

**Obliczenia:****wydatek wytwornicy ozonu**

do zmiareczkowania 100 ml próbki z płuczki nr 7 zużyto 5 ml 0,023 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . W próbce znajdowało się więc  $5 \cdot 0,023 \cdot 24$  mg ozonu = 2,76 mg. W całej objętości płuczki zostało pochłonięte więc  $2,76 \cdot 250/100 = 6,9$  mg ozonu.

Ozonator w czasie 15 minut wytworzył więc 6,9 mg ozonu – jego wydatek wynosi 27,6 mg  $\text{O}_3/\text{h}$ ;

**stężenie ozonu w powietrzu przed reaktorem**

w instalacji wytwarzane jest 27,6 mg  $\text{O}_3$  w ciągu godziny. W tym czasie przez instalację przepływa 150 l powietrza. Stężenie ozonu w powietrzu wynosi  $27,6/150 = 0,184$  mg  $\text{O}_3/\text{l}$  powietrza;

**ozon wprowadzany do wody**

w ciągu 10 minut ozonowania do reaktora wprowadzono  $10/60 \cdot 27,6$  mg ozonu = 4,6 mg  $\text{O}_3$ . Ponieważ w reaktorze znajdowało się 500 ml wody dawka wprowadzanego ozonu wynosi  $4,6 \cdot 1000/500 = 9,2$  mg  $\text{O}_3/\text{l}$  wody

**ozon pozostały**

do zmiareczkowania 100 ml próbki z płuczki nr 6 zużyto 0,4 ml 0,01 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . W próbce znajdowało się więc  $0,4 \cdot 0,01 \cdot 24$  mg ozonu = 0,096 mg.

Po przeliczeniu na 1l wody ilość ta wynosi  $0,096 \cdot 1000/100 = 0,96$  mg  $\text{O}_3/\text{l}$  wody

**stopień przemiany tlenu w ozon**

stężenie ozonu w powietrzu wynosi 0,184 mg  $\text{O}_3/\text{l}$  powietrza czyli 0,184 g  $\text{O}_3/\text{m}^3$  powietrza. We wprowadzonym do instalacji 1  $\text{m}^3$  powietrza znajdowało się  $1000 \cdot 0,21 = 210$  l tlenu tj.  $210/22,4 = 9,375$  mola tlenu. Po przejściu przez ozonator w 1  $\text{m}^3$  powietrza znajduje się 0,184 g ozonu tj.  $0,184/48 = 0,00383$  mola ozonu. Z trzech moli tlenu powstają dwa mole ozonu, do utworzenia w/w ilości ozonu wykorzystane zostało  $0,00383 \cdot 3/2 = 0,00575$  mola tlenu. Stopień przemiany wynosi  $0,00575/9,375 \cdot 100\% = 0,0613\%$

**Zestawienie wszystkich wyników obliczonych dla powyższego przykładu:**

(Wzór tabeli Tab. 2. Wyniki obliczeń)

Wydatek wytwornicy	27,60 mg $\text{O}_3/\text{h}$
Stężenie ozonu w powietrzu:	
przed reaktorem	0,18 mg $\text{O}_3/\text{l}$ pow.
za reaktorem	0,11 mg $\text{O}_3/\text{l}$ pow.
Stopień przemiany tlenu w ozon	0,06 %
Ozon pozostały	0,96 mg $\text{O}_3/\text{l}$ wody
Ozon zużyty	2,72 mg $\text{O}_3/\text{l}$ wody
Ozon wprowadzony do wody	9,20 mg $\text{O}_3/\text{l}$ wody
Ozon nadmierny	5,52 mg $\text{O}_3/\text{l}$ wody

Tab. 1. Dane pomiarowe

Czas pomiaru wydatku ozonatora			min
Czas ozonowania			min
Przepływ powietrza			l/h
<b>Objętości roztworów w płuczkach [ml]</b>			
Nr 6		Nr 7	
<b>Objętości próbek z płuczek użyte do miareczkowania [ml]</b>			
Nr 6		Nr 7	
<b>Wyniki miareczkowania</b>			
Płuczka nr 6			
Stężenie tiosiarczanu			n
zużyta ilość			ml
Płuczka nr 7			
Stężenie tiosiarczanu			n
zużyta ilość			ml
Płuczka nr 8			
Stężenie tiosiarczanu			n
zużyta ilość			ml

Data:

Skład zespołu:

Przygotowujący  
sprawozdanie:

Pozostali:

Tab. 2. Wyniki obliczeń

Wydatek wytwornicy	mg O <sub>3</sub> /h
Stężenie ozonu w powietrzu:	
przed reaktorem	mg O <sub>3</sub> /l pow.
za reaktorem	mg O <sub>3</sub> /l pow.
Stopień przemiany tlenu w ozon	%
Ozon pozostały	mg O <sub>3</sub> /l wody
Ozon zużyty	mg O <sub>3</sub> /l wody
Ozon wprowadzony do wody	mg O <sub>3</sub> /l wody
Ozon nadmierny	mg O <sub>3</sub> /l wody

Tab. 3. Dane do obliczenia ilości bakterii

Woda	Stopień rozcieńczenia	Średnica płytki	Powierzchnia, na której policzono ilość kolonii bakterii [cm <sup>2</sup> ]	Policzona ilość kolonii bakterii	Obliczona ilość kolonii bakterii na całej płytce
akwariowa					
akwariowa					
ozonowana					

Tab. 4. Ocena ilości bakterii i barwy wody

Woda	stopień rozcieńczenia	Policzone na płytce ilości kolonii bakterii	Ilość bakterii w przeliczeniu na 1 dm <sup>3</sup> nierozcieńczonej wody	Zmierzona absorbancja wody
akwariowa				
akwariowa				
ozonowana				
Ilości bakterii w 1 dm <sup>3</sup> wody			Zmiana barwy wody	
akwariowej				
ozonowanej				
<b>Stopień redukcji ilości bakterii =</b>		<b>%</b>		

**Tę stronę po wypełnieniu należy zostawić u prowadzącego**

Tab. 1. Dane pomiarowe

Czas pomiaru wydatku ozonatora				min	
Czas ozonowania				min	
Przepływ powietrza				l/h	
<b>Objętości roztworów w płuczkach [ml]</b>					
Nr 6		Nr 7		Nr 8	
<b>Objętości próbek z płuczek użyte do miareczkowania [ml]</b>					
Nr 6		Nr 7		Nr 8	
<b>Wyniki miareczkowania</b>					
Płuczka nr 6					
Stężenie tiosiarczanu				n	
zużyta ilość				ml	
Płuczka nr 7					
Stężenie tiosiarczanu				n	
zużyta ilość				ml	
Płuczka nr 8					
Stężenie tiosiarczanu				n	
zużyta ilość				ml	

Data:

Skład zespołu:  
Przygotowujący  
sprawozdanie:

Pozostali:

Tab. 3. Dane do obliczenia ilości bakterii.

Woda	Stopień rozcieńczenia	Średnica płytki	Powierzchnia, na której policzono ilość kolonii bakterii [cm <sup>2</sup> ]	Policzona ilość kolonii bakterii
akwariowa				
akwariowa				
ozonowana				

Zmierzona absorbancja wody:

akwariowej .....

ozonowanej .....

## Wymieniacze jonowe

### *Definicja wymiennicy jonowych (jonitów)*

Wymieniacze jonowe albo jonity są to ciała stałe nierozpuszczalne w wodzie, które posiadają zdolność wymiany własnych jonów z jonami otaczającego je roztworu elektrolitu.

Poglądowo jonit można przedstawić jako gąbkę, w której porach znajdować się może woda albo inny rozpuszczalnik. Do ścianek tej gąbki są "przytwierdzone" wiązaniami atomowymi grupy jonogenne. W warunkach sprzyjających jonizacji grupy te dysocjują na jony, przy czym tylko jony jednego znaku wykazują ruchliwość (jony znaku przeciwnego połączone są ze szkieletem jonitu wiązaniami atomowymi).

Ruchliwość wykazują kationy w kationicie, a aniony w anionicie. Mogą być one wymienione przez inne jony tego samego znaku dostające się do wnętrza "gąbki" z zewnętrznego roztworu. Jeśli pewna ilość jonów z zewnętrznego roztworu przechodzi do wnętrza fazy jonitu, to równocześnie równoważna ilość jonów opuszcza fazę jonitu, przechodząc do roztworu zewnętrznego, musi być bowiem zachowana podczas wymiany elektryczna obojętność układu. Jony jednakowego znaku z jonami nieruchliwymi mają bardzo utrudniony "wstęp" do wnętrza fazy jonitu, gdyż odpychane są siłami kulombowskimi.

### *Klasyfikacja wymiennicy jonowych*

Wymieniacze jonowe można podzielić na nieorganiczne i organiczne, a następnie na naturalne, półsyntetyczne (np. węgiel sulfonowany) oraz syntetyczne (otrzymywane w wyniku reakcji polikondensacji lub polimeryzacji).

Pośród podanych typów wymiennicy jonowych stosuje się obecnie w technologii wody niemal wyłącznie jonity organiczne syntetyczne. Zależnie od znaku ładunku zjonizowanych grup rozróżnia się dwa podstawowe rodzaje jonitów: kationity i anionity. Kationity posiadają grupy funkcyjne ujemne (kwasowe) np. sulfonowe  $-\text{SO}_3^-$ , karboksylowe  $-\text{COO}^-$ , fosfonowe  $-\text{PO}_3^{2-}$ , itp.

Anionity posiadają grupy funkcyjne dodatnie (zasadowe): czwartorzędowe amoniowe  $-\text{NR}_3^+$ , trzeciorzędowe aminowe  $-\text{NR}_2\text{H}^+$ , drugorzędowe aminowe  $-\text{NRH}_2^+$ , fosfoniowe  $-\text{PR}_3^+$ , itp.

Ładunek grup funkcyjnych (przedstawionych wyżej) połączonych trwale ze szkieletem wymiennicza zobojętniony jest ładunkiem ruchliwych "przeciwjonów". W kationicie będą to kationy ( $\text{H}^+$  lub  $\text{Na}^+$ ), a w anionicie aniony ( $\text{OH}^-$  lub  $\text{Cl}^-$ ).

Ze względu więc na charakter ruchliwych "przeciwjonów" w wymienniczu jonowym, kationity występować będą w formie wodorowej ( $\text{H}^+$ ) lub sodowej ( $\text{Na}^+$ ), natomiast anionity w formie wodorotlenowej ( $\text{OH}^-$ ) lub chlorkowej ( $\text{Cl}^-$ ).

W zależności od właściwości grup funkcyjnych kationity dzielimy na silnie kwasowe (np. z grupą sulfonową) i słabo kwasowe (np. z grupą karboksylową), anionity zaś na silnie zasadowe (np. z grupą czwartorzędową amoniową) i słabo/średniozasadowe (np. z grupą drugorzędową aminową/trzeciorzędową aminową).

Kationity silnie kwasowe są więc mocnymi kwasami lub solami mocnych kwasów. Anionity silnie zasadowe są mocnymi zasadami lub solami mocnych zasad. Kationity słabo kwasowe i anionity słabo/średniozasadowe to odpowiednio słabe kwasy lub słabe zasady i ich sole.

Postać jonitu ulega zmianie na drodze wymiany jonowej. Na przykład:



gdzie: \* - jonit w postaci wodorowej,  
\*\* - jonit w postaci sodowej.

Obok jonitów monofunkcyjnych znajdują zastosowanie jonity dwu- lub polifunkcyjne, posiadające grupy funkcyjne o różnych właściwościach, np. grupy karboksylowe i sulfonowe lub amoniowe i aminowe. Jonity takie mają przynajmniej w przybliżeniu właściwości mieszaniny odpowiednich jonitów monofunkcyjnych.

Jonity polifunkcyjne mogą zawierać także grupy ujemne i dodatnie występujące obok siebie. Przejawiają wówczas, w zależności od pH roztworu, albo charakter kationitu albo anionitu. Noszą one nazwę jonitów amfoterycznych.

Najczęściej stosowanymi jonitami są jonity monofunkcyjne. Przykładami jonitów polikondensacyjnych są żywice fenolowo-formaldehadowe lub aminowo-formaldehadowe, natomiast jonitów polimeryzacyjnych - kopolimer styrenu z diwinylobenzenem.

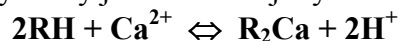
### Wymiana jonów

Siłą napędową procesu wymiany jonowej jest:

- a) proces dyfuzji,
- b) siła wiązań chemicznych.

Jeśli jonit w postaci A umieścić w roztworze zawierającym jony B, to zastąpią one częściowo jony A, którymi początkowo obsadzony był jonit. Nastąpi więc wymiana jonów, która można przedstawić ogólnym równaniem:  $\text{RA}_j + \text{B}_w \Leftrightarrow \text{RB}_j + \text{A}_w$ ,

w konkretnym przypadku wymiany jonów  $\text{H}^+$  na jony  $\text{Ca}^{2+}$ :



Osiągnięta równowaga nie zależy od kierunku wymiany. Stan równowagi czyli podział jonów pomiędzy jonit i roztwór zależy od wielu czynników. Najważniejszymi z nich są:

1. **ładunek jonów** - w roztworach rozcieńczonych jony o większym ładunku są silniej wiązane przez jonit, np.  $\text{Ca}^{2+}$  jest silniej wiązany niż  $\text{Na}^+$
2. **wielkość jonów** - większe jony organiczne są zwykle wiązane silniej; natomiast powinowactwo jednowartościowych kationów nieorganicznych maleje ze wzrostem promienia jonu uwodnionego i ostatecznie rośnie w miarę powiększania się liczby atomowej pierwiastka
3. **hydratacja** - im mniejszy stopień hydratacji jonu tym silniej jest on wiązany przez jonit
4. **stopień usieciowania jonitu** - w miarę tego jak stopień usieciowania wzrasta, zmniejsza się zdolność jonitu do wiązania jonów większych; należy brać pod uwagę wielkość jonów uwodnionych (hydratyzowanych)
5. **stężenie roztworu** - podział jonów między jonit i roztwór zależny jest od stopnia stężenia roztworu; wpływ stężenia jest szczególnie duży, gdy jony uczestniczące w wymianie posiadają różną wielkość ładunku - na przykład równowaga pomiędzy jonami  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Na}^+$  jest przesunięta na korzyść wapnia tylko w roztworach rozcieńczonych, umożliwia to zmiękczenie wody, a następnie regenerację jonitu.

**Zdolność** wymienna *jonitu*, zwana też *współczynnikiem wymiany jonów*, jest to liczba miligramorównoważników (milivali) jonów, które mogą być wymieniane przez jednostkę masy lub objętości jonitu. Wyraża się ją praktycznie w  $\text{val/dm}^3$ ,  $\text{mval/g}$  lub  $\text{val/kg}$ .

### Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z pełnym cyklem pracy kolumny jonitowej składającym się kolejno z obsadzania i regeneracji (spulchnienie, regeneracja właściwa i płukanie) wraz z wykonaniem pomiarów i przeprowadzeniem obliczeń określających bilans jonów, których wymiana zachodzi w trakcie cyklu pracy jonitu, oraz podstawowych parametrów pracy.

### Ogólny opis ćwiczenia

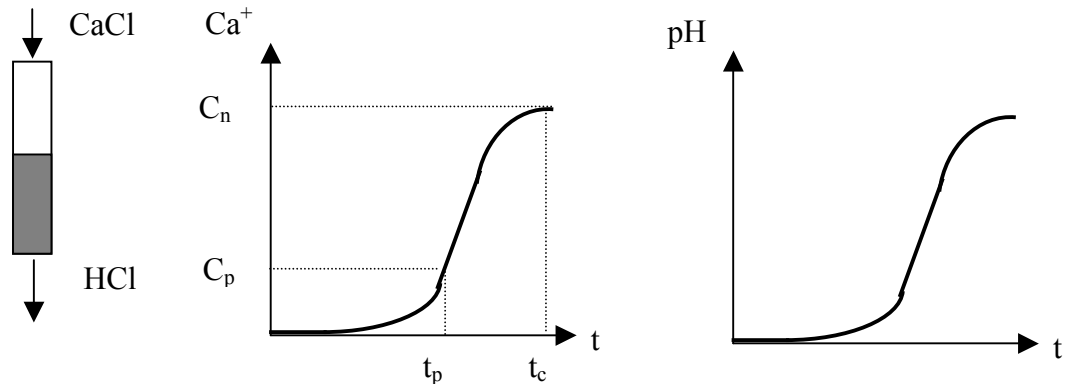
Do wykonania ćwiczenia wykorzystany zostanie kwaśny kationit na osnowie kopolimeru styrenu z diwinylobenzenem, o strukturze żelowej, z grupami funkcyjnymi  $-\text{SO}_3\text{H}$ . W czasie wykonywania ćwiczenia jonit będzie występował w formie wodorowej (wymieniane będą jony  $\text{Ca}^{+2}$  i  $\text{H}^+$ ).

W cyklu obsadzania na kolumnę podawany będzie roztwór  $\text{CaCl}_2$  o stężeniu ok.  $300 \text{ mg Ca}^{+2}/\text{dm}^3$ . Do regeneracji użyty zostanie kilku procentowy roztwór  $\text{HCl}$ . Jako czynnik spulchniający i płuczający wykorzystana zostanie woda redestylowana. Kontrolowanymi parametrami będą prędkości przepływu, czasy i stężenia jonów  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{H}^+$  i  $\text{Cl}^-$ .

Wybrane dane dotyczące zastosowanego jonitu (wg producenta):

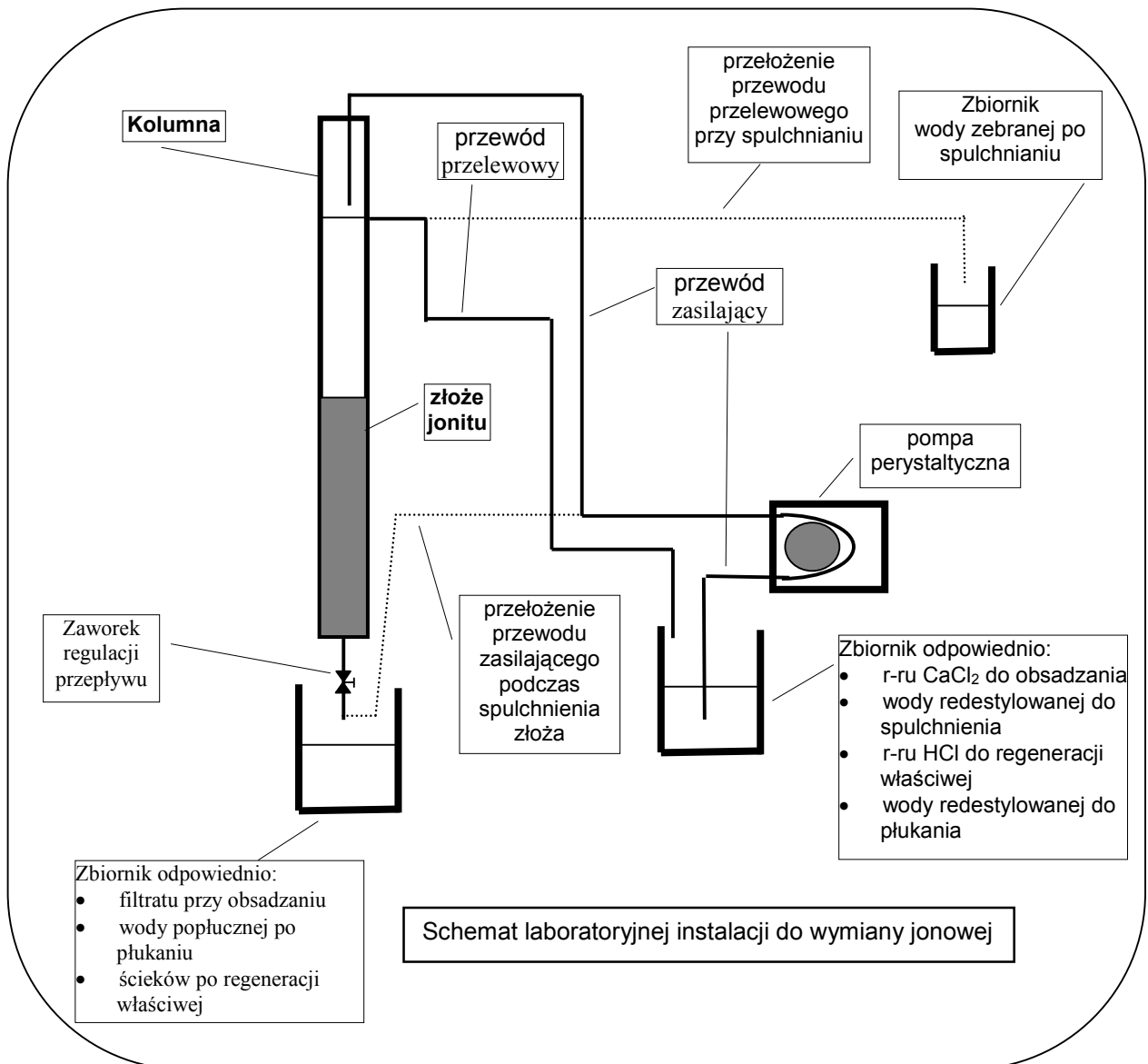
Parametr	Jednostka	Wartość
Zakres wielkości ziaren	mm	od 0,315 do 1,25
Gęstość	$\text{g}/\text{dm}^3$	850
Zawartość wody	%	42 do 46
Całkowita zdolność wymienna	$\text{val}/\text{dm}^3$	1,6 – 2,0
Zakres odczynu	pH	nie mniej niż 2
Maksymalna temperatura	$^{\circ}\text{C}$	115
Prędkość przepływu w trakcie spulchniania	m/h	10 do 16
Ilość wody do spulchniania	objętość złoża	minimum 2
Czas regeneracji	min	minimum 30
Prędkość przepływu wody w trakcie płukania	m/h	maksymalnie 15
Ilość wody płuczającej	objętość złoża	6 do 8
Prędkość przepływu w czasie obsadzania	m/h	2 do 40
Środek regenerujący	-	$\text{NaCl}$ lub $\text{HCl}$
Stężenie środka regenerującego ( $\text{HCl}$ )	%	4 do 10
Ilość środka regeneracyjnego ( $\text{HCl}$ ): współprąd przeciwprąd	$\text{g}/\text{dm}^3$ jonitu	75 do 150 60 do 100

Cykl obsadzania jest to użyteczny cykl pracy kolumny jonitowej. W jego trakcie następuje zmniejszenie stężenia jonów  $\text{Ca}^{+2}$  i zwiększenie stężenia jonów  $\text{H}^+$  w otrzymywanym filtracie, w stosunku do roztworu podawanego na kolumnę.



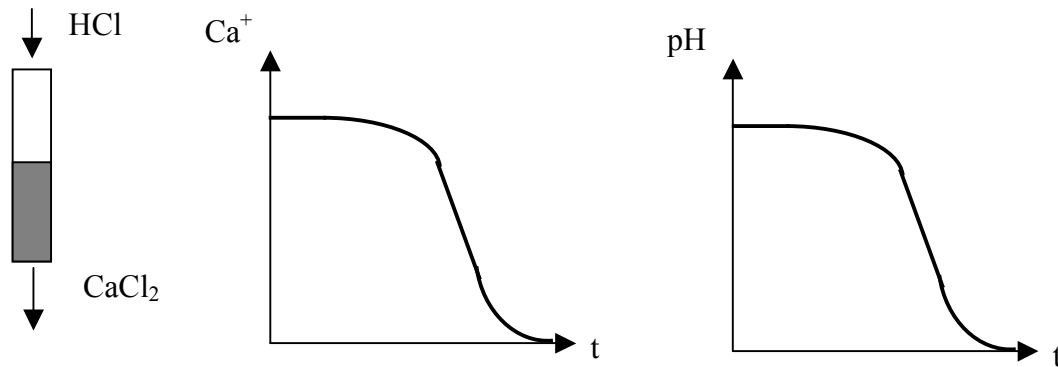
$t_p$  – czas pracy złoża do momentu przebicia (robocza zdolność wymienna)

Cykl obsadzania prowadzony jest do momentu osiągnięcia na wylocie kolumny stężenia  $Ca^{2+}$ , które jest bliskie dopuszczalnemu stężeniu przyjętemu dla danych potrzeb (z uwzględnieniem przyjętego marginesu bezpieczeństwa).

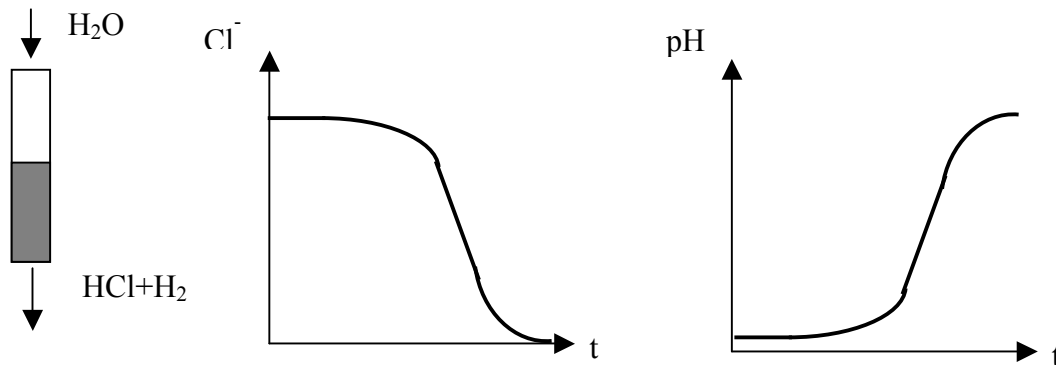




Cykl regeneracji właściwej to odbudowywanie zdolności wymiennej złoża jonitu. W jego trakcie jony  $\text{Ca}^{+2}$  ulegają wymianie na jony  $\text{H}^{+}$  co przywraca jonitowi zdolność wymienną.



Płukanie ma na celu przygotowanie kolumny do pracy po regeneracji właściwej. W jego trakcie wypłukiwane są z kolumny resztki regeneratu (HCl).



Ćwiczenie podzielone jest na dwie części. Część pierwsza polega na wykonaniu cyklu obsadzania, część druga na przeprowadzeniu regeneracji złoża. **Przed wykonaniem części pierwszej należy zgłosić się do laboratorium w celu uzyskania informacji o średnicy kolumny i wykonać, przed zajęciami, przeliczenia wymaganego przepływu objętościowego dla cyklu obsadzania.**

### Wykonanie ćwiczenia

Na wykonanie ćwiczenia składa się:

- zapoznanie się z instalacją i przebiegiem ćwiczenia
- przeliczenie przepływów
- przeprowadzenie cyklu obsadzania
- oznaczanie zawartości  $\text{Ca}^{+2}$
- spulchnienie złoża
- regeneracja właściwa złoża
- kontrola stężenia kwasu na wylocie kolumny podczas regeneracji
- płukanie złoża
- kontrola obecności  $\text{Cl}^{-}$  na wylocie kolumny podczas płukania
- przeliczenie i opracowanie wyników
- opracowanie wniosków

Część pierwsza

Część druga

### Uwagi praktyczne

**Przed rozpoczęciem podawania kolejnych roztworów na kolumnę należy przepłukać przewód zasilający roztworem, który będzie podawany.** Końcówkę przewodu umieścić w podawanym roztworze, zwiększyć obroty pompy i odczekać do momentu całkowitego wypełnienia przewodu podawanym roztworem.

**W czasie pracy należy pilnować aby złoża było cały czas zalane.** Nie można dopuścić do całkowitego odstonięcia złoża jonitu, gdyż może to doprowadzić do zapowietrzenia złoża – **należy zawsze zostawiać ok. 0,5-1 cm warstwę cieczy nad górną powierzchnią złoża.**

**Przepływy w czasie poszczególnych cykli pracy kolumny są niewielkie.** W celu ułatwienia praktycznego ich ustawienia najwygodniej jest posłużyć się przepływem przeliczony na krople na sekundę, przyjmując założenie, że objętość jednej kropli wynosi  $0,05 \text{ cm}^3$ . Np. przepływ  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ , przy takim przeliczeniu, odpowiada ok. 3 kroplom na 2 sekundy. Sposób ten pozwala na zgrubne ustawienie przepływu, a następnie jego ewentualną korektę po dokładnym zmierzeniu (mierzeniu objętości roztworu zbieranego na wylocie kolumny w odpowiednim czasie)

**Cykl obsadzania trwa ok. 80 minut.** W pierwszej kolejności należy wykonać niezbędne przeliczenia i czynności do uruchomienia cyklu obsadzania. Ustalenia reszty szczegółów można dokonać w trakcie obsadzania.

**Pierwsza część ćwiczeń polega na przeprowadzeniu cyklu obsadzania.** Po przeprowadzeniu cyklu obsadzania należy usunąć z kolumny pozostałość roztworu  $\text{CaCl}_2$  i pozostawić złoża żywicy, do następnych zajęć, zalane wodą redestylowaną. W tym celu wykonać spulchnianie złoża (bez pomiarów objętości zużytej wody i z pozostawieniem kolumny zalanej całkowicie wodą redestylowaną). Część drugą ćwiczenia rozpocząć od odlania nadmiaru wody z kolumny i następnie przeprowadzeniu spulchniania zgodnie z opisem w instrukcji.

### **Zapoznanie się z instalacją**

Należy:

- zlokalizować poszczególne elementy instalacji i sprawdzić ich zgodność ze schematem
- ustalić zakres i rozplanować pomiary
- zmierzyć wysokość wypełnienia i średnicę (wewnętrzną) kolumny, wykonać przeliczenia przepływów (lub przyjąć ich wartości wg instrukcji jeśli wykorzystywana kolumna ma średnicę równą = 1,3 cm)
- zmierzyć odczyn roztworu  $\text{CaCl}_2$

### Przeliczenie przepływów

Należy przeliczyć przepływy przy obsadzaniu i płukaniu w oparciu o podane w instrukcji prędkości liniowe i zmierzoną średnicę wewnętrzną kolumny ( $Q = v * F$ ). Przepływ przy regeneracji właściwej należy obliczyć w oparciu o następujące założenia:

- o przepływ nie mniejszy niż  $2 \text{ cm}^3/\text{min}$
- o dostarczona w czasie regeneracji ilość czystego HCl musi być nie mniejsza niż  $150 \text{ mg}$  na każdy  $\text{cm}^3$  złoża (przy przyjęciu do przeliczeń orientacyjnego stężenia r-ru HCl i założeniu, że nie odbiega ono znacznie od stężenia rzeczywistego, które zostanie oznaczone później w trakcie ćwiczenia)

Podane w instrukcji przepływy zostały obliczone/przyjęte dla kolumny o średnicy wewnętrznej równej  $1,3 \text{ cm}$  oraz wysokości wypełnienia równej  $5,5 \text{ cm}$ . Dla innych wartości wymienionych parametrów należy dokonać przeliczeń przepływów.

### Przeprowadzenie cyklu obsadzania

Przed rozpoczęciem obsadzania należy ustawić zaworki na wylocie kolumny w pozycjach zapewniających właściwy przepływ roztworu przez kolumnę. W tym celu należy obliczyć wymagany dla danej kolumny przepływ (przepływ dający prędkość ok.  $6 \text{ m/h}$  tj., dla kolumny o średnicy  $1,3 \text{ cm}$ , ok.  $13 \text{ cm}^3/\text{min}$ ), wyrazić go w kroplach na sekundę i następnie podając na kolumnę wodę redestylowaną tak aby utrzymać jej stały poziom (na wysokości króćca przelewowego) wstępnie ustawić zaworkami na wylocie kolumny wymagany przepływ. Przepływ skontrolować dokonując pomiaru objętości wody zebranej na wylocie kolumny w czasie  $0,5 - 2$  minuty (zależnie od wymaganego przepływu) w razie potrzeby przepływ skorygować i ponownie sprawdzić. Po ustawieniu przepływu należy wyjąć wężyk zasilający kolumnę, zalać go roztworem  $\text{CaCl}_2$ , zatrzymać pompę i ponownie umieścić wężyk na wlocie kolumny. W momencie kiedy poziom wody w kolumnie obniży się do poziomu sięgającego ok.  $0,5 \text{ cm}$  ponad złożem włączyć pompę początkowo na wysokich obrotach, tak aby w miarę szybko zalać kolumnę roztworem  $\text{CaCl}_2$ , a następnie kiedy poziom roztworu sięgnie do przelewu zmniejszyć obroty pompy – utrzymując podawanie jedynie niewielkiego nadmiaru roztworu w stosunku do jego odpływu z kolumny zapewniający utrzymanie stałego poziomu roztworu w kolumnie. Jednocześnie z rozpoczęciem podawania roztworu  $\text{CaCl}_2$  na kolumnę rozpocząć pomiar czasu obsadzania. Podawanie roztworu  $\text{CaCl}_2$  odbywa się przy pomocy pompy perystaltycznej, a regulacja przepływu zaworkiem na wylocie kolumny. **Uwaga! cały wyciek z kolumny w czasie cyklu obsadzania powinien być zbierany do jednego naczynia.** Ustalony przepływ sprawdzać co ok.  $15$  minut (po pomiarze określić odczyn zebranej objętości wycieku i odlać go do naczynia zbierającego filtrat). Obsadzanie prowadzić przez ok.  $80$  minut pobierając, co  $10$  minut, próbkę (pierwsza po  $10$  minutach) do oznaczenia zawartości wapnia (objętość próbek  $10$  kropli – do oznaczenia potrzebne będzie  $0,05 \text{ ml}$  – resztę (po wykonaniu analizy i wstępnej kontroli poprawności wyniku) należy odlać do naczynia zbierającego filtrat). Pod koniec cyklu obsadzania (czyli po ok.  $80$  minutach) wyłączyć pompę i odczekać do czasu w którym poziom cieczy w kolumnie obniży się tak aby złożo było przykryte ok.  $1 \text{ cm}$  warstwą roztworu po czym zamknąć zaworek na wylocie kolumny, zmierzyć całkowitą objętość filtratu i oznaczyć w nim zawartość wapnia.

## Oznaczanie zawartości $\text{Ca}^{+2}$

Oznaczenia będą wykonywane dla:

- roztworu podawanego na kolumnę (użyć próbki o objętości 0,025 ml – co odpowiada dwukrotnemu rozcieńczeniu – przy zapisie wyniku odczytanego z wyświetlacza fotometru należy pamiętać o uwzględnieniu rozcieńczenia)
- próbek pobieranych co 10 minut w trakcie obsadzania (przy próbkach, co do których można przewidzieć stężenie  $\text{Ca}^{+2}$  wyższe od  $200 \text{ mg/dm}^3$ , można użyć próbki o objętości 0,025 ml – co odpowiada dwukrotnemu rozcieńczeniu)
- całej objętości zebranego filtratu
- całej objętości ścieków po właściwej regeneracji (po 50 lub 100 krotnym rozcieńczeniu wykonanym przez odmierzenie, pipetą jednomiarową, 1 ml ścieków do kolby miarowej 50 lub 100 ml, uzupełnienie wodą redestylowaną do kreski i wymieszanie - przy zapisie wyniku odczytanego z wyświetlacza fotometru należy pamiętać o uwzględnieniu rozcieńczenia)

Oznaczenia stężenia  $\text{Ca}^{+2}$  przeprowadzone zostaną metodą fotometryczną na fotometrze MPM 3000 przy użyciu zestawu odczynników Spectroquant 14815 (pozycja filtra 4).

Przebieg oznaczeń:

- wyzerowanie urządzenia (dla ślepej próby, składającej się z samych odczynników)
- |                         |   |   |   |   |
|-------------------------|---|---|---|---|
| dla<br>każdej<br>próbki | } | <ul style="list-style-type: none"> <li>○ pobranie 0,05 ml próbki do czystej probówki (mikrostrzykawka)</li> <li>○ dodanie 2,5 ml odczynnika Ca-1A (<u>Minilab</u>)</li> <li>○ dodanie 2 kropli odczynnika Ca-2A</li> <li>○ dodanie 2 kropli odczynnika Ca-3A</li> <li>○ po 10 minutach (nie później niż po 25 min) wykonać odczyt stężenia wapnia (w kuwecie okrągłej 14 mm)</li> </ul> | } | bardzo dokładnie wymieszać po<br>dodaniu każdego odczynnika |
|-------------------------|---|---|---|---|

## Spulchnienie złoża

Ma na celu rozluźnienie warstwy złoża jonitu przed właściwą regeneracją. Wykonuje się je przepuszczając przez złożę, w przeciwnym kierunku, czystą wodę tak aby doprowadzić do ekspansji złoża (tak jednak aby go nie wypłukać z kolumny). Należy odpowiednio przełożyć przewody i obserwując zachowanie złoża należy kontrolować przepływ przez odpowiednie ustawianie obrotów pompy. Spulchnianie prowadzi się przez 2 minuty. Po zakończeniu spulchniania odłączyć z kolumny nadmiar wody pozostawiając złożę przykryte ok. 1 cm warstwą wody. Wodę z przelewu i odłączyć z kolumny zebrać w jednym naczyniu i zmierzyć jej objętość.

## Regeneracja właściwa złoża

Regenerację właściwą prowadzi się przez 30 minut (współprądowo) kilkuprocentowym HCl z natężeniem przepływu ok.  $2 \text{ cm}^3/\text{min}$  (dla kolumny o średnicy ok. 1,3 cm i wysokości złoża ok. 5 cm). Przy innych wysokościach złoża i średnicach kolumn należy przeliczyć wielkość przepływu i skorygować go (zwiększyć) tak aby ilość HCl podawana na kolumnę w czasie całej regeneracji (w przeliczeniu na czysty HCl) nie była mniejsza od ok. 150 mg HCl na każdy  $\text{cm}^3$  złoża. Pompę należy ustawić tak aby podawała na kolumnę nieduży nadmiar roztworu HCl, który przewodem przelewowym będzie wracał do zbiornika podającego. Ustawiając odpowiednio zaworek na wylocie kolumny należy ustalić wymagany przepływ. Po 10, 20 i 30 minutach regeneracji pobrać próbki kwasu, o objętości ok.  $3 \text{ cm}^3$ , na wylocie kolumny. Z pobranych próbek odmierzyć objętości dokładnie po  $2 \text{ cm}^3$  (resztę odłączyć do naczynia) i oznaczyć w nich stężenie kwasu. Pod

koniec regeneracji wyłączyć pompę i odczekać do czasu w którym poziom cieczy w kolumnie obniży się tak aby złożo było przykryte ok. 1 cm warstwą roztworu po czym zamknąć zaworek na wylocie kolumny. Całość ścieków poregeneracyjnych zbierać do jednego naczynia, zmierzyć ich objętość i stężenie wapnia. Ze względu na wysokie stężenie wapnia w ściekach po regeneracji należy wstępnie oszacować to stężenie i dobrać odpowiednie rozcieńczenie tak aby oznaczenia stężenia wapnia było możliwe z wykorzystaniem fotometru o zakresie do ok. 200 mg  $\text{Ca}^{+2}/\text{dm}^3$ . Całkowitą objętość ścieków, należy podać uwzględniając sumę objętości próbek ścieków pobranych do kontroli stężenia kwasu.

### **Kontrola stężenia kwasu na wylocie kolumny podczas regeneracji**

Wykonać dla próbki pobranej z butli kilkuprocentowego roztworu HCl i trzech próbek pobranych z wylotu kolumny w czasie regeneracji właściwej. Do próbki o objętości 2  $\text{cm}^3$  dolać ok. 30  $\text{cm}^3$  wody redestylowanej i miareczkować mianowanym roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny (2-3 krople) do wystąpienia malinowego zabarwienia. Przy końcu regeneracji stężenie kwasu na wylocie kolumny powinno wyrównać się ze stężeniem kwasu podawanego na kolumnę.

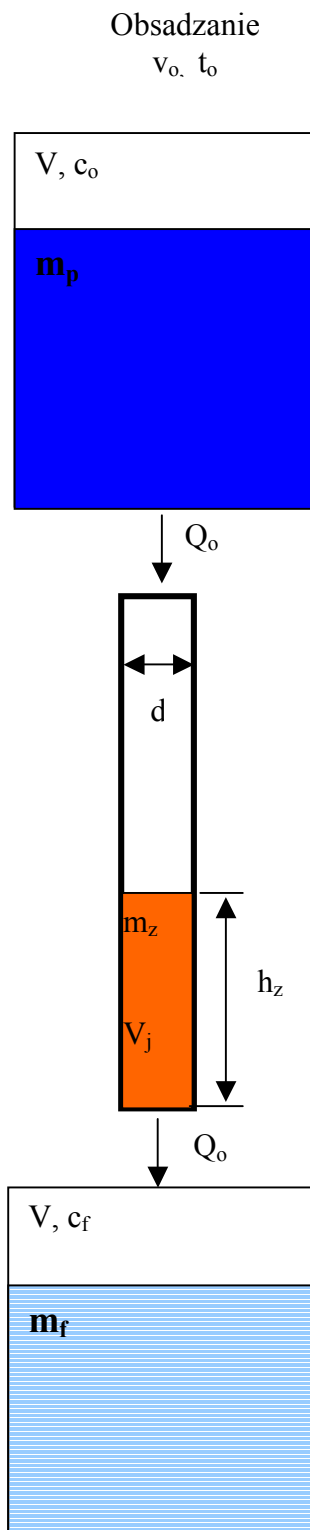
### **Płukanie złoża**

Wykonać wodą redestylowaną, we współprądzie, z natężeniem przepływu dającym prędkość ok. 5 m/h (tj., dla kolumny o średnicy 1,3 cm, ok. 10  $\text{cm}^3/\text{min}$ ), przez czas zapewniający przepuszczenie przez złożo wody o objętości minimum 10-krotnie większej od objętości złoża. Pompę należy ustawić tak aby podawała na kolumnę nieduży nadmiar wody, który przewodem przelewowym będzie wylewany do kanalizacji (zlewu). Ustawiając odpowiednio zaworek na wylocie kolumny należy ustalić wymagany przepływ. Minimum trzykrotnie (początek, środek i koniec płukania) sprawdzić wyciek z kolumny na obecność chlorków (próbki pobierać do małych zlewek przykrywając ich dno na wysokość ok. 1 cm). Przy obecności chlorków w ostatniej próbce, płukanie kontynuować do braku obecności chlorków na wylocie kolumny. Po sprawdzeniu obecności chlorków próbkę wlać do naczynia zbierającego wyciek z kolumny. Pod koniec płukania wyłączyć pompę i odczekać do czasu w którym poziom wody w kolumnie obniży się tak aby złożo było przykryte ok. 1 cm warstwą wody po czym **dokładnie** zamknąć zaworek na wylocie kolumny. Zmierzyć całkowity czas płukania i objętość wody płuczającej.

### **Kontrola obecności $\text{Cl}^-$ na wylocie kolumny podczas płukania**

Polega na dodaniu do badanej próbki kilku kropli roztworu  $\text{AgNO}_3$ . Przy obecności chlorków w próbce wydziela biały serowaty osad  $\text{AgCl}$  powodując wyraźne zmętnienie próbki. Przy braku chlorków próbka po dodaniu roztworu  $\text{AgNO}_3$  pozostaje klarowna.

Na następnych dwóch stronach przedstawiono informacje dotyczące zakresu materiału, którego znajomość sprawdzana będzie przed rozpoczęciem drugiej części ćwiczenia.



W cyklu obsadzania na kolumnę o określonej średnicy ( $d$ ) podawany jest roztwór chlorku wapnia o określonym stężeniu ( $c_0$ ). Objętościowe natężenie przepływu roztworu przez kolumnę ( $Q_0$ ) obliczone jest na podstawie znajomości średnicy kolumny i podawanej przez producenta jonitu liniowej prędkości przepływu w czasie obsadzania ( $v_o$ ). Obsadzanie prowadzone przez określony czas ( $t_o$ ). Na podstawie danych  $d, v_o, t_o$  można obliczyć ilość roztworu chlorku wapnia przepuszczonego przez kolumnę w cyklu obsadzania ( $V$ ). Objętość ta jest także mierzona w czasie ćwiczenia (jako całkowita objętość filtratu równa ilości roztworu podanego na kolumnę).

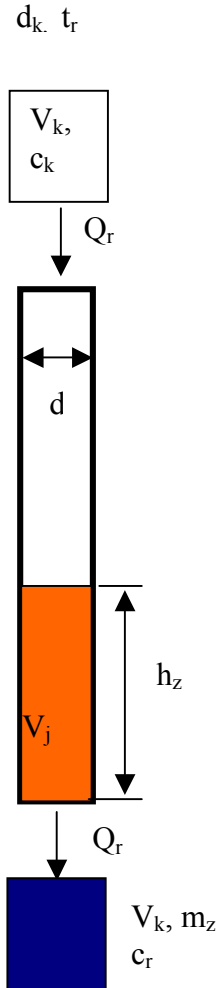
Podczas pierwszej części ćwiczenia mierzone jest, między innymi, średnie stężenie wapnia w całej objętości zebranego filtratu ( $c_f$ ). Uzyskane wyniki pomiarów pozwalają na obliczenie ilości wapnia zatrzymanego na złożu żywicy w czasie cyklu obsadzania ( $m_z$ ) jako różnicy pomiędzy ilością wapnia podanego na kolumnę ( $m_p$  - określają to wartości  $V$  i  $c_0$ ), a ilością wapnia w filtracie ( $m_f$  - określają to wartości  $V$  i  $c_f$ ).

W czasie drugiej części ćwiczenia przeprowadzana jest regeneracja złoża. Przed jej wykonaniem wymagane jest oszacowanie ilości wapnia zatrzymanego na kolumnie (na podstawie wyników uzyskanych dla cyklu obsadzania) oraz stężenia wapnia w ściekach po regeneracji złoża ( $c_r$  - na podstawie informacji podanych w instrukcji oraz przy założeniu, że cała ilość wapnia zatrzymana na złożu w cyklu obsadzania ulega wypłukaniu ze złoża w cyklu regeneracji właściwej). Oszacowanie stężenia wapnia w ściekach po regeneracji właściwej (potrzebnego do ustalenia stopnia rozcieńczenia ścieków do oznaczenia w nich stężenia wapnia) wymaga określenia spodziewanej ilości ścieków poregeneracyjnych (równej ilości roztworu kwasu użytego do regeneracji).

Regeneracja prowadzona jest przy użyciu roztworu kwasu solnego o orientacyjnym stężeniu ( $c_k$ ) podawanym przez producenta jonitu (w ćwiczeniu stosowany jest roztwór o stężeniu ok. 5%). Producent podaje także wymaganą dawkę kwasu ( $d_k$ ) oraz czas prowadzenia regeneracji właściwej. Dawka kwasu podawana jest jako ilość czystego kwasu w przeliczeniu na jednostkę objętości jonitu. Objętość jonitu w kolumnie ( $V_j$ ) wynika z wysokości złoża ( $h_z$ ) i średnicy kolumny. Znana objętość jonitu oraz dawka kwasu pozwala obliczyć, wymaganą do przeprowadzenia pełnej regeneracji, ilość czystego kwasu, a stężenie stosowanego roztworu kwasu umożliwi ustalenie, wymaganej do zastosowania, objętości roztworu kwasu ( $V_k$ ). Określona objętość roztworu kwasu podawana jest na kolumnę równomiernie w czasie regeneracji ( $t_r$ ) co umożliwia obliczenie objętościowego natężenia przepływu roztworu kwasu, przez złożę, w czasie regeneracji właściwej ( $Q_r$ ).

Przed przystąpieniem do wykonania drugiej części ćwiczenia wymagane jest oszacowanie ilości wapnia zatrzymanego na złożu w cyklu obsadzania ( $m_z$ ) oraz objętościowego natężenia przepływu roztworu kwasu przez kolumnę w cyklu regeneracji właściwej ( $Q_r$ ). Po przeprowadzeniu regeneracji właściwej, i zmierzeniu objętości ścieków poregeneracyjnych, należy dokonać oszacowania stężenia wapnia w ściekach poregeneracyjnych i dobrać odpowiedni stopień ich rozcieńczenia do oznaczenia stężenia wapnia (stosowana metoda oznaczeń wapnia pozwala na uzyskanie wyników w zakresie do  $200 \text{ mg Ca}^{+2}/\text{dm}^3$ ).

### Regeneracja



Pytanie kontrolne, przed wykonaniem drugiej części ćwiczenia, obejmować będzie wykonanie obliczenia:

- ilości wapnia spodziewanej do wypłukania z kolumny w czasie regeneracji
- spodziewanego stężenia wapnia w ściekach po regeneracji
- objętościowego natężenia przepływu roztworu kwasu podczas regeneracji

na podstawie zestawu danych mogących obejmować:

- średnicę kolumny i wysokość złoża lub objętość złoża
- dawkę czystego kwasu do regeneracji właściwej
- czas regeneracji
- stężenie roztworu kwasu użytego do regeneracji
- czas obsadzania kolumny
- stężenie wapnia w roztworze podawanym na kolumnę
- natężenie przepływu roztworu podawanego na kolumnę w czasie obsadzania
- stężenie wapnia w całej objętości filtratu zebranego w czasie obsadzania
- czas regeneracji właściwej
- objętościowe natężenie przepływu w czasie regeneracji właściwej
- liniową prędkość przepływu w czasie obsadzania

### Przeliczenie i opracowanie wyników

Należy sporządzić wykres zależności zmian stężenia  $\text{Ca}^{+2}$  na wylocie kolumny od czasu obsadzania i obliczyć wartości parametrów wymienionych w tabelach.

### Przeliczenie przepływów

Przed wykonaniem ćwiczenia należy dokonać przeliczenia przepływów w oparciu o rzeczywiste wymiary kolumny, wysokość złoża, przyjęte prędkości przepływu, stężenie kwasu, czas regeneracji i przyjętą dawkę kwasu do regeneracji.

Poniżej przedstawiono sposób w jaki zostały przeliczone przepływy dla, podawanej w instrukcji jako przykładowej, kolumny o średnicy 1,3 cm wypełnionej złożem o wysokości 5,5 cm.

Pole przekroju kolumny  $F=1,33 \text{ cm}^2$

Objętość złoża  $V=7,3 \text{ cm}^3$

Przyjęte (zgodnie z danymi producenta żywicy) prędkości przepływu:

- dla obsadzania 6 m/h
- dla płukania 5 m/h

Obliczenie objętościowego przepływu w czasie obsadzania:  $Q = v * F$ :  $v = 6 \text{ m/h} = 10 \text{ cm/min}$ :

$Q \sim 13,3 \text{ cm}^3/\text{min}$

Obliczenie objętościowego przepływu w czasie płukania:  $Q = v * F$ :  $v = 5 \text{ m/h} = 8,3 \text{ cm/min}$ :

$Q \sim 11 \text{ cm}^3/\text{min}$

Przyjęcie danych do obliczenia prędkości przepływu podczas regeneracji:

- dostarczona w czasie regeneracji ilość czystego HCl wynosi 150 mg na każdy  $\text{cm}^3$
- przyjęty czas regeneracji 30 minut
- stężenie roztworu kwasu – 5%

Do regeneracji złoża o objętości  $7,3 \text{ cm}^3$  należy użyć  $7,3 * 150 = 1\,095 \text{ mg}$  czystego kwasu (1,095 g).

Kwas podawany jest w formie 5% roztworu (gęstość można przyjąć jako równą  $1 \text{ g/cm}^3$ ).

1,095 g czystego kwasu jest zawarte w 21,9 g ( $\text{cm}^3$ ) jego 5% roztworu. Taka objętość roztworu kwasu należy podać na kolumnę w czasie trwającej 30 minut regeneracji właściwej, natężenie objętościowe przepływu powinno więc wynosić  $21,9 \text{ cm}^3/30 \text{ min} = 0,73 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Zgodnie z instrukcją, w przypadku gdy obliczony przepływ jest niższy niż  $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ , można przyjąć przepływ wynoszący ok.  $2 \text{ cm}^3/\text{min}$  (ze względów praktycznych, w układzie wykorzystywanym do testów w czasie ćwiczeń, trudno jest ustawić przepływ mniejszy niż  $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Konsekwencją tego może być zwiększone zużycie kwasu do regeneracji.

### Algorytm wybranych obliczeń w oparciu o przykładowe dane:

W kolumnie o średnicy wewnętrznej 2 cm umieszczono złożo jonitu o wysokości 10 cm. W czasie trwającego 2 godziny obsadzania na kolumnę podawano roztwór o zawartości  $300 \text{ mg Ca}^{+2}/\text{dm}^3$ . Na wylocie odebrano go  $9 \text{ dm}^3$ . Mierzac stężenie wapnia na wylocie kolumny uzyskano następujące wyniki:

Czas [min]	Stężenie $\text{Ca}^2$ [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	Czas [min]	Stężenie $\text{Ca}^2$ [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]
10	15	45	25
20	15	90	150
30	15	120	200

Oznaczone w całej uzyskanej objętości filtratu stężenie wapnia:  $75 \text{ mg}/\text{dm}^3$

Spulchnianie złoża prowadzono przez jedną minutę zużywając 60 ml wody. Regenerację prowadzono ok. 5% r-rem HCl przez czas 30 minut. W trakcie regeneracji, na wylocie kolumny,



pobrano trzy próbki, o objętości po 5 cm<sup>3</sup> każda, do oznaczenia stężenia kwasu. Stężenie kwasu oznaczono miareczkując pobrane próbki 2m r-em NaOH:

Czas [min]	Obj. 2m NaOH [ml]
10	2,5
20	3,0
30	3,2
~5% HCl	3,2

Objętość zebranych na wylocie ścieków wyniosła 65 ml, a oznaczone w nich stężenie wapnia 25000 mg/dm<sup>3</sup>.

Płukanie złoża prowadzono przez 6 minut zużywając to tego 300 cm<sup>3</sup> wody.

**Obliczenia:**

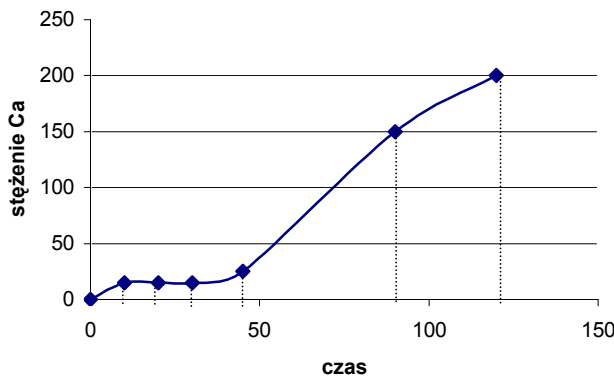
Obliczona, na podstawie średnicy kolumny i wysokości złoża, objętość złoża  $V_z = 31,4 \text{ cm}^3$ . Powierzchnia przekroju kolumny  $F_k = 3,14 \text{ cm}^2$ .

Średni przepływ przy obsadzaniu kolumny  $Q_{Os} = 9000 \text{ cm}^3 / 120 \text{ min} = 75 \text{ cm}^3/\text{min}$ , a średnia prędkość  $V_{Os} = 75 [\text{cm}^3/\text{min}] / F_k [\text{cm}^2] = 14,3 [\text{m}/\text{h}]$ .

Całkowita ilość Ca<sup>+2</sup> podana na kolumnę =  $9 \text{ dm}^3 * 300 \text{ mg Ca}^{+2}/\text{dm}^3 = 2700 \text{ mg Ca}^{+2}$

Całkowita ilość Ca<sup>+2</sup> w filtracie =  $9 \text{ dm}^3 * 75 \text{ mg Ca}^{+2}/\text{dm}^3 = 675 \text{ mg Ca}^{+2}$

Całkowita ilość Ca<sup>+2</sup> na wylocie z kolumny w cyklu obsadzania obliczona metodą całkowania graficznego z zależności  $C_{Ca}=f(t)$ :



Z kolumny wypływa 75 cm<sup>3</sup>/min roztworu o zmieniającym się stężeniu. Uśredniając stężenie pomiędzy dwoma kolejnymi czasami pomiaru, mnożąc je przez wielkość przepływu i czas trwania obliczamy ilość Ca<sup>+2</sup> ( $M_{Ca}$ ) wypływającego w danym przedziale czasowym z kolumny. Sumując wartości otrzymane w poszczególnych przedziałach czasu otrzymujemy całkowitą ilość Ca<sup>+2</sup> wypływającego z kolumny:

$$M_{Ca} = Q_{Os} * \sum_{t=0}^{t=t_{k-1}} \frac{C_{t_0} + C_t}{2} \Delta t$$

Dla powyższego przykładu:

$$M_{Ca} = 0,075 * \{ (0+15)/2*(10-0) + (15+15)/2*(20-10) + (15+15)/2*(30-20) + (15+25)/2*(45-30) + (25+150)/2*(90-45) + (150+200)/2*(120-90) \} = \sim 740 [\text{mg Ca}^{+2}]$$

$$[\text{dm}^3/\text{min} * \text{mg Ca}^{+2}/\text{dm}^3 * \text{min} = \text{mg Ca}^{+2}]$$

(Dwa pomiary, różnymi metodami, tej samej wielkości dają wyniki 675 i 740 mg Ca<sup>+2</sup>)

W oparciu o oznaczone stężenia wapnia w całej objętości filtratu i obliczonej na tej podstawie ilości wapnia oraz znanej objętości ścieków poregeneracyjnych można oszacować stężenie wapnia w ściekach poregeneracyjnych i dobrać odpowiednie ich rozcieńczenie umożliwiające wykonanie oznaczenia wapnia w ściekach:

- na kolumnę podano 9 dm<sup>3</sup> zawierającego 300 mg Ca<sup>+2</sup>/dm<sup>3</sup>. Oznacza to, że na kolumnę podano 2 700 mg wapnia
- na wylocie kolumny zebrano 675 mg Ca<sup>+2</sup> (całkowita ilość wapnia w filtracie)
- na kolumnie zostało więc zatrzymane 2 700 – 675 = 2 025 mg Ca<sup>+2</sup>
- przyjmując, że w czasie regeneracji przywrócono złożu jego całkowitą zdolność wymienną (czyli wypłukano cały wapń zatrzymany w czasie obsadzania) można obliczyć, że w ściekach znajduje się 2 025 mg Ca<sup>+2</sup>
- objętość ścieków wynosi 80 ml (0,08 dm<sup>3</sup>) czyli stężenie w nich wapnia = 2 025 mg Ca<sup>+2</sup> / 0,08 dm<sup>3</sup> = 25 312,5 mg Ca<sup>+2</sup>/dm<sup>3</sup>. Aby możliwe było wykonanie w nich oznaczenie stężenia wapnia należy je rozcieńczyć co najmniej 126 razy (do stężenia nie wyższego niż 200 mg Ca<sup>+2</sup>/dm<sup>3</sup>) czyli

praktycznie 200-krotnie (1 ml ścieków do kolby miarowej o pojemności 200 ml).

Ilość wody użyta do spulchniania podana jako krotność objętości złoża =  $60 \text{ cm}^3 / 31,4 \text{ cm}^3 = 1,9$ . Średnie natężenie przepływu przy spulchnianiu =  $60 \text{ ml} / 1 \text{ min} = 60 \text{ cm}^3 / \text{min}$ , a średnia prędkość =  $60 \text{ cm}^3 / \text{min} / 3,14 \text{ cm}^2 = 11,5 \text{ m/h}$ .

Analogicznie dla regeneracji: średnie natężenie przepływu =  $(65+15) \text{ ml} / 30 \text{ min} = 2,7 \text{ cm}^3 / \text{min}$ , średnia prędkość =  $2,7 \text{ cm}^3 / \text{min} / 3,14 \text{ cm}^2 = 0,5 \text{ m/h}$ .

Analogicznie dla płukania: ilość wody podana jako krotność objętości złoża =  $300 \text{ cm}^3 / 31,4 \text{ cm}^3 = 9,6$ , średnie natężenie przepływu =  $300 \text{ ml} / 6 \text{ min} = 50 \text{ cm}^3 / \text{min}$ , średnia prędkość =  $50 \text{ cm}^3 / \text{min} / 3,14 \text{ cm}^2 = 9,6 \text{ m/h}$ .

Stężenie r-ru HCl użytego do regeneracji: do zobojętnienia  $5 \text{ cm}^3$  r-ru kwasu zużyto  $3,2 \text{ cm}^3$  2m r-ru NaOH: 1 mol HCl zobojętnia 1 mol NaOH:  $3,2 \text{ cm}^3$  2m r-ru NaOH zawiera 6,4 mmola NaOH; w  $5 \text{ cm}^3$  r-ru kwasu znajduje się więc 6,4 mmola HCl tj. 233,6 mg HCl, w  $100 \text{ cm}^3$  r-ru kwasu jest więc 4,67 g HCl – jego stężenie procentowe wynosi 4,67% (% wagowe przy założeniu, że gęstość roztworu wynosi  $1 \text{ g/cm}^3$ )

Ilość  $\text{Ca}^{+2}$  w ściekach poregeneracyjnych:  $(65+15) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot 25000 \text{ mg Ca}^{+2} / \text{dm}^3 = 2000 \text{ mg Ca}^{+2}$

Bilans jonów  $\text{Ca}^{+2}$  (1 mol = 2 val):

podana na kolumnę – 135 mval

na wylocie kolumny w cyklu obsadzania obliczone przez całkowanie graficzne – 37 mval

na wylocie kolumny w cyklu obsadzania na podstawie oznaczeń w filtracie – 33,75 mval

wypłukane z kolumny w cyklu regeneracji – 100 mval

zatrzymane na kolumnie w cyklu obsadzania:

$$135 - 37 = 98 \text{ mval}$$

$$135 - 33,75 = 101,25 \text{ mval}$$

wartości zgodne w granicach błędów –  
można je więc uśrednić – 99,6 mval

Wykorzystana zdolność wymienna:  $99,6 \text{ mval} / 31,4 \text{ cm}^3 = 3,17 \text{ mval/cm}^3 = 3,17 \text{ val/dm}^3$

Ilość środka regeneracyjnego: zużyto  $(65+15) \text{ ml}$  4,67% r-ru HCl na objętość złoża równą  $31,4 \text{ cm}^3$ ; w w/w objętości takiego r-ru HCl znajduje się 3,736 g czystego HCl; ilość ta w przeliczeniu na  $1 \text{ dm}^3$  jonitu wynosi:  $3,736 \text{ g} / 0,0314 \text{ dm}^3 = 119 \text{ g/dm}^3$  ( $\text{mg/cm}^3$ ).

### Opracowanie wniosków

- własne uwagi i spostrzeżenia wynikające z wykonania ćwiczenia
- komentarz i wnioski dotyczące:
  - o zgodności/niezgodności w bilansie wapnia (min. porównanie obliczonej ilości wapnia zatrzymane na kolumnie w cyklu odsadzania z ilości wapnia wypłukiwaną z kolumny w cyklu regeneracji)
  - o zgodności/niezgodności uzyskanych przepływów z założonymi
  - o zmian stężenia kwasu na wylocie kolumny w czasie regeneracji
  - o zmian odczynu na wylocie kolumny w czasie obsadzania
  - o zawartości chlorków na wylocie kolumny w czasie płukania
- szczegółowy komentarz dotyczący porównania uzyskanych wartości z danymi producenta jonitu i wnioski wynikające z tego porównania (ze zwróceniem uwagi na ilość powstających ścieków poregeneracyjnych, czyli ze spulchniania, regeneracji właściwej i płukania, oraz możliwości zmniejszenia ich ilości).

### Literatura

1. Kowal A.L., Świdzka-Bróz M.: „Oczyszczanie wody”, PWN, Warszawa-Wrocław 1998
2. „Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne”, pr. zb. pod red. J. Nawrockiego i S. Biłozora, PWN, Warszawa-Poznań 2000

Tab. 1. Dane wejściowe

Wielkość	Jednostka	Wartość
Średnica kolumny	cm	
Wysokość złoża jonitu	cm	
Objętość złoża jonitu	cm <sup>3</sup>	
Powierzchnia przekroju kolumny	cm <sup>2</sup>	
Stężenie Ca <sup>+2</sup> w roztworze podawanym na kolumnę	mg Ca <sup>+2</sup> /dm <sup>3</sup>	
Odczyn roztworu CaCl <sub>2</sub> podawanego na kolumnę	pH	
Orientacyjne stężenie regeneratu (r-r HCl)	%	

Tab. 2. Przeliczenia przepływów

	Założona prędkość [m/h]	Obliczony przepływ [cm <sup>3</sup> /min]
Obsadzanie		
Regeneracja*		
Płukanie		

\* obliczane w oparciu o założoną ilość czystego HCl dostarczanego na jednostkę objętości złoża jonitu w przyjętym czasie regeneracji dla orientacyjnego stężenia r-ru HCl

Tab. 3. Wyniki pomiarów cyklu obsadzania

Czas [min]	Stężenie Ca <sup>+2</sup> na wylocie kolumny [mg Ca <sup>+2</sup> /dm <sup>3</sup> ]	Całkowita ilość Ca <sup>+2</sup> na wylocie z kolumny obliczona metodą całkowania graficznego z zależności C <sub>Ca</sub> =f(t) [mg Ca <sup>+2</sup> ]	Czas [min]	Odczyn na wylocie z kolumny [pH]
			↓	Kontrola przepływu
			Czas pomiaru [min]	Objętość [ml]
Summaryczny czas obsadzania			min	
Całkowita objętość wycieku			cm <sup>3</sup>	
Średni przepływ			cm <sup>3</sup> /min	
Średnia prędkość			m/h	
Całkowita ilość Ca <sup>+2</sup> podanego na kolumnę			mg Ca <sup>+2</sup>	
Stężenie Ca <sup>+2</sup> w całej objętości filtratu			mg Ca <sup>+2</sup> /dm <sup>3</sup>	
Całkowita ilość Ca <sup>+2</sup> w filtracie			mg Ca <sup>+2</sup>	

Skład zespołu:

Data i godzina:

Tab. 4. Pomiary cyklu regeneracji

Parametr	Jednostka	Spulchnianie	Regeneracja właściwa	Płukanie	
Czas trwania	min				
Zebrana obj. wody/kwasu na wylocie	cm <sup>3</sup>				
Obj. próbek pobranych do analiz (tych pobranych bezzwrotnie)	cm <sup>3</sup>				
Całkowita obj. podana na kolumnę	cm <sup>3</sup>				
	krotność obj. złoża				
Średnie natężenie przepływu	cm <sup>3</sup> /min				
Średnia prędkość przepływu	m/h				
				<b>Obecność chlorków na wylocie kolumny podczas płukania</b>	
				czas [min]	tak/nie
Objętość miareczkowanych próbek kwasu		ml			
Stężenie r-ru NaOH		m			

Tab 5. Pomiary regeneracji właściwej

czas [min]	Obj. mianowanego r-ru NaOH zużyta do zobojętnienia próbki r-ru kwasu [ml]	Obliczone stężenie kwasu [%]
1.		
2.		
3.		
R-r HCl podawany na kolumnę		
Średnie stężenie Ca <sup>+2</sup> w ściekach poregeneracyjnych		mg Ca <sup>+2</sup> /dm <sup>3</sup>

Tab. 6. Bilans jonów  $\text{Ca}^{+2}$ .

Lp.	Ilość $\text{Ca}^{+2}$	[mval]
1	podana na kolumnę	
	na wylocie kolumny	-
	w cyklu obsadzania	-
2	obliczone met. całkowania graficznego	
3	na podstawie oznaczenia $\text{Ca}^{+2}$ w całej obj. filtratu	
4	w cyklu regeneracji	
	zatrzymana na kolumnie	-
5	obliczona wg 1 i 2	
6	obliczona wg 1 i 3	

Tab. 7. Zestawienie wyników.

Parametr	Jednostka	Wartość zmierzona	Dane producenta
Całkowita zdolność wymienna	val/dm <sup>3</sup>	-	
Wykorzystana zdolność wymienna	val/dm <sup>3</sup>		-
Prędkość przepływu w trakcie spulchniania	m/h		
Ilość wody do spulchniania	krotność objętości złoża		
Czas regeneracji	min		
Prędkość przepływu wody w trakcie płukania	m/h		
Ilość wody płuczającej	krotność objętości złoża		
Prędkość przepływu w czasie obsadzania	m/h		
Środek regenerujący	-		
Stężenie środka regenerującego (HCl)	%		
Ilość środka regeneracyjnego (HCl)	g/dm <sup>3</sup> jonitu		

### Zagadnienia do zaliczenia

1. Istota wymiany jonowej
2. Rodzaje, budowa i właściwości jonitów
3. Przebieg cyklu wymiany jonowej i sposób oznaczania parametrów poszczególnych etapów
4. Zastosowanie wymiany jonowej w technologii wody
5. Metodyka obliczeń związanych tematycznie z zakresem obliczeń wykonywanych przy przygotowywaniu sprawozdania

Tę kartkę po wypełnieniu należy zostawić u prowadzącego

Tab. 1. Dane wejściowe

Wielkość	Jednostka	Wartość
Średnica kolumny	cm	
Wysokość złoża jonitu	cm	
Stężenie $\text{Ca}^{+2}$ w roztworze podawanym na kolumnę	$\text{mg Ca}^{+2}/\text{dm}^3$	
Odczyn roztworu $\text{CaCl}_2$ podawanego na kolumnę	pH	
Orientacyjne stężenie regeneratu (r-r HCl)	%	

Tab. 2. Przeliczenia przepływów (obliczyć przed zajęciami jeżeli średnica kolumny jest inna niż 1,3 cm)

	Założona prędkość [m/h]	Obliczony przepływ [ $\text{cm}^3/\text{min}$ ]
Obsadzanie		
Regeneracja *		
Płukanie		

\* obliczane w oparciu o założoną ilość czystego HCl dostarczanego na jednostkę objętości złoża jonitu w przyjętym czasie regeneracji dla orientacyjnego stężenia r-ru HCl

Tab. 3. Wyniki pomiarów cyklu obsadzania

Czas [min]	Stężenie $\text{Ca}^{+2}$ na wylocie kolumny [ $\text{mg Ca}^{+2}/\text{dm}^3$ ]	Czas [min]	Odczyn na wylocie z kolumny [pH]
		Kontrola przepływu	
		Czas trwania pomiaru [min]	Zebrana objętość [ml]
Sumaryczny czas obsadzania		min	
Całkowita objętość wycieku		$\text{cm}^3$	
Stężenie $\text{Ca}^{+2}$ w całej objętości filtratu		$\text{mg Ca}^{+2}/\text{dm}^3$	

Skład zespołu:  
Przygotowujący sprawozdanie:

Data i godzina:

Tab. 4. Pomiary cyklu regeneracji

Parametr	Jednostka	Spulchnianie	Regeneracja właściwa	Płukanie	
Czas trwania	min				
Zebrana obj. wody/kwasu na wylocie	cm <sup>3</sup>				
Obj. próbek pobranych do analiz (tych pobranych bezzwrotnie)	cm <sup>3</sup>				
				<b>Obecność chlorków na wylocie kolumny podczas płukania</b>	
				czas [min]	tak/nie
Objętość miareczkowanych próbek kwasu	ml				
Stężenie r-ru NaOH	mol/dm <sup>3</sup>				

Tab 5. Pomiary regeneracji właściwej

czas [min]	Obj. mianowanego r-ru NaOH zużyta do zobojętnienia próbki r-ru kwasu [ml]	
1.		
2.		
3.		
R-r HCl podawany na kolumnę		
Średnie stężenie Ca <sup>+2</sup> w ściekach poregeneracyjnych		mg Ca <sup>+2</sup> /dm <sup>3</sup>

## Ocena agresywności wody poddawanej koagulacji.

Ćwiczenie polega na (● elementy ćwiczenia wykonywane w laboratorium – schemat graficzny na ostatniej stronie):

- oznaczeniu barwy wody surowej
- oznaczeniu kwasowości i zasadowości wody surowej
- oznaczeniu odczynu wody surowej
  - obliczeniu odczynu wody surowej
  - ocenie korozyjności wody surowej
  - oszacowaniu zawartości agresywnego CO<sub>2</sub> w wodzie surowej
  - obliczeniu indeksu korozyjności wody surowej
- obliczeniu orientacyjnej dawki koagulanta
- przyjęciu 5 różnych dawek koagulanta do przeprowadzeniu testów koagulacji
- obliczeniu wymaganych objętości roztworu roboczego koagulanta
- przeprowadzeniu koagulacji 5 próbek wody surowej
- oznaczeniu barwy wody po koagulacji (x5)
- oznaczeniu kwasowości i zasadowości wody po koagulacji (x5)
  - obliczeniu kwasowości i zasadowości wody po koagulacji
- oznaczeniu odczynu wody po koagulacji (x5)
  - obliczeniu odczynu wody po koagulacji (x5)
  - ocenie korozyjności wody po koagulacji (x5)
  - oszacowaniu zawartości agresywnego CO<sub>2</sub> w wodzie po koagulacji (x5)
  - obliczeniu indeksu korozyjności wody po koagulacji (x5)
  - sporządzeniu wykresu zależności zmian odczynu, kwasowości, zasadowości (wartości mierzone), zawartości agresywnego CO<sub>2</sub> i indeksu korozyjności (wartości obliczane na podstawie mierzonych kwasowości i zasadowości) od dawki koagulanta
  - sporządzeniu wykresu zależności stopnia redukcji barwy od dawki koagulanta
  - określeniu dawki optymalnej koagulanta
  - określeniu jakości wody po koagulacji założoną optymalną dawką koagulanta (barwa, kwasowość, zasadowość, odczyn, korozyjność, zawartość agresywnego CO<sub>2</sub> i indeks korozyjności)
  - porównaniu parametrów wody po koagulacji z wartościami normowymi
  - opracowaniu własnych uwag, spostrzeżeń i wniosków

**Woda surowa.**

Przygotowana do przeprowadzenia koagulacji woda o podwyższonej barwie.

**Oznaczanie barwy wody.**

Barwę należy oznaczyć fotometrycznie i wizualnie. Oznaczenie wizualne polega na porównaniu, w cylindrze Nesslera 100 cm<sup>3</sup>, barwy badanej próbki ze skalą wzorców i podaniu wyniku w mg Pt/dm<sup>3</sup>. Oznaczenie fotometryczne polega na pomiarze absorbancji próbki przy użyciu spektrofotometru Spekol-11, kuwetach 5 cm i długości fali 436 nm. Barwę należy obliczyć na podstawie krzywej wzorcowej zależności absorbancji od barwy wody wyrażonej w mg Pt/dm<sup>3</sup>. Określoną barwę wody podać w mg Pt/dm<sup>3</sup>.



Uwaga – jeżeli przewidywana barwa wykracza poza skalę wzorców próbkę wody, do pomiaru barwy, należy rozcieńczyć dwukrotnie (w cylindrze Nesslera 50 cm<sup>3</sup> wody surowej + 50 cm<sup>3</sup> wody redestylowanej).

Wyniki oznaczenia barwy wizualnie i fotometrycznie mogą się od siebie różnić – w stosunku do każdego z pomiarów należy podjąć decyzję, który z wyników będzie uwzględniany do dalszych obliczeń (zależność redukcji barwy od dawki koagulantu).

#### Oznaczenie kwasowości wody.

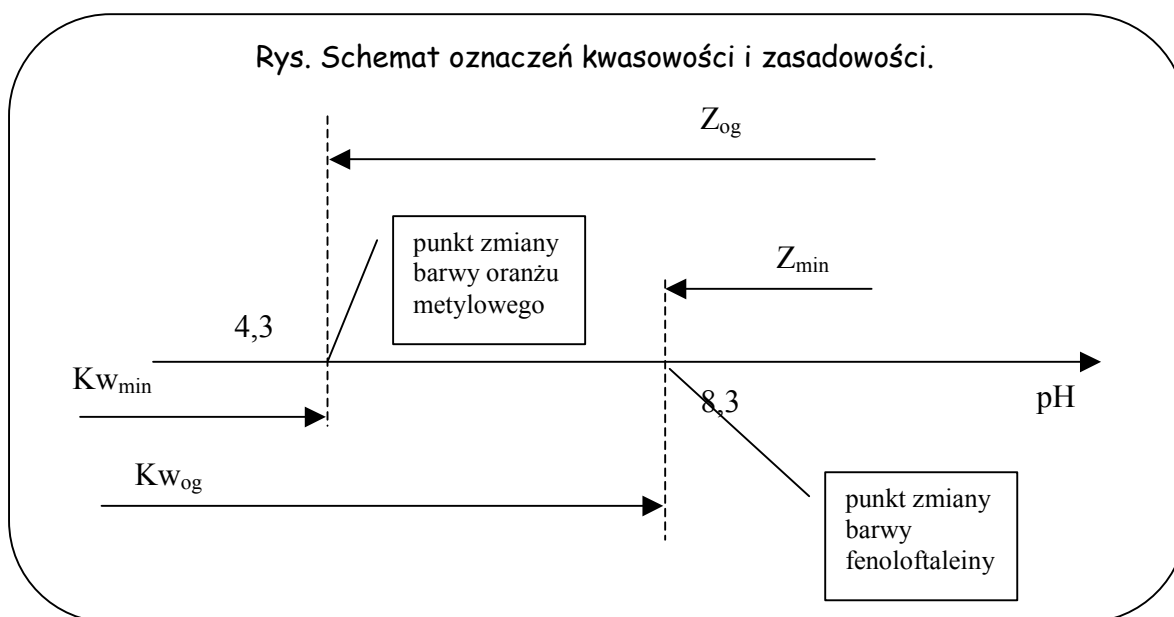
Polega na miareczkowaniu badanej próbki mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego. W zależności od odczynu wody można wykonać oznaczenie kwasowości mineralnej i ogólnej lub tylko ogólnej. Oznaczanie kwasowości mineralnej wykonuje się stosując jako wskaźnik oranż metylowy (3 krople) i miareczkowanie r-em NaOH do pierwszej zmiany zabarwienia.

Oznaczanie kwasowości ogólnej wykonuje się stosując jako wskaźnik fenoloftaleinę (10 kropli) i miareczkowanie r-em NaOH do wyraźnej różowego zabarwienia utrzymującego się przez 3 minuty. Wymagane oznaczenia wykonać stosując roztwór NaOH o stężeniu 0,02 n i próbki o objętości 100 cm<sup>3</sup>. Wynik, w mval/dm<sup>3</sup>, podać w oparciu o średnią z dwóch oznaczeń. Obliczenie wyniku polega na przeliczeniu ilości miligramorównoważników zużytej zasady na 1 dm<sup>3</sup> wody.

#### Oznaczenie zasadowości wody.

Polega na miareczkowaniu badanej próbki mianowanym roztworem kwasu solnego. W zależności od odczynu wody można wykonać oznaczenie zasadowości mineralnej i ogólnej lub tylko ogólnej. Oznaczanie zasadowości mineralnej wykonuje się stosując jako wskaźnik fenoloftaleinę (4 krople) i miareczkowanie r-em HCl do zaniku różowego zabarwienia.

Oznaczanie zasadowości ogólnej wykonuje się stosując jako wskaźnik oranż metylowy (5 kropli) i miareczkowanie r-em HCl do pierwszej zmiany zabarwienia. Wymagane oznaczenia wykonać stosując roztwór HCl o stężeniu 0,05 n i próbki o objętości 100 cm<sup>3</sup>. Wynik, w mval/dm<sup>3</sup>, podać w oparciu o średnią z dwóch oznaczeń. Obliczenie wyniku polega na przeliczeniu ilości miligramorównoważników zużytego kwasu na 1 dm<sup>3</sup> wody.



#### Oznaczenie odczynu wody.

Wykonać przy użyciu pH-metru zgodnie ze wskazówkami prowadzącego.

**Obliczenie odczynu wody.**

$$\text{pH} = 6,37 + \log Z_{\text{og}} - \log K_{\text{wog}}$$

$K_{\text{wog}}$  – oznaczona kwasowość ogólna wody [ $\text{mval}/\text{dm}^3$ ]

$Z_{\text{og}}$  – oznaczona zasadowość ogólna wody [ $\text{mval}/\text{dm}^3$ ]

zależność obowiązuje dla wód naturalnych o odczynie 6,5-8,5 jednostki pH

**Szacowanie zawartości agresywnego  $\text{CO}_2$  w wodzie.**

Ogólny  $\text{CO}_2$  zawarty w wodzie dzielimy na wolny i związany.

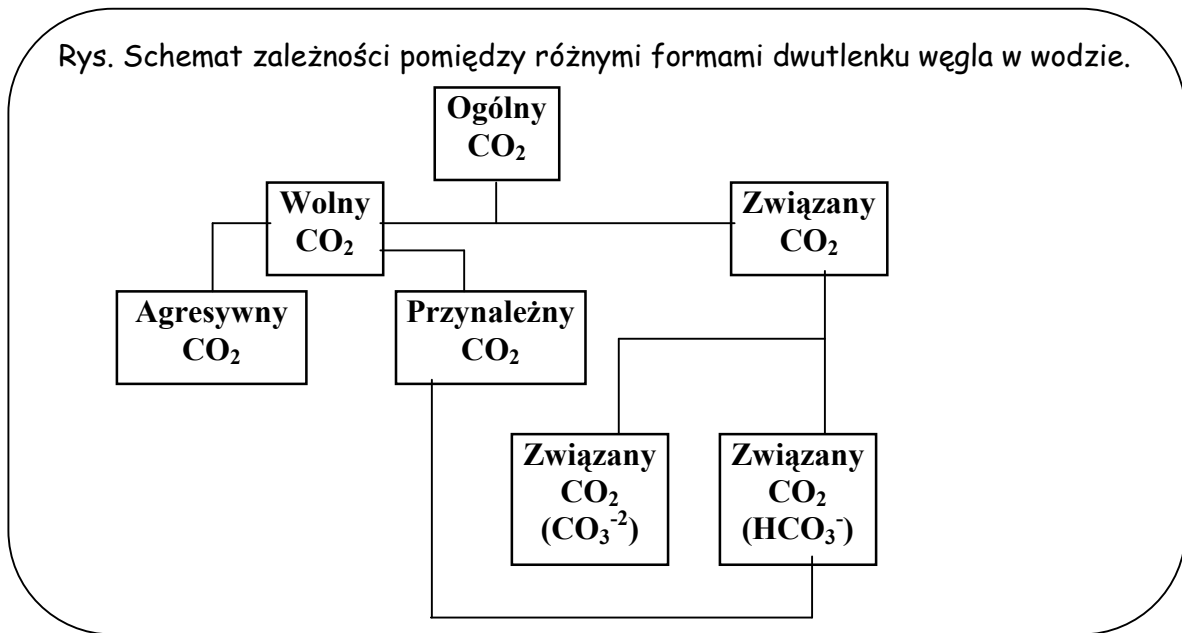
Związany  $\text{CO}_2$  znajduje się w wodzie pod postacią wodorowęglanów ( $\text{HCO}_3^-$ ) i węglanów ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Przy odczynie wody nie przekraczającym 9 pH węglany praktycznie nie występują.

Wolny  $\text{CO}_2$  występuje w postaci rozpuszczonej i jako kwas węglowy. W wodach naturalnych prawie cały wolny  $\text{CO}_2$  znajduje się w postaci rozpuszczonej, tylko niespełna 1% występuje w postaci kwasu węglowego.

Część wolnego  $\text{CO}_2$  niezbędna do utrzymania w roztworze rozpuszczonego wodorowęglanu wapnia:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  nazywa się dwutlenkiem węgla równowagi węglanowo-wapniowej lub przynależnym dwutlenkiem węgla.

Pozostała część wolnego  $\text{CO}_2$ , czyli nadmiar wolnego  $\text{CO}_2$  w stosunku do stechiometrycznej ilości  $\text{CO}_2$  przynależnego (równowagi) jest dwutlenkiem węgla agresywnym w stosunku do betonu i metali.

Rys. Schemat zależności pomiędzy różnymi formami dwutlenku węgla w wodzie.



Oszacowania ilości agresywnego  $\text{CO}_2$  można dokonać na podstawie zależności:

$$\text{CO}_{2(\text{agresywny})} = \text{CO}_{2(\text{wolny})} - \text{CO}_{2(\text{przynależny})} \quad (\text{mg CO}_2/\text{dm}^3)$$

$\text{CO}_{2(\text{wolny})}$  - kwasowość ogólna wody wyrażona w  $\text{mg CO}_2/\text{l}$  ( $1 \text{ mval} = 44 \text{ mg CO}_2$ )

$\text{CO}_{2(\text{przynależny})}$  – obliczany w  $\text{mval}/\text{l}$  wg zależności  $\text{CO}_{2(\text{przynależny})} = k \cdot [\text{HCO}_3^-]^3$  i przeliczany na  $\text{mg CO}_2/\text{l}$  ( $1 \text{ mval} = 44 \text{ mg CO}_2$ )

gdzie:  $[\text{HCO}_3^-]$  – zasadowość ogólna wody w  $\text{mval}/\text{l}$

$k$  – stała zależna od temperatury

Temperatura [°C]	stała k
20	0,00625
40	0,0125
60	0,01875
80	0,03125

### Ocena korozyjności wody.

Oceny korozyjności wody można dokonać na podstawie szacunkowych obliczeń odczynu badanej wody dla sytuacji, w której znajdowałaby się ona w stanie równowagi ze stałym węglanem wapniowym.

$$\text{pH}_S = 11,39 - 2 \log Z_{Og} \quad \text{gdzie: } Z_{Og} \text{ zasadowość ogólna wody } [\underline{\text{mg CO}_2/\text{l}}]$$

$$(1 \text{ mval } Z_{Og} = 22 \text{ mg CO}_2)$$

jeżeli  $\text{pH}_S > \text{pH}$  - woda korozyjna

$\text{pH}_S < \text{pH}$  - skłonność do wytrącania  $\text{CaCO}_3$

### Obliczanie indeksu korozyjności wody (wskaźnika intensywności agresywności wody).

$$I = (S_0 - y)^2 / S_0$$

I - wskaźnik intensywności agresywności wody

dla  $I > 1$  charakter zdecydowanie agresywny

dla  $I < 1$  charakter słabo agresywny

y - związany  $\text{CO}_2$  [ $\underline{\text{mgCO}_2/\text{l}}$ ]

$S_0 - y$  - agresywny  $\text{CO}_2$  [ $\underline{\text{mgCO}_2/\text{l}}$ ]

$S_0$  - suma  $\text{CO}_2$  związanego i agresywnego [ $\underline{\text{mgCO}_2/\text{l}}$ ]

### Obliczanie orientacyjnej dawki koagulanta.

Dawki koagulantów powinny być wyznaczone dla każdego przypadku doświadczalnie.

Orientacyjna dawka uwodnionego siarczanu glinu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  może być oszacowana w oparciu o znajomość barwy wody:

$$D = f * \sqrt{B}$$

D – dawka  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  w  $\text{g}/\text{m}^3$  wody

f – współczynnik o wartości przyjmowanej w zakresie od 6 do 8

B – barwa wody w  $\text{mg Pt}/\text{dm}^3$

### Dawki koagulanta do przeprowadzenia testów koagulacji

Powinny zostać przyjęte w oparciu o oszacowaną, na podstawie barwy wody, orientacyjną dawkę uwodnionego siarczanu glinu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

### Obliczenie wymaganych objętości roztworu roboczego koagulanta

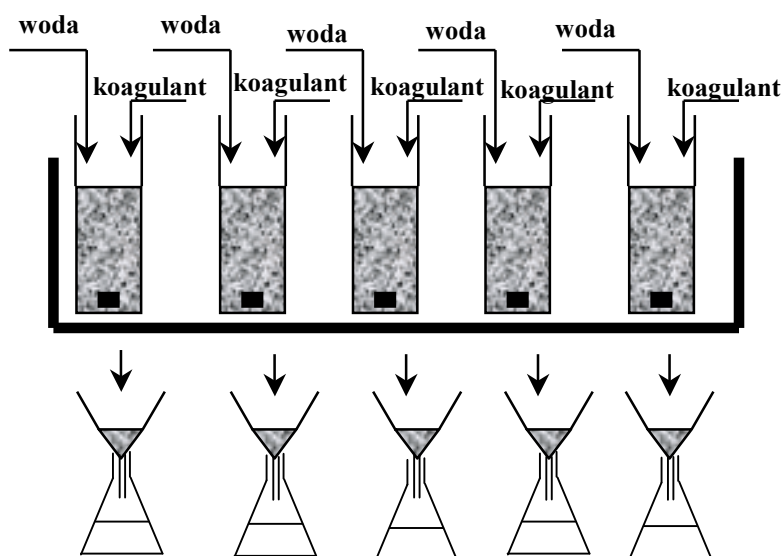
Koagulant jest dozowany do wody w postaci roztworu roboczego. Do przeprowadzenia testów przygotowany został 1% roztwór  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Gęstość takiego roztworu można przyjąć jako równą  $1 \text{ kg}/\text{dm}^3$ , praktycznie oznacza to, że  $100 \text{ cm}^3$  roztworu zawiera  $1 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  – na tej podstawie (i wcześniej przyjętych dawek) można obliczyć jakie objętości 1% roztworu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  powinny zostać odmierzone do 5 próbek wody o objętości  $0,8 \text{ dm}^3$  aby przeprowadzić koagulację założonymi dawkami koagulanta.

**Koagulacja próbek wody surowej.**

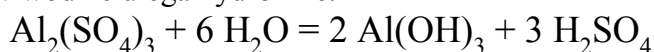
Koagulację należy przeprowadzić w pięciostanowiskowym laboratoryjnym aparacie do koagulacji dla 5 próbek wody o objętości 800 ml. Do 5 zlewek należy odmierzyć (cylindrem) po 800 ml wody, umieścić w nich mieszadła magnetyczne, a następnie do każdej z nich (w miarę jednocześnie) dodać określone wcześniej objętości roztworu roboczego koagulantu.

Próbki należy mieszać stosując przez 2 minuty szybkie mieszanie i następnie przez 10-15 minut mieszanie wolne (prędkość mieszania wg zaznaczonych na skali urządzenia znaków). Po zakończeniu wolnego mieszania odczekać ok. 10 minut i z każdej z próbek odsączyć po ok. 500-600 ml wody do wykonania potrzebnych oznaczeń (barwa, odczyn, kwasowość i zasadowość).

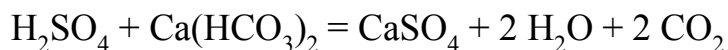
Rys. Schemat układu testów koagulacji.

**Obliczenie kwasowości i zasadowości wody po koagulacji.**

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  stosowany jako koagulant jest solą opartą o słabą zasadę i mocny kwas w związku z czym w wodzie ulega hydrolizie.



Wytworzony w wyniku hydrolizy kwas siarkowy reaguje z obecnymi w wodzie wodorowęglanami:



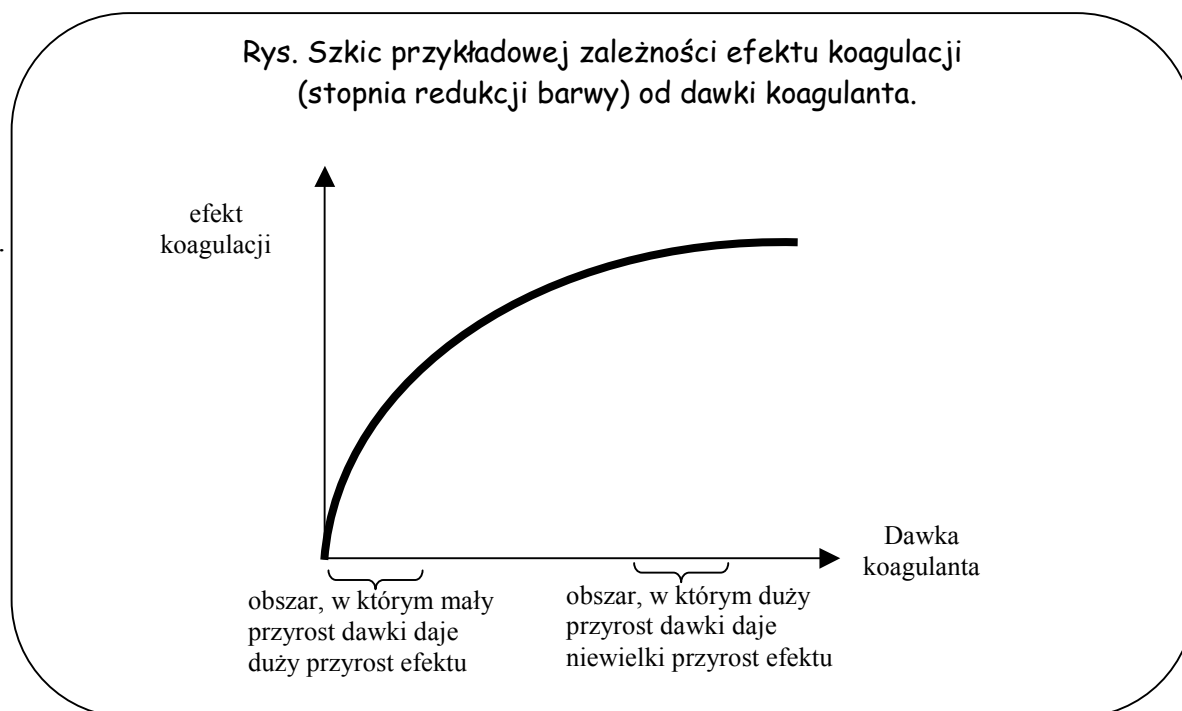
W rezultacie następuje spadek zawartości wodorowęglanów i wzrost zawartości wolnego dwutlenku węgla. Zmiany te wyrażone w miligramorównoważnikach odpowiadają ilości miligramorównoważników wprowadzonego do wody koagulantu. W przypadku wód naturalnych o odczynie 6,5 – 8,5 zasadowość ogólna odpowiada zawartości wodorowęglanów, a kwasowość ogólna zawartości wolnego dwutlenku węgla. Określając dawkę koagulantu w  $\text{mval}/\text{dm}^3$  oraz znając kwasowość ogólną i zasadowość ogólną wody surowej można obliczyć ich wartości po koagulacji. Przyjmując założenie, że koagulant ulega całkowitej hydrolizie i że cały dwutlenek węgla zostaje w wodzie, zasadowość wody, wyrażona w  $\text{mval}/\text{l}$ , zmniejszy się o wartość równą ilości wprowadzonego koagulantu ( $\text{mval}/\text{l}$ ), a kwasowość wzrośnie o tą samą wartość (1  $\text{mval}$  koagulantu

powoduje powstanie 1 mola kwasu, który reaguje z 1 molem wodorowęglanów wytwarzając 1 mól dwutlenku węgla).

### Określenie dawki optymalnej koagulanta.

Dawka optymalna jest pojęciem zarówno technologicznym jak i ekonomicznym.

W zakresie niskich dawek efekt szybko rośnie, stosowanie wyższych dawek jest uzasadnione zarówno technologicznie (wysoki przyrost efektu przy niewielkim wzroście dawki) jak i ekonomicznie (stosunkowo małe nakłady do uzyskania znacznej poprawy produktu). W obszarze dawek wysokich może wystąpić sytuacja, w której dalsze zwiększanie dawki nie powoduje wzrostu efektów – zarówno z technologicznego jak i ekonomicznego punktu widzenia nie jest celowe stosowanie wyższych dawek. Najczęściej jako dawkę optymalną przyjmuje się taką, której dalszy wzrost nie daje znaczącej poprawy uzyskiwanych efektów. O dokładnym określeniu dawki optymalnej decyduje często czynnik ekonomiczny. Im cenniejszy jest uzyskiwany jest efekt (np. redukcja barwy) od czynnika dającego ten efekt (ilość koagulanta) tym bardziej dawka optymalna przesuwa się w stronę wartości większych. W sytuacji odwrotnej (efekt mało istotny ekonomicznie i drogi koagulant) dawka optymalna przesuwa się w stronę wartości niższych. Przy braku danych dotyczących aspektów ekonomicznych dawkę optymalną można przyjąć jako taką, której wzrost nie powoduje zwiększania efektu.



### Określenie jakości wody po koagulacji założoną optymalną dawką koagulanta.

- określenie na podstawie wykresu (zależność redukcji barwy od dawki koagulanta) barwy wody po koagulacji dawką optymalną
- obliczenie kwasowości i zasadowości (w oparciu o kwasowość i zasadowość wody surowej i przyjętą dawkę optymalną koagulanta) wg punktu „**Obliczenie kwasowości i zasadowości wody po koagulacji**”
- określenie kwasowości i zasadowości wg wykresów zależności kwasowości i zasadowości od dawki koagulanta
- obliczenie odczynu wody w oparciu o obliczone wartości kwasowości i zasadowości wg punktu „**Obliczenie odczynu wody**”

- określenie odczynu wody w oparciu o wykres zależności odczynu od dawki koagulanta
- oszacowanie zawartości wolnego, przynależnego oraz agresywnego CO<sub>2</sub>, wartości pH<sub>s</sub> i indeksu korozyjności wg punktów „**Obliczanie indeksu korozyjności wody**”, „**Ocena korozyjności wody**” i „**Szacowanie zawartości agresywnego CO<sub>2</sub> w wodzie**”
- określenie zawartości agresywnego CO<sub>2</sub> i indeksu korozyjności w oparciu o wykresy odpowiednich zależności

#### Porównanie parametrów wody po koagulacji z wartościami normowymi.

Porównanie odczynu, barwy i zasadowości wody po koagulacji z wartościami określonymi w obowiązującym rozporządzeniu właściwego Ministra dotyczącym jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Bezpośrednie porównanie jest możliwe w zakresie barwy i odczynu.

Przyjmując założenie, że w wodach naturalnych nie zawierających kwaśnych węglanów sodu i potasu, twardość węglanowa odpowiada zasadowości ogólnej można na podstawie określonej zasadowości ogólnej dokonać sprawdzenia zgodności twardości wody i z wymaganiami. W tym celu zasadowość wody należy wyrazić w mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> (1 mval = 50 mg CaCO<sub>3</sub>) i porównać ją z normatywnymi wartościami twardości. Ocena ta ma charakter przybliżony ponieważ opiera się o porównanie oszacowanej twardości węglanowej wody z normatywnymi wartościami określonymi dla twardości ogólnej.

#### Opracowanie wniosków.

Po wykonaniu obliczeń należy wyjaśnić uzyskane zgodności/niezgodności i zależności dotyczące:

- doboru optymalnej dawki koagulanta
- zmierzonych i obliczonych wartości kwasowości, zasadowości i odczynu
- zmian indeksu korozyjności, zawartości agresywnego CO<sub>2</sub>, barwy, kwasowości, zasadowości i odczynu wody koagulowanej jako funkcji dawki koagulanta.
- obliczanych i odczytywanych z odpowiednich wykresów wartości kwasowości, zasadowości, odczynu, wskaźnika korozyjności i zawartości agresywnego CO<sub>2</sub> dla wody koagulowanej optymalną dawką koagulanta

#### Literatura:

Gomółka B., Gomółka E.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody. Oficyna Wydawnicza PWR, Wrocław 1998  
Kowal A. L., Świdorska-Bróż M.: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1998

#### Zagadnienia do zaliczenia:

1. Mechanizm procesu koagulacji
2. Reagenty stosowane w procesie koagulacji
3. Kwasowość i zasadowość wody
4. Dwutlenek węgla i korozyjność wody
5. Obliczenia w zakresie wykorzystywanym do przygotowania sprawozdania

### **Przykład wybranych obliczeń:**

Przykładowe dane:

Dla wody surowej zanotowano:

- odczyn = 7,95 pH
- ilość 0,1 n HCl zużyta do zmiareczkowania 100 ml próbki wody wobec oranżu metylowego = 4 ml
- ilość 0,05n NaOH zużyta do zmiareczkowania 100 ml próbki wody wobec fenoloftaleiny = 0,2 ml

Wodę poddano koagulacji siarczanem(VI) żelaza(III) dawkami z zakresu 50 – 200 mg/dm<sup>3</sup> w przeliczeniu na Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Dla próbki wody po koagulacji dawką 120 mg/dm<sup>3</sup> zanotowano:

- odczyn – 6,90 pH
- ilość 0,1 n HCl zużyta do zmiareczkowania 100 ml próbki wody wobec oranżu metylowego = 3,1 ml
- ilość 0,05n NaOH zużyta do zmiareczkowania 100 ml próbki wody wobec fenoloftaleiny = 2,0 ml

Na podstawie zależności stopnia redukcji barwy od dawki koagulantu przyjęto dawkę optymalną = 80 mg/dm<sup>3</sup>

### **Opracowanie wyników:**

1. Dawki koagulantu w mval/dm<sup>3</sup>: 1 mol Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> = 400 g; 1 mol = 6 val; 1 val = 66,67 g;  
1 mval = 66,67 mg  
120 mg/dm<sup>3</sup> = 1,8 mval/dm<sup>3</sup>  
80 mg/dm<sup>3</sup> = 1,2 mval/dm<sup>3</sup>

#### 2. Zasadowość ogólna:

woda surowa: na 100 ml próbki wody zużyto 4 ml 0,1n HCl miareczkując wobec oranżu metylowego – Z<sub>og</sub> = 4ml \* 0,1mval/ml \* 1000ml/l / 100ml = 4 mval/l  
woda po koagulacji dawką 120 mg/dm<sup>3</sup> (analogicznie jak wyżej): Z<sub>og</sub> = 3,1ml \* 0,1mval/ml \* 1000ml/l / 100ml = 3,1 mval/l

#### 3. Kwasowość ogólna:

woda surowa: na 100 ml próbki wody zużyto 0,2 ml 0,05n NaOH miareczkując wobec fenoloftaleiny – Kw<sub>og</sub> = 0,2ml \* 0,05mval/ml \* 1000ml/l / 100ml = 0,1 mval/l  
woda po koagulacji dawką 120 mg/dm<sup>3</sup> (analogicznie jak wyżej): Kw<sub>og</sub> = 2ml \* 0,05mval/ml \* 1000ml/l / 100ml = 1 mval/l

#### 4. Odczyn obliczony ( $pH = 6,37 + \log Z_{og} - \log Kw_{og}$ ):

woda surowa: Z<sub>og</sub>=4 mval/dm<sup>3</sup>; Kw<sub>og</sub>=0,1 mval/dm<sup>3</sup> → pH<sub>obl</sub> = 7,97  
woda po koagulacji: Z<sub>og</sub>=3,1 mval/dm<sup>3</sup>; Kw<sub>og</sub>=1 mval/dm<sup>3</sup> → pH<sub>obl</sub> = 6,86

#### 5. Zasadowość ogólna i kwasowość ogólna obliczane dla wody po koagulacji:

woda surowa o Z<sub>og</sub>=4 mval/dm<sup>3</sup> i Kw<sub>og</sub>= 0,1 mval/dm<sup>3</sup> poddawana była koagulacji dawką koagulantu 1,8 mval/dm<sup>3</sup>, o tyle zmniejszy się jej zasadowość i wzrosła kwasowość  
Z<sub>og(obl)</sub> = 4 – 1,2 = 2,8 mval/dm<sup>3</sup>; Kw<sub>og(obl)</sub> = 0,1+1,2 = 1,3 mval/dm<sup>3</sup>

#### 6. Wartość pH<sub>s</sub>

woda surowa: Z<sub>og</sub>=4 mval/dm<sup>3</sup> = 88 mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> → pH<sub>s</sub> = 7,5  
woda po koagulacji: Z<sub>og</sub>=3,1 mval/dm<sup>3</sup> = 68,2 mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> → pH<sub>s</sub> = 7,72

**7. Wolny, przynależny i agresywny CO<sub>2</sub>**

woda surowa: - wolny CO<sub>2</sub> = Kw<sub>og</sub> \* 44 = 0,1 \* 44 = 4,4 mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>  
 - przynależny CO<sub>2</sub>: Z<sub>og</sub> = 4 mval/dm<sup>3</sup>; 0,00625 \* (4)<sup>3</sup> = 0,4 mval/dm<sup>3</sup> = 0,4 \* 44 = 17,6 mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>  
 - agresywny CO<sub>2</sub> = 0 (ilość przynależnego CO<sub>2</sub> jest wyższa od zawartości wolnego CO<sub>2</sub> – nie może być więc agresywnego CO<sub>2</sub>)

woda po koagulacji (obliczone analogicznie jak wyżej):

- wolny CO<sub>2</sub> = Kw<sub>og</sub> \* 44 = 1 \* 44 = 44 mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>  
 - przynależny CO<sub>2</sub>: Z<sub>og</sub> = 3,1 mval/dm<sup>3</sup>; 0,00625 \* (3,1)<sup>3</sup> \* 44 = 8,2 mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>  
 - agresywny CO<sub>2</sub> = 44 – 8,2 = 35,8 mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>

**8. Wskaźnik intensywności agresywności wody:**

woda surowa: I = 0

woda po koagulacji: związany CO<sub>2</sub> = 68,2 mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> (p. 6); I = (35,8)<sup>2</sup>/(68,2+35,8) = 2,23

*Niżej przedstawiono określenie parametrów wody dla przyjętej dawki optymalnej = 80 mg/dm<sup>3</sup> (tj. 1,2 mval/dm<sup>3</sup>)*

(wartości „odczytane” to w większości dane odczytywane z wykresów zależności zmierzonych barwy, odczynu, kwasowości, i zasadowości od dawki koagulantu)

**9. Zasadowość i kwasowość ogólna**

(obliczone jak w p-cie 5)

Z<sub>og(obl)</sub>=2,8 mval/dm<sup>3</sup>; Kw<sub>og(obl)</sub>=1,3 mval/dm<sup>3</sup>

**10. Twardość**

obliczona: w oparciu o obliczoną Z<sub>og(obl)</sub>=2,8 mval/dm<sup>3</sup> = 140 mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>

odczytana: obliczona w oparciu o odczytaną zasadowość ogólną

**11. Odczyn**

obliczany: w oparciu o obliczone Z<sub>og(obl)</sub>=2,8 mval/dm<sup>3</sup>; Kw<sub>og(obl)</sub>=1,3 mval/dm<sup>3</sup> → pH = 6,70

**12. Wartość pH<sub>s</sub>**

Z<sub>og(obl)</sub>=2,8 mval/dm<sup>3</sup> = 61,6 mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> → pH<sub>s</sub> = 7,8

**13. Zawartość CO<sub>2</sub> wolnego, przynależnego, związanego i agresywnego**

(wartości odczytane to wartości bezpośrednio odczytane z odpowiednich wykresów lub obliczone w oparciu o wartości odczytane)

obliczony wolny CO<sub>2</sub>: 1,3 mval/dm<sup>3</sup> \* 44 mg/mval = 57,2 mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>

obliczony przynależny CO<sub>2</sub>: 0,00625 \* (2,8)<sup>3</sup> \* 44 = 6,04 mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>

obliczony związany CO<sub>2</sub>: 2,8 \* 22 = 61,6 mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>

obliczony agresywny CO<sub>2</sub>: 57,2 – 6,04 = 51,16 mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>

**14. Wskaźnik intensywności korozyjności**

obliczony: I = (51,16)<sup>2</sup>/(61,6 + 51,16) = 23,21







Tab. Ocena korozyjności wody

L.p.	Dawka koagulanta $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Wartość odczynu przy którym woda byłaby w równowadze ze stałym $CaCO_3$		Różnica pomiędzy odczynem zmierzony m a $pH_s$	Komentarz dotyczący korozyjności wody (woda korozyjna lub skłonność do wytrącania $CaCO_3$ )	Zawartość dwutlenku węgla [ $mg/dm^3$ ]			Wskaźnik intensywności agresywności wody	
		$pH_s$	$pH_s$			Wolnego	Przynależnego	Agresywnego		
0	0 woda surowa									
1										
2										
3										
4										
5										

Tab. Zestawienie parametrów wody dla przyjętej dawki optymalnej koagulantu.

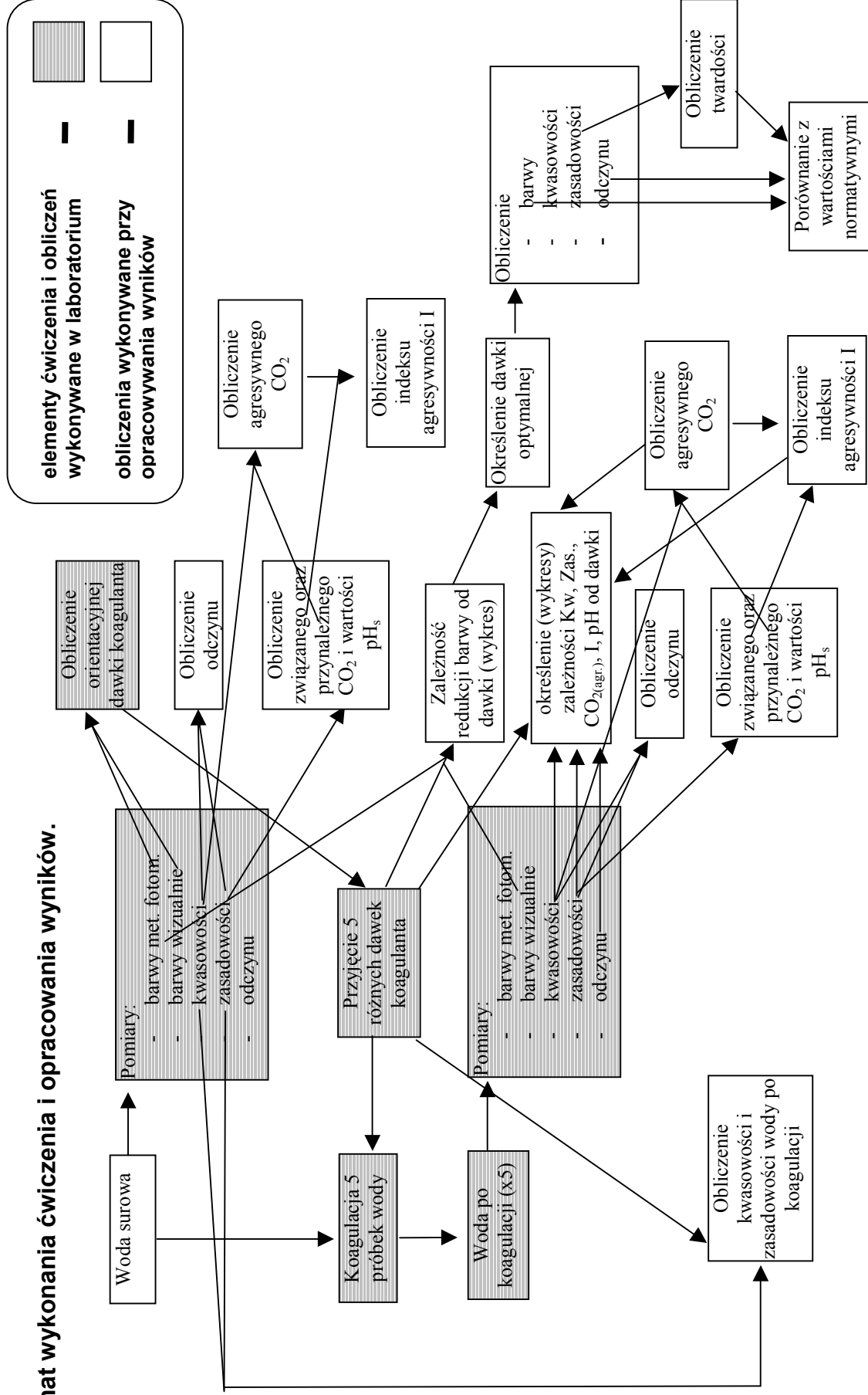
Optymalna Dawka koagulantu	Optymalna Dawka koagulantu	Barwa (odeczytana)	Zasadowość ogólna mval/dm <sup>3</sup>	Twardość mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>		Kwasowość ogólna mval/dm <sup>3</sup>		Odczyn pH
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> * 18H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> * 18H <sub>2</sub> O							
mg/dm <sup>3</sup>	mval/dm <sup>3</sup>	mg Pt/dm <sup>3</sup>	Oblicz.	Odczyt.	Oblicz.	Odczyt.	Oblicz.	Odczyt.

Wartość odczynu pH <sub>s</sub> przy którym woda byłaby w równowadze ze stałym CaCO <sub>3</sub> obliczona w oparciu o zasadowość	Różnica pomiędzy obliczonym odczynem a wartością pH <sub>s</sub> w oparciu o dane	Komentarz dotyczący korozyjności wody (woda korozyjna lub skłonność do wytrącania CaCO <sub>3</sub> ) według	Zawartość dwutlenku węgla [mg/dm <sup>3</sup> ]				Wskaźnik intensywności agresywności wody I		
			Wolnego		Przynależnego			Agresywnego	
			Oblicz.	Odczyt.	Oblicz.	Odczyt.		Oblicz.	Odczyt.
Obliczona	Odczytana	Oblicz.	Odczyt.	Oblicz.	Odczyt.	Oblicz.	Odczyt.		

Tab. Porównanie parametrów wody po koagulacji (dawką optymalną) z wartościami normatywnymi.

Parametr	Jednostka	Wartość normatywna	Wartość obliczona	Wartość odczytana
Odczyn	pH			
Barwa	mg Pt/dm <sup>3</sup>			
Twardość	mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>			

### Schemat wykonania ćwiczenia i opracowania wyników.



**Tę stronę po wypełnieniu należy zostawić u prowadzącego**

Zależność barwy wody od absorbancji: .....  
 (Spekol 11, kuweta 5 cm, dł. fali 436 nm)

Skład zespołu: ..... Data: .....  
 Przygotowujący sprawozdanie: .....

Pozostali: .....

Obliczona orientacyjna dawka  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  - ..... g/m<sup>3</sup>

**Tab. Wartości mierzone**

L.p.	Dawka koagulantu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ mg/dm <sup>3</sup>	Objętość 1% r-ru koagulantu odmierzona do próbek o objętości 0,8 dm <sup>3</sup> ml	Barwa		objętość r-ru HCl o steżeniu ..... n zużyta do oznaczania zasadowości wobec		objętość r-ru NaOH o steżeniu ..... n zużyta do oznaczania kwasowości wobec		Odczyn zmierzony
			Absorbancja	Wizualnie mg Pt/dm <sup>3</sup>	oranzu metylowego	fenoloftaleiny	oranzu metylowego	fenoloftaleiny	
0	woda surowa	0			1 [ml]	2 [ml]	1 [ml]	2 [ml]	pH
1									
2									
3									
4									
5									

## Opadanie grawitacyjne cząstek w wodzie

Opadanie cząstek w wodzie zależy od ich stężenia. Przy małej liczbie cząstek zachodzi ich swobodne opadanie, przy którym każda cząstka opada oddzielnie, nie oddziałując na cząstki sąsiednie.

Swobodne opadanie cząstek występuje najczęściej w procesach oczyszczania wody. Cząstka opada pod wpływem siły ciężkości. Zakładając, że opada cząstka okrągła w osrodku spokojnym i w czasie opadania nie zwiększa swej objętości i masy (tzw. cząstka ziarnista) przyjmuje się, że początkowo opada ona ruchem przyspieszonym, a potem następuje równowaga między siłami oporu w ruchu a siłą ciężkości i rozpoczyna się opadanie jednostajne.

W procesie sedymentacji zawiesiny w wodach naturalnych najczęściej występuje ruch laminarny.

Hazen i Camp podali zależności określające usuwanie zawiesin ziarnistych w idealnym osadniku, przy założeniu, że cząstki wpływające do osadnika są równomiernie rozmieszczone w przekroju poprzecznym, a za usuniętą uważa się cząstkę, która osiągnie dno zbiornika. Prędkość opadania cząstki, która w czasie przepływu ścieków opada na dystansie efektywnej głębokości osadnika, można przedstawić jako obciążenie hydrauliczne:

$$v_0 = \frac{h}{t_0} = \frac{Q}{F} = q_0 \quad t_0 = \frac{V}{Q} \quad V = h * F \quad v = \frac{h}{t}$$

Gdzie:

$Q$  – natężenie przepływu w osadniku

$F$  – powierzchnia rzutu osadnika

$V$  – objętość osadnika

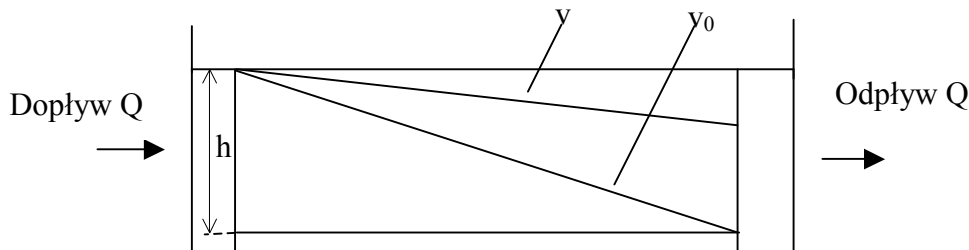
$h$  – głębokość osadnika

$t_0$  – teoretyczny czas przepływu ścieków/wody przez osadnik

$t$  – czas opadania cząstki w warstwie o głębokości  $h$

$q_0$  – obciążenie hydrauliczne powierzchni osadnika

Wszystkie cząstki o prędkościach opadania większych od  $v_0$  będą całkowicie usunięte, a cząstki o prędkościach mniejszych od  $v_0$  będą usuwane w stosunku  $v/v_0$  (rys.1).

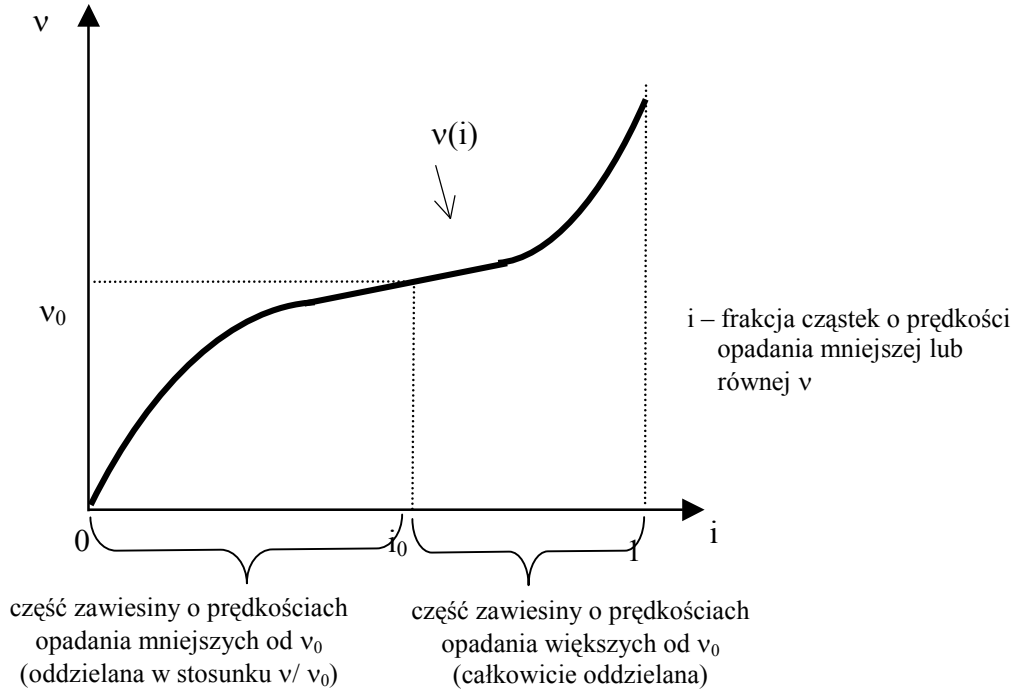


Rys. 1. Opadanie zawiesziny ziarnistej

$$\eta = \frac{v}{v_0} = \frac{t_0}{t} = \frac{F * v}{Q}$$

sprawność procesu sedymentacji nie zależy od głębokości osadnika i czasu przepływu. Zależy od powierzchni osadnika, prędkości opadania cząstek i natężenia przepływu

Usuwanie zawiesin ziarnistych jest niezależne od głębokości osadnika i jest wyłącznie funkcją obciążenia hydraulicznego. Ogólną redukcję zawiesin można obliczyć gdy usuwane zawiesiny mają szeroki zakres wielkości cząstek i określone są udziały poszczególnych frakcji zawiesin ziarnistych o różnych prędkościach opadania.



Rys. 2. Rozkład prędkości opadania cząstek polidispersyjnej zawiesiny ziarnistej

$$\eta = (1 - i_0) + \frac{1}{v_0} \int_0^{i_0} v di$$

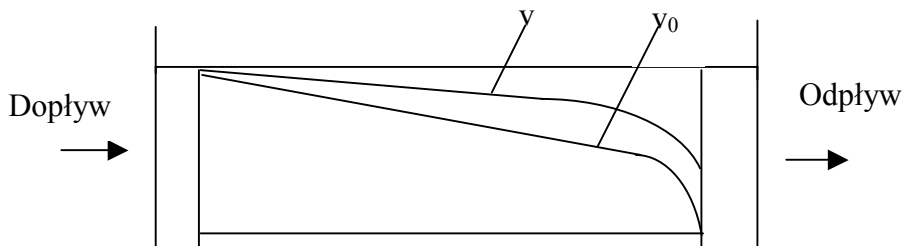
gdzie:

$\eta$  – ogólna redukcja zawiesin

$i_0$  – frakcja cząstek o prędkości opadania równej lub mniejszej od  $v_0$

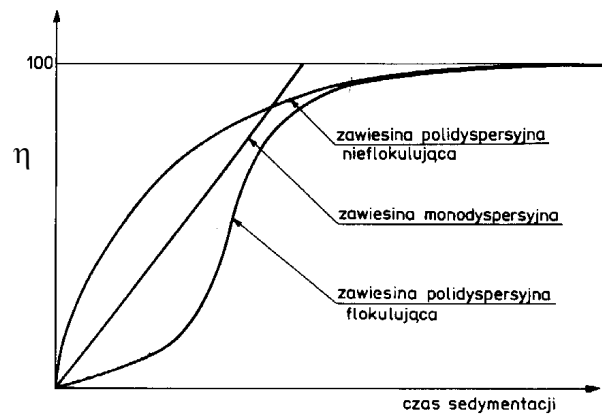
$di$  – frakcja cząstek o prędkości opadania  $v$

**W** ściekach zachodzi często sedymentacja zawiesin kłaczkujących. W czasie opadania wskutek aglomeracji zwiększa się masa i objętość cząstek, co powoduje zmianę szybkości opadania i krzywoliniowy tor opadania (rys.3, 4).



Rys. 3. Opadanie zawiesin kłaczkujących





Rys. 4. Przykłady krzywych opadania cząstek (Kowal A., L., Świdorska-Bróz M.: Oczyszczanie wody. PWN, Warszawa-Wrocław 1998)

Ponieważ w przypadku zawiesin kłaczkujących jest praktycznie niemożliwe przeprowadzenie analizy matematycznej, dlatego dla ustalenia parametrów sedimentacji konieczne jest wykonanie dla każdego rodzaju zawiesin osobnych badań. Według Eckenfelder'a i O'Connor'a, do ustalenia potrzebnych parametrów wystarcza kolumna sedimentacyjna o głębokości równej głębokości osadnika i średnicy ok. 12 cm, zaopatrzona w kurki umieszczone na pewnych wysokościach. Podczas badań ustala się ilości zawiesin w ściekach na poszczególnych poziomach po danym czasie przetrzymywania. Na podstawie uzyskanych danych oblicza się miejscowe stopnie redukcji zawiesin  $\eta'_{t,h}$  [%] po czasach sedimentacji  $t$  na głębokościach  $h$ .

Uzyskane wyniki można przedstawić na prostokątnym układzie współrzędnych ( $t, h$ ) przypisując każdemu punktowi pomiarowemu (czas  $t$  i głębokość  $h$ ) obliczoną wartość  $\eta'_{t,h}$ .

$$\eta'_{t,h} = \frac{c_0 - c_{t,h}}{c_0}$$

gdzie:

$c_0$  – początkowe stężenie zawiesin

$c_{t,h}$  – stężenie zawiesin w próbce pobranej z głębokości  $h$  po czasie sedimentacji  $t$

Metodą interpolacji (ekstrapolacji) można następnie wyznaczyć na wykresie punkty odpowiadające przyjętym miejscowym redukcją zawiesin (na głębokościach, z których pobierano próbki) np. 0 (linia pionowa dla  $t=0$ ); 10, 20, 30, 40, 50...100 % (linia pozioma dla  $h=0$ ). Łącząc punkty o jednakowych wartościach  $\eta'_{t,h}$  otrzymujemy wykresy redukcji zawiesin (kilka krzywych) w zależności od głębokości ( $h$ ) i czasu przetrzymania ( $t$ )  $\eta' = f(t, h)$ .

Krzywe  $\eta' = f(t, h)$  przedstawiają uzyskane miejscowe redukcje zawiesin na danej głębokości  $h$  i po czasie przetrzymywania  $t$ . Uwzględniając fakt, że w wyżej położonych warstwach stężenie zawiesiny jest mniejsze (zależność stopnia redukcji  $\eta'$  od głębokości  $h$ ), aby określić całkowitą redukcję zawiesin, na podstawie wykresu  $\eta' = f(t, H)$ , należy wyznaczyć, dla danego czasu  $t$ , wartości  $h_i$  odpowiadające stopniom redukcji  $\eta_i$  równym średnim wartościom  $\eta$  pomiędzy dwoma sąsiednimi krzywymi jednakowego stopnia redukcji  $\eta' = f(t, H)$ , a następnie obliczyć całkowitą redukcję zawiesin na głębokości  $H$  po czasie  $t$   $\eta_{t,H}$  na podstawie zależności:

$$\eta_{t,H} = \frac{1}{H} \int_0^H \eta(h) dh = \eta'_{t,H} + \frac{1}{H} \sum_{i=1}^{i=k} h_i \Delta \eta'_i \quad h_i < H$$

gdzie:

$\eta'_{t,h}$  – miejscowy stopień redukcji (głębokość  $h$ , czas  $t$ ) określony w wyniku pomiarów

$H$  – wysokość warstwy wody, dla której ustala się całkowity efekt sedymentacji

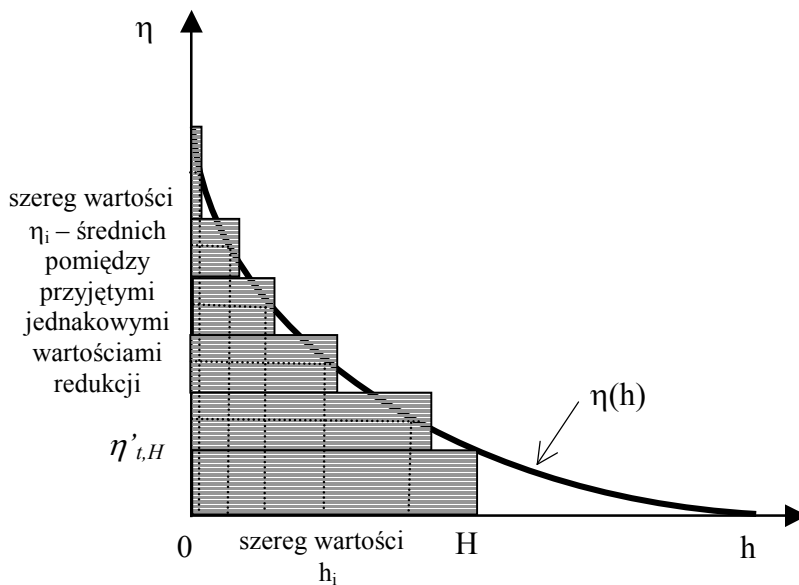
$k$  – liczba przedziałów na które podzielono zakres  $100 - \eta'_{t,H}$

$\Delta \eta'_i$  – różnica pomiędzy dwoma sąsiednimi krzywymi jednakowego stopnia redukcji pomiędzy, którymi ustalano  $h_i$

$h_i$  – wysokości, odczytane z wykresu  $\eta' = f(t, H)$ , dla danego czasu  $t$  i dla średniego miejscowego stopnia redukcji pomiędzy dwiema sąsiednimi krzywymi o jednakowego stopnia redukcji

Uwaga – w obliczeniach należy przyjąć jednolity sposób wyrażania stopnia redukcji jako wartości niemianowane z zakresu 0-1 lub procentowe z zakresu 0-100%.

Obliczona w ten sposób całkowita redukcja zawiesin (dla danego czasu  $t$  i głębokości  $H$ ) jest średnią (ogólną) redukcją zawiesin w słupie cieczy o wysokości  $H$  obliczoną na podstawie znajomości kształtu funkcji  $\eta' = f(h)_{t=const}$ , który został ustalony na podstawie pomiarów. Znaczenie ustalanych krzywych jednakowego stopnia redukcji i odczytywanych z wykresu wartości  $h_i$  przedstawione zostało graficznie na rys. 5.



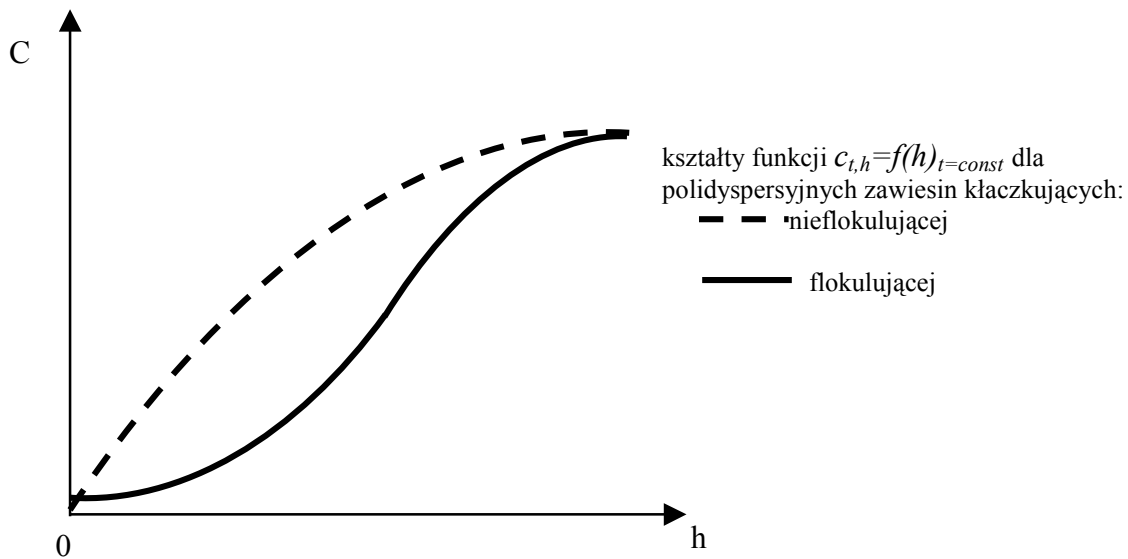
Rys. 5. Graficzne przedstawienie metody obliczania całkowitego stopnia redukcji zawiesin (średniego w słupie cieczy o wysokości  $H$ ).

Wartość  $\int_0^H \eta(h) dh$  może zostać obliczona jako pole pod krzywą  $\eta(h)$  w zakresie 0- $H$ .

Graficznie (w przybliżeniu) obrazuje to suma pól prostokątów o długościach boków  $h_i$  i wysokościach  $\Delta\eta$  :

$$\int_0^H \eta(h) dh = \sum_{i=1}^{i=k} h_i \Delta\eta_i + H\eta'_{t,H}$$

Przedstawioną wyżej procedurę sporządzania charakterystyki sedymentacyjnej można przeprowadzić także w inny sposób. Zebrane dane doświadczalne można przedstawić analitycznie w postaci funkcji  $c_{t,h}=f(h)_{t=const}$ . Należy przyjąć konkretny kształt funkcji, zależny od charakteru sedymentującej zawiesiny (Rys. 6), a następnie ustalić wartości stałych występujących w tych funkcjach (np. metodą najmniejszych kwadratów) otrzymując jedna krzywą dla każdego z czasów sedymentacji.



Rys. 6. Kształty zależności stężenia zawiesin od głębokości dla kłaczkujących zawiesin polidispersyjnych.

Zgodnie z wcześniej podanymi informacjami stężenie średnie zawiesiny na wylocie z osadnika o czasie zatrzymania  $t$  i głębokości  $H$  będzie równe średniemu stężeniu zawiesiny ustalonemu po czasie  $t$  w słupie cieczy o wysokości  $H$ .

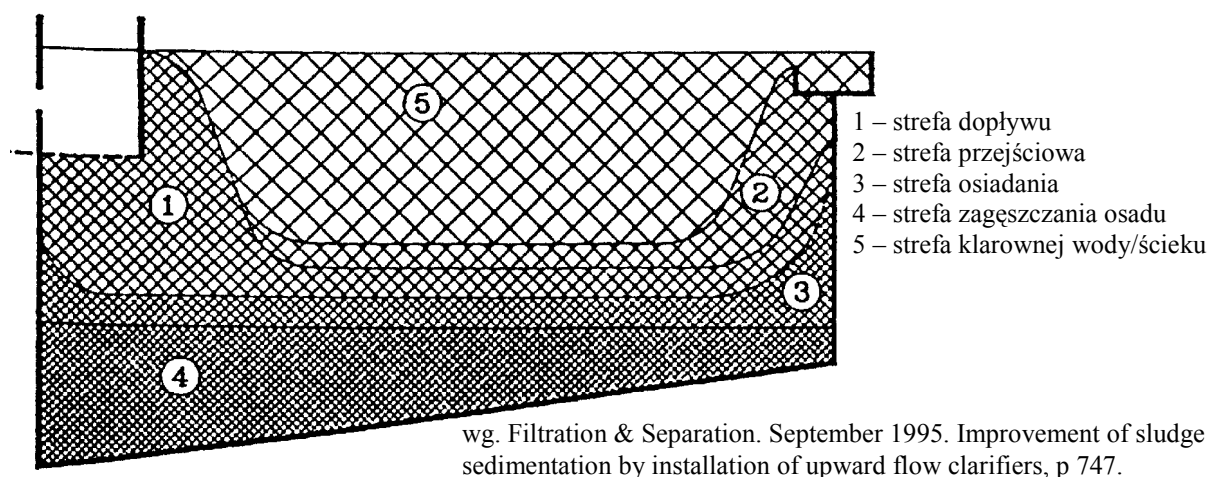
$$c_{t,H}^{sr} = \frac{1}{H} \int_0^H c(h_{t=const}) dh$$

Mając wartość średniego stężenia  $C_{t,H}^{sr}$  można przeliczyć go na całkowity stopień redukcji  $\eta_{t,H}$  dla głębokości  $H$  po czasie  $t$ :

$$\eta_{t,H} = \frac{c_0 - c_{t,H}^{sr}}{c_0}$$

Dysponując zestawieniem całkowitych stopni redukcji w połączeniu z czasami i głębokościami, na których są one osiągnęte, można, analogicznie do metody Eckenfelder'a i O'Connor'a, sporządzić wykresy zależności całkowitego stopnia redukcji zawiesin od czasu sedymentacji (dla każdej z wysokości  $H$ ) oraz wykresy zależności całkowitego stopnia redukcji zawiesin od obciążenia hydraulicznego.

Przy praktycznym korzystaniu z uzyskanych wyników należy uwzględnić margines bezpieczeństwa wynikający z mogącego występować wznoszącego pionowego ruchu ścieków/wody w strefie wypływu cieczy z osadnika powodującego zmniejszenie sprawności oddzielania zawieszin (te zjawiska nie są uwzględniane w statycznych warunkach sedymentacji w kolumnie). Korektę wartości uzyskanych w statycznym teście przeprowadza się uwzględniając dla czasu sedymentacji współczynnik 1,5 : 2,5 (mnożenie - wydłużanie czasu), a dla obciążenia hydraulicznego współczynnik 1,25 : 1,75 (dzielenie - zmniejszanie obciążenia).



Rys. 7. Podział osadnika na strefy

#### Literatura:

1. Kowal A.L., Świdarska-Bróż M.: „Oczyszczanie wody”, PWN, Warszawa-Wrocław 1998
2. Lipiński K. i inni: „Ćwiczenia laboratoryjne z oczyszczania wód i ścieków – wód użytkowych” (skrypt PS)
3. Heidrich Z. i inni: „Urządzenia do uzdatniania wody. Zasady projektowania i przykłady obliczeń”
4. Heidrich Z., Roman M., Tabernacki J.: Obliczanie urządzeń do oczyszczania ścieków“, WPW, W-wa 1981.

#### Zagadnienia do zaliczenia:

1. Teoretyczne podstawy sedymentacji
2. Osadniki
3. Charakterystyka sedymentacyjna zawieszin (metoda O’Connora i Eckenfeldera)
4. Obliczenia w zakresie wykorzystywanym do przygotowania sprawozdania

#### Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest opracowanie, metodą O’Connora i Eckenfeldera, charakterystyk sedymentacyjnych badanej zawiesiny.

#### Wykonanie ćwiczenia:

Wykonanie ćwiczenia polega na określeniu stężenia zawieszin w próbkach pobieranych w ściśle określonym czasie z ustalonych wysokości kolumny sedymentacyjnej.

Z przygotowanego ścieku, bezpośrednio po jego dokładnym wymieszaniu, należy pobrać do cylindrów miarowych dwie próbki po 100 ml. Następnie ściek ponownie wymieszać i przelać do kolumny sedymentacyjnej, napełniając ją do górnej krawędzi (jak najwyżej) i rozpocząć odmierzenie czasu sedymentacji. Na kolumnie należy zaznaczyć początkowy poziom zwierciadła ścieków, tak aby możliwe było zmierzenie głębokości położenia zaworów  $h_1$  ÷  $h_4$  z których pobierane będą próbki.

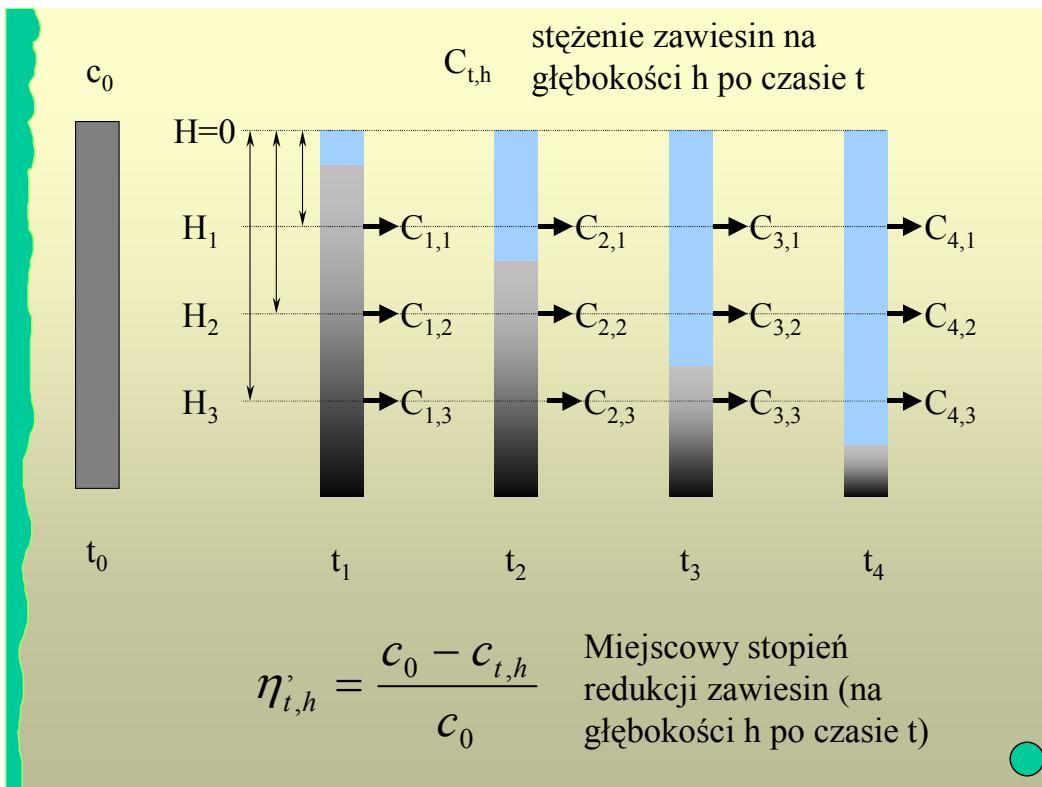
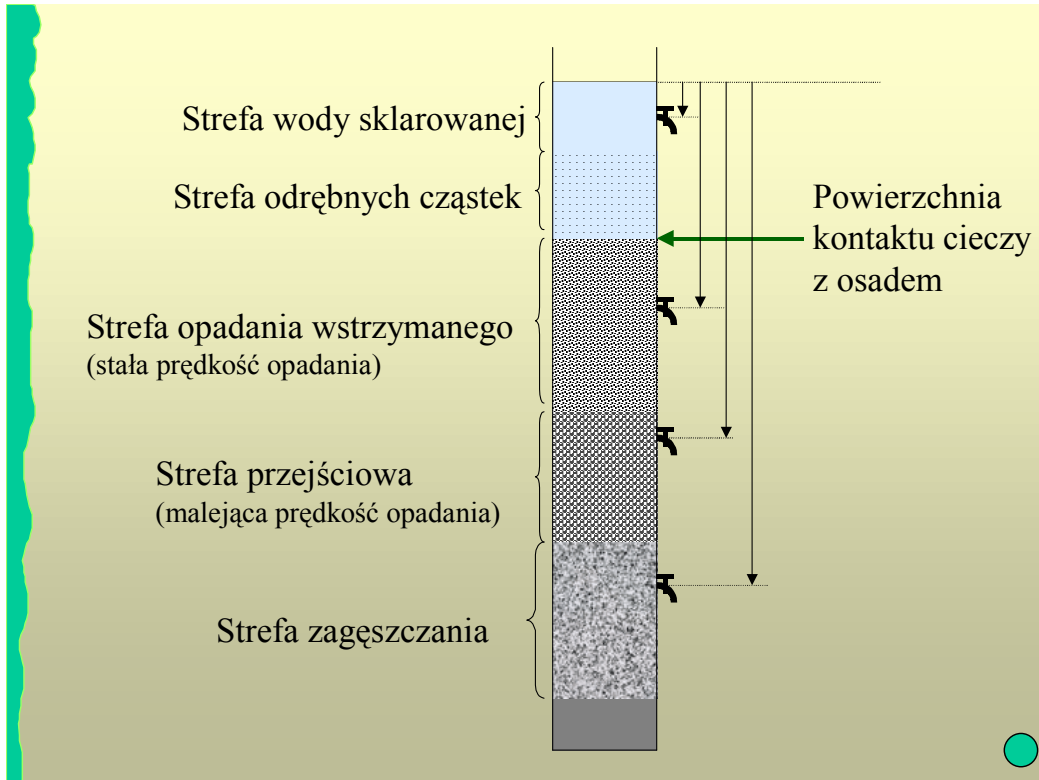
Próbki (po jednej dla każdego poziomu i czasu) do oznaczenia stężenia zawiesiny należy pobierać **jednocześnie** z czterech głębokości kolumny dla pięciu różnych czasów sedymentacji (np. 30, 45, 60, 75 i 90 minut licząc od momentu napełnienia kolumny). Przy poborze dla ostatniego czasu próbkę z górnego zaworu należy pobrać z lekkim wyprzedzeniem w stosunku do pozostałych. Próbki powinny być pobrane szybko w związku z czym trudno jest precyzyjnie odmierzyć ich objętość. Należy pobierać objętości do 100 cm<sup>3</sup> (do ponumerowanych cylindrów miarowych 100 cm<sup>3</sup>) i dokładnie odczytać objętość każdej pobranej próbki.

W pobranych z kolumny i z przygotowanego ścieku próbkach, należy oznaczyć stężenie zawiesin. W tym celu należy zważyć przygotowane wcześniej i ponumerowane naczynka wagowe z umieszczonymi w nich sączkami. Następnie sączki umieścić w lejkach i przesączyć pobrane próbki. Wilgotne sączki złożyć i umieścić w **tych samych** naczynkach wagowych, w których były ważone. Otwarte naczynka wagowe wstawić do suszarki i suszyć w temperaturze 105 °C do stałej masy. Próbki po wysuszeniu będzie można zważyć najwcześniej następnego dnia – termin ważenia należy uzgodnić z prowadzącym.

Na podstawie wyników ważeń i znanych objętości próbek należy obliczyć stężenia zawiesin w pobieranych próbkach.

### **Opracowanie wyników pomiarów polega na:**

1. Obliczeniu stężenia zawiesin w pobranych próbkach (Tab. 1)
2. Obliczeniu stopnia redukcji zawiesin w pobranych próbkach (Tab. 2)
3. Sporządzeniu wykresu  $\eta' = f(t, h)$  z wykreśleniem krzywych o jednakowym stopniu redukcji.
4. Określeniu, na podstawie wykresu, danych  $(\Delta\eta'_i, h_i)$  do obliczeń całkowitej redukcji zawiesin (Tab. 3, 4, 5, 6).
5. Obliczeniu całkowitych stopni redukcji zawiesin dla danych czasów ( $t$ ), wysokości ( $H$ ) i obciążeń hydraulicznych (Tab 7).
6. Sporządzeniu wykresów zależności całkowitego stopnia redukcji zawiesin od czasu sedymentacji (dla każdej z wysokości  $H$ ).
7. Sporządzeniu wykresów zależności całkowitego stopnia redukcji zawiesin od obciążenia hydraulicznego (liczonego jako prędkość opadania  $H/t$  [m/h] co odpowiada obciążeniu hydraulicznemu powierzchni osadnika [m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h]) dla każdej z wysokości  $H$ .
8. Opracowaniu wniosków, komentarzy i spostrzeżeń dotyczących:
  - wykonania ćwiczenia
  - dokładności wyników pomiarów
  - wyników wykonanych przeliczeń
  - występujących wśród wyników prawidłowości i nieprawidłowości
  - zgodności uzyskanych rezultatów z teorią sedymentacji



Data:

Skład zespołu:

Przygotowujący sprawozdanie:

Pozostali:

Zawór nr 1.	Zawór nr 2.	Zawór nr 3.	Zawór nr 4.
Głębokość = m	Głębokość = m	Głębokość = m	Głębokość = m

Tab. 1. Wyniki pomiarów stężenia zawiesiny.

Lp.	Czas pobrania [min]	Numer zaworu	Cylinder nr	Objętość próbki [ml]	Naczynko nr	Masa naczynka		Masa zawiesiny [mg]	Stężenie zawiesiny [mg/dm <sup>3</sup> ]
						Netto [g]	Brutto [g]		
1.	0	-							
2.	0	-							
3.									
4.									
5.									
6.									
7.									
8.									
9.									
10.									
11.									
12.									
13.									
14.									
15.									
16.									
17.									
18.									
19.									
20.									
21.									
22.									

Tab. 2. Obliczone miejscowe stopnie redukcji zawiesin

Czas [min]	Stopień redukcji zawiesin [%]			
	Nr zaworu: H <sub>1</sub> = cm	Nr zaworu: H <sub>2</sub> = cm	Nr zaworu: H <sub>3</sub> = cm	Nr zaworu: H <sub>4</sub> = cm

Tab. 3. Obliczenia całkowitej redukcji zawiesin (Jedna tabela do każdej głębokości H)

Czas [min]	h <sub>i</sub>	Δη <sub>i</sub>	η <sub>t,H</sub>	η <sub>t</sub>
	h <sub>1</sub> =	Δη <sub>1</sub> '=		
	...	...		
	...	...		
	h <sub>n</sub> =	Δη <sub>n</sub> '=		
	h <sub>1</sub> =	Δη <sub>1</sub> '=		
	...	...		
	...	...		
	h <sub>n</sub> =	Δη <sub>n</sub> '=		
	h <sub>1</sub> =	Δη <sub>1</sub> '=		
	...	...		
	...	...		
	h <sub>n</sub> =	Δη <sub>n</sub> '=		
	h <sub>1</sub> =	Δη <sub>1</sub> '=		
	...	...		
	...	...		
	h <sub>n</sub> =	Δη <sub>n</sub> '=		
	h <sub>1</sub> =	Δη <sub>1</sub> '=		
	...	...		
	...	...		
	h <sub>n</sub> =	Δη <sub>n</sub> '=		

*Uwaga:*  
Ilość odczytanych wartości h<sub>i</sub> zależy od sposobu sporządzenia wykresu. Dla danej głębokości H, do obliczeń, wykorzystywane są wartości h<sub>i</sub> mniejsze od H.

Tab. 4. Obliczone ogólne stopnie redukcji zawiesin w zależności od czasu sedimentacji i obciążeń hydraulicznych dla wybranych wysokości.

Wysokość H [m]	Ogólny stopień redukcji zawiesin η [%] i obciążenie hydrauliczne q [m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h]									
	t <sub>1</sub> = min		t <sub>2</sub> = min		t <sub>3</sub> = min		t <sub>4</sub> = min		t <sub>5</sub> = min	
	η	q	η	q	η	q	η	q	η	q
H <sub>1</sub> =										
H <sub>2</sub> =										
H <sub>3</sub> =										
H <sub>4</sub> =										



**Tę kartkę po wypełnieniu należy zostawić u prowadzącego**

Data:

Skład zespołu:  
Przygotowujący  
sprawozdanie:

Pozostali:

Zawór nr 1.	Zawór nr 2.	Zawór nr 3.	Zawór nr 4.
Głębokość = m	Głębokość = m	Głębokość = m	Głębokość = m

Tab. 1. Wyniki pomiarów stężenia zawiesiny.

Lp.	Czas pobrania [min]	Numer zaworu	Cylinder nr	Objętość próbki [ml]	Naczynko nr	Masa naczynka		Masa zawiesiny [mg]	Stężenie zawiesiny [mg/dm <sup>3</sup> ]
						Netto [g]	Brutto [g]		
1.	0	-							
2.	0	-							
3.									
4.									
5.									
6.									
7.									
8.									
9.									
10.									
11.									
12.									
13.									
14.									
15.									
16.									
17.									
18.									
19.									
20.									
21.									
22.									

### **Zał. 1. Zasady BHP w laboratorium chemicznym.**

*(Opracowała dr hab. inż. Marzena Gibczyńska)*

Praca w laboratorium chemicznym wymaga zachowania środków ostrożności, porządku i systematyczności. Dlatego należy skrupulatnie przestrzegać poniższych przepisów:

1. W pracowni mogą przebywać wyłącznie studenci należący do grupy odrabiającej ćwiczenia.
2. Ze względu na możliwość zatrucia nie wolno pić wody z naczyń laboratoryjnych oraz spożywać w pracowni posiłków.
3. Każdy student zobowiązany jest posiadać na zajęciach fartuch laboratoryjny.
4. W pracowni należy utrzymywać wzorową czystość i porządek. W trakcie ćwiczeń i przed wyjściem z laboratorium należy starannie myć ręce.
5. Z odczynników należy korzystać zgodnie z zasadami pracy laboratoryjnej.
6. Resztki stężonych roztworów kwasów i zasad należy wylewać do zlewu spłukując dużą ilością wody.
7. Zabrania się wynoszenia z pracowni odczynników i sprzętu laboratoryjnego.
8. Wszystkie prace z substancjami łatwo palnymi, toksycznymi i cuchnącymi należy przeprowadzać pod wyciągiem.
9. Nie wolno dopuścić aby substancje chemiczne w wyniku nieostrożnych operacji przedostały się na skórę rąk, twarzy a zwłaszcza oczu.
10. Podczas wykonywania reakcji z substancjami łatwo palnymi, toksycznymi i cuchnącymi należy używać okularów ochronnych i rękawic.
11. Nie wolno pod żadnym pozorem przeprowadzać prób smakowych.
12. Ze szczególną ostrożnością należy obchodzić się z roztworami nieopisanymi.
13. Do zlewu nie można wyrzucać osadów ani żadnych części stałych.
14. Odczynników nie wolno zabierać z ich miejsc przeznaczenia i gromadzić na stołach laboratoryjnych.
15. W pobliżu palących się palników gazowych nie wolno gromadzić materiałów łatwo palnych. Takie ciecze jak alkohole, eter, benzen itp. Powinny być po użyciu szczelnie zamknięte, a korzystanie z nich jest dozwolone jedynie w znacznej odległości od źródła ognia.
16. Ogrzewanie i odparowywanie cieczy łatwo palnych może być prowadzone tylko w łaźni wodnej ogrzewanej parą wodną, zamkniętej łaźni elektrycznej lub lampą grzejną.
17. Palnik gazowy należy zapalać zapalką lub zapalniczką, obserwując czy nie nastąpiło przeskoczenie płomienia do wnętrza. W takim przypadku zamyka się natychmiast dopływ gazu. Po upływie 2-3 minut można zapalić palnik ponownie pamiętając o zmniejszeniu dopływu powietrza.
18. Wszystkich pracujących obowiązuje oszczędność w używaniu odczynników, gazu, wody i prądu. O każdym skaleczeniu, oparzeniu zasłabnięciu należy natychmiast informować osoby prowadzące ćwiczenia.
19. W przypadku pożaru należy usunąć z najbliższego otoczenia materiały łatwo palne i umożliwić gaszenie pożaru przez prowadzącego ćwiczenia.
20. Za stan pracowni odpowiadają dyżurni, oni też opuszczają ją po wyjściu wszystkich studentów.

Laboratorium wyposażone jest w gaśnice i koc azbestowe. Do gaszenia większych pożarów należy użyć gaśnic ustawionych w miejscach łatwo dostępnych. W przypadku zapalenia się odzieży tłumi się ogień za pomocą koca azbestowego.

## **PIERWSZA POMOC W NAGŁYCH WYPADKACH**

Prawidłowe przestrzeganie regulaminu bezpieczeństwa, a przede wszystkim ostrożność w obchodzeniu się z substancjami chemicznymi, pozwala na zmniejszenie do minimum możliwości wypadków. Przeważnie są to wypadki niezbyt groźne ale zdarzają się też i poważne, w których konieczna jest natychmiastowa interwencja oraz zastosowanie odpowiednich środków leczniczych. Konieczna jest znajomość zasad postępowania w tego typu wypadkach.

### **ZATRUCIA**

1. Po omyłkowym spożyciu trucizny, innej niż stężone kwasy lub zasady, należy spowodować natychmiast wymioty przez podrażnienie gardła a następnie zażyć odtrutkę uniwersalną (2g węgla medycznego w proszku, 1g magnezji palonej, 1g taniny – 1 łyżeczka mieszaniny na szklanekę ciepłej wody).
2. W przypadku zatrucia związkami rtęci należy stosować 0,5% roztwór NaOH wysycony H<sub>2</sub>S.
3. Podczas zatrucia kwasami „żrącymi” należy zażyć kilkakrotnie wodę wapienną, a później mleko, białko kurze i olej parafinowy.
4. Podczas zatrucia zasadami należy zażyć 5% roztwór kwasu octowego lub sok z cytryny, a później mleko i białko kurze.

***W każdym z wymienionych wypadków dalsze leczenie należy prowadzić pod kierunkiem lekarza.***

### **OPARZENIA**

1. Ciecz żrącą należy z oparzonego miejsca spłukać dużą ilością wody. Następnie rozlany kwas zobojętnić wodorowęglanem sodu lub wodorotlenkiem amonu, rozlaną zasadę – kwasem octowym.
2. W przypadku zaczerwienienia i pieczenia lub oparzenia cieplnego skóry należy zwilżyć ją alkoholem i posmarować gencjaną.
3. W przypadku dostania się cieczy do oka, należy przemyć oko bieżącą wodą, 0,5% roztworem NaHCO<sub>3</sub> lub 3% roztworem kwasu borowego odpowiednio przy oparzeniach kwasem lub zasadą i **konieczne udać się z wizytą do lekarza.**

### **SKALECZENIA**

1. Po skaleczeniu szkłem należy upewnić się, czy w ranie nie pozostały odłamki szkła i ewentualnie przepłukać ranę bieżącą wodą.
2. Następnie brzegi rany odkazić jodyną, a ranę zdezynfekować wodą utlenioną, zakryć gazą i zabandażować.

W przypadku większego krwawienia należy zatamować krew poprzez ucisk kończyny powyżej miejsca skaleczenia i **natychmiast udać się do lekarza.**

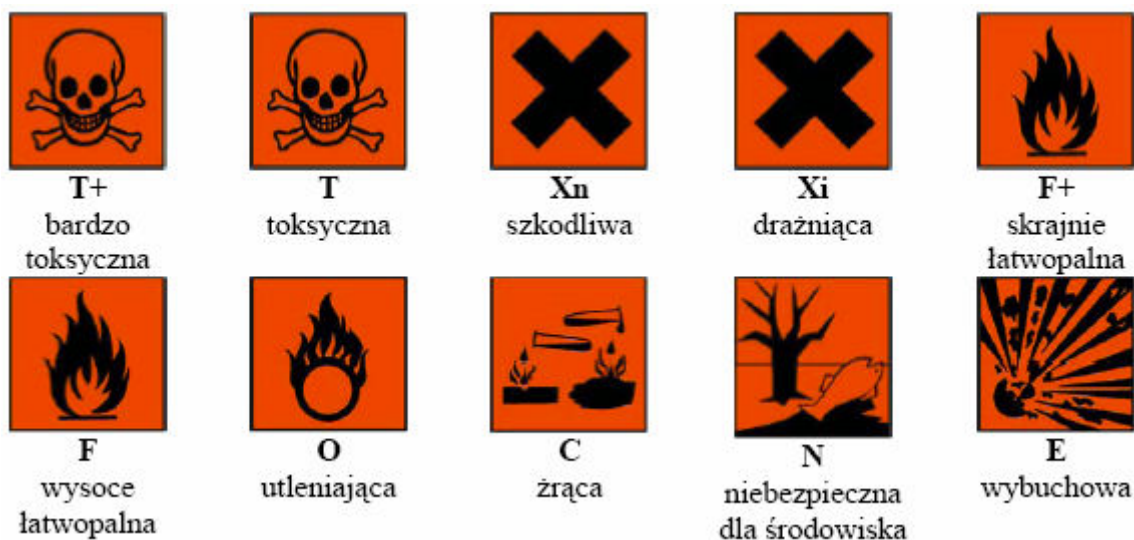
**Korzystając z różnego rodzaju odczynników należy zapoznać się z symbolami, podanymi na opakowaniu, określającymi zagrożenia, stopień zagrożenia i warunki bezpiecznego stosowania odczynników chemicznych Błąd! Nie można odnaleźć źródła odsyłacza..**

**Zał. 2. Objasnienia symboli zagrożeń oraz zwrotów wskazujących stopień zagrożenia i określających warunki bezpiecznego stosowania odczynników chemicznych**

**Symbole zagrożenia**

Substancje i preparaty wybuchowe	E
Substancje i preparaty utleniające	O
Substancje i preparaty skrajnie łatwo palne	F+
Substancje i preparaty wysoce łatwo palne	F
Substancje i preparaty bardzo toksyczne	T+
Substancje i preparaty toksyczne	T
Substancje i preparaty szkodliwe	Xn
Substancje i preparaty żrące	C
Substancje i preparaty drażniące	Xi
Substancje i preparaty niebezpieczne dla środowiska	N

**Oznaczenia graficzne:**



**Nr zwrotu    Zwrot określający warunki bezpiecznego stosowania (zwrot S)**

- S1    Przechowywać pod zamknięciem.
- S2    Chronić przed dziećmi.
- S3    Przechowywać w chłodnym miejscu.
- S4    Nie przechowywać w pomieszczeniach mieszkalnych.
- S5    Przechowywać w ... (cieczy wskazanej przez producenta).
- S6    Przechowywać w atmosferze ... (obojętnego gazu wskazanego przez producenta).
- S7    Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty.
- S8    Przechowywać pojemnik w suchym pomieszczeniu.
- S9    Przechowywać pojemnik w miejscu dobrze wentylowanym.
- S12   Nie przechowywać pojemnika szczelnie zamkniętego.
- S13   Nie przechowywać razem z żywnością, napojami i paszami dla zwierząt.
- S14   Nie przechowywać razem z ... (materiałami określonymi przez producenta).

- S15 Przechowywać z dala od źródeł ciepła.
- S16 Nie przechowywać w pobliżu źródeł zapłonu - nie palić tytoniu.
- S17 Nie przechowywać razem z materiałami zapalnymi.
- S18 Zachować ostrożność w trakcie otwierania i manipulacji z pojemnikiem.
- S20 Nie jeść i nie pić podczas stosowania produktu.
- S21 Nie palić tytoniu podczas stosowania produktu.
- S22 Nie wdychać pyłu.
- S23 Nie wdychać gazu/dymu/pary/rozpylonej cieczy (rodzaj określi producent).
- S24 Unikać zanieczyszczenia skóry.
- S25 Unikać zanieczyszczenia oczu.
- S26 Zanieczyszczone oczy przemyć natychmiast dużą ilością wody i zasięgnąć porady lekarza.
- S27 Natychmiast zdjąć całą zanieczyszczoną odzież.
- S28 Zanieczyszczoną skórę natychmiast przemyć dużą ilością ... (cieczy określonej przez producenta).
- S29 Nie wprowadzać do kanalizacji.
- S30 Nigdy nie dodawać wody do tego produktu.
- S33 Zastosować środki ostrożności zapobiegające wyładowaniom elektrostatycznym.
- S35 Usuwać produkt i jego opakowanie w sposób bezpieczny.
- S36 Nosić odpowiednią odzież ochronną.
- S37 Nosić odpowiednie rękawice ochronne.
- S38 W przypadku niedostatecznej wentylacji stosować odpowiednie indywidualne środki ochrony dróg oddechowych.
- S39 Nosić okulary lub ochronę twarzy.
- S40 Czyścić podłogę i wszystkie inne obiekty zanieczyszczone tym produktem ... (środkiem wskazanym przez producenta).
- S41 Nie wdychać dymów powstających w wyniku pożaru lub wybuchu.
- S42 Podczas fumigacji/rozpylania/natryskiwania stosować odpowiednie środki ochrony dróg oddechowych (rodzaj określi producent).
- S43 W przypadku pożaru używać ... (podać rodzaj sprzętu przeciwpożarowego. Jeżeli woda zwiększa zagrożenie, dodać: "nigdy nie używać wody").
- S45 W przypadku awarii lub jeżeli źle się poczujesz, niezwłocznie zasięgnij porady lekarza - jeżeli to możliwe, pokaż etykietę.
- S46 W razie połknięcia niezwłocznie zasięgnij porady lekarza - pokaż opakowanie lub etykietę.
- S47 Przechowywać w temperaturze nieprzekraczającej ... °C (określi producent).
- S48 Przechowywać produkt zwilżony ... (właściwy materiał określi producent).
- S49 Przechowywać wyłącznie w oryginalnym opakowaniu.
- S50 Nie mieszać z ... (określi producent).
- S51 Stosować wyłącznie w dobrze wentylowanych pomieszczeniach.
- S52 Nie zaleca się nanoszenia na duże płaszczyzny wewnątrz pomieszczeń.
- S53 Unikać narażenia - przed użyciem zapoznać się z instrukcją.
- S56 Zużyty produkt oraz opakowanie dostarczyć na składowisko odpadów niebezpiecznych.
- S57 Używać odpowiednich pojemników zapobiegających skażeniu środowiska.
- S59 Przestrzegać wskazówek producenta lub dostawcy dotyczących odzysku lub wtórnego wykorzystania.
- S60 Produkt i opakowanie usuwać jako odpad niebezpieczny.
- S61 Unikać zrzutów do środowiska. Postępować zgodnie z instrukcją lub kartą charakterystyki.
- S62 W razie połknięcia nie wywoływać wymiotów: niezwłocznie zasięgnąć porady lekarza i pokazać opakowanie lub etykietę.
- S63 W przypadku zatrucia drogą oddechową wyprowadzić lub wynieść poszkodowanego na świeże powietrze i zapewnić warunki do odpoczynku.
- S64 W przypadku połknięcia wypłukać usta wodą - nigdy nie stosować u osób nieprzytomnych.

## ŁĄCZONE ZWROTY S

- S1/2 Przechowywać pod zamknięciem i chronić przed dziećmi.
- S3/7 Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty w chłodnym miejscu.
- S3/9/14 Przechowywać w chłodnym, dobrze wentylowanym miejscu, z dala od ... (materiału wskazanego przez producenta).

- S3/9/14/49 Przechowywać wyłącznie w oryginalnym opakowaniu, w chłodnym, dobrze wentylowanym miejscu; nie przechowywać razem z ... (materiałami wskazanymi przez producenta).
- S3/9/49 Przechowywać wyłącznie w oryginalnym opakowaniu w chłodnym, dobrze wentylowanym miejscu.
- S3/14 Przechowywać w chłodnym miejscu; nie przechowywać razem z ... (materiałami wskazanymi przez producenta).
- S7/8 Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty w suchym pomieszczeniu.
- S7/9 Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty w miejscu dobrze wentylowanym.
- S7/47 Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty w temperaturze nieprzekraczającej ... °C (określi producent).
- S20/21 Nie jeść i nie pić oraz nie palić tytoniu podczas stosowania produktu.
- S24/25 Unikać zanieczyszczenia skóry i oczu.
- S27/28 W przypadku zanieczyszczenia skóry natychmiast zdjąć całą zanieczyszczoną odzież i przemyć zanieczyszczoną skórę dużą ilością ... (rodzaj cieczy określi producent).
- S29/35 Nie wprowadzać do kanalizacji, a produkt i opakowanie usuwać w sposób bezpieczny.
- S29/56 Nie wprowadzać do kanalizacji, a zużyty produkt i opakowanie dostarczyć na składowisko odpadów niebezpiecznych.
- S36/37 Nosić odpowiednią odzież ochronną i odpowiednie rękawice ochronne.
- S36/37/39 Nosić odpowiednią odzież ochronną, odpowiednie rękawice ochronne i okulary lub ochronę twarzy.
- S36/39 Nosić odpowiednią odzież ochronną i okulary lub ochronę twarzy.
- S37/39 Nosić odpowiednie rękawice ochronne i okulary lub ochronę twarzy.
- S47/49 Przechowywać wyłącznie w oryginalnym opakowaniu w temperaturze nieprzekraczającej ... °C (określi producent).

**NUMER ZWROTU**                      **ZWROT WSKAZUJĄCY RODZAJ ZAGROŻENIA (zwrot R)**

- R1** - Produkt wybuchowy w stanie suchym.
- R2** - Zagrożenie wybuchem wskutek uderzenia, tarcia, kontaktu z ogniem lub innymi źródłami zapłonu.
- R3** - Skrajne zagrożenie wybuchem wskutek uderzenia, tarcia, kontaktu z ogniem lub innymi źródłami zapłonu.
- R4** - Tworzy łatwo wybuchające związki metaliczne.
- R5** - Ogrzanie grozi wybuchem.
- R6** - Produkt wybuchowy z dostępem i bez dostępu powietrza.
- R7** - Może spowodować pożar.
- R8** - Kontakt z materiałami zapalnymi może spowodować pożar.
- R9** - Grozi wybuchem po zmieszaniu z materiałem zapalnym.
- R10** - Produkt łatwo palny.
- R11** - Produkt wysoce łatwo palny.
- R12** - Produkt skrajnie łatwo palny.
- R14** - Reaguje gwałtownie z wodą.
- R15** - W kontakcie z wodą uwalnia skrajnie łatwopalne gazy.
- R16** - Produkt wybuchowy po zmieszaniu z substancjami utleniającymi.
- R17** - Samorzutnie zapala się w powietrzu.
- R18** - Podczas stosowania mogą powstawać łatwo palne lub wybuchowe mieszaniny par z powietrzem.
- R19** - Może tworzyć wybuchowe nadtlenki.
- R20** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe.
- R21** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą.
- R22** - Działa szkodliwie po połknięciu.
- R23** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe.
- R24** - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą.
- R25** - Działa toksycznie po połknięciu.
- R26** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe.
- R27** - Działa bardzo toksycznie w kontakcie ze skórą.

- R28** - Działa bardzo toksycznie po połknięciu.
- R29** - W kontakcie z wodą uwalnia toksyczne gazy.
- R30** - Podczas stosowania może stać się wysoce łatwo palny.
- R31** - W kontakcie z kwasami uwalnia toksyczne gazy.
- R32** - W kontakcie z kwasami uwalnia bardzo toksyczne gazy.
- R33** - Niebezpieczeństwo kumulacji w organizmie.
- R34** - Powoduje oparzenia.
- R35** - Powoduje poważne oparzenia.
- R36** - Działa drażniąco na oczy.
- R37** - Działa drażniąco na drogi oddechowe.
- R38** - Działa drażniąco na skórę.
- R39** - Zagroza powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R40** - Ograniczone dowody działania rakotwórczego.
- R41** - Ryzyko poważnego uszkodzenia oczu.
- R42** - Może powodować uczulenie w następstwie narażenia drogą oddechową.
- R43** - Może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą.
- R44** - Zagrożenie wybuchem po ogrzaniu w zamkniętym pojemniku.
- R45** - Może powodować raka.
- R46** - Może powodować dziedziczne wady genetyczne.
- R48** - Stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R49** - Może powodować raka w następstwie narażenia drogą oddechową.
- R50** - Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.
- R51** - Działa toksycznie na organizmy wodne.
- R52** - Działa szkodliwie na organizmy wodne.
- R53** - Może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.
- R54** - Działa toksycznie na rośliny.
- R55** - Działa toksycznie na zwierzęta.
- R56** - Działa toksycznie na organizmy glebowe.
- R57** - Działa toksycznie na pszczoły.
- R58** - Może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku.
- R59** - Stwarza zagrożenie dla warstwy ozonowej.
- R60** - Może upośledzać płodność.
- R61** - Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki.
- R62** - Możliwe ryzyko upośledzenia płodności.
- R63** - Możliwe ryzyko szkodliwego działania na dziecko w łonie matki.
- R64** - Może oddziaływać szkodliwie na dzieci karmione piersią.
- R65** - Działa szkodliwie; może powodować uszkodzenie płuc w przypadku połknięcia.
- R66** - Powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pęknięcie skóry.
- R67** - Pary mogą wywoływać uczucie senności i zawroty głowy.
- R68** - Możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.

## ŁĄCZONE ZWROTY R

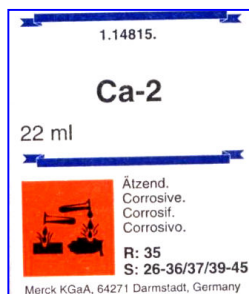
- R14/15** - Reaguje gwałtownie z wodą, uwalniając skrajnie łatwo palne gazy.
- R15/29** - W kontakcie z wodą uwalnia skrajnie łatwo palne, toksyczne gazy.
- R20/21** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą.
- R20/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i po połknięciu.
- R20/21/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R21/22** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R23/24** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą.
- R23/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu.
- R23/24/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R24/25** - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R26/27** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą.
- R26/28** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu.
- R26/27/28** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R27/28** - Działa bardzo toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R36/37** - Działa drażniąco na oczy i drogi oddechowe.
- R36/38** - Działa drażniąco na oczy i skórę.
- R36/37/38** - Działa drażniąco na oczy, drogi oddechowe i skórę.

- R37/38** - Działa drażniąco na drogi oddechowe i skórę.
- R39/23** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/24** - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/25** - Działa toksycznie po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/23/24** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/23/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/24/25** - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/23/24/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/26** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/27** - Działa bardzo toksycznie w kontakcie ze skórą; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/28** - Działa bardzo toksycznie po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/26/27** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/26/28** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/27/28** - Działa bardzo toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/26/27/28** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R42/43** - Może powodować uczulenie w następstwie narażenia drogą oddechową i w kontakcie ze skórą.
- R48/20** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/21** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/22** - Działa szkodliwie po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/20/21** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/20/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/21/22** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/20/21/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/23** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/24** - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/25** - Działa toksycznie po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/23/24** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/23/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/24/25** - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.



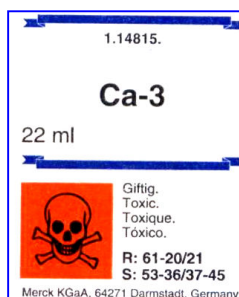
- R48/23/24/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R50/53** - Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.
- R51/53** - Działa toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.
- R52/53** - Działa szkodliwie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.
- R68/20** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/21** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/22** - Działa szkodliwie po połknięciu; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/20/21** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/20/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i po połknięciu; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/21/22** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/20/21/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.

**Przykładowe oznaczenia** (na przykładzie odczynników z zestawu do fotometrycznego oznaczania wapnia – test 14815):



Żrący „C”.

- R35** - powoduje poważne oparzenia
- S26** - zanieczyszczone oczy przemyć natychmiast dużą ilością wody i zasięgnąć porady lekarza
- S45** - w przypadku awarii lub jeżeli źle się poczujesz, niezwłocznie zasięgnij porady lekarza - jeżeli to możliwe, pokaż etykietę
- S36/37/39** - nosić odpowiednią odzież ochronną, odpowiednie rękawice ochronne i okulary lub ochronę twarzy



Toksyczny „T”

- R61** - może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki
- R20/21** - działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą
- S45** - w przypadku awarii lub jeżeli źle się poczujesz, niezwłocznie zasięgnij porady lekarza - jeżeli to możliwe, pokaż etykietę
- S53** - unikać narażenia - przed użyciem zapoznać się z instrukcją
- S36/37** - nosić odpowiednią odzież ochronną i odpowiednie rękawice ochronne

### **Zał. 3. Podstawowe wyposażenie i czynności laboratoryjne wykonywane podczas ćwiczeń laboratoryjnych z zakresu chemii sanitarnej, chemii budowlanej, oczyszczania wody i ścieków.**

Większość urządzeń w laboratorium to precyzyjne i delikatne urządzenia analityczne. Należy korzystać z nich zgodnie z instrukcjami i wskazówkami prowadzących.

W laboratorium powszechnie wykorzystywane są naczynia szklane. Szkło wykazuje się odpornością na większość czynników chemicznych, ale jest kruche. Przy posługiwaniu się naczyniami szklanymi należy zachować ostrożność w celu uniknięcia: stłuczenia szkła, skaleczeń, rozlania niebezpiecznych odczynników.

#### **Zlewki**

Zlewki to szklane naczynia laboratoryjne, najczęściej z naniesioną podziałką. Pomimo naniesionej podziałki nie należy ich stosować do odmierzania objętości wody/roztworów. Rodzaj zlewki określany jest jej pojemnością często z podaniem dodatkowo niska lub wysoka (określenie proporcji pomiędzy powierzchnią a wysokością zlewki).



#### **Kolby stożkowe**



Nazwa kolby stożkowe obejmuje szeroką grupę naczyń laboratoryjnych o charakterystycznym kształcie.

Niektóre z nich mogą posiadać naniesioną podziałkę. Pomimo naniesionej podziałki nie należy ich stosować do odmierzania objętości wody/roztworów.

Kolby te najczęściej wykorzystywane są w zestawach do sączenia oraz podczas miareczkowania. Kolby używane do miareczkowania charakteryzują się szeroką szyjką ułatwiającą ich trzymanie i mieszanie, minimalizując jednocześnie ryzyko odmierzenia

roztworu titranta poza kolbę. Kolby te noszą nazwę kolb Erlenmayera (popularnie w laboratorium określa się je nazwą erlenmajerki)

### Cylindry miarowe



Cylindry miarowe spełniają funkcję podobną do pipet wielomiarowych. Odmierzanie objętości cylindrami (zwanymi też menzurkami) obarczone jest jednak większym błędem niż w przypadku pipet. W laboratorium wykorzystywane będą cylindry miarowe o pojemnościach od 10 ml do 2 dm<sup>3</sup>.

### Kolby miarowe



Kolby miarowe są szkłem laboratoryjnym o dokładnie ustalonej objętości. Każda z kolb, w górnej części szyjki, posiada szlifowany pasek (kreskę). Napełnienie kolby miarowej płynem, w taki sposób, że dolny menisk płynu dotyka kreski oznacza umieszczenie w kolbie dokładnej objętości płynu odpowiadającej wielkości kolby (czynność ta nazywana jest dopełnieniem kolby miarowej do kreski). Należy pamiętać, że kolby miarowe skalowane są „na wlew” tzn., że w kolbie znajduje się ściśle określona objętość płynu, ale opróżniając kolbę uzyskamy objętość mniejszą (części płynu zostanie na

ściankach kolby). Kolby miarowe wykorzystywane są najczęściej do przygotowywania roztworów o ściśle określonym stężeniu lub wyrównywania objętości próbek do ściśle określonej objętości (co jest szczególnie istotne przy późniejszym wykonywaniu analizy z użyciem jedynie części roztworu). Przygotowanie roztworu o ściśle określonym stężeniu polega na:

- umieszczeniu w kolbie niewielkiej ilości wody
- ilościowym przeniesieniu do kolby dokładnie odważonego odczynnika
- uzupełnieniu kolby wodą pod kreskę
- dokładnym wymieszaniu zawartości kolby
- uzupełnieniu kolby wodą - do kreski
- dokładnym wymieszaniu zawartości kolby

Pojemności stosowanych kolb miarowych to najczęściej: 25, 20, 100, 200, 250, 500 i 1000 ml.

### Pipety wielomiarowe



Pipety wielomiarowe są rodzajem szkła laboratoryjnego umożliwiającym dokładne odmierzanie różnych objętości płynów. W laboratorium dostępne są pipety wielomiarowe o pojemnościach z zakresu od 1 do 50 ml. Pipetami wielomiarowymi można odmierzyć każdą objętość płynu mieszczącą się w zakresie skali pipety. Przy korzystaniu z pipet nie należy wydmuchiwać płynu z pipety. Pipety są szkłem skalowanym na wylew – oznacza to, że za pomocą pipety, przy swobodnym wypływie płynu, odmierzamy do wybranego naczynia laboratoryjnego, założoną objętość płynu (do pipety nabiera się trochę większa objętość, a przy skalowaniu uwzględniana jest ilość płynu pozostająca na ściankach i w końcówce pipety). Niektóre pipety wielomiarowe mogą mieć naniesiony kolorowy pasek (pasek Schellbacha – czerwony lub niebieski) – ułatwia on dokładne określenie odmierzanej objętości.

Podczas korzystania z pipety wielomiarowej należy zwrócić uwagę na rodzaj skali – wartość „0” może być umieszczona w górnej lub dolnej części pipety.

### Pipety jednomiarowe



Pipety jednomiarowe są rodzajem szkła laboratoryjnego umożliwiającym precyzyjne odmierzanie konkretnej objętości płynu. Każda z nich w górnej części ma naniesiony szlifowany pasek (kreskę) – skalowanie każdej pipety odbywa się indywidualnie. Pipetę napełnia się w taki sposób aby dolny menisk płynu dotykał do kreski (w przypadku płynów mocno zabarwionych górny menisk). W laboratorium dostępne są pipety jednomiarowe o pojemnościach 1; 2; 5; 10; 20; 25; 50 i 100 ml. Pipetami jednomiarowymi można odmierzyć jedną konkretną objętość płynu odpowiadającą pojemności pipety. Przy korzystaniu z pipet nie należy wydmuchiwać płynu z pipety. Pipety są szkłem skalowanym na wylew – oznacza to, że za pomocą pipety, przy swobodnym wypływie płynu, odmierzamy do wybranego naczynia laboratoryjnego, założoną objętość płynu. Pipety jednomiarowe wykorzystywane są najczęściej do precyzyjnego odmierzania objętości próbek roztworu do analizy ilościowej.



### Gruszki i nasadki

Korzystanie z pipet wymaga naciągania płynu do pipety. Do bezpiecznego i higienicznego napełniania pipet służą różnego rodzaju nasadki i gruszki. Na zajęciach najczęściej wykorzystywane będą trójzawore gruszki gumowe. Właściwe operowanie zaworkami umożliwia korzystanie z pipety bez konieczności zdejmowania gruszki.



### Pipety automatyczne



Pipety automatyczne spełniają podobną rolę jak dozowniki automatyczne. W tym przypadku konieczne jest jednak nabieranie za każdym razem odmierzanej objętości płynu. Odmierzany płyn kontaktuje się jedynie z wymienną plastikową końcówką pipety (dzięki temu jedna pipeta może być wykorzystywana do odmierzanie różnych płynów - po zmianie końcówek)

Większość pipet automatycznych wyposażona jest w wyrzutnik końcówek co umożliwia zdjęcie końcówki bez jej dotykania (istotne przy odmierzaniu np. płynów żrących lub materiału skażonego biologicznie).

## Dozowniki automatyczne



Podczas wykonywania rutynowych analiz do każdej z próbek często dodawane są te same ilości odczynników. W celu przyspieszenia wykonania analiz można korzystać z dozowników automatycznych (prawidłowe ich wykorzystanie skraca czas analizy pozwalając zachować wymaganą dokładność). Odczynniki nabierane są do plastikowych „strzykawk” o różnych średnicach, dla każdej takiej strzykawki określona jest objętość „jednej działki”. Jedno naciśnięcie spustu dozownika odmierza objętość płynu odpowiadającą „ilości działek” nastawionych górnym pokrętelem.

## Woda



Woda jest powszechnie wykorzystywana w laboratorium. Jeżeli w przepisach dotyczących wykonania analizy nie sprecyzowano rodzaju wody należy przyjąć, że chodzi o wodę co najmniej destylowaną. Praktycznie często wykorzystywana jest woda redestylowana (podwójnie destylowana). Woda kranowa używana jest jedynie do wstępnego mycia zabrudzonego szkła. Woda redestylowana dostępna jest w laboratorium w butlach z tubusem oraz, w odpowiednio opisanych, tryskawkach na stołach laboratoryjnych.

## Tryskawki



Korzystanie z tryskawk umożliwia:

- uzyskanie strumienia wody potrzebnego przy przepłukiwaniu szkła laboratoryjnego
- dozowanie wody do kolb miarowych
- precyzyjne uzupełnianie kolb miarowych do kreski.

Tryskawki szklanej można używać wylewając wodę (wyższy koniec) lub uzyskując strumień wody (dmuchając w wyższy koniec). Podczas korzystania należy pamiętać o przytrzymaniu główicy.

Mniejsze tryskawki z tworzywa sztucznego wykorzystywane są głównie do precyzyjnego uzupełniania kolb miarowych.

## Lejki



Na zajęciach lejki najczęściej wykorzystywane będą, w połączeniu z sączkami do oddzielania zawiesin z próbek.

## Sączki i sączenie



Wykonanie niektórych analiz wymaga uzyskania klarownego roztworu. W przypadku próbek mętnych należy je przesączyć oddzielając na sączku zawieszinę i uzyskując klarowny przesącz. W tym celu należy dobrać sączek o odpowiedniej średnicy i twardości (określenie połączone z rozmiarem porów: sączek twardy – małe pory, usunięcie drobnych zawiesin, długi

czas sączenia; sączek miękki – duże pory, możliwość przejścia do przesączu drobnych zawiesin, krótki czas sączenia).



W przypadku kiedy wykonanie analizy wymaga uzyskania, z przesączu, ściśle określonej objętości klarownego roztworu, sączenie przeprowadza się do kolby miarowej uzupełniając ją następnie wodą do kreski.

## Eksykator



Eksykator jest naczyniem wykorzystywanym do chłodzenia, studzenia i przechowywania próbek w atmosferze pozbawionej wilgoci. Umieszczany w dolnej części żel charakteryzuje się bardzo wysoką higroskopijnością i powoduje usunięcie całej wilgoci z wnętrza naczynia. Eksykator wykorzystywany jest najczęściej do studzenia próbek wysuszonych do stałej masy i przechowywania ich w okresach pomiędzy ważeniami (przy kontakcie z wilgotnym powietrzem masa próbki ulegałaby zmianie). Żel posiada ograniczone możliwości pochłaniania wilgoci – eksykator należy otwierać (przesuwając pokrywę) tylko na czas niezbędny do włożenia lub wyjęcia próbek, ograniczając dopływ wilgotnego powietrza z pomieszczenia. Zużyty żel (rozpoznanie po zmianie koloru) należy poddać regeneracji (suszenie).

## Naczyńka wagowe

Precyzyjne odważanie (z dokładnością do 0,0001 g) niewielkich ilości substancji (czasami poniżej 0,1 g) jest czynnością czasochłonną. Większość odważanych substancji wykazuje właściwości higroskopijne. Jeżeli próbka w czasie ważenia zmienia swoją masę (wchłania wilgoć z powietrza), a odczyt masy może nastąpić dopiero po ustabilizowaniu się wahań wagi, to wynik ważenia substancji umieszczonej bezpośrednio na szalce wagi, w wilgotnym powietrzu, może być obarczony błędem. Naczyńko wagowe jest niewielkim, lekkim, szczelnie zamykanym, naczyniem, wykonanym z cienkiego szkła. Umieszczenie odważanej substancji w szczelnie zamkniętym naczynku wagowym (najczęściej połączone z wcześniejszym kilkukrotnym suszeniem i wystudzeniem substancji i naczynka w eksykatorze) umożliwia dokładne ustalenie masy substancji (procedura nazywana jest suszeniem do stałej masy).





## Wagi i ważenie



Ze względu na wymaganą dokładność, ważenie w laboratorium chemicznym jest czynnością różniącą się od ważenia w potocznym słowa tego znaczeniu. Do celów analizy ilościowej wymagane jest ważenie z dokładnością do 0,0001 g (0,1 mg). Większość odważanych substancji wykazuje właściwości higroskopijne (ze względu na pochłanianie wilgoci, przy kontakcie z wilgotnym powietrzem masa substancji może się zmieniać w czasie odważania). Przy odważaniu tego rodzaju substancji należy korzystać z naczynek wagowych. Jeżeli wymagane jest odważenie odczynnika w stanie pozbawionym wilgoci wykorzystuje się suszarki i ekscykatory. Zestaw czynności określanych jako suszenie do stałej masy obejmuje cyklicznie wykonywane suszenie (naczynko wagowe, suszarka), studzenie (naczynko wagowe, ekscyktor) i ważenie (naczynko wagowe, waga) do uzyskania jednakowych mas ( $\pm 0,0005\text{g}$ ) w następujących po sobie dwóch ważeniach – procedura ta jest czasochłonna.



Przy odważaniu do celów analizy ilościowej próbek w stanie takim w jakim się znajdują w pojemnikach/opakowaniach w laboratorium będzie stosowany następujący sposób (opis dotyczy wykorzystania analitycznej wagi elektronicznej):

- włączenie wagi
- wybór wyświetlanych jednostek masy (g, mg)
- umieszczenie na szalce wagi pustego, suchego naczynka wagowego (naczynko należy przenosić suchymi i czystymi rękoma)
- wytarowanie wagi z pustym naczynkiem (diody kontrolne zero i stabilizacja)
- umieszczenie w naczynku naważki substancji (przy potrzebie zważenia konkretnej ilości substancji praktycznie jest początkowo umieścić w naczynku ilość mniejszą i stopniowo dosypywać do uzyskania wymaganej masy)
- odczytanie masy na wyświetlaczu wagi (diody kontrolna „stabilizacja”) i ewentualne dodanie lub odjęcie pewnej ilości substancji
- odczytanie ostatecznego wyniku (diody kontrolna „stabilizacja”).

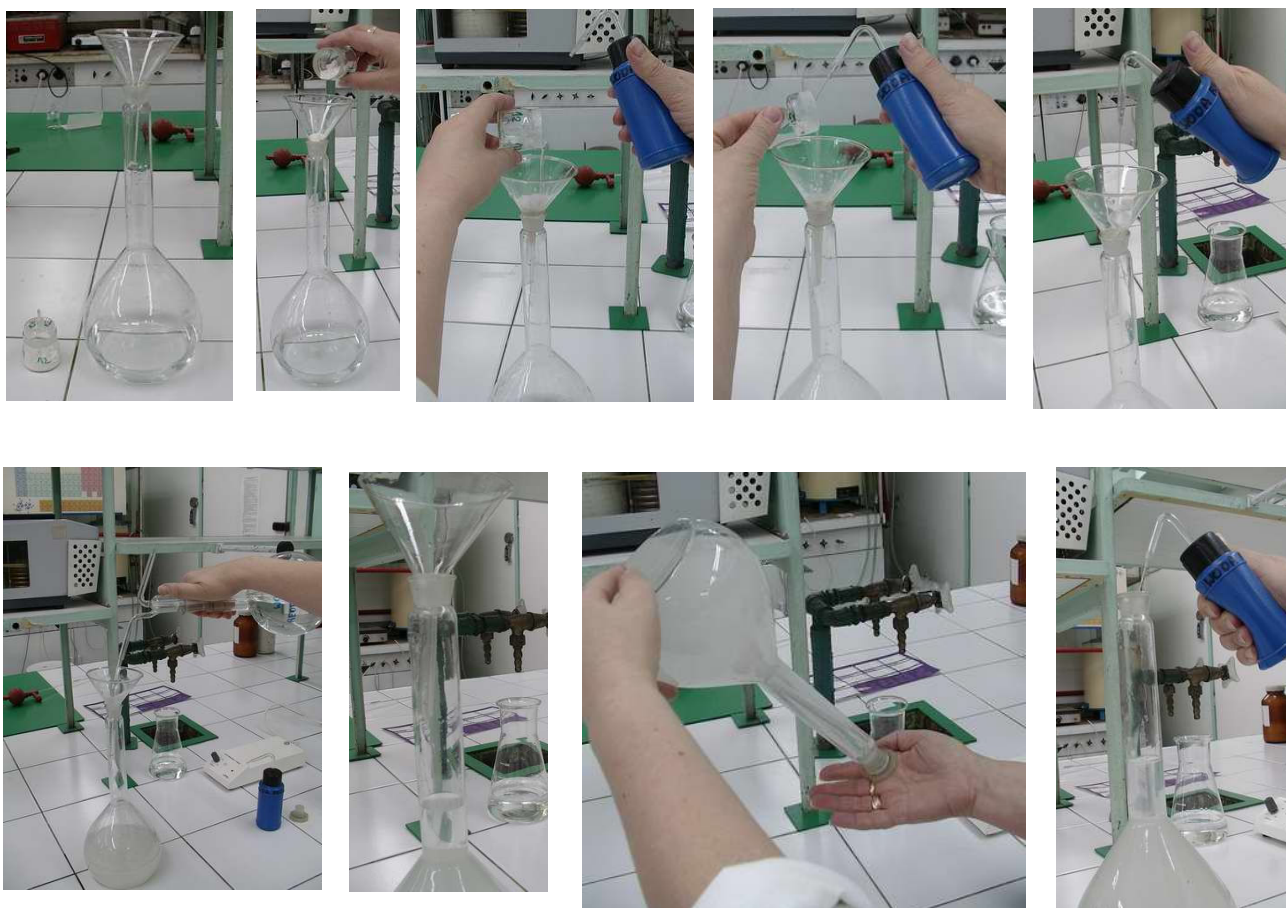


W przypadku kiedy odważana substancja nie wykazuje właściwości higroskopijnych, a wystarczająca będzie mniejsza dokładność ważenia, można zamiast naczynka wagowego wykorzystać papierki wagowe (woskowane papierki umożliwiające łatwe zsypanie całej ilości odważanej substancji)

### Przeniesienie ilościowe odważonego odczynnika do roztworu

Ilościowe przeniesienie jest pojęciem określającym przełożenie **dokładnie całej** ilości substancji z jednego pojemnika do drugiego. W czasie zajęć laboratoryjnych najczęściej będzie to dotyczyło umieszczenia całej ilości dokładnie odważonego odczynnika w kolbie miarowej w celu uzyskania ściśle określonej objętości roztworu zawierającego dokładnie zważoną ilość odczynnika. Odważony odczynnik znajduje się najczęściej w naczyniu wagowym, a jego część przywiera do ścianek i/lub wieczka naczynia. W takim przypadku przeniesienie ilościowe polega na:

- umieszczeniu lejka w szyjce odpowiedniej kolby miarowej
- przesypaniu zawartości naczynia wagowego na lejek
- dokładnym, kilkukrotnym przepłukaniu naczynia wagowego nad lejkiem (tryskawką)
- dokładnym, kilkukrotnym przepłukaniu wieczka naczynia wagowego nad lejkiem (tryskawką)
- wlewaniu wody przez lejek do kolby (cała ilość odczynnika znajdująca się na lejku powinna dostać się do kolby) – na tym etapie dolewanie wody należy zakończyć przed dopełnieniem kolby do kreski



## Mieszadło magnetyczne



Mieszadła magnetyczne mogą być wykorzystywane podczas wykonywania analizy miareczkowej (przy braku wprawy trudność może stanowić jednocześnie precyzyjne dozowanie roztworu titranta z biurety połączone z płynnym mieszaniem miareczkowanej w kolbie próbki). Mieszadło magnetyczne składa się z podstawy, w której znajduje się obracające się (z regulowaną

prędkością) metalowe ramię oraz umieszczonego w naczyniu z próbką magnesu, zalanego odpornym na działanie czynników chemicznych tworzywem sztucznym. W kolbie z próbką należy ostrożnie umieścić magnes, kolbę postawić na mieszadle i uregulować obroty zapewniające płynne mieszanie zawartości kolby. Korzystanie z mieszadła magnetycznego pozwala skupić uwagę na prawidłowej obsłudze biurety.



## Butelki z wkraplaczem



Podczas wykonywania analizy miareczkowej do próbki, z biurety, dozowany jest roztwór titranta. Punkt końcowy miareczkowania identyfikowany jest najczęściej przez zmianę barwy, wcześniej wprowadzonego do próbki wskaźnika. Wskaźnik zazwyczaj dodawany jest w ilości kilku kropli. Do tego celu służą buteleczki z pipetkami zaopatrzonymi w gumowe smoczki (wkraplacze).



## Biureta



Pojęcie biureta dotyczy grupy urządzeń, których wspólną cechą jest możliwość dokładnego i precyzyjnego, stopniowego dozowania niewielkich objętości roztworu, o ściśle określonym stężeniu, do analizowanych próbek.

Obsługa biurety polega na jej napełnieniu, wyzerowaniu, dozowaniu w trakcie miareczkowania, odczycie wyniku po zakończonym miareczkowaniu, a sposób obsługi zależy od typu biurety. W czasie zajęć w laboratorium wykorzystywane będą biurety półautomatyczne oraz elektroniczne.



Czynność	Biureta półautomatyczna	Biureta elektroniczna
Napełnianie	Naciśnięcie plastikowej butelki powoduje przetłoczenie roztworu z butelki do biurety	Włączenie biurety (On/Off). Ustawienie przełącznika w pozycji „Fill”. Ruch pokrętkiem „w górę” <b>(tylko zgodnie ze strzałką na wyświetlaczu)</b> powoduje nabranie roztworu do biurety. Zakończenie napełniania następuje w momencie lekkiego wyczuwalnego oporu.
Zerowanie	Po zakończeniu napełniania nadmiar roztworu z biurety odsysany jest automatycznie (w momencie zwolnienia nacisku na butelkę)	Naciśnięcie przycisku „Clear” powoduje wyzerowanie wskazania biurety i wyświetlenie wartości 00,00.
Dozowanie	Odkręcanie teflonowego kranika do uzyskania wymaganej szybkości dozowania	Ustawienie przełącznika w pozycji „Titr”. Ruch pokrętkiem „w dół” <b>(tylko zgodnie ze strzałką na wyświetlaczu)</b> powoduje dozowanie roztworu z biurety
Odczyt wyniku	Ze skali biurety	Wynik na wyświetlaczu biurety

## Miareczkowanie



Miareczkowanie jest czynnością wykonywaną podczas ilościowej analizy objętościowej. Analiza ta polega na ilościowym oznaczeniu substancji w badanej próbce przez wprowadzanie do próbki, za pomocą biurety, roztworu substancji, o ściśle określonym stężeniu, reagującej chemicznie z substancją oznaczaną. Zapisując równanie przebiegającej reakcji oraz znając objętość i stężenie dozowanego roztworu substancji (titranta) można obliczyć ilość substancji oznaczanej (analitu).

Miareczkowanie polega na dozowaniu roztworu o ściśle określonym stężeniu (titranta) z biurety do naczynia z roztworem oznaczanej substancji (analitem). Dozowanie kończy się w chwili kiedy titrant przereaguje stechiometrycznie z analitem. Koniec miareczkowania ustalany jest w oparciu o zmianę barwy, wcześniej wprowadzonego do analizowanej próbki, wskaźnika. Wskaźniki do różnych oznaczeń dobierane są w taki sposób aby zmiana ich barwy wskazywała punkt, w którym titrant przereagował stechiometrycznie z analitem.

W ujęciu praktycznym miareczkowanie polega na:

- przygotowaniu analizowanej próbki (określenie objętości i umieszczenie próbki w erlenmajerze o odpowiednio dobranej pojemności)
- napełnieniu i wyzerowaniu biurety
- dozowaniu roztworu z biurety do próbki (przy ciągłym mieszaniu próbki, szybkość dozowania powinna być największa na początku miareczkowania i przechodzić w dozowanie kroplami pod koniec miareczkowania)
- zakończeniu dozowania w chwili zmiany barwy wskaźnika (w idealnym przypadku zakończenie miareczkowania następuje po dodaniu ostatniej kropli roztworu, która spowodowała zmianę barwy wskaźnika)
- odczytaniu (i zapisaniu) z podziałki biurety objętości zużytego roztworu titranta

Sposób napełniania, zerowania i dozowania zależy od typu użytej biurety.

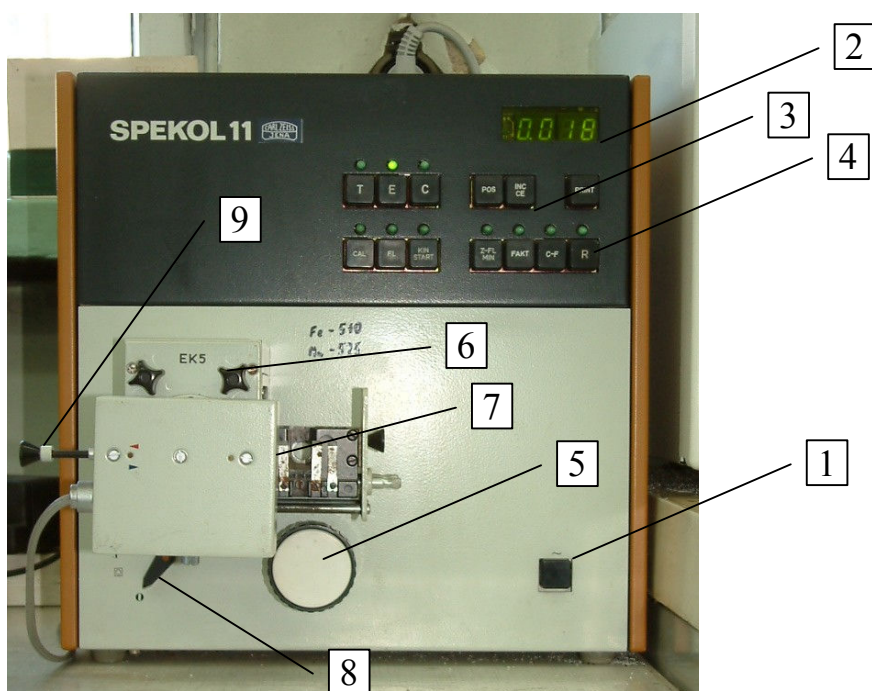
### Prawidłowy sposób miareczkowania



#### **Zał. 4. Wskazówki dotyczące korzystania ze spektrofotometru SPEKOL – 11**

Urządzenie SPEKOL – 11 jest jednowiązkowym spektrofotometrem pracującym w zakresie światła widzialnego (VIS). SPEKOL – 11 składa się z następujących głównych elementów:

1. włącznika/wyłącznika
2. wyświetlacza
3. panelu przycisków
4. przycisku zerowania
5. śruby mikrometrycznej do ustawiania długości fali świetlnej
6. śrub mocujących przystawkę pomiarową
7. przystawki pomiarowej
8. dźwigni przesłony
9. dźwigni filtra



Rys. 1. Spektrofotometr Specol-11

Wykorzystując SPEKOL – 11 do pomiarów fotometrycznych, metodą skali wzorców, w zakresie światła widzialnego należy:

1. włączyć urządzenie
2. dokonać wyboru mierzonego parametru (absorbancja/eksynkcja, transmitancja lub stężenie)
3. przymocować odpowiednią przystawkę pomiarową
4. dobrać parę kuwet
5. dobrać długość fali świetlnej do wykonania pomiarów

6. sprawdzić dobraną parę kuwetek
7. wykonać pomiary dla skali wzorców i próbek badanych
8. wyłączyć urządzenie

#### Uwagi praktyczne:

- Urządzenie należy włączyć na ok. ½ h przed rozpoczęciem pomiarów
- Błędy pomiarów można zmniejszyć rozpoczynając pomiary od stężenia najmniejszego.
- Kuwetki należy chwycić tylko za matowe ścianki.
- Kuwetki należy napełniać, tak aby zapewnić poziom wystarczający do wykonania pomiaru i aby uniknąć niebezpieczeństwa wychłapania zawartości kuwetek do przystawki pomiarowej w trakcie przestawiana karetki. Praktycznie oznacza to napełnianie kuwetek do ok. 1/2 - 2/3 ich wysokości.
- Kuwetki należy 3-krotnie przepłukiwać roztworem, dla którego dokonujemy pomiaru (przy urządzeniu należy ustawić naczynie na zlewki).
- Kuwetki należy osuszać i dokładnie wycierać ścianki pomiarowe miękką szmatką lub bibułą.
- W przypadku dostania się roztworu do przystawki pomiarowej należy ją osuszyć bibułą.
- Jeżeli w trakcie pomiaru występują duże wahania odczytu należy upewnić się czy w do kuwetki nie dostały się zanieczyszczenia i/lub wytrzeć krople roztworu spływające ze ścianek kuwetek.
- Przed każdym pomiarem należy sprawdzić i ewentualnie skorygować wyzerowanie urządzenia dla kuwetki z odnośnikiem (np. wodą redestylowaną)
- zerowanie spektrofotometru „na wybrany roztwór” oznacza ustalenie zerowej wartości absorbancji dla roztworu w kuwetce, która znajduje się na linii biegu promieni świetlnych w momencie naciskania przycisku zerowana (R). Często, jako odnośnik, używana jest woda redestylowana.

#### Ad. 1. Włączenie urządzenia.

Urządzenie włącza się przyciskiem włącznika sieciowego (1). Po włączeniu zapalają się lampki kontrolne wszystkich przycisków i wszystkie segmenty wyświetlacza – ma to na celu potwierdzenie sprawności lampek i wyświetlacza.

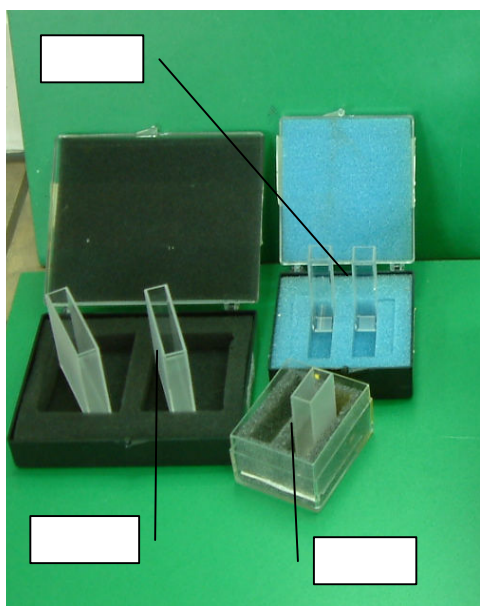
#### Ad. 2. Wybór mierzonego parametru

Po kontroli sprawności wyświetlacza i kontrolki zaczynają migać trzy kontrolki przycisków oznaczonych *T*, *C* i *E*. Naciśnięcie wybranego przycisku oznacza ustawienie urządzenia w tryb pomiaru transmitancji (*T*), ekstynkcji (*E*) lub stężenia (*C*). W metodzie krzywej wzorcowej najpraktyczniejszą wielkością jest absorbancja, która odpowiada ekstynkcji.

**Ad. 3.** Przymocowanie odpowiedniej przystawki pomiarowej.

Dobór przystawki pomiarowej zależy od rodzaju używanych kuwet. Przystawka (7) mocowana jest dwiema śrubami (6). Jej położenie ustalane jest przez otwory i bolce centrujące.

**Ad. 4.** Dobór pary kuwet.



Możliwe jest wykonywanie pomiarów w kuwetach o różnej długości drogi optycznej (grubości warstwy roztworu). Praktycznie wykorzystuje się trzy rodzaje kuwet: 1, 2 i 5 cm (rys. 2). Do pomiarów należy dobrać parę kuwet o dokładnie tej samej długości drogi optycznej. W obrębie jednego rozmiaru istnieją niewielkie różnice pomiędzy poszczególnymi kuwetami. Każda z kuwet opisana jest przez podanie w cm, z dokładnością do trzeciego miejsca po przecinku, jej grubości. Do pomiarów należy dobrać jednakowo opisaną parę kuwet. Każda z kuwet ma dwie wyraźnie matowe ścianki – kuwety należy chwycić dotykając tylko ścianek matowych.

Rys. 2. Kuwety 1, 2 i 5 cm

**Ad. 5.** Dobór długości fali świetlnej.

Do pomiarów fotometrycznych dobrać należy, taką długość fali, przy której występuje maksimum na krzywej widma absorpcji. Widmo absorpcji, przy wykorzystaniu spektrofotometru SPEKOL – 11 uzyskujemy przez wykonanie szeregu pomiarów absorbancji dla różnych długości fal świetlnych. Ustalenie barwy dopełniającej analizowanej substancji może znacznie skrócić czas potrzebny na określenie analitycznej długości fali. W trakcie wykonywania pomiarów kolejno:

- a) w jednej z komór przystawki pomiarowej umieszczamy kuwetkę z odnośnikiem np. wodą redestylowaną;
- b) w drugiej komorze przystawki pomiarowej umieszczamy kuwetkę z roztworem analizowanej substancji;
- c) ustawiamy wybraną długość fali (rys 3.). Przy pomiarach wykonywanych dla długości fal w zakresie powyżej ok. 600 nm należy ustawić dźwignę filtra (Rys. 1. - 9) w pozycji wyciągniętej.



- d) po umieszczeniu, na linii biegu wiązki światła, kuwetki z wodą zerujemy urządzenie (przycisk R – rys. 1);
- e) przesuamy karetkę przystawki pomiarowej umieszczając na linii biegu wiązki światła, kuwetkę z roztworem analizowanej substancji;
- f) odczytujemy (wyświetlacz) i zapisujemy zmierzoną wartość (najczęściej absorbancji) oraz odpowiadającą jej długość fali świetlnej (śruba mikrometryczna);
- g) czynności c – f powtarzamy do czasu zebrania danych wystarczających do określenia szukanej długości fali świetlnej.



Rys. 3. Śruba mikrometryczna nastawy długości fali świetlnej (nastawiona na 690 nm).



Rys. 4. Przystawka pomiarowa do kuwet 5 cm.

#### Ad. 6. Sprawdzenie dobranej pary kuwet.

Po ustaleniu i nastawieniu wybranej długości fali świetlnej należy obie wybrane kuwetki napełnić wodą redestylowaną i wyzerować urządzenie na jedną z nich. Jeżeli obie kuwetki w jednakowym stopniu pochłaniają światło o nastawionej długości fali to odczyt dla drugiej kuwetki powinien wynosić zero. Jeżeli odczytana, dla drugiej kuwetki mierzona wartość absorbancji jest różna od zera, należy dokonać wyboru, która z kuwetek będzie pomiarowa, a która odnośna i przyjąć odpowiednią wartość poprawki dla bezpośrednich odczytów z urządzenia.

#### Ad. 7. Pomiary dla skali wzorców i próbek badanych.

Roztwory skali wzorców uszeregować od najmniejszego do największego. Sprawdzić ustawienie wybranej długości fali świetlnej. Kuwetkę odnośną napełnić wodą redestylowaną i umieścić po wybranej stronie karetki. Kuwetkę pomiarową napełniać po kolei roztworami

wzorcowymi (przepłukując ją kolejnymi roztworami) i dokonywać pomiarów absorbancji, sprawdzając i ewentualnie korygując wyzerowanie urządzenia każdym pomiarem. W taki sam sposób postępować z zestawem badanych próbek.

**Ad. 8. Wyłączenie urządzenia.**

Wyłączyć spektrofotometr przyciskiem wyłącznika. Kuwetki przepłukać wodą redestylowaną i umieścić w pojemniku z wodą redestylowaną. W razie potrzeby osuszyć przystawkę pomiarową. Uporządkować i sprzątnąć stanowisko pracy.

### Zał. 5. Podstawowe czynności związane z obsługą fotometru MPM 3000/SQ 300

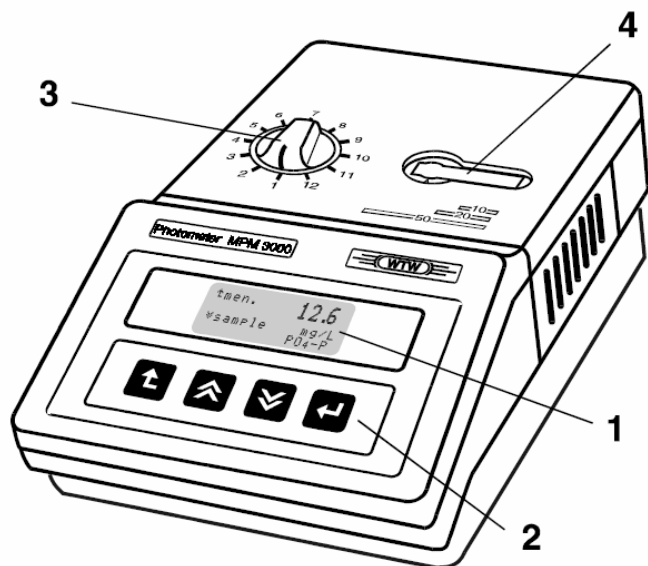
Informacje związane z obsługą fotometru dotyczą modelu MPM 3000 (dla fotometru SQ 300 szczegóły mogą być inne – np. długości fal świetlnych na poszczególnych filtrach lub niektóre opcje menu dodatkowego)

Stosowane do oznaczeń fotometry MPM 3000/SQ 300 są uniwersalnymi, standardowymi fotometrami wykorzystywanymi głównie do rutynowych analiz wody i ścieków. Zastosowanie techniki mikroprocesorowej wraz z zoptymalizowanym oprogramowaniem zapewnia łatwość obsługi w odniesieniu do ustawiania parametrów. Tego typu fotometry są „przyjazne” dla użytkownika a ich obsługa, w podstawowym zakresie, jest intuicyjna.

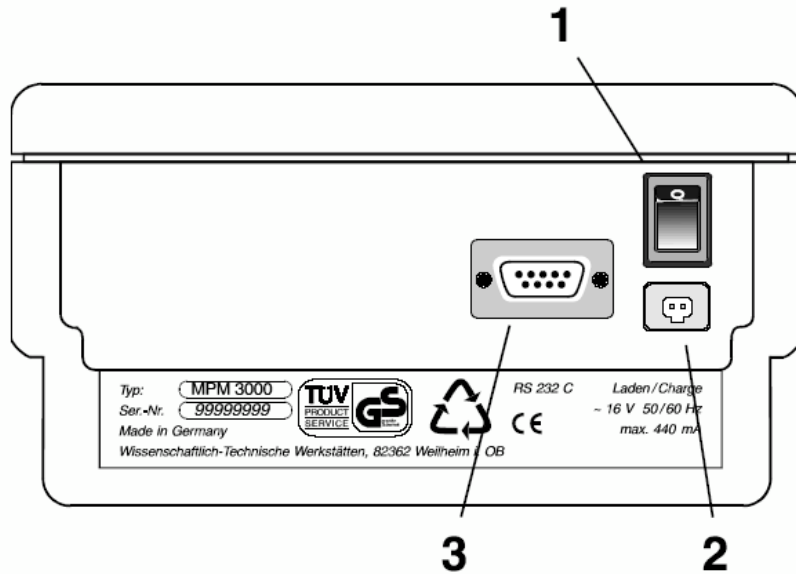
Podstawowe czynności związane z wykonaniem pomiaru obejmują:

- ustalenie pozycji przełącznika filtra na której będzie wykonywany pomiar mierzonego parametru (wg informacji podanej w zestawie odczynników)
- ustawienie aparatu do pomiaru wybranego parametru
- ustalenie opcji dodatkowych (pomiar ślepej próby, odmierzanie czasu reakcji, postać i jednostki w jakich ma być podawany wynik)
- przygotowanie próbki (ewentualnie też próby ślepej) zgodnie z procedurą oznaczania
- pomiar ślepej próby
- pomiary próbek

Fizyczne wykonanie pomiaru należy poprzedzić doбором kuwetki gwarantującej uzyskanie dokładnego wyniku mieszczącego się w zakresie pomiarowym danej metody (w oparciu o oszacowanie spodziewanego wyniku).

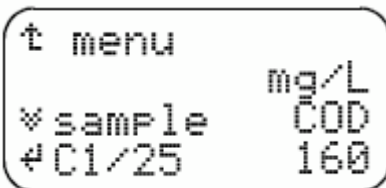


- 1 Wyświetlacz
- 2 Klawisze zabezpieczone folią
- 3 Przełącznik filtra (długości fali świetlnej)
- 4 Komora na próbki/kuwetki



- 1 Włącznik
- 2 Gniazdo zasilania
- 3 Gniazdo V24/RS232 C

## Wyświetlacz (Przykłady standardowo wyświetlanych informacji)

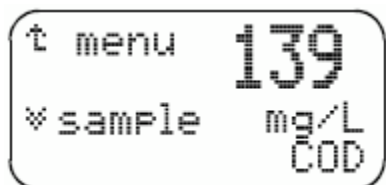


**Pomiar**  
**mg/L:** jednostka  
**COD:** Oznaczany parametr  
**160:** górny zakres wartości mierzonej

↑: Przejdź do menu "Funkcje dodatkowe"

↘: Wybór metody

↙: Pomiar



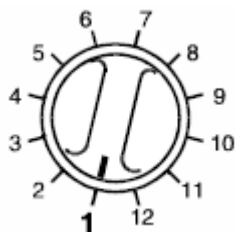
**Informacja o wartości mierzonej:**  
**139:** wartość zmierzona  
**mg/L:** jednostka  
**COD:** oznaczany parametr

↑: przejdź do głównego menu

↙: wykonanie następnego pomiaru (lub powtórzenie bieżącego)

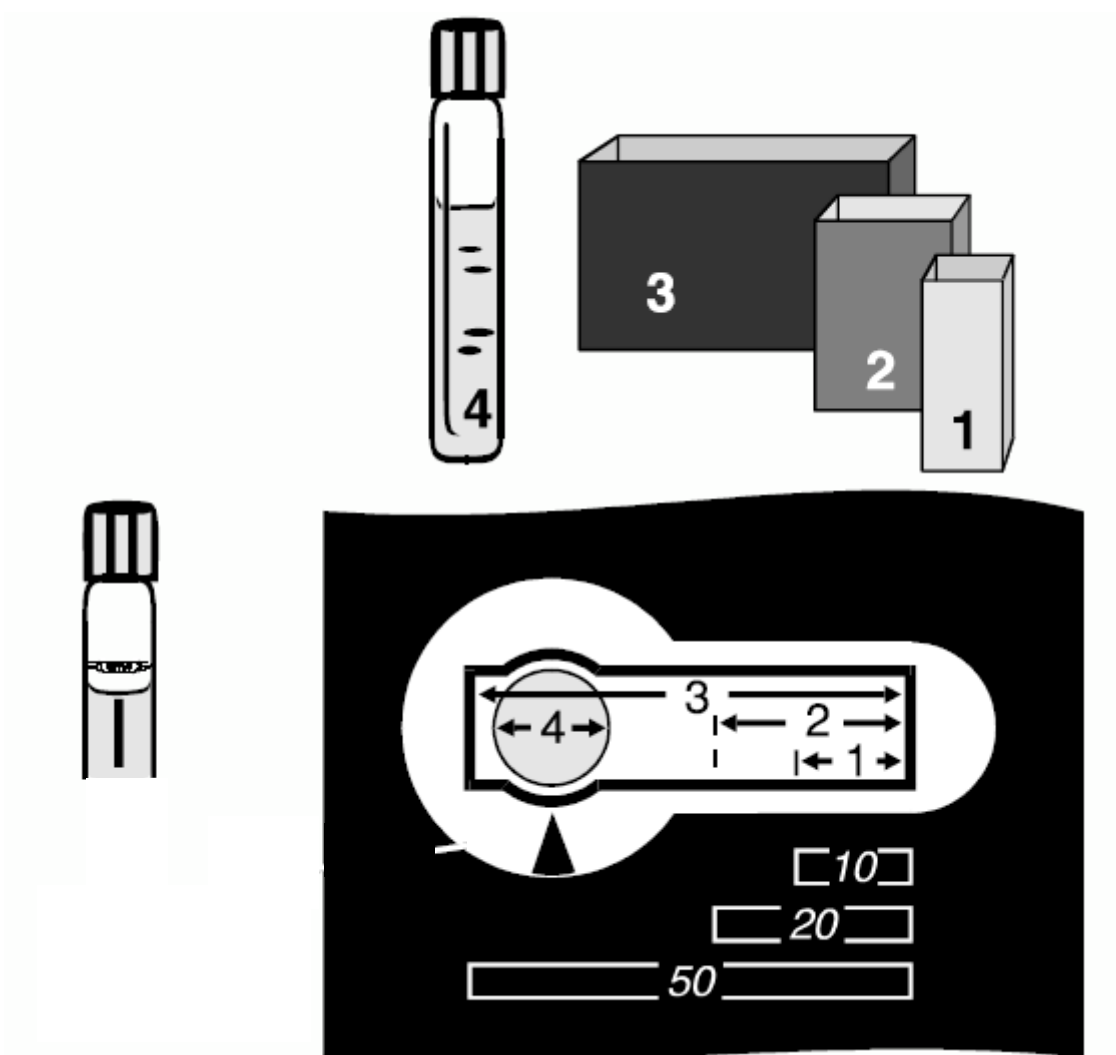
documentation  
\*form of ind.  
absorbance  
factor

**Funkcje dodatkowe**  
odznaczono „oznaczany parametr”



**Wybór filtra (długości fali świetlnej)**  
Pozycja 12 jest wolna dla dodatkowego filtra

Pozycja	Długość fali [nm]	Domyślnie ustawione oznaczenie
1	445	C1/25 COD 160
2	585	C2/25 COD 1500
3	340	N1/25 Nitrate 50
4	540	N4/25 Nitrite 2
5	690	A5/25 Ammonium
6	520	14542 Nitrate
7	405	14546 Phosphate
8	495	14566 Zinc
9	620	14557 Fluoride
10	660	14779 Hydrogen sulfite
11	820	14564 Sulfate
12	free	



Rys. Sposób umieszczania kuwet w komorze pomiarowej

Probówka/Kuwetka	Minimalna objętość napełnienia [ml]	Minimalna wysokość napełnienia [mm]
● 14 mm vial	2.6 ml	20 mm
● 10 mm rectangular cuvette	2.0 ml	20 mm
● 20 mm rectangular cuvette	4.0 ml	20 mm
● 50 mm rectangular cuvette	10 ml	20 mm

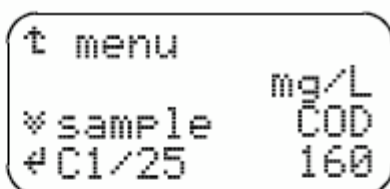
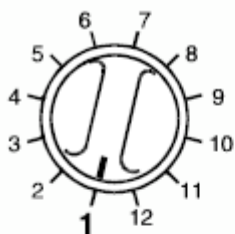
cuvette  
of order

informacja o nieprawidłowo umieszczonej kuwetce (wyjąć i powtórnie, prawidłowo, umieścić w komorze)

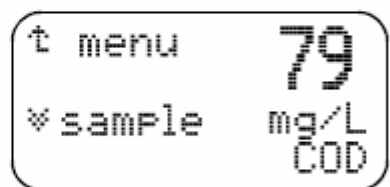
### Wskazówki praktyczne

- odczynniki stosowane do oznaczeń opisane są przez ich producentów w sposób kodowy. W stosunku do wszystkich z używanych odczynników należy sprawdzić rodzaj zagrożenia jaki stwarzają (zwroty R) oraz ustalić i zastosować sposób bezpiecznego obchodzenia się z nimi (zwroty S)
- pomiary należy rozpocząć od ustalenia, na której pozycji filtra należy wykonać pomiar. W odpowiednim menu fotometru wyświetlane są tylko te metody, których pomiar odbywa się na wybranej pozycji pokrętki filtra
- przy oznaczeniach ze ślepą próbą należy pamiętać, że zmiana metody powoduje wykasowanie wartości zmierzonej dla ślepej próby z pamięci aparatu
- przy wykonywaniu kilku oznaczeń jednego parametru, zwłaszcza dla oznaczeń z czasem reakcji, praktycznie jest przygotować więcej próbek w przyjętych odstępach czasu
- poprawny wynik (mieszczący się w zakresie pomiarowym) wyświetlany jest dużymi cyframi. Wyświetlenie wyniku małymi cyframi (lub ----) oznacza, że jest on mniejszy od dolnego zakresu metody lub większy od górnego zakresu metody. W takim przypadku zapis wyniku ogranicza się do podania: > „górny zakres” lub < „dolny zakres” (wartości „górny zakres” i „dolny zakres”, dla różnych kuwet, podane są w instrukcji dołączonej do zestawu odczynników oraz pokazywane na wyświetlaczu fotometru)
- po przygotowaniu próbek, przy oczekiwaniu na pomiar, można ustalić potrzebne parametry (pozycja filtra, rozmiar kuwetki, sposób przygotowania ślepej próby i próbki badanej) dla kolejnego oznaczenia

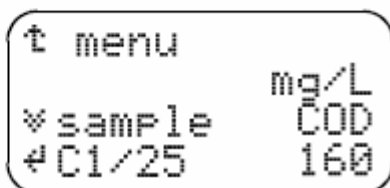
### Pomiary:



Wybierz pozycję przełącznika filtra. Na przykładzie ustawienie do oznaczania ChZT test C1/25. 160 – górny zakres pomiaru w mg/L

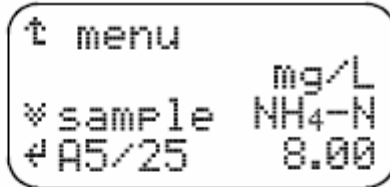
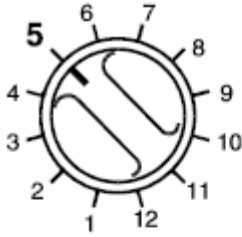


Włóż fiolkę. Wyświetlona zostanie wartość zmierzona

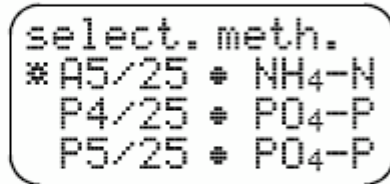


Powrót do menu głównego „Pomiar”

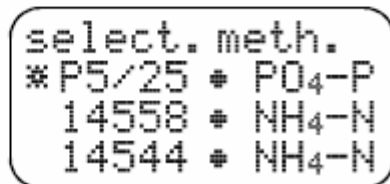
**Zmiana mierzonego parametru:**



Wybierz pozycje filtra np. 5.  
Urządzenie nastawione na  
oznaczanie amoniaku A5/25



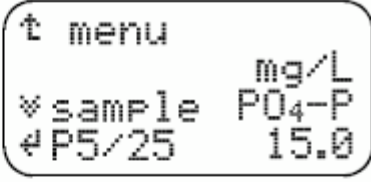

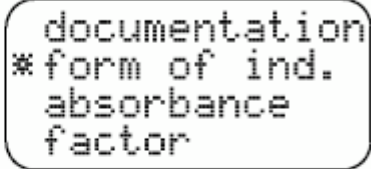

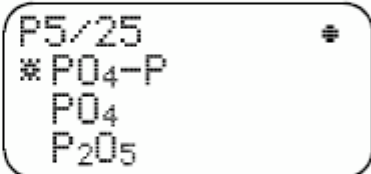

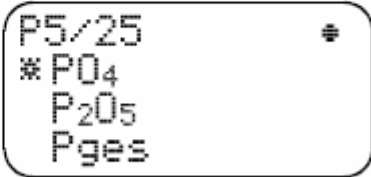

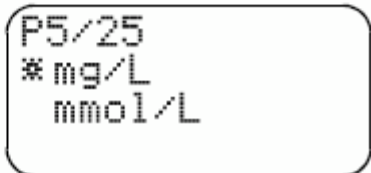
Wybór metody.  
Odnaczona (wybrana) metoda  
A5/25



Odnaczona (wybrana) metoda  
P5/25



## Zmiana postaci oznaczanego parametru i jednostek

		Przykład: zmiana z mg/L PO <sub>4</sub> -P na mmol/L PO <sub>4</sub> 15,0 – zakres pomiaru do 15,0 mg P-PO <sub>4</sub> /L (górny zakres)
		Wybór funkcji „postać oznaczana”
		Ustawiona jest postać PO <sub>4</sub> -P
		Ustawienie postaci oznaczanej PO <sub>4</sub>
		Ustawioną jednostką jest mg/L



```
P5/25
*mmol/L
mg/L
```

Ustawienie jednostki na mmol/L



```
documentation
*form of ind.
absorbance
factor
```

Potwierdzenie ustawienia.  
Zakończenie wyboru w menu „form of ind.”









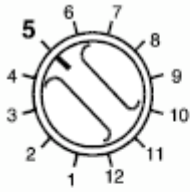
```
↑ menu
mmol/L
%sample PO4
#P5/25 0.484
```

Powrót do pomiaru.  
Gotowe do oznaczeń fosforanów testem P5/25.

PO<sub>4</sub> – oznaczana forma  
mmol/L – jednostki  
0,484 – zakres pomiaru do 0,484 mmol/L  
(górny zakres)

### Oznaczenia przy procedurach z czasem reakcji:

	<pre>documentation *form of ind. absorbance factor</pre>	Wybrana jest funkcja „postać oznaczana”
	<pre>factor *reaction time dilution blank</pre>	Wybrana jest funkcja „czas reakcji”
	<pre>reaction time *no yes</pre>	Odmierzanie czasu reakcji jest wyłączone
	<pre>reaction time *yes no</pre>	Odmierzanie czasu reakcji jest włączone
	<pre>factor *reaction time dilution blank</pre>	Potwierdzenie. Zakończenie wyboru w menu „czas reakcji”
	<pre>↑ menu mg/L ▽sample NH<sub>4</sub>-N #A5/25 8.00</pre>	Powrót do pomiaru



```
↑ menu
  mg/L
▽sample NH4-N
⊕A5/25 8.00
```

Przykład:  
Test amoniak A5/25 z  
ustawieniem na odmierzenie  
czasu reakcji



```
↑ stop 14:27 ⌚
▽sample
```

Włóż kuwetkę/fiolkę – w innym  
przypadku zegar się nie uruchomi



Pozostaw kuwetkę/fiolkę w komorze, nie wyjmuj!



Odczekaj  
wymagany czas  
lub dokonaj  
pomiaru  
naciskając

```
↑ menu 3.39
  mg/L
▽sample NH4-N
```

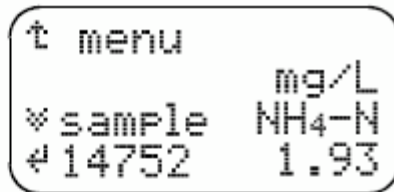
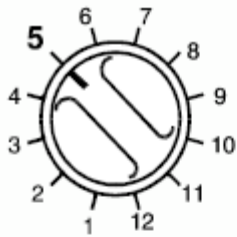
Po odmierzeniu czasu (sygnał  
dźwiękowy) wykonywany jest  
pomiar i wyświetlana wartość  
zmierzona



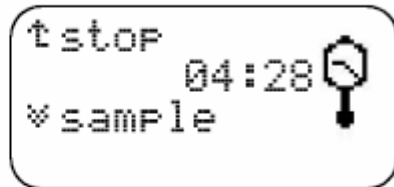
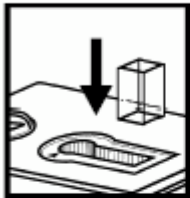
```
↑ menu
  mg/L
▽sample NH4-N
⊕A5/25 8.00
```

Powrót do głównego menu

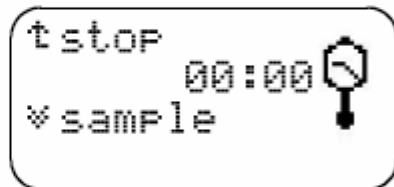
**Procedury z wieloma czasami reakcji:**



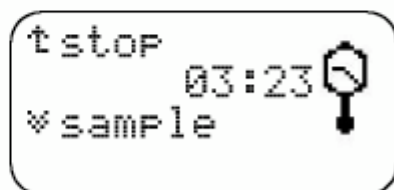
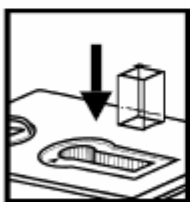
Przykład: Test 14752 MERCK  
Amoniak z ustawionym czasem  
reakcji



Włóż kuwetkę/fiolkę – w innym  
przypadku zegar się nie uruchomi



Po odmierzeniu pierwszego czasu  
reakcji (ton dźwiękowy) postępuj dalej  
zgodnie z procedurą oznaczenia



Rozpoczęcie odmierzania drugiego  
czasu reakcji



Pozostaw kuwetkę/fiolkę w komorze, nie wyjmuj!



Oczekaj  
wymagany czas  
lub dokonaj  
pomiaru  
naciskając

```

↑ menu      1.21
▽ sample    mg/L
             NH4-N
    
```

Po odmierzeniu czasu (sygnał dźwiękowy) wykonywany jest pomiar i wyświetlana wartość zmierzona



**Czas reakcji odmierzany jest tylko raz.** Do ustawienia odmierzania czasu reakcji zastosuj procedurę ustawiania odmierzania czasu reakcji ponownie:



```

↑ menu
▽ sample    mg/L
             NH4-N
#14752      1.93
    
```

Powrót do menu „Pomiar”



```

select.meth.
*14752 = NH4-N
14543 = PO4-P
14729 = PO4-P
    
```

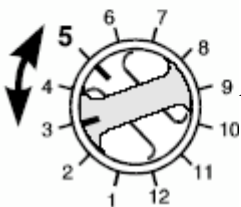
Ustawienie metody np. 14752



```

↑ menu
▽ sample    mg/L
             NH4-N
#14752      1.93
    
```

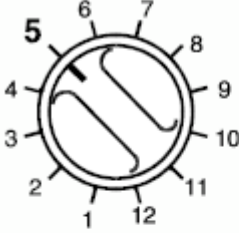


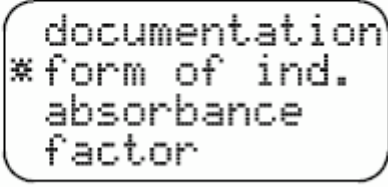

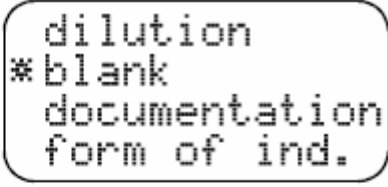

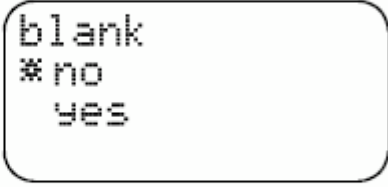

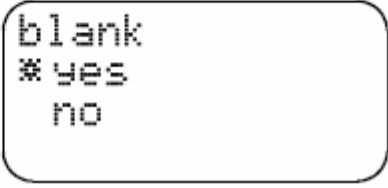
Gotowe do pomiaru ustawionego parametru z wieloma czasami reakcji



**Alternatywna szybka metoda:**

- przełącz filtr na inną pozycję
- wróć do pozycji wyjściowej

### Oznaczenia ze ślełą próbą:

		Przykład: Test P5/25 na pozycji filtra 5
		Ustawiona jest funkcja „oznaczana postać”
		Wybierz funkcję „ślepa proba”
		Korekta wyniku o wartość ślepej próby jest wyłączona
		Korekta wyniku o wartość ślepej próby jest włączona



```
dilution
*blank
documentation
form of ind.
```

Potwierdzenie ustawienia.  
Zakończenie wyboru w menu „ślepa próba”



```
↑ menu
*blank mg/L
▽ sample PO4-P
← P5/25 15.0
```

Powrót do pomiaru



```
measure sample
blank value:
Place
cuvette
```



```
↑ menu
*blank
▽ sample
PO4-P
```

Wstaw kuwetkę/fiolkę ze ślełą próbą:  
Pomiar dla ślepej próby

```
↑ menu
*blank 1.4
▽ sample mg/L
PO4-P
```

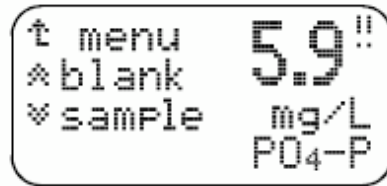
Wartość dla ślepej próby wynosząca 1,4 mg/L PO<sub>4</sub>-P zostaje zachowana w pamięci aparatu



```
↑ menu
*blank
▽ sample meas.
PO4-P
```

Wstaw kuwetkę/fiolkę z próbka  
badaną.  
Pomiar dla próbki badanej

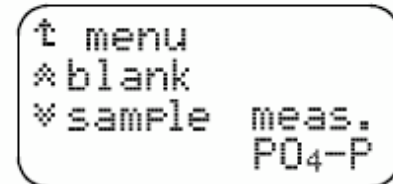
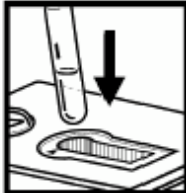




↑ menu 5.9!!  
▲ blank mg/L  
▼ sample PO<sub>4</sub>-P

Wyświetlenie skorygowanej wartości zmierzonej dla badanej próbki.

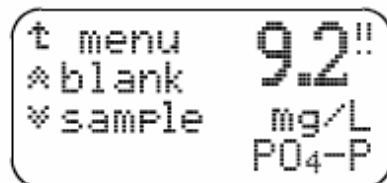
!! oznacza, że wartość dla ślepej próby została odjęta od wartości zmierzonej



↑ menu  
▲ blank meas.  
▼ sample PO<sub>4</sub>-P

Wstaw kolejną kuwetkę/fiolkę z próbką badaną.

Dokonywany jest pomiar próbki badanej



↑ menu 9.2!!  
▲ blank mg/L  
▼ sample PO<sub>4</sub>-P

Wyświetlenie skorygowanej wartości zmierzonej dla badanej próbki.

Korekta jest dokonywana w oparciu o **ostatnią zachowaną** wartość dla ślepej próby

!! oznacza, że wartość dla ślepej próby została odjęta od wartości zmierzonej