JOANNA SZCZYKOWSKA • ANNA SIEMIENIUK

ĆWICZENIA LABORATORYJNE Z TECHNOLOGII WODY

Politechnika Białostocka
Białystok 2020

Joanna Szczykowska • Anna Siemieniuk

Ćwiczenia laboratoryjne z technologii wody

Politechnika Białostocka

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej

Białystok 2020

Recenzent:
prof. dr hab. inż. Mariusz Dudziak

Redaktor naukowy dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka:
dr hab. inż. Izabela Tałałaj, prof. PB

Redakcja i korekta językowa:
Katarzyna Duniewska

Redakcja techniczna, skład:
Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej

Projekt okładki:
Marcin Dominów

Zdjęcie na okładce:
MirelaSchenk, https://pixabay.com/pl/photos/kropla-woda-krople-mokro-mokre-1473707

© Copyright by Politechnika Białostocka, Białystok 2020

ISBN 978-83-66391-39-0
ISBN 978-83-66391-40-6 (PDF)
DOI: 10.24427/978-83-66391-40-6

Publikacja jest udostępniona na licencji
Creative Commons Uznanie autorstwa-Użycie niekomercyjne-Bez utworów zależnych 4.0
(CC BY-NC-ND 4.0).
Pełna treść licencji jest dostępna na stronie
creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.pl.
Publikacja jest dostępna w Internecie na stronie Oficyny Wydawniczej PB.

Druk:
PARTNER POLIGRAFIA Andrzej Kardasz

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej
ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok
tel.: 85 746 91 37
e-mail: oficyna.wydawnicza@pb.edu.pl
www.pb.edu.pl

Spis treści

Wstęp 5
1. Zasady pracy w laboratorium 7
2. Budowa cząsteczki
i właściwości fizykochemiczne wody 10
2.1. Wskaźniki charakteryzujące
fizyczne właściwości wód 14
2.1.1. Barwa 14
2.1.2. Mętność 15
2.1.3. Przezroczystość 16
2.1.4. Temperatura 17
2.1.5. Zapach 18
1.1.6. Smak 19
2.1.7. Zawiesiny 20
2.2. Wskaźniki charakteryzujące warunki tlenowe
i zanieczyszczenia organiczne 21
2.2.1. Tlen rozpuszczony 21
2.2.2. Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT) 23
2.2.3. Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) 25
2.2.3.1. ChZT-Cr 26
2.2.3.2. Utlenialność (ChZT-Mn) 27
2.2.4. Ogólny węgiel organiczny (OWO) 28
2.2.5. Rozpuszczony węgiel organiczny (RWO) 29
2.2.6. Ekstrakt węglowo-chloroformowy (EWCh)
i ekstrakt węglowo-alkoholowy (EWA) 30
2.3. Wskaźniki zasolenia wody 31
2.3.1. Przewodność elektryczna 31
2.3.2. Substancje rozpuszczone 32
2.3.3. Jony chlorkowe 32
2.3.4. Jony siarczanowe 34
2.3.5. Jony wapnia i magnezu 34
2.3.6. Krzem i jego związki 38
2.4. Wskaźniki charakteryzujące zakwaszenie
(stan zakwaszenia) 39
2.4.1. Odczyn 39
2.4.2. Zasadowość 40
2.4.3. Kwasowość 41
2.5. Wskaźniki charakteryzujące warunki biogenne (substancje biogenne) 43
2.5.1. Azot amonowy 43

2.5.2. Azot azotanowy (III) 44
2.5.3. Azot azotanowy (V) 45
2.5.4. Azot ogólny i azot Kjeldahla 46
2.5.5. Fosfor ogólny 47
3. Mechaniczne metody uzdatniania wody 48
4. Odżelazianie i odmanganianie 59
5. Koagulacja 67
6. Zmiękczanie wody metodami strąceniowymi 76
7. Metody jonitowe 85
8. Metody sorpcyjne 100
9. Termiczne i chemiczne metody odgazowania wody 113
10. Dezynfekcja wody 121
11. Wybór sposobu oczyszczania wody 130
Spis literatury 141
Spis tabel 145
Spis rysunków 147

Wstęp

Współczesne metody uzdatniania wody wykorzystują różnorodne procesy chemiczne i biologiczne, uzupełniane często procesami typowo fizycznymi. Niniejszy skrypt jest przeznaczony dla studentów kierunku inżynieria środowiska, kształcących się w systemie stacjonarnym i niestacjonarnym. Omówione w nim zostały zagadnienia teoretyczne związane z budową cząsteczki wody i wskaźnikami służącymi do oceny jakości wód naturalnych oraz procesami kształtującymi poziom ich zanieczyszczenia. Obejmuje on także zestawy ćwiczeń w skali laboratoryjnej i modelowej niezbędne do realizacji przedmiotu technologia wody. Podczas prowadzenia procesów technologicznych uzdatniania wody często stosuje się jeszcze nadal tradycyjną nomenklaturę i nazewnictwo chemiczne. Na początku skryptu zamieszczono zestawienie stosowanych w tekście nazw związków chemicznych i odpowiadające im obowiązujące nazwy systematyczne w celu dostosowania do wymagań formalnych i zrozumienia w kręgach technologów i chemików jednocześnie. Na końcu pracy zamieszczono przykładowe schematy technologiczne uzdatniania wody oraz spis norm dotyczących oznaczeń fizykochemicznych wykonywanych w próbkach wody.

1. Zasady pracy w laboratorium

Znajomość i stosowanie zasad bezpiecznej pracy w laboratorium technologii wody pozwoli na prawidłowe wykonywanie ćwiczeń oraz pomoże zabezpieczyć przed przykrymi wypadkami. Każde niewłaściwe zachowanie oraz lekceważąca postawa wobec przestrzegania regulaminu utrudniają i dezorganizują pracę, a także narażają na niebezpieczeństwo wszystkich uczestników zajęć. Głównymi materiałami potencjalnie zagrażającymi bezpieczeństwu i będącymi przyczyną wypadków są odczynniki chemiczne i szkło laboratoryjne. Dlatego przed rozpoczęciem każdego ćwiczenia prowadzący demonstruje i szczegółowo omawia czynności laboratoryjne, podstawowy sprzęt oraz urządzenia, które będą wykorzystywane podczas wykonywanych doświadczeń zaplanowanych w programie przedmiotu. Praca stanie się bezpieczna, jeżeli będzie przestrzegany poniższy regulamin pracowni:

1) W pracowni mogą przebywać wyłącznie studenci należący do grupy wykonującej ćwiczenia zgodnie z harmonogramem i rozkładem zajęć.
2) W pracach laboratoryjnych nie mogą uczestniczyć osoby pod wpływem środków odurzających i leków obniżających sprawność. W przypadku przystępowania do ćwiczeń w trakcie choroby mogącej obniżać sprawność psychomotoryczną, należy o tym poinformować prowadzącego zajęcia przed ich rozpoczęciem.
3) Student zobowiązany jest do obecności w pracowni przez cały czas trwania ćwiczeń, a gdy zaistnieje konieczność opuszczenia jej, należy ten fakt niezwłocznie zgłosić prowadzącemu zajęcia.
4) Każdy student zobowiązany jest posiadać laboratoryjny fartuch ochronny (fartuch powinien być zapinany na guziki i uszyty z włókien naturalnych) oraz bezpieczne obuwie.
5) W szczególnych przypadkach należy używać rękawic i okularów ochronnych. Osoby posiadające długie włosy powinny je upinać lub związywać.
6) W pracowni zabrania się picia, jedzenia, palenia tytoniu oraz przynoszenia do niej okryć wierzchnich. Nie wolno blokować przejść pomiędzy stołami laboratoryjnymi torbami, plecakami oraz innymi przedmiotami, które powinny zostać odłożone w odpowiednie miejsce, wskazane przez prowadzącego.
7) W pracowni student zobowiązany jest utrzymywać czystość i porządek. Stół laboratoryjny powinien być zawsze czysty i suchy, a wszelkie rozlane przypadkowo chemikalia należy starannie wytrzeć.
8) Żadnych odczynników nie wolno pipetować ustami, służą do tego specjalne urządzenia zasysające. Wszystkie roztwory należy pobierać pipetą przy użyciu specjalnych nasadek lub pompek do pipet.
9) Butelki z odczynnikami do ogólnego użytku powinny być umieszczone w określonym miejscu, nie wolno przenosić ich na inne miejsca w celu uniknięcia niepotrzebnego zamieszania i pomyłek.

10) Każde zauważone uszkodzenie przyrządu, urządzenia lub zestawu aparaturowego należy niezwłocznie zgłosić prowadzącemu ćwiczenia.
11) Zabronione jest wrzucanie części stałych, np. stłuczonego szkła, papieru, stałych odpadów po procesach technologicznych itp., do zlewów i studzienek przy stołach laboratoryjnych. Wymienione materiały i odpady należy wyrzucać do pojemników, stosując się do zasad selektywnej zbiórki odpadów.
12) O każdym, nawet pozornie błahym, wypadku (np. skaleczenie, poparzenie, oblanie odczynnikiem chemicznym) należy niezwłocznie zawiadomić nauczyciela prowadzącego ćwiczenia i podać okoliczności wypadku.
13) W razie kontaktu substancji chemicznej ze skórą, oczami lub odzieżą należy jak najszybciej przemyć zanieczyszczone miejsce dużą ilością bieżącej wody i niezwłocznie zgłosić ten fakt prowadzącemu ćwiczenia (w przypadku kontaktu z kwasem miejsce zalania przemyć rozcieńczonym roztworem sody albo amoniaku, natomiast po oblaniu zasadą należy zastosować rozcieńczony kwas octowy).
14) Podstawowym obowiązkiem osoby stwierdzającej zaistnienie wypadku jest udzielenie pierwszej pomocy osobie poszkodowanej, a w przypadku wystąpienia poważnego zagrożenia życia lub zdrowia – natychmiastowe sprowadzenie lekarza.
15) Miejsce pracy należy po sobie posprzątać oraz sprawdzić, czy została wyłączona instalacja elektryczna i wodna. Przed wyjściem z zajęć należy każdorazowo dokładnie umyć ręce.
16) Wszyscy studenci podczas wykonywania doświadczeń muszą przestrzegać przepisów BHP.

Zestawienie nazw związków chemicznych stosowanych w skrypcie z obowiązującym nazewnictwem systematycznym

Nazwa używana w skrypcie	**Obowiązująca nazwa systematyczna**
amoniak	amoniak, azan
azotany	azotany (V)
azotyny	azotany (III)
dwuchromian potasu	dichromian (VI) potasu
dwutlenek chloru	ditlenek chloru, tlenek chloru (IV)
dwutlenek węgla	ditlenek węgla, tlenek węgla (IV)
EDTA	kwas etylenodiaminotetraoctowy
fosforany	fosforany (V)
jony fosforanowe	jony fosforanowe (V)
jony magnezowe	jony magnezu
jony manganawe	jony manganu (II)
jony miedzi	jony miedzi (II)
jony potasowe	jony potasu
jony sodowe	jony sodu
jony wapniowe	jony wapnia
jony żelazawe	jony żelaza (II)
jony żelazowe	jony żelaza (III)
kompleksy żelazowe	kompleksy żelaza (III)
krzemionka	ditlenek krzemu
kwas azotawy	kwas azotowy (III)
kwas azotowy	kwas azotowy (V)
kwas podchlorawy	kwas chlorowy (I)
kwas siarkowy	kwas siarkowy (VI)
kwaśne węglany	wodorowęglany
nadmanganian potasu	manganian (VII) potasu, tetraoksomanganian potasu
nadtlenek wodoru	nadtlenek wodoru, ditlenek diwidoru
podbromiany	bromiany (I)
podchloryny	chlorany (I)
polifosforany	polifosforany (V)
siarczany	siarczany (VI)
siarczyny	siarczany (IV)
siarkowodór	siarkowodór, siarczak wodoru, sulfan

2. Budowa cząsteczki i właściwości fizykochemiczne wody

Systematyczna nazwa wody według IUPAC to monotlenek diwodoru o wzorze H_2O, który jest cieczą bezbarwną, bez smaku i zapachu, o temperaturze wrzenia 100°C i temperaturze topnienia 0°C. Gęstość maksymalna wody – którą osiąga w temperaturze 4°C – wynosi 1 g/cm^3. Pod względem chemicznym woda jest cząsteczką składającą się z dwóch atomów wodoru połączonych wiązaniami chemicznymi z jednym atomem tlenu. Nie są one ułożone liniowo, lecz tworzą trójkąt. Pierwiastki tworzące cząsteczkę wody charakteryzują się następującą strukturą elektronową: $1s^1$ – atom wodoru, $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$ – atom tlenu (Gibczyńska, 2013; Manahan, 2001). Powstanie cząsteczki H_2O jest rezultatem nałożenia się orbitali 1s atomów wodoru z orbitalami $2p_x$ i $2p_y$ atomu tlenu. Wiązania występujące w cząsteczkach wody są wiązaniami kowalencyjnymi spolaryzowanymi, przy czym różnica elektroujemności według skali Pauliego wynosi 1,4 i dlatego cząsteczki wody mają kształt nieliniowy. Woda ma trwały moment dipolowy – czyli jest silnie polarna – a kąt pomiędzy wiązaniami tlen-wodór wynosi około 105^o (Gibczyńska, 2013; Manahan, 2001). Szczególnie ważne, a wręcz podstawowe, znaczenie dla właściwości i budowy wody ma występowanie między jej cząsteczkami wiązania wodorowego. Każdy atom tlenu łączy się dwoma wiązaniami kowalencyjnymi z atomami wodoru oraz dwoma wiązaniami wodorowymi z sąsiednimi cząsteczkami. Wiązanie wodorowe jest tworzone przez atom wodoru położony między dwoma silnie elektroujemnymi atomami tlenu, zawierającymi wolne pary elektronowe. Wiązania wodorowe można rozpatrywać jako specyficzny typ wiązania koordynacyjnego, w którym atom wodoru jest pozbawiony elektronów przez elektroujemny pierwiastek, z którym jest związany. Tym samym nie ma on teoretycznie elektronów i aby osiągnąć dublet, przyłącza parę elektronową innego atomu. W wyniku tego powstaje wiązanie „semi-koordynacyjne" (Gibczyńska, 2013; Manahan, 2001). Zapewnia to wodzie zdolność do asocjacji, hydratacji i rozpuszczania bardzo wielu związków chemicznych oraz warunkuje przebieg procesów biochemicznych. Ponadto woda ma właściwości hydrolityczne, katalityczne i warunkuje dysocjację hydrolityczną. Stąd jej znacząca rola w krążeniu bio-geo-chemicznym pierwiastków w środowisku naturalnym, w powstawaniu i przeobrażaniu skał, a także w technologiach przemysłowych i gospodarstwie domowym (Skiner, 1998). Wiązania wodorowe warunkują szczególne właściwości wody, które są niezwykle istotne, a wręcz umożliwiają istnienie życia. Powodują one, że silnie oddziałujące na siebie cząsteczki H_2O zaczynają przechodzić w stan gazowy dopiero przy temperaturze 100°C. Gdyby nie istnienie wiązań wodorowych cała woda na Ziemi miałaby postać pary wodnej. Dipolowe cząsteczki wody w stanie ciekłym łączą się ze sobą wiązaniami wodorowymi, w wyniku czego struktura wody jest podobna do struktury kryształu. Woda w stanie ciekłym zawiera zarówno pojedyncze czą-

steczki swobodne, jak i grupy cząsteczek powiązanych ze sobą wiązaniami wodorowymi. To właśnie wiązania wodorowe są odpowiedzialne za szczególne właściwości wody w zakresie temperatur od 0°C do +4°C, polegające na anomalnym wzroście gęstości wody. W temperaturze +4°C woda osiąga bowiem największą gęstość. Dzieje się tak dlatego, że poniżej +4°C cząsteczki wody zaczynają intensywnie asocjować, tworząc duże zespoły cząsteczkowe połączone wiązaniami wodorowymi (Skiner, 1998). W wyniku tych procesów, podczas dalszego obniżania temperatury, w 0°C tworzy się heksagonalna struktura lodu z dużymi, otwartymi przestrzeniami między ściankami kryształu. Powstała struktura lodu daleka jest od struktury gęstego upakowania. W konsekwencji zamarzająca woda zwiększa swoją objętość o około 10% w stosunku do fazy ciekłej, a powstające kryształki lodu odznaczają się dużą kruchością (Gibczyńska, 2013). Jest to bardzo istotne dla utrzymania życia organicznego w wodzie podczas zimy, kiedy to woda w zbiornikach naturalnych chłodzi się od warstwy przypowierzchniowej. Po osiągnięciu temperatury +4°C i związanej z tym największej gęstości woda z warstwy przypowierzchniowej przemieszcza się na dno zbiornika wodnego, co przy jednocześnie przebiegającym dalszym obniżaniu temperatury powoduje unoszenie się wody chłodniejszej, o mniejszej gęstości, ku powierzchni zbiornika. Proces ten trwa aż do osiągnięcia temperatury 0°C. Wtedy woda zaczyna zamarzać. Również lód zawdzięcza swoje właściwości słabym oddziaływaniom wiązań wodorowych, co warunkuje mniejszą gęstość lodu i jego utrzymywanie się na powierzchni wody. W związku z tym poniżej warstwy lodu, w warstwach przydennych, temperatura wody utrzymuje się na poziomie +4°C, co umożliwia przetrwanie żywych organizmów. Zmiana gęstości wody w zależności od temperatury sprzyja także ruchowi wody, ułatwiając przemieszczanie się w niej różnych substancji (Gibczyńska, 2013; Manahan, 2001). Duże ciepło krzepnięcia wody osłabia jej tempo zamarzania i dzięki temu zwiększa odporność organizmów żywych na mróz, bowiem tkanki żywe tym lepiej znoszą zamarzanie, im wolniej ono przebiega (Skiner, 1998).

Najwyższe spośród znanych cieczy ciepło właściwe wody chroni organizmy przed raptownymi zmianami temperatury otoczenia, a także jest przyczyną łagodnego klimatu terenów położonych w sąsiedztwie dużych zbiorników wodnych. Te oddają bowiem lądom znaczne ilości ciepła zimą i na odwrót – latem pobierają ciepło, łagodząc gwałtowne zmiany temperatur (Skiner, 1998). Duża wartość ciepła właściwego wody ma istotne znaczenie dla organizmów żyjących w wodach także ze względu na to, że nie są one narażone na częste zmiany temperatury i jej duże wahania (Gibczyńska, 2013).

Kolejną właściwością wody wynikającą z obecności wiązań wodorowych jest jej znaczna lepkość, którą definiuje się jako siłę tarcia wewnętrznego pomiędzy warstwami cieczy lub gazu poruszającymi się równolegle względem siebie. Ponieważ siła wiązań wodorowych w cząsteczkach wody jest duża, to woda charakteryzuje się znaczną lepkością – przy czym lepkość wody maleje wraz ze wzrostem temperatury. Lepkość wody ma bezpośredni wpływ na szybkość przepływu rzek, tworzenie się zawirowań oraz stopień mieszania się jej w zbiornikach (Gibczyńska, 2013).

Napięcie powierzchniowe jest definiowane jako stosunek siły działającej na powierzchnię wskutek sił przyciągania międzycząsteczkowego cieczy na jednostkę długości. Wspomniane siły działają w taki sposób, aby zminimalizować pole powierzchni. Napięcie powierzchniowe wody jest około trzy razy większe niż w przypadku większości pospolitych cieczy, co jest związane z obecnością w wodzie silnych wiązań wodorowych. Zawieszona w powietrzu kropelka wody ma kształt kulisty, ponieważ napięcie powierzchniowe skupia cząsteczki w najbardziej zwarty kształt, czyli kulę (Gibczyńska, 2013). Efektem napięcia powierzchniowego jest unoszenie się wody w kapilarach, co ułatwia jej cyrkulację w glebie oraz utrzymywanie się na jej powierzchni swobodnie poruszających się obiektów – liści czy owadów. Woda wznosi się w wąskich kapilarach dzięki oddziaływaniu między jej cząsteczkami a wewnętrzną powierzchnią kapilary. Są to siły adhezji wiążące wodę z powierzchnią np. gleby lub skał (Gibczyńska, 2013). Adhezja definiowana jest jako zjawisko łączenia się powierzchniowych warstw dwóch różnych ciał doprowadzonych do zetknięcia wskutek przyciągania międzycząsteczkowego. Adhezji nie należy mylić z kohezją, która jest zjawiskiem związanym z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi występującymi w głębi, a nie na powierzchni danego ciała. Bezpośrednim efektem istnienia zjawiska kohezji jest występowanie wody w postaci kropli. W przypadku większej wartości adhezji niż kohezji następuje zwilżanie, czyli rozpływanie się wody na powierzchni ciała stałego. Woda zwilża ciało stałe, gdy oddziaływanie między cząsteczkami ciała stałego i wody jest większe od napięcia powierzchniowego wody (Gibczyńska, 2013).

Wśród znanych nam cieczy woda charakteryzuje się największą wartością zarówno momentu dipolowego, jak i względnej przenikalności elektrycznej. Właściwości te sprawiają, że woda jest dobrym rozpuszczalnikiem wielu substancji chemicznych. Niekiedy jest ona określana mianem uniwersalnego rozpuszczalnika, ponieważ jest zdolna do rozpuszczania większej liczby rozmaitych substancji chemicznych niż jakakolwiek inna ciecz. Zarówno kationy, jak i aniony obecne w wodzie są w rzeczywistości jonami uwodnionymi i są określane akwakompleksami (van Loon, Duffy, 2008). Ze względu na duży moment dipolowy ($6{,}1 \cdot 10^{-30}$ C·m) cząsteczki wody orientują się wokół jonowych lub polarnych indywiduów, tworząc wiązania $X \cdots H_2O$, co prowadzi do powstawania uwodnionych postaci substancji chemicznych. Wiele jonowych i polarnych substancji chemicznych, które łatwo ulegają hydratacji, określanych jest mianem hydrofilowych, podczas gdy niepolarne, obojętne substancje o ograniczonej zdolności do tworzenia wiązań z polarnymi cząsteczkami wody nazywane są hydrofobowymi. Liczbę cząstek wody otaczających jon nazywamy liczbą hydratacyjną (van Loon, Duffy, 2008).

Roztwór jest to nierozdzielająca się w długim czasie jednorodna mieszanina dwóch lub większej liczby składników. Składnik roztworu występujący w największej ilości nazywa się rozpuszczalnikiem, natomiast substancjami rozpuszczonymi określa się pozostałe składniki roztworu, rozpuszczone w rozpuszczalniku. Składnik użyty w nadmiarze, czyli rozpuszczalnik, nazywa się fazą dyspersyjną (fazą rozpraszającą), natomiast substancja rozpuszczona jest fazą zdyspergowaną (fazą rozproszoną).

Stan skupienia roztworu określony jest przez rozpuszczalnik będący dominującym składnikiem. Ze względu na wielkość cząsteczek fazy rozproszonej roztwory dzielimy na (van Loon, Duffy, 2008):

- właściwe (rzeczywiste), w których cząsteczki substancji rozpuszczanej są mniejsze niż 10^{-9} m;
- koloidalne, w przypadku których substancja rozpuszczana ma cząstki o wielkości $10^{-9} \div 10^{-7}$ m;
- zawiesiny, w których cząsteczki substancji rozpuszczanej osiągają wielkość $10^{-7} \div 10^{-5}$m.

W roztworach właściwych średnica cząstek substancji rozproszonej w ośrodku rozpraszającym jest w przybliżeniu równa średnicy cząstek ośrodka rozpraszającego. Roztwory właściwe stanowią zatem układy homogeniczne, w których nie można wyodrębnić poszczególnych składników.

W przyrodzie woda nie występuje w postaci chemicznie czystej. Można w niej stwierdzić obecność różnorodnych substancji chemicznych, a także mikroorganizmów. Woda znajdująca się w naturalnym obiegu stanowi olbrzymi transporter substancji niesionych w formie roztworu rzeczywistego, substancji koloidalnych bądź zawiesin i grubszych frakcji ziarnowych (Kiedryńska i in., 2006). Jakość wód naturalnych jest uzależniona od wielu parametrów i określa się ją zespołem cech kwalifikujących przydatność wody do określonych celów. Klasyfikacji wód dokonuje się poprzez porównanie miarodajnych stężeń zanieczyszczeń i struktury zasiedlających je biocenoz, określonych wskaźnikami, z normatywnymi stężeniami zanieczyszczeń i strukturą biocenoz referencyjnych, określonymi w rozporządzeniach rządu lub ministra odpowiedniego do spraw ochrony środowiska. W celu określenia jakości wody i klasyfikacji elementów fizykochemicznych ocenia się jej skład chemiczny, wskaźniki charakteryzujące stan fizyczny, w tym warunki termiczne, wskaźniki charakteryzujące warunki tlenowe (warunki natlenienia) i zanieczyszczenia organiczne, grupę wskaźników charakteryzujących zasolenie, grupę wskaźników charakteryzujących zakwaszenie (stan zakwaszenia) oraz grupę wskaźników charakteryzujących warunki biogenne itp. (Skoczko, 2019). Klasyfikacja elementów fizykochemicznych polega na przypisaniu każdemu badanemu wskaźnikowi odpowiedniej klasy jakości wód powierzchniowych. Zaklasyfikowania każdego z badanych w jednolitej części wód powierzchniowych wskaźników jakości wód wchodzących w skład elementów fizyczno-chemicznych do jednej z klas jakości wód powierzchniowych dokonuje się przez porównanie wartości wskaźnika jakości wód powierzchniowych uzyskanego w wyniku badań monitoringowych z wartościami granicznymi wskaźników jakości wód powierzchniowych określonych w stosownych załącznikach obowiązującego rozporządzenia (Skoczko, 2019). Stężenie to ilość danej substancji zawarta w jednostce objętości. Ładunek to ilość substancji dopływającej do danego odbiornika w jednostce czasu, zwykle w ciągu roku. Można mówić o ładunku do całego odbiornika (cieku lub zbiornika, do którego ładunek dopływa) bądź w przeliczeniu na jednostkę jego powierzchni lub objętości (Kajak, 2001).

2.1. Wskaźniki charakteryzujące fizyczne właściwości wód

Do tej grupy elementów oceny jakości wody zalicza się: barwę, mętność, przezroczystość, temperaturę oraz wskaźniki określane organoleptycznie, takie jak zapach i smak, a także zawiesiny.

2.1.1. Barwa

Barwa jest właściwością optyczną polegającą na pochłanianiu części widma promieniowania widzialnego przez substancje rozpuszczone, koloidalne oraz cząstki zawiesin obecne w wodzie. Jedynie woda chemicznie czysta jest w małej objętości bezbarwna, ale już jej grubsze warstwy mają odcień niebieskawy (Manahan, 2001; Kiedryńska, Papciak, Granops, 2006; Szczykowska, Siemieniuk, 2010). Wody naturalnie występujące w środowisku charakteryzują się barwą żółto-zieloną lub zielonkawą, potocznie nazywaną barwą naturalną (Gibczyńska, 2013). Barwa wody może być spowodowana przez szereg czynników, takich jak:roślinność i produkty jej rozkładu, związki humusowe oraz obecność planktonu czy jonów metali(żelaza i manganu). Zmiana barwy wody może być również spowodowana dopływem ścieków (Gibczyńska, 2013). Na ogół przyczyną naturalnego zabarwienia wody jest wymywanie z podłoża substancji humusowych i innych produktów rozkładu materii organicznej. Największą rolę przypisuje się tu kwasom humusowym czy też kwasom fulwowym, stanowiącym wielkocząsteczkowe substancje z licznymi grupami funkcyjnymi (np. hydroksylowe, karbonylowe). Od rodzaju i ilości tych związków zależy odcień i intensywność barwy wody (Szczykowska, Siemieniuk, 2010). Osobliwą cechą rzek jest to, że przepływ materii i energii dokonuje się w jednym kierunku – wraz z biegiem rzeki. Procesy zachodzące w rzekach są funkcją drogi przebywanej przez wodę. Do takich procesów należy m.in. stopniowy wzrost substancji rozpuszczonych (Chełmicki, 2001). Źródłem zabarwienia wód powierzchniowych oprócz związków humusowych są często także substancje barwne pochodzenia antropogenicznego, zwłaszcza pochodzące ze ścieków przemysłowych, z produkcji barwników, farb i przemysłu tekstylnego. Wody zanieczyszczone przez barwne ścieki przemysłowe posiadają barwę specyficzną, którą charakteryzuje się w sposób opisowy, podając jej rodzaj i intensywność, a także wymagany stopień rozcieńczenia, przy którym następuje zanik barwy. Barwę specyficzną posiadają wody o kolorze znacznie odbiegającym od naturalnego, np. fioletową. Zabarwienie wody powierzchniowej może być także skutkiem masowego rozwoju mikroorganizmów – zwłaszcza glonów podczas zakwitu jezior lub zbiorników wodnych (Szczykowska, Siemieniuk, 2010). Wówczas woda może przyjmować różne barwy w zależności od rodzaju bytujących drobnoustrojów. Barwą rzeczywistą charakteryzują się wody klarowne po usunięciu z nich mętności. Barwa rzeczywista wody wynika z obecności w niej substancji tworzących

roztwory rzeczywiste lub koloidalne o dużym stopniu dyspersji. Barwa pozorna wywołana jest obecnością w wodzie drobnych zawiesin. Barwę pozorną oznacza się bez uprzedniego sączenia lub wirowania próbek wody. Jednostkę barwy wód stanowi jednostka Hazena, która odpowiada intensywności barwy roztworu zawierającego w jednym litrze badanej próbki jeden miligram platyny w postaci sześcio-chloroplatynianu potasu. Wody naturalne niezanieczyszczone mają zazwyczaj barwę mieszczącą się w granicach 5 ÷ 20 mg Pt/dm^3 (Szczykowska, Siemieniuk, 2010). Warunki i przebieg oznaczania znajdują się w normach: PN-EN ISO 6271-2:2006 i PN-EN ISO 7887:2002 i PN-EN ISO 7887:2012 lub PN-74/C-04558 (Gibczyńska, 2013).

2.1.2. Mętność

Mętność jest właściwością optyczną, polegającą na rozpraszaniu i adsorbowaniu części widma promieniowania widzialnego przez cząstki zdyspergowane w wodzie (Gibczyńska, 2013). Cząstki te występują w różnym stopniu rozdrobnienia – od koloidalnego do gruboziarnistego (łatwo dostrzegalnego gołym okiem). Stopień rozdrobnienia zależy od turbulencji wody. Mętność wody może być powodowana przez wiele różnych substancji: cząstki skał i gleb będących wynikiem erozji, osady denne porywane przez nurt rzeki, a także przez ścieki miejskie i przemysłowe. Mętność powodowana być może również przez wody opadowe lub nadmierny rozwój planktonu w wodzie. Mętność wód powierzchniowych zależy od takich parametrów, jak: rodzaj koryta rzeki, rodzaj zlewni i stan wody w rzece, który z kolei zależy od ilości opadów i od pory roku, ponieważ w okresach wysokich stanów woda jest bardziej mętna niż w okresach stanów niskich (Szczykowska, Siemieniuk, 2010). Rzeki w okresie wezbrań prowadzą dużą ilość materiału pochodzącego ze spłukiwania cząstek glebowych ze stoków oraz erozji koryt rzecznych. Po opadnięciu wody, wraz ze spadkiem prędkości przepływu, następuje stopniowe osiadanie unosin na dnie – sedymentacja (Chełmicki, 2001). W ocenie wody pod względem higienicznym większy wpływ na jej mętność mają zanieczyszczenia pochodzenia organicznego niż nieorganicznego. Dlatego przy oznaczaniu mętności istotne jest prawidłowe rozpoznanie czynnika powodującego to zmętnienie. Metoda oznaczania mętności polega na wizualnym porównaniu intensywności światła rozpraszanego przez odpowiednio przygotowane wzorce. Za jednostkę mętności przyjmuje się mętność, która powstaje w wyniku dodania 1 mg zawiesiny krzemionki (SiO_2) do 1 dm^3 wody destylowanej i wyraża się w mg SiO_2/dm^3. Nie jest ona jednak równoważna z ilością zawiesin w wodzie, oznaczanych wagowo i podawanych w mg/dm^3. Jako wzorzec mętności może też być stosowana formazyna. Zarówno w przypadku wzorców sporządzonych z zawiesiny krzemionki, jak i formazyny stosowana w Polsce jednostka mg SiO_2/dm^3 jest równoważna 1 NTU (ang. *nephelometric turbidity unit*) (Gibczyńska, 2013; Szczykowska, Siemieniuk, 2010).

Oznaczanie mętności powinno być wykonane w dniu pobrania próbki. Jeżeli dłuższe przechowywanie jest konieczne, próbka może być przechowywana

w ciemnym miejscu, nie dłużej niż 24 godziny. Przed oznaczeniem mętności próbka powinna być dokładnie wymieszana. Do oznaczania mętności stosuje się normę PN-EN ISO 7027:2003 będąca polską wersją normy europejskiej EN ISO 7027:1999 (Gibczyńska, 2013; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Kiedryńska, Papciak, Granops, 2006). Mętność mierzona tą metodą wyraża się w formazynowych jednostkach nefelometrycznych FNU (ang. *Formazin Nephelometric Unit*); nie ma odpowiednika w języku polskim (Gibczyńska, 2013).

2.1.3. Przezroczystość

Zamiast mętności można oznaczać przezroczystość wody, która jest jej odwrotnością (Giziński, Falkowska, 2003). Przezroczystość to właściwość optyczna polegająca na przepuszczaniu światła. Brak przejrzystości wiąże się z brakiem dostępu światła do głębszych warstw wodnych, a tym samym z brakiem możliwości zachodzenia procesu fotosyntezy i wstrzymaniem produkcji tlenu. To z kolei prowadzi do zaniku wielu gatunków organizmów żywych (Gibczyńska, 2013). Przezroczystość wód powierzchniowych zależy od ilości oraz stopnia rozdrobnienia zawieszonych w wodzie substancji nieorganicznych, organicznych i od obecności organizmów wodnych (Kiedryńska i in., 2006). Przezroczystość mierzona jest w centymetrach jako wysokość słupa wody, przez który można odczytać druk wzorcowy lub podziałkę na płytce wzorcowej, stosując przyrząd Snellena lub metodą krążków. W warunkach laboratoryjnych przezroczystość wody oznacza się za pomocą cylindra Snellena, przy czym warunki prowadzenia tego pomiaru zawarte są w normie PN-EN ISO 7027:2003. Oznaczanie przezroczystości wód w zbiornikach naturalnych wykonuje się w miejscu pobierania próbki, a polega ono na określeniu głębokości wody, w metrach lub centymetrach, przy której zanurzony biały krążek o średnicy 20 cm lub płytka o wymiarach 15x22 cm stają się niewidoczne pod wodą. W metodzie krążków najczęściej używa się krążka Secchiego. Krążek zanurza się w wodzie na łańcuchu lub specjalnej lince na taką głębokość, aż oglądany z góry stanie się ledwie widoczny. W dalszej kolejności mierzy się głębokość, która jednocześnie określa przezroczystość wody (PN-EN ISO 7027:2003) (Gibczyńska, 2013). Z uwagi na fakt, że przezroczystość jest przeciwną cechą mętności wody, istnieje możliwość przeliczania tych wielkości. Zależność pomiędzy mętnością i przezroczystością podaje następujący przybliżony wzór (Kiedryńska i in., 2006):

$$M=900/P$$

w którym:
M – mętność wody, podawana w mg/dm^3;
P – przezroczystość wody, podawana w cm.

Dla przykładu woda o mętności 3 mg/dm^3 ma przezroczystość równą: P=900/M=900/3=300 cm (Kiedryńska i in., 2006).

2.1.4. Temperatura

Temperatura wody zależy głównie od pory roku, pochodzenia wody (powierzchniowe lub podziemne), kategorii wód (cieki, jeziora, wody przybrzeżne) i od warunków klimatycznych panujących na danym obszarze. Transport ciepła w wodzie jest niemal wyłącznie funkcją ruchów wody, czyli jej dynamiki (Giziński, Falkowska, 2003). Temperatura wody wpływa na zmiany innych jej charakterystyk, takich jak gęstość i lepkość, a także na szybkość procesów fizycznych, chemicznych i biochemicznych zachodzących w wodach naturalnych. Wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się ilość tlenu rozpuszczonego w wodzie, co ma istotne znaczenie zarówno dla przebiegu procesów życiowych organizmów wodnych, jak i procesów samooczyszczania wód (Kociołek-Balewejder, Stanisławska, 2012; Szczykowska, Siemieniuk, 2010). Przy zwiększonej temperaturze wody obserwuje się wzrost biologicznego zapotrzebowania na tlen, przyspieszenie procesu nitryfikacji i innych procesów biochemicznego utleniania, co w efekcie prowadzi do deficytu tlenowego w wodzie. Temperatura wód powierzchniowych w klimacie umiarkowanym ulega zmianom w szerokim zakresie od zera do trzydziestu kilku stopni Celsjusza. Dobowe i sezonowe zmiany temperatury wód powierzchniowych występują w obszarach charakteryzujących się wyrazistymi zmianami temperatury powietrza (Chełmicki, 2001; Szczykowska, Siemieniuk, 2010). W klimacie umiarkowanym latem woda jest cieplejsza przy powierzchni niż przy dnie, natomiast zimą jest odwrotnie (Gibczyńska, 2013).

W głębszych jeziorach i sztucznych zbiornikach obserwuje się zjawisko uwarstwienia termicznego – stratyfikacji termicznej. Wyróżnia się trzy poziome nazwy mas wody o wyraźnie zróżnicowanej temperaturze (Kajak, 2001; Gibczyńska, 2013):

- epilimnion – warstwę górną, przypowierzchniową wody, która dzięki swobodnemu mieszaniu mas wody przez wiatry ma wyrównaną temperaturę;
- metalimnion – środkową warstwę wody, w której obserwuje się wyraźny skok temperatury (termoklina);
- hypolimnion – dolną warstwę wody zbiornika.

W płytkich jeziorach i zbiornikach wód powierzchniowych nie ma warstw o wyraźnym zróżnicowaniu temperatur i określa się je jako niestratyfikowane. W klimacie umiarkowanym w okresie letnim najwyższą temperaturę ma górna warstwa wody (epilimnion), a najniższą hipolimnion. Epilimnion sięga na głębokość od kilku do kilkunastu metrów. Dzięki promieniom słonecznym i możliwości stałej wymiany gazowej z atmosferą przebiegają tam głównie procesy biochemiczne, w wyniku których powstają substancje pokarmowe przemieszczające się następnie do niższych warstw zbiornika. Natomiast wody najniższej warstwy, zwanej hipolimnionem, mają temperaturę od 4 do 7°C. Zazwyczaj występują tam niedobory tlenu, ponieważ wody tej warstwy nie mają kontaktu z powietrzem atmosferycznym. Właśnie w warstwie hipolimnionu występują największe ilości związków odżywczych i produktów niecałkowitego rozkładu substancji organicznych, takich jak siarkowodór, metan, kwasy organiczne i inne (Giziński, Falkowska, 2003; Gibczyńska, 2013). W wodach

środkowej warstwy, zwanej metalimnionem, o grubości kilku metrów następuje wyraźny skok temperatury (termoklina), zawartości tlenu (oksyklina) i stężenia odżywczych substancji chemicznych (chemoklina). W okresie wiosennym, kiedy temperatura otoczenia rośnie, oraz w okresie jesiennym, kiedy temperatura otoczenia maleje, występuje mieszanie się (miksja) mas wody w zbiorniku/jeziorze, co skutkuje zanikiem poszczególnych warstw i wyrównaniem temperatury wody w całej jej objętości (homotermia) (Giziński, Falkowska, 2003; Gibczyńska, 2013). Zimą następuje odwrócenie gradientu temperatur, czyli stratyfikacja odwrócona. W okresie zimowym, kiedy temperatura otoczenia spada poniżej zera, lód, który ma mniejszą gęstość niż chłodna woda, pokrywa powierzchnię zbiorników wodnych. Tuż pod lodem woda ma temperaturę nieco wyższą niż 0°C, a przy dnie zbiornika – około +4°C i największą gęstość (Giziński, Falkowska, 2003). Umożliwia to przetrwanie zimy organizmom zamieszkującym duże i stosunkowo głębokie akweny wodne, które nie zamarzają całkowicie. Temperatura w środowisku wodnym jest relatywnie stabilna i nie stanowi dla organizmów wodnych czynnika ograniczającego (Giziński, Falkowska, 2003).

2.1.5. Zapach

Zapach wody jest wynikiem obecności w niej: gazów (H_2S, NH_3, Cl_2), produktów rozkładu substancji organicznych, mikroorganizmów i organizmów wodnych, produktów rozkładu substancji nieorganicznych – występujących naturalnie lub wprowadzanych ze ściekami. W wodach zeutrofizowanych zapach wody może być efektem zakwitu glonów. Efekt ten mogą powodować również produkty mineralizacji osadów dennych. Obecne w wodzie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) mogą generować zapach dopiero podczas uzdatniania. Powstające w wyniku reakcji tych związków z chlorowcami chlorowcopochodne charakteryzują się specyficznym, intensywnym zapachem. Przy ocenie zapachu wody określa się jego stopień (w zakresie od 0 do 5) i jakość odczucia. Pod względem jakości wyróżnia się zapachy pochodzenia naturalnego, takie jak np. roślinny, ziemisty, oraz pochodzenia sztucznego, np. chlorowy czy fenolowy (Gibczyńska, 2013). Zgodnie z PN rodzaje zapachu dzieli się na trzy grupy:

- R – zapach roślinny wody (zapach ziemi, torfu, siana, trawy, kwiatów), powodowany obecnością w niej substancji organicznych niebędących w stanie rozkładu gnilnego, które nie nadają zapachowi wody cech nieprzyjemnych;
- G – zapach gnilny, który wywołują substancje organiczne będące w stanie rozkładu gnilnego, nadając wodom przykrą, a nawet odrażającą woń, taką jak zapach siarkowodoru, stęchlizny, pleśni itp.;
- S – zapach specyficzny, czyli zapach pochodzenia nienaturalnego, wywołany obecnością zanieczyszczeń, czyli związków niespotykanych w wodach naturalnych, takich jak np. substancje ropopochodne, chlor, chlorofenole itp.. (Kociołek-Balewajder, Stanisławska, 2012).

Poza rozpoznaniem zapachu wody należy jeszcze zwrócić uwagę na jego intensywność. Ocena mocy zapachu i opis słowny zależą od doświadczenia i od indywidualnych zdolności badającego. Celem uniknięcia subiektywnych omyłek pożądana jest współpraca kilku osób. Zapach wody oznacza się „na zimno" w temperaturze pokojowej (18-20°C) lub „na gorąco" w temperaturze około 60°C.

Tabela 2.1. Skala intensywności zapachu wody

Moc zapachu (stopień)	Charakterystyka	Wyczuwalność zapachu
0	brak zapachu	zapach niewyczuwalny
1	bardzo słaby	zapach niewyczuwalny przez konsumenta, jednak wyczuwalny przez specjalistę
2	słaby	zapach wyczuwalny przez konsumenta, jeżeli zwrócić na to jego uwagę
3	wyraźny	zapach łatwo wyczuwalny, mogący być powodem tego, że woda jest nieprzyjemna w konsumpcji
4	silny	zapach zwracający uwagę, dyskwalifikujący wodę jako przeznaczoną do picia i potrzeb gospodarczych
5	bardzo silny	zapach tak silny, że dyskwalifikuje zupełnie użytkowanie wody

Źródło: opracowanie własne na podstawie: Gibczyńska, 2013; Szczykowska, Siemieniuk, 2010.

Zapach i jego intensywność w wodzie oznacza się organoleptycznie za pomocą powonienia. Oznaczenie powinno być wykonane na miejscu pobrania próbki wody lub przed upływem 24 godzin od chwili jej pobrania (Kiedryńska i in., 2006). Przebieg oznaczania opisano w normach PN-C_04557:1972 i PN-EN 1622:2002

2.1.6. Smak

Smak wody jest przede wszystkim funkcją rodzaju i ilości występujących w niej substancji oraz jej temperatury. Na jego charakterystykę mają wpływ przebiegające w wodach procesy biochemiczne, jak również wprowadzane do wody zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego (Gibczyńska, 2013). Wody naturalne o wyższej temperaturze posiadają zazwyczaj mdły smak, gdyż są ubogie w dwutlenek węgla i rozpuszczony tlen. Gazy te rozpuszczone w wodzie nadają jej właściwości dające wrażenie świeżości i stąd znane są przypadki, gdy dla polepszenia smaku wodę się natlenia lub nasyca dwutlenkiem węgla. Szczególną różnorodnością smaku odznaczają się silnie zmineralizowane wody obszarów suchych i wody mineralne o właściwościach leczniczych, zawierające specyficzne składniki. Sole żelaza i manganu nadają wodzie specyficzny gorzki smak, siarczan magnezowy – smak gorzki, a chlorek sodowy – słony.

Powszechnie rozróżnia się następujące rodzaje smaku: smak słony, gorzki, słodki i kwaśny. Wszystkie inne wrażenia smakowe uważa się za posmak wody.

Duży wpływ na posmak wody mają substancje pochodzenia organicznego, produkty gnicia oraz specyficzne związki organiczne wytwarzane przez glony i mikroorganizmy w naturalnych zbiornikach wodnych w okresie ich zakwitania.

W zależności od stężenia rozpuszczonych substancji smak lub posmak wody mogą przybierać różną intensywność, którą najczęściej wyraża się liczbowo, zgodnie z tabelą 2.2.

Tabela 2.2. Skala intensywności odczuwalności smaku wody

Intensywność	Odczuwalność
0	brak smaku i posmaku
1	smak, posmak bardzo słabo odczuwalny
2	smak, posmak słabo odczuwalny
3	smak, posmak wyraźnie odczuwalny
4	smak, posmak silnie odczuwalny
5	smak, posmak bardzo silnie odczuwalny

Źródło: opracowanie własne na podstawie: Gibczyńska, 2013; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Hermanowicz i in., 1999.

Ponadto wszystkie wyrażenia smakowe uważane za posmak wody można podzielić na trzy grupy:

- posmak roślinny R (np. trawiasty, kwiatowy, aromatyczny),
- posmak gnilny G (np. stęchły, pleśni, siarkowodoru),
- posmak specyficzny S (np. fenolu, smoły, amoniaku, nafty).

Ze względu na fakt, że wrażenia smakowe są odczuciem bardzo subiektywnym, często w oznaczeniach smaku i posmaku używa się liczb progowych. Liczba progowa smaku lub posmaku (L_p) jest to liczba oznaczająca wielokrotność rozcieńczenia próbki wody, przy której smak lub posmak są bardzo słabo wyczuwalne (Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Hermanowicz i in., 1999).

Smak określa się subiektywnie i dlatego do oceny tej cechy fizycznej wody należy podchodzić bardzo ostrożnie (Kiedryńska i in., 2006). Metodyka jest szczegółowo opisana w normie PN-EN 1622:2002.

2.1.7. Zawiesiny

Do zawiesin zalicza się substancje nierozpuszczone, pływające lub zawieszone w wodzie. Mogą być one zarówno pochodzenia naturalnego, np. cząstki gliny, iłu, drobnego piasku, wytrącone związki żelaza lub manganu, różne organizmy wodne, jak i być produktami pochodzącymi z zanieczyszczeń ściekami i odpadkami przemysłowymi (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010).

Pod względem fizycznym zawiesiny występujące w wodzie można podzielić na zawiesiny łatwo i trudno opadające. Z chemicznego punktu widzenia zawiesiny składają się z substancji organicznych i te nazywamy zawiesinami lotnymi oraz z substancji nieorganicznych, a zawiesiny o tym charakterze są zawiesinami mineralnymi. Sumaryczna ilość zawiesin łatwo opadających i zawiesin trudno opadających stanowi zawiesiny ogólne. Podobnie jak zawiesiną ogólną jest suma zawiesin lotnych i zawiesin mineralnych. Częste utożsamianie oznaczania zawiesin z mętnością jest błędne, gdyż mętność wody jest tylko zjawiskiem optycznym, powodowanym przez zawiesiny. Mętność wody jest zależna nie tylko od ilości zawiesin, ale od stopnia ich rozdrobnienia. Im większy jest stopień dyspersji zawiesin, tym większą mętność wykazują wody i odwrotnie (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010).

Wody naturalne mogą zawierać różne ilości zawiesin w zależności od ich pochodzenia i od stopnia zanieczyszczenia ściekami przemysłowymi i bytowymi. Wody podziemne są na ogół wolne od zawiesin, podczas gdy wody powierzchniowe mogą zawierać znaczne ich ilości. Oprócz substancji rozpuszczonych ścieki zawierają koloidy oraz zawiesiny mineralnei organiczne (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010).

2.2. Wskaźniki charakteryzujące warunki tlenowe i zanieczyszczenia organiczne

Dyfuzja gazów jest procesem bardzo powolnym, dlatego tlen z atmosfery dostaje się do wody głównie przez jej mieszanie z powietrzem, gdy powierzchnia styku wody i atmosfery jest duża – przy turbulencyjnym przepływie strumienia, przy wiatrach, falowaniu czy rozbryzgach wody. Im jest większy deficyt tlenu w wodzie (im stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie jest niższe), tym szybkość jego przenikania z atmosfery do wody jest większa (Kajak, 2001).

2.2.1. Tlen rozpuszczony

Tlen rozpuszczony występuje we wszystkich wodach naturalnych mających kontakt z powietrzem atmosferycznym. Pochodzi on głównie z atmosfery oraz w niektórych przypadkach z biochemicznych procesów fotosyntezy roślin wodnych, takich jak wodorosty, glony czy fitoplankton (Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Bulski, Dojlido, 2007). Zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie jest jednym z najważniejszych wskaźników branych pod uwagę przy ocenie jakości wody. W określonych warunkach temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym w litrze wody może rozpuścić się określona ilość miligramów tlenu. Rozpuszczalność czystego tlenu w wodzie w temperaturze 20°C i pod ciśnieniem 1013 hPa wynosi 43,8 mg/dm^3. W powietrzu atmosferycznym występuje stała ilość tlenu – około 21% objętościowych,

a ciśnienie cząstkowe zgodnie z prawem Henry'ego-Daltona wynosi 0,21 atm, podczas gdy całkowite ciśnienie powietrza wynosi 1 atm. W związku z tym przy kontakcie wody z powietrzem w 20°C jej nasycenie tlenem po odpowiednim przemnożeniu (4,38x0,21) wynosi około 9 mg/dm^3. Rozpuszczalność tlenu będącego gazem zależy od ciśnienia, temperatury i obecności innych elektrolitów w roztworze. Wraz ze wzrostem temperatury rozpuszczalność tlenu maleje (Gibczyńska, 2013; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Kiedryńska, Papciak, Granops, 2006; Bulski , Dojlido, 2007).

Ilość rozpuszczonego tlenu podawana w mg O_2/dm^3 nie określa stopnia nasycenia wody tlenem w danych warunkach. W związku z tym zawartość tlenu w wodach naturalnych podaje się również w procentach nasycenia wody tlenem. Stopień nasycenia wody tlenem jest to stosunek zawartości tlenu rozpuszczonego w badanej wodzie do maksymalnej zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie destylowanej w określonych warunkach temperatury i ciśnienia atmosferycznego. Procent nasycenia wody tlenem (X) jest jednym z podstawowych wskaźników stopnia zanieczyszczenia wód powierzchniowych i oblicza się go według wzoru (Gibczyńska, 2013):

$$X = (a \cdot 1013/b \cdot B) \cdot 100\%$$

gdzie:

a – oznaczona zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie [mg O_2/dm^3];

b – ilość tlenu podana w mg, potrzebna do nasycenia 1 dm^3 wody destylowanej w danej temperaturze, stykającej się z powietrzem atmosferycznym pod ciśnieniem 1013 hPa;

B – ciśnienie w czasie pobierania próbki [hPa].

Tabela 2.3. Rozpuszczalność tlenu w wodzie w różnej temperaturze, przy ciśnieniu 1013 hPa

Temperatura [°C]	**Rozpuszczalność tlenu [mg O_2/dm^3]**	**Temperatura [°C]**	**Rozpuszczalność tlenu [mg O_2/dm^3]**
0	14,64	20	9,08
1	14,22	25	8,25
5	12,74	30	7,56
10	11,26	35	6,95
15	10,08	40	6,43

Źródło: Gibczyńska, 2013.

Tlen rozpuszczony ma podstawowe znaczenie dla większości procesów chemicznych i biochemicznych przebiegających w wodzie. Procesy zachodzące z udziałem tlenu, czyli procesy aerobowe, prowadzą do zmniejszenia zanieczyszczeń w wodach w wyniku biochemicznego rozkładu (mineralizacji) rozpuszczonych związków orga-

nicznych (Gibczyńska, 2013; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Kiedryńska, Papciak, Granops, 2006; Bulski, Dojlido, 2007).

Czynnikami powodującymi obniżenie stężenia tlenu rozpuszczonego w wodach są: chemiczne i biochemiczne reakcje utleniania związków organicznych i nieorganicznych, desorpcja tlenu do atmosfery oraz procesy życiowe organizmów wodnych. Zapotrzebowanie na tlen jest tym większe, im większy jest stopień zanieczyszczenia wody substancjami organicznymi (Gibczyńska, 2013; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Kiedryńska, Papciak, Granops, 2006).

Wody powierzchniowe czyste zawierają tlen w ilości odpowiadającej prawie 100% nasycenia. Wody powierzchniowe o nieznacznym zanieczyszczeniu mają stopień nasycenia tlenem zawarty w granicach od 89 do 95%, natomiast wody wyraźnie zanieczyszczone – od 40 do 50%. Jeżeli zawartość tlenu w wodzie rzecznej obniża się poniżej 30% nasycenia, występuje wówczas zjawisko masowego śnięcia ryb. Przy obniżeniu stopnia nasycenia tlenem do zera w wodach powierzchniowych zaczynają dominować procesy beztlenowe (anaerobowe). Taki maksymalny deficyt tlenu w wodzie może być spowodowany przez odprowadzanie do odbiornika wody powierzchniowej nadmiernych ilości zanieczyszczeń, przekraczających znacznie zdolność samooczyszczania wód danego odbiornika (Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Bulski, Dojlido, 2007).

Tlen rozpuszczony w wodach powierzchniowych jest niezbędnym składnikiem utrzymującym życie ryb i wielu organizmów wodnych i oznacza się go w wodach powierzchniowych, w których jego obecność jest nieodzownym warunkiem istnienia większości organizmów wodnych biorących udział w procesie samooczyszczania się wód powierzchniowych oraz w wodach, w których tlen rozpuszczony jest składnikiem niepożądanym, zwiększającym intensywność korozji przewodów i urządzeń metalowych (Szczykowska, Siemieniuk, 2010).

Do oznaczania tlenu rozpuszczonego wykorzystuje się powszechnie metodę Winklera (PN-EN 25813:1997) oraz sondy tlenowe i tlenomierze laboratoryjne.

2.2.2. Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT)

Związki organiczne występujące wodach naturalnych można podzielić na trwałe biologicznie i związki nietrwałe, czyli ulegające rozkładowi biochemicznemu i mineralizacji. Procesy rozkładu tych związków odbywają się przy współdziałaniu bakterii i mogą przebiegać zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych. W przypadku bardzo silnego zanieczyszczenia i przy deficycie tlenowym w wodzie dominują bakterie beztlenowe powodujące anaerobowy rozkład związków organicznych (zagniwanie), którego produktami są siarkowodór, amoniak, skatol, metan i inne związki. Natomiast w warunkach tlenowych rozwijają się bakterie tlenowe, a produktami aerobowego rozkładu związków organicznych są ditlenek węgla, woda, związki azotu, siarczany oraz inne bezwonne produkty rozkładu (Gomółka, Szaynok, 1997).

Tego typu przemiany szczególnie ważne są także w procesach samooczyszczania wód naturalnych.

Przez samooczyszczanie rozumie się zjawisko, podczas którego zanieczyszczona woda po pewnym określonym czasie powraca do pierwotnego stanu równowagi biologicznej. Dzieje się to za pośrednictwem mikroorganizmów i procesów biologicznych przebiegających w ścisłym związku ze zjawiskami fizycznymi i chemicznymi. Na skutek tych wzajemnych powiązań powstaje łańcuch reakcji biochemicznych, które w zależności od warunków, a szczególnie od ilości tlenu, przebiegają z różną szybkością (Szczykowska, Siemieniuk, 2010).

Z powyższych rozważań wynika, że do zmineralizowania związków organicznych zawartych w wodzie naturalnej potrzebna jest pewna określona ilość tlenu. Ta ilość tlenu nazywa się biochemicznym zapotrzebowaniem tlenu. Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT) jest terminem umownym i oznacza ilość tlenu, wyrażoną w miligramach na decymetr sześcienny wody lub ścieków, potrzebną do utlenienia związków organicznych na drodze biochemicznej w warunkach aerobowych i temperaturze 20°C (Hermanowicz i in., 1999).

Z uwagi na fakt, że w wodach powierzchniowych występuje mieszanina różnych związków organicznych, mniej lub bardziej podatnych na procesy biochemiczne, całkowity ich rozkład w warunkach tlenowych w temperaturze 20°C zachodzi w czasie około 20 dni, a nawet dłużej.

Ostatecznym produktem biochemicznego utleniania są CO_2 i H_2O. Część substancji organicznych na drodze syntezy tworzy nowe komórki, które z kolei ulegają tlenowemu rozkładowi (Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Dojlido, 1995):

$$\text{związki organiczne} + \text{tlen} \xrightarrow{\frac{bakterie}{enzymy}} \text{dwutlenek węgla} + \text{woda} + \text{bakterie}$$

Drugą fazą procesów biochemicznych zachodzących w wodzie, następującą zwykle po biochemicznym utlenianiu jest nitryfikacja związków azotowych. Czasami jednak procesy te nachodzą na siebie. Produktem końcowym nitryfikacji są azotany. Przebieg procesu nitryfikacji można przedstawić za pomocą schematu (Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Dojlido, 1995):

$$NH_3 \xrightarrow{tlen} NO_2 \xrightarrow{tlen} NO_3$$

Proces biochemicznego utleniania związków organicznych w warunkach aerobowych składa się z dwóch faz. W pierwszej fazie ulegają najpierw utlenieniu związki organiczne nietrwałe, łatwo rozkładające się, jak np. cukry proste, białka czy skrobia, później zaś trudniej rozkładalne – tłuszcze, celuloza, ligniny, pektyny i inne. W drugiej fazie zachodzi głównie utlenianie amoniaku do azotanów (III) lub do azotanów (V) przez bakterie nitryfikacyjne (*Nitrosomonas, Nitrobacter*). Proces nitryfikacji

obserwuje się zwykle po 6-10 dniowej inkubacji i w tym czasie notuje się ponowny wzrost biochemicznego zapotrzebowania na tlen. Przebieg zmian BZT w czasie ukazuje, że szybkość biochemicznego utleniania związków organicznych jest nierównomierna. Początkowo proces mineralizacji substancji organicznych przebiega bardzo intensywnie, a następnie ulega stopniowemu zwolnieniu. Dla większości wód powierzchniowych w ciągu pierwszych pięciu dni biochemiczne zapotrzebowanie na tlen wynosi 65-70% całkowitego biochemicznego zapotrzebowania. W praktyce ten pięciodobowy okres inkubacji przyjęto za wystarczający do oceny stopnia zanieczyszczenia wody lub ścieków. Całkowita mineralizacja ścieków wymaga długiego okresu inkubacji (Hermanowicz i in., 1999). W ściekach przemysłowych przebieg procesów może być odmienny ze względu na możliwość występowania w nich związków organicznych trudno lub wcale nie ulegających rozkładowi biochemicznemu lub substancji toksycznych, które całkowicie hamują przebieg procesu i nie można ich usunąć z badanej próbki przed rozpoczęciem badań. Często celowe jest sporządzanie pełnej krzywej biochemicznego zapotrzebowania tlenu, a nie tylko oznaczenie wartości BZT_5 (Gibczyńska, 2013; Manhan, 2001; Gomółka, Szaynok, 1997; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Dojlido, 1995; Hermanowicz i in., 1999).

Przykładem nowoczesnego rozwiązania służącego do pomiaru BZT może być opracowany przez niemiecką firmę Wissenschaftlich-Technische Werkstaetten GmBH (WTW) system OxiTop®. Jest to manometryczny bezrtęciowy pomiar BZT. Ciśnienie jest mierzone za pomocą elektronicznych czujników. Pomiary OxiTop® polegają na pomiarach ciśnienia w zamkniętym systemie – mikroorganizmy znajdujące się w próbce zużywają tlen i produkują przy tym CO_2 absorbowany przez NaOH. Powstaje podciśnienie, które jako wartość pomiarowa może być bezpośrednio odczytane w mg O_2/dm^3. Gdy temperatura próbki jest zbyt niska, automatycznie następuje opóźnienie pomiaru, dopóki temperatura nie ustabilizuje się – najczęściej trwa to godzinę. Oznaczanie odbywa się zgodnie z normami PN-EN 1899-1:2002 i PN-EN 1899-2:2002.

2.2.3. Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT)

Zawartość związków organicznych w wodzie i ściekach można również określić przez oznaczenie ilości tlenu potrzebnego do ich utlenienia metodą chemiczną. Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) jest pojęciem umownym i oznacza ilość tlenu w gramach lub miligramach pobranego w ściśle ustalonych warunkach z silnego utleniacza, potrzebnego do utlenienia związków organicznych i niektórych nieorganicznych. Najczęściej stosowanymi utleniaczami są manganian (VII) potasu oraz dichromian (VI) potasu, rzadziej stosuje się jodan (V) sodu oraz bromian (V) potasu (Hermanowicz i in., 1999). Metodyki oznaczania są szczegółowo opisane w normach PN-ISO 6060:2006 i PN-EN ISO 8467:2001.

Wyniki otrzymywane przy zastosowaniu różnych metod są przeważnie różne dla tej samej próbki. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania na tlen musi być wykonywane w ściśle określonych warunkach, gdyż stopień utleniania związków organicznych zawartych w analizowanej próbce może się zmieniać w szerokim zakresie. Wynika to z faktu, że proces ten uzależniony jest od: właściwości zastosowanego utleniacza, jego stężenia i czasu działania, odczynu pH roztworu, temperatury i innych warunków. Najwyższy stopień utlenienia osiąga się przy zastosowaniu dichromianu (VI) potasu, a najniższy przy zastosowaniu manganianu (VII) potasu. W celu uzyskiwania powtarzalnych wyników badań należy ściśle przestrzegać sprecyzowanych warunków oznaczania charakterystycznych dla danej metody analitycznej (Gibczyńska, 2013; Manhan, 2001; Gomółka, Szaynok, 1997; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Dojlido, 1995; Hermanowicz i in., 1999).

2.2.3.1. ChZT–Cr

Zasada oznaczania ChZT–Cr polega na określeniu liczby miligramów dichromianu (VI) potasu w przeliczeniu na O_2, zużytego na utlenienie związków organicznych i niektórych nieorganicznych w analizowanej próbce. Utlenianie przeprowadza się w środowisku stężonego kwasu siarkowego, w obecności siarczanu srebra (II) jako katalizatora, po dodaniu nadmiaru dichromianu (VI) potasu i w temperaturze wrzenia mieszaniny. Ze związków nieorganicznych utleniających się pod wpływem dichromianu (VI) potasu można wymienić sole żelaza (II), azotany (III), chlorki, siarczki i inne. Do związków organicznych ulegających całkowitemu utlenieniu pod wpływem dichromianu (VI) potasu w roztworach zakwaszonych kwasem siarkowym należą: węglowodany, związki tłuszczowe rozgałęzione, a także aromatyczne i podstawione pierścienie benzenowe (Gibczyńska, 2013; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Dojlido, 1995; Hermanowicz i in., 1999). Kwasy o łańcuchach prostych, alkohole i aminokwasy mogą zostać całkowicie utlenione po wprowadzeniu do roztworu siarczanu srebra (I) jako katalizatora. Benzen, pirydyna i toluen ulegają tylko nieznacznemu utlenieniu przy zastosowaniu dichromianu (VI) potasu. Należy zaznaczyć, że związki organiczne obecne w wodzie lub ściekach składają się z dwóch głównych rodzajów związków, a mianowicie ze związków węglowo-azotowych (np. CH_2NH_2COOH) i związków węglowych (np. CH_3CH_2COOH). Podczas oznaczania ChZT–Cr związki węglowe ulegają całkowitemu utlenieniu, natomiast w aminozwiązkach utleniają się atomy węgla, zaś grupy aminowe przekształcają się w amoniak, który nie podlega w warunkach oznaczania dalszemu utlenieniu. Ilość utleniających się związków organicznych (reduktorów) jest proporcjonalna do ilości zużytego utleniacza ($K_2Cr_2O_7$) (Hermanowicz i in., 1999). Podczas badań ilość zużytego utleniacza określa się poprzez odmiareczkowanie nadmiaru $K_2Cr_2O_7$ mianowanym roztworem siarczanu amonu żelaza (II) (sól Mohra) wobec ferroiny jako wskaźnika. W oznaczeniu przeszkadzają jony chlorkowe, które tylko w obecności związków węglowych zużywają dichromian

(VI) potasu, utleniając się do chloru gazowego, który ulatnia się z roztworu. Ponieważ 1 mg Cl^- jest równoważny 0,226 mg O_2, poprawka na chlorki wynosi ilość mg Cl^-/dm^3 pomnożoną przez 0,226 (Hermanowicz i in., 1999). Ujemny wpływ chlorków najczęściej eliminuje się poprzez dodanie, przed ogrzewaniem próbki, jako czynnika kompleksującego siarczanu rtęci (II). Powoduje on związanie jonu chlorkowego w rozpuszczalny związek kompleksowy, który w dużym stopniu przeciwdziała reagowaniu chlorków z dichromianem (Gomółka, Szaynok, 1997; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Hermanowicz i in., 1999).

W metodzie tej chemicznemu utlenieniu ulegają związki odporne na działanie drobnoustrojów, a wartości ChZT–Cr, które podobnie jak i BZT określają pośrednio zawartość związków organicznych w wodzie lub ściekach, są na ogół wyższe niż wartości BZT. Jednak mogą się zdarzać przypadki odwrotne, kiedy to wartości ChZT–Cr są mniejsze od wartości BZT. Jeżeli wartość ChZT–Cr analizowanej próbki przekracza 50 mg O_2/dm^3, stosuje się stężony roztwór dichromianu (VI) potasu (Hermanowicz i in., 1999). Użycie rozcieńczonego dichromianu pozwala oznaczyć ChZT poniżej 50 mg O_2/dm^3. Uzyskane wartości poniżej 10 mg O_2/dm^3 są mniej dokładne, ale pozwalają ocenić rząd wielkości ChZT. W przypadku ścieków bytowo-gospodarczych na ogół wartości ChZT–Cr są bardzo zbliżone do BZT_{20}. Również w przypadku innych ścieków i wód naturalnych można ustalić korelację pomiędzy ChZT–Cr a BZT, pozwalającą zastąpić oznaczanie BZT oznaczaniem ChZT–Cr. Niewątpliwą zaletą metody z dichromianem (VI) potasu jest szybkość uzyskiwania wyników. W przypadku ścieków i wód zawierających substancje toksyczne dla mikroorganizmów lub związki szczególnie odporne na tlenowy rozkład biologiczny ChZT–Cr jest jedyną metodą pozwalającą na określenie stanu ich zanieczyszczenia związkami organicznymi (Hermanowicz i in., 1999; Gomółka, Szaynok, 1997; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Dojlido 1995).

2.2.3.2. Utlenialność (ChZT–Mn)

Utlenialnością ($ChZT_{Mn}$), czy też indeksem tlenowym, nazywa się umowny wskaźnik określający zdolność badanej próbki do redukowania w środowisku kwasowym lub zasadowym manganianu (VII) potasu w wyniku utleniania obecnych w badanej próbce związków organicznych i niektórych łatwo utleniających się związków nieorganicznych, takich jak sole żelaza (II), azotany (III), siarczki, siarkowodór i ewentualnie chlorki. Jest to wskaźnik wykorzystywany do oceny ogólnego zanieczyszczenia wody substancjami organicznymi. Oznaczona tą metodą ilość związków organicznych jest znacznie mniejsza od rzeczywistej, gdyż szereg związków organicznych, zwłaszcza azotowych, utlenia się tylko w niewielkim stopniu (60-70%) lub wcale nie ulega utlenieniu (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Dojlido, 1995).

Przez utlenialność w tej metodzie rozumie się liczbę miligramów tlenu zużytego przez badaną próbkę, ogrzewaną we wrzącej łaźni wodnej w ciągu 30 minut

z roztworem manganianu (VII) potasu w środowisku kwaśnym lub zasadowym. Ilość zużytego utleniacza określa się metodą miareczkową. Wyniki oznaczania zamiast w mg $KMnO_4/dm^3$ podaje się w mg O_2/dm^3 (3,95 mg $KMnO_4$ odpowiada 1 mg tlenu) (Hermanowicz i in., 1999).

Podwyższona utlenialność stwierdzana w wodzie charakteryzującej się zawartością związków azotu, jonów chlorkowych oraz zwiększoną opalescencją jest wskaźnikiem zanieczyszczenia tej wody związkami pochodzenia zwierzęcego (Hermanowicz i in., 1999; Gomółka, Szaynok, 1997, Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Dojlido, 1995). Gdy wody są zanieczyszczone związkami organicznymi pochodzenia roślinnego, wówczas podwyższonej utlenialności towarzyszy intensywne zabarwienie wody. Wody powierzchniowe zawierające związki humusowe posiadają znacznie większą utlenialność, która stanowi 30% wartości barwy. Są to najczęściej wody pochodzące z terenów bagiennych, zalesionych i torfowych. Oznaczone związki organiczne przez utlenialność są w rzeczywistości większe niż te wskazane przez ten parametr, gdyż szereg wspomnianych związków, zwłaszcza azotowych, utlenia się tylko częściowo lub w ogóle nie ulega utlenieniu. Utlenialność wód wynosi od 4 mg O_2/dm^3 dla wód czystych do kilkuset mg O_2/dm^3 dla wód zanieczyszczonych (Hermanowicz i in., 1999). Wzrost utlenialności jest związany z dopływem ścieków, a więc wskazuje na wzrost zanieczyszczeń i jest bardzo ważnym wskaźnikiem z punktu widzenia sanitarnego (Hermanowicz i in., 1999; Gomółka, Szaynok, 1997; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Dojlido, 1995). Gdy wysoka utlenialność jest wywołana obecnością związków organicznych pochodzenia zwierzęcego, to w badanej wodzie występuje także podwyższona zawartość związków azotowych i jonów chlorkowych. Natomiast kiedy utlenialność powodowana jest przez związki pochodzenia roślinnego, to barwa wody jest bardzo podwyższona. Wynik oznaczenia utlenialności podaje się w mg O_2/dm. Wody powierzchniowe niezanieczyszczone charakteryzują się utlenialnością około 4,0 mg O_2/dm. Znacznie wyższą utlenialność, dochodzącą do kilkunastu mg O_2/dm, posiadają wody zanieczyszczone substancjami humusowymi. Utlenialność wody do picia nie powinna natomiast przekraczać 3 mg O_2/dm (Hermanowicz i in. 1999; Gibczyńska, 2013; Szczykowska, Siemieniuk, 2010).

Warunki oznaczania utlenialności są znormalizowane zgodnie z normą PN-EN ISO 8467:2001.

2.2.4. Ogólny węgiel organiczny (OWO)

Zawartość ogólnego węgla organicznego (z ang. *Total Organic Carbon* – TOC) jest ważnym wskaźnikiem zawartości związków organicznych w wodach (Gibczyńska, 2013). W małych rzekach, przy mniejszym przepływie wody następuje sedymentacja znacznych ilości cząstek zawiesiny, w wyniku której powstają osady denne. W związku z tym małe rzeki zawierają z reguły więcej węgla rozpuszczonego niż węgla wchodzącego w skład zawiesiny. Substancje organiczne obecne w osadach dennych

są wynikiem aktywności organizmów wodnych. Decydują one o procesach biochemicznych zachodzących w osadach. W wodach jeziornych zdecydowana większość węgla organicznego występuje w formie rozpuszczonej. Najwyższą zawartością węgla organicznego charakteryzują się jeziora, których wody zawierają duże stężenia związków humusowych i mają odczyn kwasowy. Dodatkowo występuje w nich niedobór tlenu i substancji pokarmowych. Takie warunki sprzyjają także zubożeniu fauny i flory (Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Skoczko, 2019). Oznaczanie ogólnego węgla organicznego pozwala na dokładniejsze określenie poziomu zanieczyszczenia wody i ścieków związkami organicznymi (Gomółka, Szaynok, 1997; Dojlido, 1995; Hermanowicz i in., 1999).

Oznaczanie OWO wykonuje się przy użyciu znormalizowanej metodyki opisanej w normie PN-EN 1484:1999. W analizatorze węgiel organiczny i nieorganiczny, obecny w próbkach wody, jest spalany w wysokiej temperaturze. Całkowita ilość węgla utlenia się do ditlenku węgla (Gibczyńska, 2013). Powstający ditlenek węgla oznacza się bezpośrednio takimi metodami, jak: spektrofotometryczna w podczerwieni, konduktometryczna, potencjometryczna z zastosowaniem elektrod selektywnych czułych na CO_2, oraz względnie pośrednio – przez miareczkowanie nadmiaru mianowanego roztworu wodorotlenku baru używanego do pochłaniania CO_2, miareczkowanie nadmiaru zastosowanego utleniacza, a także z zastosowaniem detektora płomieniowo-jonizacyjnego po zredukowaniu CO_2 do metanu (Szczykowska, Siemieniuk, 2010). Całkowita ilość ditlenku węgla może być mierzona na bieżąco przez detektor NDIR (niedyspersyjny detektor podczerwieni). Współcześnie stosowana aparatura pozwala oznaczyć zawartość węgla w $\mu g/dm^3$ i nie wymaga stosowania stężonych odczynników chemicznych oraz pięciu dni czekania na wynik, jak w przypadku oznaczania BZT_5 (Gibczyńska, 2013).

2.2.5. Rozpuszczony węgiel organiczny (RWO)

Substancje organiczne obecne w wodach ulegają ciągłym przemianom, głównie biochemicznym, prowadzącym z jednej strony do produkcji, a z drugiej do rozkładu związków organicznych. Substancje te ze względu na pochodzenie można podzielić na dwie zasadnicze grupy: naturalne i obce. Natomiast z uwagi na formę występowania – na rozpuszczone i ogólne. Do substancji naturalnych należą przede wszystkim substancje humusowe, które w wodach niezanieczyszczonych decydują o poziomie zanieczyszczenia organicznego i intensywności jej barwy. Do grupy zanieczyszczeń pochodzenia naturalnego należą również białka, węglowodany, oleje, celuloza, chlorofil i inne związki syntetyzowane przez organizmy wodne lub będące ich metabolitami. Wśród związków organicznych wytwarzanych przez mikroorganizmy na uwagę zasługują substancje zmieniające smak i zapach wody, biotoksyny pochodzenia sinicowego i organiczne polimery pozakomórkowe (Kowal i in., 2009). Rozpuszczony węgiel organiczny (z ang. *Dissolvent Organic Carbon* – DOC) jest parametrem

charakteryzującym zanieczyszczenia obecne w wodzie, zbliżonym do OWO, jednak udział frakcji o różnych masach cząsteczkowych w RWO zależy od poziomu zanieczyszczenia wody i warunków geochemicznych. Rodzaj substancji organicznych pochodzenia obcego zależy od źródła zanieczyszczenia wody. Z opadami atmosferycznymi przedostają się do wód wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB) i chlorowane związki organiczne (ChZO). Spływy powierzchniowe z terenów upraw rolnych wnoszą do wód pestycydy, natomiast z dróg i terenów zurbanizowanych – węglowodory aromatyczne i alifatyczne, produkty przeróbki ropy naftowej itp. Wraz ze ściekami bytowo-gospodarczymi trafiają za to do wód m.in. substancje powierzchniowo czynne (SPC), fenole, alkohole, a ze ściekami przemysłowymi, w zależności od rodzaju surowców i wytwarzanych produktów oraz stosowanych technologii, mogą być wnoszone również inne substancje organiczne. Specjalną grupę wśród zanieczyszczeń obcych stanowią związki trudno podatne na rozkład biochemiczny, tzw. związki refrakcyjne, które mogą stanowić nawet do 80% RWO (Kowal i in., 2009). Ze względu na zbiorczy, ogólny charakter tego parametru trudno podać ścisłą granicę stężeń niebezpiecznych. Obecność substancji organicznych, a przede wszystkim substancji humusowych, przyczynia się do pogorszenia właściwości organoleptycznych wody –są one odpowiedzialne m.in. za występowanie specyficznego smaku i zapachu, a także za ponadnormatywną barwę. RWO oznacza ilość węgla związanego w związkach organicznych i oznaczanego w próbce przefiltrowanej przez filtr o średnicy porów 0,45 μm. Oznaczanie RWO polega na przeprowadzeniu całości związków węgla występujących w przefiltrowanej próbce do ditlenku węgla. Następnie oznacza się ilość wydzielonego ditlenku węgla, odejmując od tej wartości udział CO_2 pochodzącego ze związków nieorganicznych zawartych w badanej próbce (np. HCO_3^-, CO_3^{2-}, CO_2 rozp.). Ilość RWO oznacza się również z zastosowaniem analizatora węgla organicznego, według normy PN-EN 1484-1999 (Gibczyńska, 2013).

2.2.6. Ekstrakt węglowo-chloroformowy (EWCh) i ekstrakt węglowo-alkoholowy (EWA)

Oznaczając EWA i EWCh, określa się zawartość w wodzie związków organicznych ulegających absorpcji na węglu aktywnym, a następnie desorpcji podczas ekstrakcji chloroformem lub alkoholem. Uzyskiwane wartości dla wód czystych podawane są w $\mu g/m^3$, a dla zanieczyszczonych w g/m^3. Oznaczenie tych ekstraktów odzwierciedla poziom zanieczyszczenia wody związkami refrakcyjnymi (Gibczyńska, 2013).

2.3. Wskaźniki zasolenia wody

Krążenie wody w środowisku oraz fakt, że jest ona bardzo dobrym rozpuszczalnikiem powodują, że woda w przyrodzie nie występuje jako czysty chemicznie związek tlenu i wodoru. Jest ona zawsze rozcieńczonym roztworem soli, kwasów, zasad i gazów (Kowal, Świderska-Bróż, 1998). Zasolenie definiowane jest jako ilość rozpuszczonych substancji stałych (soli) w określonej objętości wody (Gibczyńska, 2013). Do podstawowych składników wód należą kationy: Ca^{2+}, Na^{+}, Mg^{2+}, aniony: HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^- oraz krzemionka. Zawartość i proporcje podstawowych jonów zależą głównie od składu chemicznego skał i gleb w zlewni. Wpływ zanieczyszczeń doprowadzonych do wód w wyniku działalności człowieka może znacznie zmienić ten układ (Dojlido, 1995).

2.3.1. Przewodność elektryczna

Zawartość substancji rozpuszczonych w wodzie (zasolenie) można oznaczać w sposób bardzo szybki przez pomiar przewodności elektrycznej wody, która jest miarą obecności w niej elektrolitów, czyli wszelkich substancji chemicznych ulegających w roztworze wodnym dysocjacji jonowej (Gibczyńska, 2013; Kiedryńska, Papciak, Granops, 2006). Roztwór wodny zawierający jony nazywa się elektrolitem. Przewodnością właściwą χ jest określana przewodność słupa cieczy o grubości 1 cm i przekroju 1 cm^2. Jednostką przewodności właściwej jest S/cm, który stanowi odwrotność oma (lub $om^{-1} \cdot cm^{-1}$). Jeżeli do elektrolitu wprowadzi się dwie elektrody i przyłoży do nich napięcie, to przez warstwę cieczy znajdującą się między elektrodami przepływa prąd elektryczny. Zdolność roztworu wodnego do przewodzenia prądu elektrycznego pod wpływem przyłożonego napięcia na elektrody nazywa się właśnie przewodnością elektryczną (Hermanowicz i in., 1999). Świeża destylowana woda ma $\chi = 0{,}5 \div 2{,}0$ µS/cm. W wyniku jej przechowywania, w ciągu kilkunastu dni przewodność właściwa wzrasta do 2÷4 µS/cm, wskutek pochłaniania dwutlenku węgla i amoniaku z powietrza (Szczykowska, Siemieniuk, 2010). Przewodność właściwa wód naturalnych waha się przeciętnie w granicach od 50 do 1000 µS/cm. Duży wpływ na wartość przewodności wód powierzchniowych mają ścieki, przeważnie przemysłowe, których przewodność sięga 10000 µS/cm. Pomiar przewodności wody daje informacje o zawartości w wodzie związków mineralnych. Związki organiczne występujące w wodzie dysocjują nieznacznie lub wcale. Przewodność wody wynikająca z obecności zanieczyszczeń organicznych jest zwykle niewielka (Gomółka, Szaynok 1997; Dojlido, 1995). Oznaczanie przewodności elektrycznej nie może całkowicie zastąpić normalnej analizy chemicznej obejmującej m.in. oznaczanie suchej pozostałości i zawiesiny. Przewodność elektrolityczna wzrasta wraz z temperaturą – w przybliżeniu o 2% przy podwyższeniu temperatury o 1°C. Dlatego też pomiary należy wykonywać w stałej temperaturze, zwykle 20-25°C. Przeliczenie przewodności wody z innej temperatury na przewodność w temperaturze 25°C jest obarczone błędem, ponieważ współczyn-

niki temperaturowe są różne dla różnych jonów. Tłuszcze i oleje występujące w próbkach mogą zanieczyścić elektrody i spowodować błędy w wykonywanych pomiarach (Hermanowicz i in., 1999; Gibczyńska 2013).

Warunki i zasady przeprowadzania pomiaru przewodnictwa właściwego określone są normą PN-EN 27888:1999.

2.3.2. Substancje rozpuszczone

Wszystkie substancje obecne w wodzie lub ściekach można podzielić z fizycznego punktu widzenia na rozpuszczone i zawieszone. Ponieważ bardzo często oznacza się suchą pozostałość w wodzie po wcześniejszym odsączeniu zawiesin, to wysuszona w temperaturze 105°C pozostałość wskazuje ogólną zawartość substancji w wodzie, to jest mineralnych i organicznych łącznie. W zależności od stężeń, w jakich występują, dzieli się je na (Hermanowicz i in., 1999):

- składniki podstawowe (od kilkunastu do kilkuset g/m^3),
- makroskładniki (od kilkuset mg/m^3 do kilkunastu g/m^3),
- mikroskładniki (substancje śladowe, występujące w ilościach poniżej kilkuset mg/m^3).

Substancje rozpuszczone określają stopień mineralizacji wody i są sumą kationów i anionów obecnych w wodzie. W analizie jakości wody określa się zawartość substancji rozpuszczonych nieorganicznych i organicznych. W wodach niezanieczyszczonych dominują ilościowo substancje nieorganiczne, natomiast zawartość substancji organicznych zwiększa się wraz ze stopniem zanieczyszczenia wody. Oznaczanie substancji rozpuszczonych (przesączalnych) polega na odparowaniu przesączonej próbki wody, wysuszeniu jej do stałej masy w 103-105°C i zważeniu (Hermanowicz i in., 1999).

W skład substancji rozpuszczonych – przesączalnych – wchodzą wszystkie substancje rozpuszczone, jak również te substancje koloidalne, które przeszły przez sączek. W zależności od sposobu sączenia można otrzymać pewną rozbieżność wyników. W celu uzyskania wyników porównywalnych należy stosować ujednoliconą metodę sączenia. Do badania wody stosuje się najczęściej sączki bibułowe lub membranowe (Hermanowicz i in., 1999).

2.3.3. Jony chlorkowe

Chlor w przyrodzie w stanie wolnym występuje niezwykle rzadko. Zazwyczaj pierwiastek ten jest obecny w postaci związków rozpuszczonych w wodzie bądź jako składnik złóż osadowych (Gibczyńska, 2013). Dobra rozpuszczalność jonów chlorkowych w wodzie oraz fakt, że nie ulegają one sorpcji w glebie, a także powszechnie występują w skorupie ziemskiej w postaci naturalnych pokładów soli (NaCl, $MgCl_2$) powodują, że są one obecne w mniejszych lub większych stężeniach we wszystkich wodach naturalnych. Zawartość jonów chlorkowych w wodach naturalnych może wynosić od kilku dziesiątych części miligrama aż do kilkuset gramów w 1 dm^3 wody (Herma-

nowicz i in., 1999). Bardzo niewielkie ilości jonów chlorkowych występują w wodach opadów atmosferycznych, w wodach górskich, rzekach oraz jeziorach i z reguły nie przekraczają wartości kilku mg/dm ^{3}. W wodach morskich jon chlorkowy jest głównym anionem – jego zawartość dochodzić może do 200 g · dm^{-3}, a w niektórych przypadkach (np. Morze Martwe) zawartość soli chlorkowych osiąga stan nasycenia. Duże ilości jonów chlorkowych występują również w niektórych wodach głębinowych oraz w wodach pochodzących z terenów naturalnych złóż soli chlorkowych (Gibczyńska, 2013; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Dojlido, 1995; Hermanowicz i in., 1999).

W wodach powierzchniowych jony chlorkowe mogą pochodzić z gruntu, pokładów naturalnych soli chlorkowych oraz ze ścieków gospodarczych lub przemysłowych odprowadzanych do wód. W wodach naturalnych rozróżnia się zatem chlorki pochodzenia geologicznego oraz chlorki pochodzące z zanieczyszczeń ściekami. W tym drugim przypadku obok podwyższonej zawartości jonów chlorkowych obserwuje się w wodzie również znaczne stężenia związków azotowych, wzrost utlenialności i zwiększoną ilość bakterii. Tak więc oceniając w wodzie zawartość chlorków, należy zwracać szczególną uwagę na ich pochodzenie (Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Hermanowicz i in., 1999). Z sanitarno-higienicznego punktu widzenia nie ma potrzeby limitowania zawartości jonów chlorkowych w wodzie, pod warunkiem, że są one pochodzenia geologicznego. Chlorki innego pochodzenia, a w szczególności te ze ścieków, czynią wodę niezdatną do picia.

Zasada argentometrycznego oznaczania metodą Mohra (PN-ISO 9297:1994) polega na miareczkowaniu jonów chlorkowych roztworem azotanu (V) srebra wobec K_2CrO_4 jako wskaźnika przy odczynie obojętnym lub lekko alkalicznym (pH 6,5-10). Chlorki wytrącają się w postaci praktycznie nierozpuszczalnego AgCl. Po wytrąceniu wysokich jonów chlorkowych jony srebra reagują z chromianami i zabarwienie miareczkowanego roztworu zmienia barwę z żółtozielonkawej na żółtoczerwoną, co świadczy o końcu reakcji (Hermanowicz i in., 1999):

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$$

W oznaczeniu przeszkadzają kwasy, zasady i barwa powyżej 30° w skali platynowo-kobaltowej. Bromki, jodki i cyjanki strącają się jak chlorki podczas miareczkowania. Ortofosforany przeszkadzają w stężeniach powyżej 25 mg/dm^3, strącając fosforan srebra. Zawartość żelaza w ilości powyżej 10 mg/dm^3 maskuje końcowy punkt miareczkowania. Ponadto w oznaczeniu przeszkadzają również jony S^{2-} (Hermanowicz i in., 1999; Gibczyńska, 2013; Manahan, 2001; Kiedryńska, Papciak, Granops, 2006; Giziński, Falkowska, 2003).

2.3.4. Jony siarczanowe

Jony siarczanowe zaliczane są do anionów powszechnie występujących w środowisku. W wodach naturalnych mogą być one pochodzenia mineralnego – z wymywania gleby i pokładów geologicznych. Mogą być także pochodzenia wtórnego – z pirytów, które pod wpływem wody, tlenu i azotanów (V) ulegają utlenieniu do siarczanu żelazowego i kwasu siarkowego (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Gibczyńska, 2013; Giziński, Falkowska, 2003). W wodach rzek i jezior zawartość siarczanów (VI) wynosi często od 40 do 60 mg SO_4^{2-} / dm^3, płytkie wody podziemne zawierają nieco większe ich ilości – do 100 mg SO_4^{2-} / dm^3 i więcej – natomiast wody głębsze, źródlane, pochodzące z naturalnych pokładów gipsu i anhydrytu mogą zawierać znacznie większe ilości tych anionów. Duże ilości siarczanów mogą się znajdować w wodach kopalnianych (złoża siarkowe), zwłaszcza towarzyszących pokładom ropy naftowej (Kiedryńska i in., 2006). Woda zawierająca siarczany, zwłaszcza sodu i magnezu, ma smak gorzkawy. Wody zawierające znaczne ilości siarczanów sodu i magnezu mogą działać przeczyszczająco w początkowych okresach używania takiej wody. Zarówno wody powierzchniowe, jak i podziemne mogą być zanieczyszczone ściekami przemysłowymi zawierającymi siarczany (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Gomółka, Szaynok, 1997).

Oznaczanie PN-ISO 9280-2002 polega na strącaniu siarczanów na gorąco, w roztworze zakwaszonym kwasem solnym, za pomocą chlorku baru w postaci trudno rozpuszczalnego siarczanu baru, zgodnie z reakcją (Gibczyńska, 2013):

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$$

Po odsączeniu i wyprażeniu osad waży się i z ilości siarczanu baru oblicza się zawartość siarczanów.

2.3.5. Jony wapnia i magnezu

Wapń jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie pierwiastków. Kation wapniowy stanowi dominujący ilościowo składnik wód mineralnych, a w bilansie jonowym zajmuje czołową pozycję. Jony wapnia i magnezu dostają się do wody w wyniku rozpuszczania węglanów i siarczanów oraz skał magmowych. Zachodzą w tym wypadku reakcje (Gibczyńska, 2013):

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca^{2+} + 2\ HCO_3^-$$

$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Mg^{2+} + 2\ HCO_3^-$$

$$CaSO_4 + H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2 + H_2SO_4$$

Biorąc pod uwagę ogólną mineralizację wód, widzimy, że związki wapnia zwykle dominują nad związkami magnezu. W wodach podziemnych o ogólnej mineralizacji do 500 mg/dm^3 stosunek stężenia jonów wapnia do jonów magnezu Ca:Mg waha się od 4:1 do 2:1 (Kubiak i in., 1999). Stężenie wapnia w wodach naturalnych może dochodzić nawet do kilkuset mg/dm^3. Źródłem związków wapnia w wodach powierzchniowych mogą być ścieki i odpady przemysłowe. Z higieniczno-epidemiologicznego punktu widzenia zawarty w wodzie wapń nie ma dużego znaczenia. Miarą zawartości jonów wapnia i magnezu w technologii wody jest jej twardość. Nawet najbardziej zasobne w wapń wody twarde używane do picia nie dostarczają wystarczających ilości tego składnika i organizm musi być dodatkowo zaopatrywany w wapń z innych źródeł (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Dojlido, 1995). Twardość wody surowej nazywa się twardością ogólną. Właściwość tę nadają wodzie sole wapnia, magnezu, żelaza, manganu, glinu, cynku oraz kationów metali ciężkich. Rozróżniamy pojęcia twardości ogólnej (całkowitej), węglanowej i niewęglanowej (tabela 2.4).

Twardość wody w przypadku wód naturalnych spowodowana jest głównie obecnością jonów wapnia i magnezu. Należy tu dodać, że jony żelaza, manganu i glinu, strontu, cynku oraz kationów wodorowych również nadają wodzie twardość, jednak w mniejszym stopniu (Surgiel, Kurbiel, 2001; Nawrocki, 2010). Twardość ogólna (całkowita) to właściwość wywołana obecnością substancji rozpuszczonych w wodzie, głównie soli wapnia i magnezu, a także innych kationów (żelaza, glinu, manganu oraz metali ciężkich), które występują jednak w dużo mniejszych ilościach (Gibczyńska, 2013; Hermanowicz i in., 1999). Twardość ogólna wody jest to sumaryczna zawartość jonów wapnia (Ca) i magnezu (Mg) występujących we wszystkich możliwych proporcjach. Twardość ogólną można podzielić na:

- twardość wapniową – wywołaną przez rozpuszczone sole wapnia,
- twardość magnezową – wywołaną przez rozpuszczone sole magnezu.

Twardość węglanowa związana jest z obecnością związków w postaci wodorowęglanów, węglanów i wodorotlenków wapnia i magnezu. Jest to część twardości ogólnej wody, która zanika po przegotowaniu, w związku z czym jest to tzw. twardość przemijająca (tabela 2.4).

Twardość niewęglanowa powodowana jest przez występowanie innych związków wapnia i magnezu, np. siarczanów, chlorków, azotanów czy krzemianów. Nie zmienia się pod wpływem podgrzewania i gotowania wody.

Twardość ogólna wody to zarówno suma twardości wapniowej i magnezowej, jak i suma twardości węglanowej i niewęglanowej, co przedstawiają poniższe wzory:

$$T_{og} = T_{Ca} + T_{Mg}$$

gdzie:

T_{og} – twardość ogólna lub całkowita,
T_{Ca} – twardość wapniowa,
T_{Mg} – twardość magnezowa

oraz

$$T_{og} = T_w + T_n$$

gdzie:
T_w – twardość węglanowa,
T_n – twardość niewęglanowa.

Na twardość ogólną składają się twardość przemijająca i twardość stała. Twardość przemijająca jest wywołana przez wodorowęglany wapnia i magnezu i może zostać usunięta w czasie gotowania. Większość soli wapnia i magnezu występujących w wodzie ulega rozkładowi w podwyższonej temperaturze, tworząc kamień w kotłach parowych, przewodach i naczyniach domowych do gotowania wody. Podczas ogrzewania wody następuje termiczny rozkład wodorowęglanów wapnia i magnezu oraz hydroliza powstałego węglanu magnezu zgodnie z następującymi reakcjami (Gibczyńska, 2013; Kiedryńska i in., 2006):

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + \uparrow CO_2$$

$$Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3 + H_2O + \uparrow CO_2$$

$$MgCO_3 + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + \uparrow CO_2$$

Podczas ogrzewania wody rozpuszczalność ditlenku węgla zmniejsza się i wydziela się on do atmosfery. Prowadzi to do naruszenia równowagi węglanowo-wapniowej, co skutkuje wytrącaniem się trudno rozpuszczalnego węglanu wapnia, tworzącego kamień kotłowy. Węglan magnezu reaguje natomiast z wodą, dając trudno rozpuszczalny osad wodorotlenku magnezu (II). W wyniku tych reakcji twardość węglanowa zmniejsza się o wielkość twardości nazywanej twardością przemijającą (Hermanowicz i in., 1999; Gibczyńska, 2013). Twardość wody pozostająca po przegotowaniu nazywa się twardością stałą. Równolegle do podziału twardości wody na przemijającą i stałą stosuje się podział uwzględniający skład chemiczny soli wapnia i magnezu, zgodnie z którym twardość ogólna składa się z twardości węglanowej i twardości niewęglanowej (Kiedryńska i in., 2006). Twardość węglanowa jest to twardość wywołana przez wodorowęglany (HCO_3^-), węglany (CO_3^{2-}) oraz wodorotlenki (OH^-) wapnia i magnezu. Twardość niewęglanowa jest to natomiast twardość wywołana przez wszystkie inne sole wapnia i magnezu (Kiedryńska i in., 2006).

Tabela 2.4. Rodzaje twardości wody

Twardość ogólna wody T_o					
Podział według kationów		**Podział według anionów**			
Rodzaj twardości	**Symbol**	**Twardość węglanowa**	**T_w**	**Twardość niewęglanowa**	**T_n**
wapniowa	T_{Ca}	T_{wCa}	$Ca(HCO_3)_2$ $Ca(OH)_2$ $CaCO_3$	T_{nCa}	$CaSO_4$ $CaCl_2$ $Ca(NO_3)_2$
magnezowa	T_{Mg}	T_{wMg}	$Mg(HCO_3)_2$ $Mg(OH)_2$ $MgCO_3$	T_{nMg}	$MgSO_4$ $MgCl_2$ $Mg(NO_3)_2$

Źródło: Kiedryńska i in., 2006.

Twardość wody można wyrażać w różnych jednostkach (tabela 2.5). Podstawowe to mmol/dm^3 i mval/dm^3 (miligramorównoważnik związków powodujących twardość w 1 dm^3 wody). W literaturze technologii uzdatniania wody do celów przemysłowych najczęściej twardość wody wyrażana jest za pomocą stopni twardości (°dH, niemieckich °n, francuskich °F i angielskich °A).

Tabela 2.5. Klasyfikacja wód według twardości ogólnej

Woda	mg $CaCO_3$/dm^3	mmol/dm^3	mval/dm^3	°niem [°dH]
bardzo miękka	0-100	0-1	0-2	0-5,9
miękka	100-200	1-2	2-4	5,9-11,8
średnio twarda	200-350	2-3,5	4-7	11,8-20,6
twarda	350-550	3,5-5,5	7-11	20,6-32,4
bardzo twarda	>550	>5,5	>11	>32,4

Źródło: Nawrocki, 2010.

Związki magnezu występują prawie zawsze w naturalnych wodach powierzchniowych i podziemnych. Stężenie związków magnezu w wodach naturalnych jest na ogół czterokrotnie mniejsze niż stężenie związków wapnia i zazwyczaj nie przekracza 100 mg Mg/dm^3 (Hermanowicz i in., 1999).

W rzadkich przypadkach magnez może się przedostawać do wód powierzchniowych ze ściekami przemysłowymi, np. z zakładów produkcji sody. Magnez przeważnie występuje w wodach w postaci wodorowęglanu i siarczanu magnezu, powodując wraz ze związkami wapnia twardość wody (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010).

Znormalizowana procedura oznaczania twardości wody zawarta jest w normie PN-ISO 6059:199. Według tej normy stosowaną jednostką twardości są mg $CaCO_3$/dm^3.

Do oznaczania zawartości magnezu w wodzie stosuje się metodę obliczeniową PN-C-04554-4:1999. Metoda ta polega na kompleksometrycznym oznaczaniu sumarycznej zawartości wapnia i magnezu, czyli twardości ogólnej PN-ISO 6059:1999 oraz zawartości wapnia PN-ISO 6058,1999, i na podstawie różnicy wyników tych oznaczeń oblicza się zawartość magnezu (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010).

2.3.6. Krzem i jego związki

Powszechne występowanie związków krzemu w skałach, minerałach, gruncie i glebie powoduje ciągły dopływ krzemu do wód naturalnych w postaci kwasu krzemowego (H_2SiO_3) oraz jego soli alkalicznych. Przenikanie krzemu do wód naturalnych odbywa się w wyniku rozpuszczania składników skał i gleby. Krzem w wodach naturalnych występuje w postaci zjonizowanej i koloidalnej. Ilość kwasu krzemowego zawartego w wodach naturalnych zależy od warunków geologicznych (Hermanowicz i in., 1999). Największe stężenia krzemu występują w wodach bardzo twardych pochodzących z pokładów wapniowych oraz w wodach cechujących się zasadowością alkaliczną. Krzem w wodzie występuje najczęściej w postaci rozpuszczalnych metakrzemianów: sodu Na_2SiO_3, wapnia $CaSiO_3$, magnezu $MgSiO_3$ i potasu K_2SiO_3. Znacznie mniejszy jest udział koloidalnego kwasu H_2SiO_3.

Krzemiany, podobnie jak azotany i fosforany, stanowią pożywkę dla mikroorganizmów żyjących w wodzie. Okrzemki zużywają krzem z wody do budowy swej struktury szkieletowej (Hermanowicz i in., 1999).

W wodach powierzchniowych i podziemnych stężenia krzemu wahają się od jednego do kilkudziesięciu mg SiO_2/dm^3. Na ogół wody podziemne zawierają więcej krzemu niż wody powierzchniowe. W wodzie przeznaczonej do picia lub w wodach powierzchniowych oznaczanie krzemu nie jest najistotniejsze, gdyż w ilościach przeciętnie spotykanych krzem nie ma znaczenia zdrowotnego ani nie jest wskaźnikiem zanieczyszczenia wody. Natomiast jego zawartość w wodzie przeznaczonej do celów przemysłowych, a zwłaszcza w przemyśle włókienniczym oraz przy produkcji sztucznego jedwabiu, jest niepożądana. Szczególnie szkodliwy jest krzem w wodzie wykorzystywanej do zasilania kotłów parowych, przede wszystkim wysokoprężnych, gdyż wchodząc w skład kamienia kotłowego lub powłok na łopatkach turbin parowych, nadaje tym osadom dużą twardość mechaniczną oraz obniża ich przewodnictwo cieplne (Hermanowicz i in., 1999).

2.4. Wskaźniki charakteryzujące zakwaszenie (stan zakwaszenia)

Zakwaszenie wód jezior i rzek może mieć charakter naturalny. Dotyczy to głównie wody miękkiej (zawierającej mało jonów wapnia i magnezu), do której dopływają substancje humusowe o charakterze kwasowym (Kajak, 2001). Zwiększanie kwasowości obserwuje się także w wodach oceanicznych, prawdopodobnie jako skutek absorbowania zwiększonych ilości ditlenku węgla tworzącego kwas węglowy. Zakwaszenie wód jest jednak najczęściej powodowane kwasami siarkowym i azotowym, głównie pochodzenia przemysłowego – ze spalin i procesów technologicznych. Do wód powierzchniowych docierają one bezpośrednio, wraz z opadem na powierzchnię wody, a także ze spływami ze zlewni. Spływy ze zlewni są kwaśne na terenach o glebach słabo zbuforowanych (Kajak, 2001).

2.4.1. Odczyn

Odczyn jako podstawowy wskaźnik jakości wody jest jej cechą chemiczną zależną od stężenia jonów wodorowych, a właściwie od aktywności jonów hydronowych. W czystej wodzie stężenia jonów wodorowych i wodorotlenowych są sobie równe, przy czym odczyn podawany jest w umownej czternastostopniowej skali pH, a wyrażany w formie ujemnego logarytmu aktywności jonów wodorowych: $pH = -\log [H_3O^+]$ lub dokładniej, za pomocą wykładnika aktywności jonów wodorowych $pH = -\log a_{H^+}$ (Gibczyńska, 2013; Skiner, 1998; Hermanowicz i in., 1999). Odczyn wody zależy ściśle od jej temperatury, ponieważ dysocjacja elektrolityczna jest procesem endotermicznym (Gibczyńska , 2013). O wartości pH wody naturalnej decyduje w dużym stopniu nasycenie jej ditlenkiem węgla (IV) oraz obecność wodorowęglanów, ponieważ są one w stanie zobojętnić kwasy mineralne i zasady, nieznacznie zmieniając lub wyrównując w ten sposób pH wody. Na wartość pH wody wpływa także obecność słabych kwasów organicznych i ich soli, które ulegają hydrolizie. Hydrolizie ulegają również sole nieorganiczne, przykładowo (Hermanowicz i in., 1999; Gibczyńska, 2013):

a) $FeCl + 3\ H_2O \rightarrow 3\ HCl + Fe(OH)_3$ – sól słabej zasady i mocnego kwasu, nadaje wodzie odczyn kwasowy;
b) $(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 + 2NH_4OH$ – sól słabej zasady i słabego kwasu, nie powoduje zmiany odczynu wody;
c) $Na_2S + 2H_2O \rightarrow H_2S + 2\ NaOH$ – sól mocnej zasady i słabego kwasu, nadaje wodzie odczyn zasadowy.

Większość wód naturalnych charakteryzuje się wartością pH w granicach od 6,5 do 8,5, która zależy od wielu czynników występujących w przyrodzie, takich jak: zawartość węglanów, wodorowęglanów, ditlenku węgla, charakteru podłoża glebowego czy opadów atmosferycznych. Woda deszczowa ma odczyn kwasowy spowodowany obecnością, nawet w czystej atmosferze, ditlenku węgla (Gibczyńska, 2013). Odczyn

wody ma duże znaczenie dla organizmów żywych i przebiegu procesów biochemicznych. W okresie letnim, gdy procesy asymilacyjne w wodach powierzchniowych zachodzą stosunkowo szybko, pH wody wzrasta niekiedy do 10,0. Zjawisko to spowodowane jest całkowitym wyczerpaniem rozpuszczonego w wodzie ditlenku węgla na skutek procesów fotosyntezy we florze wodnej (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010). W wodach zbyt kwaśnych lub zbyt zasadowych zamiera życie biologiczne, co ma wyraźny wpływ na procesy samooczyszczania wody.

Do oznaczania pH wody stosuje się najczęściej metodę potencjometryczną (elektrometryczną) przy użyciu wielu różnych konstrukcji i rozwiązań elektrod pH-metrów. Do oznaczeń pH, jako elektrody pomiarowe, mogą być stosowane elektrody szklane i antymonowe, natomiast spośród znanych elektrod odniesienia najczęściej używa się nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Obecnie jako elektrody pomiarowej najczęściej używa się elektrody szklanej w zestawieniu z nasyconą elektrodą kalomelową lub też elektrod kombinowanych zawierających w jednej obudowie elektrodę szklaną i elektrodę odniesienia (Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Hermanowicz i in., 1999). Ponadto do oznaczania pH wody można stosować metodę kolorymetryczną PN-C-04540-06:1976 i metody miareczkowania potencjometrycznego: PN-C-04540-02:1990, PN-C-04540-02:1990/Az1:2003 i PN-EN ISO 10523:2012.

2.4.2. Zasadowość

Istnieje wiele definicji zasadowości wody. Według wielu autorów zasadowość jest właściwością wody określaną jako zdolność do zobojętniania kwasów mineralnych w określonych warunkach (Skiner, 1998; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Kiedryńska i in., 2006; Giziński, Falkowska, 2003). Zasadowość można również zdefiniować jako przewagę stężenia jonów wodorotlenowych (OH^-) nad stężeniem jonów wodorowych (H^+) (Gibczyńska, 2013). Właściwość tę nadają wodzie obecne w niej wodorowęglany i węglany oraz, występujące rzadziej, wodorotlenki lub obecne w niewielkich ilościach krzemiany, borany i fosforany. W wodach naturalnych w największych ilościach występują wodorowęglany wapnia i magnezu. Poza tym obecne są także węglan magnezu i, w niewielkich stężeniach, węglan wapnia. Obok wodorowęglanów i węglanów wapnia oraz magnezu w niektórych wodach znajdują się węglany i wodorowęglany sodu i potasu. W takich przypadkach woda cechuje się większą zasadowością niż twardością ogólną. Różnica pomiędzy zasadowością a twardością ogólną jest określana jako zasadowość alkaliczna. Ten rodzaj zasadowości powodowany jest właśnie przez zawarte w wodzie wodorowęglany lub węglany potasu i sodu. Wody o dużej zasadowości powodują intensywne powstawanie kamienia kotłowego. Na przykład zasadowość ogólna, odpowiadająca twardości węglanowej, ma znaczenie w przypadku wody do zasilania kotłów. Równie niepożądana jest zasadowość alkaliczna w wodzie przeznaczonej do celów technicznych, gdyż wywołuje silnie pie-

nienie wody w kotle. Zasadowość alkaliczna jest niepożądana także np. w garbarstwie, gdyż wywołuje straty garbników.

Oznaczenie zasadowości próbki wody według PN-C-04540-06:1976 i PN-C-04540-02:1990/Az1:2003 oraz PN-EN ISO 9963-1:2001 i PN-EN ISO 9963-2:2001 polega na określeniu zawartości w niej związków chemicznych, które reagują zasadowo w obecności odpowiedniego wskaźnika. Zawartość tych związków określa się za pomocą miareczkowania roztworem mocnego kwasu, początkowo do pH około 8,3, a następnie do około 4,5. Reakcje chemiczne podczas oznaczania zasadowości przebiegają w następujący sposób (Kiedryńska i in., 2006; Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Gizinski, Falkowska, 2003):

miareczkowanie do pH około 8,3

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$$

miareczkowanie do pH około 4,5

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$$

Według obecnie stosowanej nomenklatury rozróżnia się następujące rodzaje zasadowości: zasadowość mineralną ($Z_{min.}$), oznaczaną wobec fenoloftaleiny oraz zasadowość ogólną ($Z_{og.}$), oznaczaną wobec oranżu metylowego (Hermanowicz i in., 1999; Gibczyńska, 2013). Określenie „zasadowość ogólna" oznacza sumę wszystkich związków chemicznych w wodzie reagujących zasadowo wobec oranżu metylowego (pH 4,5). Zasadowość wobec fenoloftaleiny oznacza sumę wszystkich związków reagujących zasadowo powyżej pH 8,3. Wartość oznaczonej zasadowości podajemy najczęściej w mmol/dm^3.

2.4.3. Kwasowość

Kwasowość wody polega na jej zdolności do uwalniania protonów, czyli określa możliwość zobojętniania dodawanych do wody silnych zasad lub węglanów litowców. Kwasowość wody może być powodowana przez obecność w niej słabo zjonizowanych kwasów, takich jak kwas węglowy czy kwas taninowy, oraz niektórych soli ulegających hydrolizie, np. siarczanu żelaza (II) lub siarczanu glinu. Poza tym kwasowość wody wywołują wolne kwasy nieorganiczne (Hermanowicz i in., 1999). Czynniki powodujące kwasowość wody mogą pochodzić również z atmosfery lub gleby (np. CO_2), z chemikaliów dodawanych do wody podczas jej uzdatniania (koagulacji) oraz z zanieczyszczeń spływami powierzchniowymi z terenów hut i niektórymi ściekami przemysłowymi. Woda pochodząca z terenów bagiennych lub torfowych może

zawierać, obok dużych ilości dwutlenku węgla, kwasy organiczne (np. humusowe) (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010).

Występowanie kwasowości wody nie wyklucza stwierdzenia w tej wodzie zasadowości. Ma to miejsce w przypadku wody o dużej twardości węglanowej i jednoczesnym wysokim stężeniu dwutlenku węgla. Takie wody zawierają jedynie kwasowość wywołaną kwasem węglowym, który oznacza się w nieskomplikowany sposób.

W wodach naturalnych na ogół występuje równowaga między stężeniami węglanów, wodorowęglanów i dwutlenku węgla. Ilości węglanów i wodorowęglanów oznacza się poprzez określenie zasadowości. Wspomniana równowaga zostaje zakłócona, jeżeli do wody dostają się zanieczyszczenia naturalne lub sztuczne o charakterze kwasowym. Zakres takiego zakłócenia może być oznaczony za pomocą zmiareczkowania zasadą kwasów występujących w wodzie w obecności odpowiedniego wskaźnika.

Oznaczanie kwasowości PN-C-04540-06:1976 i PN-C-04540-02:1990/Az1:2003 wykonuje się, miareczkując badaną próbkę za pomocą wodorotlenku sodu lub roztworem węglanu sodu, zgodnie z równaniami (Hermanowicz i in., 1999):

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

$$H^- + CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^-$$

Wprowadzono również oznaczanie kwasowości wody o temperaturze zbliżonej do 100°C. Metoda ta jest przydatna do kontroli wody w przypadku, gdy źródło zaopatrzenia w nią może być zanieczyszczone kwasami nieorganicznymi lub solami pochodzącymi z kwaśnych wód dołowych czy też niektórych ścieków przemysłowych. Pod wpływem wysokiej temperatury następuje przyspieszenie hydrolizy soli żelaza lub glinu, co ułatwia wykonanie oznaczenia. Oznaczenie to pozwala na określenie dawki środka zobojętniającego (np. wapna) potrzebnego do uzdatnienia danej wody (Hermanowicz i in., 1999). W ściekach komunalnych mogą występować kwasy mineralne, pochodzące najczęściej ze ścieków przemysłowych, kwasy organiczne oraz produkty hydrolizy niektórych soli.

W wodzie oznacza się kwasowość wobec fenoloftaleiny, tj. kwasowość wywołaną przez sumę kwasów mocnych i słabych, która nazywana jest kwasowością ogólną. Natomiast kwasowość oznaczana wobec oranżu metylowego (wywołana kwasami mocnymi) określana jest mianem kwasowości mineralnej (Hermanowicz i in., 1999).

Wody w zależności od odczynu mogą jednocześnie wykazywać i zasadowość, i kwasowość. W wodzie o pH < 4,3 zasadowość mineralna i ogólna nie występuje, więc możemy oznaczać tylko obie formy kwasowości. Zasolenie wód o pH w zakresie 4,3 ÷ 8,3 można scharakteryzować, oznaczając jedynie ogólne formy kwasowości i zasadowości. W wodzie o pH > 8,3 oznaczona może być zasadowość zarówno mineralna, jak i ogólna. Według obecnie stosowanej nomenklatury kwasowość i zasadowość noszą nazwę kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej (Hermanowicz i in., 1999).

2.5. Wskaźniki charakteryzujące warunki biogenne (substancje biogenne)

Woda w środowisku naturalnym znajduje się w ciągłym ruchu. Jej wielkie masy krążą nieustannie między lądem, atmosferą i dużymi zbiornikami wodnymi, takimi jak morza i oceany. Na lądzie woda może ulec zanieczyszczeniom na różnych etapach obiegu: w trakcie spływu powierzchniowego, przepływu wód podziemnych, przesiąkania przez glebę, a także w zlewni, korytach rzecznych lub jeziorach (Mioduszewski, Dembek, 2009). Umożliwia to przedostawanie się tą drogą do wód pierwiastków i soli mineralnych potrzebnych do rozwoju organizmów żywych, które zwane są związkami (substancjami) biogennymi. Azot i fosfor są podstawowymi pierwiastkami biogennymi obecnymi w wodach naturalnych. Azot w przyrodzie występuje głównie w atmosferze w postaci cząsteczkowej gazu N_2. W wodach znajduje się jedynie niewielka część zasobów tego pierwiastka, jednak to właśnie związki azotu zawarte w wodzie maja ogromne znaczenie, ponieważ pobierane przez rośliny mają duży wpływ na proces eutrofizacji wód. Azot nieorganiczny może występować w dziewięciu formach i charakteryzować się różnym stopniem utlenienia: od –3, przez 0, do +5 (Manahan, 2001; Gibczyńska, 2013). W środowisku naturalnym fosfor występuje jako pierwiastek budulcowy białek organizmów, składnik cząsteczek organicznych powstałych w wyniku ich rozkładu oraz jako anion PO_4^{3-} w trudno rozpuszczalnych związkach nieorganicznych (Gibczyńska, 2013). Do ekosystemów wód powierzchniowych fosfor dopływa ze zlewni i atmosfery, natomiast do mas wodnych tych ekosystemów, również wtórnie, z zasobów zakumulowanych w danym ekosystemie w osadach dennych i organizmach, w tym zwłaszcza w makrofitach. Oczywiście ten zakumulowany fosfor wcześniej też musi dostać się tu ze zlewni (Kajak, 2001).

2.5.1. Azot amonowy

Obecność azotu amonowego w wodach powierzchniowych jest wypadkową wielu czynników, z których najważniejsze znaczenie mają: dopływ amoniaku z punktowych i obszarowych źródeł zanieczyszczenia, rozwój roślinności wodnej, warunki tlenowe i temperatura (Dojlido, 1995). W wodach naturalnych azot amonowy może pochodzić ze spływów z pól nawożonych nawozami naturalnymi i mineralnymi zawierającymi azot, z procesów redukcji azotanów (III) i (V) jako produkt biochemicznego rozkładu organicznych związków azotowych (roślinnych, zwierzęcych i syntetycznych) lub z odprowadzanych ścieków miejskich i przemysłowych (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010). Występowanie azotu amonowego zależy od odczynu wody. Jeżeli odczyn jest zasadowy, amoniak występuje w postaci gazu, który łatwo ulatnia się podczas napowietrzania. W wodach kwasowych ta forma azotu występuje zaś w postaci rozpuszczonej jako jon NH_4^+, którego nie można usunąć przez odgazowanie (Gibczyńska, 2013). Z punktu widzenia sanitarnego istot-

ne znaczenie ma nie tylko zawartość amoniaku w wodzie, ale i jego pochodzenie. Często obecność amoniaku jest wywołana rozkładem odpadków zwierzęcych, co stwarza znaczne zagrożenie, szczególnie w przypadku użytkowania wód do celów komunalnych (Hermanowicz i in., 1999). Powoduje to również niebezpieczeństwo obecności w wodzie bakterii chorobotwórczych. Zawartość azotu amonowego w wodzie można oznaczać metodami kolorymetrycznymi z odczynnikiem Nesslera lub salicylanem sodu, a także metodą destylacyjną z miareczkowaniem. Szczegółowe opisy metodyki oznaczania zawarte są w normach (odpowiednio): PN-C-04576-4:1994 (bezpośrednia nessleryzacja), PN-C-04576-01:1976 (z salicylanem sodu) oraz PN-ISO 5664:2002 (metoda destylacyjna z miareczkowaniem mianowanym roztworem NaOH). Oznaczanie zawartości azotu amonowego powinno być wykonane jak najszybciej po pobraniu próbki ze względu na nietrwałość nieorganicznych form azotu. W wyniku reakcji nitryfikacji i denitryfikacji nieorganiczne formy azotu mogą przechodzić z jednej formy w drugą, przy czym największy wpływ na ich trwałość mają odczyn wód i aktywność biologiczna środowiska (Hermanowicz i in., 1999).

2.5.2. Azot azotanowy (III)

Na terenach rolniczych około 90% azotu docierającego do wód powierzchniowych stanowi forma azotanowa (Kajak, 2001). Azotany (III) są produktem przejściowym w cyklu azotowym zachodzącym w wodach naturalnych, ponieważ mogą wykazywać zarówno właściwości redukujące, jak i utleniające (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Gibczyńska, 2013). Organiczne związki azotowe, ulegając biochemicznemu rozkładowi, przechodzą początkowo w amoniak, a następnie, w środowisku tlenowym i w obecności mikroorganizmów nitryfikacyjnych, w azotany (III), które z kolei łatwo ulegają utlenieniu do azotanów (V). W warunkach beztlenowych azotany (III) mogą powstawać również wskutek redukcji azotanów (V) (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemnieniuk, 2010):

$$2\,NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2HNO_2 + 2H_2O$$

$$HNO_3 + H_2 \rightarrow HNO_2 + H_2O$$

Znaczne stężenia azotanów (III) w wodach powierzchniowych świadczą o tym, że procesy biochemicznego utleniania azotowych związków organicznych nie zostały jeszcze zakończone lub też, że w wodach powstały warunki anaerobowe, czyli zachodzą procesy gnicia. Azotany (III) powstałe na skutek utleniania lub redukcji mogą świadczyć o tym, że woda jest zanieczyszczona. Zwykle zwiększonej zawartości jonów azotanowych (III) w wodzie towarzyszą wyższe wartości innych wskaźników zanieczyszczenia, takich jak: ChZT–Mn (utlenialność), jonów chlorkowych, barwy czy mętności (Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Hermanowicz i in., 1999).

Obecne w wodzie jony azotanowe (III) są produktem nietrwałym, łatwo ulegającym utlenieniu lub redukcji, dlatego w przypadku ich oznaczania czynnikiem bardzo istotnym jest czas. Kolorymetryczna metoda oznaczania jonów azotanowych (III) w wodzie polega na reakcji azotanów (III) z kwasem sulfanilowym – w środowisku kwasowym, przy pH 2,0-2,5 – który łączy się następnie z α-naftyloaminą, dając czerwono-fioletowy azobarwnik. Intensywność tego zabarwienia świadczy o zawartości azotanów (III) w wodzie (PN-73/C-04576/06).

Zawartość jonów azotanowych (III) można również oznaczać, stosując metodę absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej PN-EN 26777:1999 (Hermanowicz i in. 1999; Gibczyńska, 2013).

2.5.3. Azot azotanowy (V)

Jony azotanowe (V) są w warunkach tlenowych najtrwalszą formą występowania azotu mineralnego. W wodach powierzchniowych obecne są zwykle w niewielkich stężeniach (od wartości niewykrywalnych do 1 mg NNO_3^- /dm^3), jednak na terenach przemysłowych i o silnie rozwiniętym rolnictwie koncentracja tych jonów bywa znacznie podwyższona (Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Hermanowicz i in., 1999). Azotany (V) należą do substancji pożywkowych (biogennych), niezbędnych do życia roślin. Z tego powodu w okresach wzmożonej wegetacji stężenia azotanów (V) spadają do bardzo małych wartości, by ponownie wzrosnąć po jej zakończeniu. Oczywiście układ taki może zostać zakłócony przez dopływ ścieków zawierających duże stężenia związków azotowych. W warunkach aerobowych azotany (V) są trwałe, natomiast w warunkach anaerobowych i w obecności mikroorganizmów ulegają redukcji do azotanów (III) lub amoniaku (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Gibczyńska, 2013). Podwyższone stężenia azotanów (V) w wodach powierzchniowych, zwłaszcza w jeziorach i zbiornikach zaporowych, przyczyniają się do przyspieszenia eutrofizacji, co powoduje obniżenie przydatności zanieczyszczonych wód do celów komunalnych ze względu na częste i masowe „zakwity" glonów, które powodują pogorszenie właściwości fizycznych i organoleptycznych wód (Hermanowicz i in. 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010). Jony azotanowe (V) występują zwykle w ściekach świeżych, natomiast w zagniłych aniony te stosunkowo szybko ulegają redukcji do azotanów (III) i amoniaku. W ściekach oczyszczanych metodą osadu czynnego lub w złożach zraszanych zawartość azotanów (V) uzależniona jest od ogólnego obciążenia ścieków związkami azotu oraz sposobu ich oczyszczania. Kontrola zawartości azotanów (V) w ściekach ma bardzo istotne znaczenie jako wskaźnik przy ocenie efektywności pracy oczyszczalni ścieków (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010).

Oznaczanie azotanów (V) powinno być wykonane w dniu pobrania próbki do badań. Najczęściej stosowanymi metodami oznaczania zawartości azotanów (V) są:

- metoda kolorymetryczna z salicylanem sodu (PN-C04576-08:1982),
- metoda kolorymetryczna z p-fluorofenolem (PN-82/C-04576.09).

2.5.4. Azot ogólny i azot Kjeldahla

Azot ogólny obejmuje wszystkie związki azotu nieorganiczne, czyli amoniak, azotany (III), azotany (V), oraz organiczne obecne w wodzie (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010; Gibczyńska, 2013). Zawartość azotu ogólnego oblicza się jako sumę zawartości wszystkich jego form (Hermanowicz i in., 1999):

$$N_{ogólny} = N\text{–}NH_4^+ + N\text{–}NO_2^- + N\text{–}NO_3^- + N_{organiczny}$$

W wodach powierzchniowych występują organiczne związki azotowe należące do grupy związków białkowych, np. białka, peptony, aminokwasy, oraz związki organiczne, tzw. niebiałkowe, np. mocznik, pirydyna, aminy i inne. Azot zawarty w tych związkach przyjęto nazywać organicznym, w odróżnieniu od azotu nieorganicznego, obejmującego amoniak, azotany (III) i azotany (V) (Szczykowska, Siemieniuk, 2010). W wodach powierzchniowych w sezonie wegetacyjnym wśród form azotu dominuje zwykle forma organiczna (w tym często powyżej połowy zawartości to substancja organiczna rozpuszczona), ewentualnie razem z azotanową, jeśli jej nadmiar nie zostanie wykorzystany przez rośliny. Azot organiczny dopływa głównie z erodowanymi cząsteczkami gleby, ale także w postaci substancji organicznej rozpuszczonej (Kajak, 2001). Azot organiczny może być pochodzenia naturalnego, roślinnego i zwierzęcego, powstały z obumarłych szczątek roślin i organizmów zwierzęcych żyjących w wodzie lub doprowadzonych do wody ze ściekami. Źródłem azotu organicznego w wodach powierzchniowych mogą być również bezpośrednio zrzuty ścieków przemysłowych i miejskich. Związki organiczne zawierające azot wprowadzone do odbiornika stanowią jego długotrwałe zanieczyszczenie, ponieważ stosunkowo wolno ulegają one biochemicznemu rozkładowi. W warunkach beztlenowych, jakie zazwyczaj panują w strefie bliskiej ogniskom zanieczyszczenia, zawartość azotu organicznego jest znacznie podwyższona i z tego powodu oznaczanie tej jego formy często jest traktowane jako wskaźnik bliskości ogniska zanieczyszczenia (Hermanowicz i in., 1999; Szczykowska, Siemieniuk, 2010).

Do oznaczania azotu ogólnego stosuje się tzw. metodą Kjeldahla, w której organiczne związki azotu poddawane są mineralizacji w stężonym kwasie siarkowym (VI) do amoniaku, który następnie jest oddestylowywany i oznaczany miareczkowo (PN-C 04576-12:1973). Wynik podaje się jako azot ogólny Kjeldahla (TKN), według wzoru:

$$N_{ogólny} = N\text{–}NH_4^+ + N_{organiczny}$$

2.5.5. Fosfor ogólny

W porównaniu do innych pierwiastków fosfor w wodach naturalnych występuje w małych ilościach, ale jego znaczenie dla procesów życiowych jest bardzo duże. Organizmy kumulują znaczne ilości fosforu w postaci np. składników kwasów nukleinowych, białek, fosforanu wapnia czy kwasu adenozynotrifosforanowego, toteż jego nagromadzenie przez organizmy jest dużo większe niż w przypadku innych pierwiastków. To sprawia, że to właśnie ten pierwiastek ma decydujące znaczenie w produkcji biologicznej (Kajak, 2001). W wodach powierzchniowych odnajdujemy cztery główne formy fosforu: cząsteczkowy organiczny, cząsteczkowy mineralny, rozpuszczony organiczny i rozpuszczony mineralny, które razem noszą nazwę fosforu całkowitego. Rośliny przyswajają jedynie formy fosforu mineralnego rozpuszczonego występującego w postaci ortofosforanów. Glony i bakterie mają zdolność przemiany nieprzyswajalnych form azotu organicznego w ortofosforany dzięki wyspecjalizowanym enzymom, tzw. fosfatazom (Giziński, Falkowska, 2003). Formy ortofosforanów występujących aktualnie w wodzie zależą w dużej mierze od jej odczynu. W wodach o pH <6 znajdziemy najwięcej jonów $H_2PO_4^-$, a w wodach o pH > 7 – HPO_4^{2-}. Jony PO_4^{3-} występują w małych ilościach jedynie w wodach zasadowych (pH > 8,5), a kwas H_3PO_4 w wodach kwaśnych o pH < 6 (Dojlido, 1995). Inne rozpuszczalne formy fosforu to np. nieorganiczne skondensowane fosforany (pirofosforany, tripolifosforany, trimetafosforany), organiczne fosforany (fosforany cukrowe i izotynolu, fosfolipidy, fosfoaminy, fosfoproteidy) oraz organiczne skondensowane fosforany (Dojlido, 1995). Ze względu na różne formy występowania fosforu w wodach należy wybrać odpowiednią metodykę ich oznaczania. Fosfor ogółem oznacza się poprzez mineralizację próbek wody i oznaczanie sumy wszystkich związków fosforu w postaci ortofosforanów (PN-EN ISO 6878:2000). Zawartość ogólną polifosforanów można oznaczyć po przeprowadzeniu ich hydrolizy do ortofosforanów. Fosfor organiczny ogólny oblicza się z różnicy fosforu ogólnego i sumy ortofosforanów oraz polifosforanów. Ortofosforany ogólne oznacza się bezpośrednio, bez hydrolizy i mineralizacji, z zastosowaniem molibdenianu amonu i chlorku cyny (II), zgodnie z metodyką PN-EN ISO 6878:2006 (Hermanowicz i in., 1999; Gibczyńska, 2013).

3. Mechaniczne metody uzdatniania wody

Mechaniczne procesy uzdatniania wody są to wstępne metody służące do usuwania grubszej zawiesiny znajdującej się w wodzie. Zaliczamy do nich:

- cedzenie,
- sedymentację,
- filtrację.

Cedzenie jest to oddzielanie od wody ciał stałych pływających, zawieszonych lub przemieszczających się wraz ze strumieniem wody. Przeważnie są to: szczątki roślin, gałęzie, liście oraz większe skupiska glonów itp., a ciała te mogą osiągać różne rozmiary. Cedzenie odbywa się podczas przepływu cieczy przez przegrodę lub ośrodek porowaty. Proces ten może zachodzić na kratach lub sitach. Podczas cedzenia z wody usuwane są zanieczyszczenia o rozmiarach powyżej 0,2 mm. Kraty stosowane są przeważnie w ujęciach wód powierzchniowych w celu niedopuszczenia do pomp, pływających i zawieszonych w wodzie, zanieczyszczeń, które mogłyby utrudniać prawidłowe ich działanie (Piotrowski, Roman, 1974). Rolą krat jest ochrona otworu wlotowego ujęcia wody. Sita są instalowane tuż za kratami w celu zatrzymania drobniejszych zanieczyszczeń mechanicznych oraz żywych organizmów znajdujących się w wodzie. Wielkość oczek w sitach wynosi od 2 x 2 do 5 x 5 mm. Sita należy co pewien czas czyścić, dlatego też w jednej komorze przepływowej należy montować dwa sita z możliwością ich demontowania (Nawrocki, Biłozor, 2000). Mikrosita służą do zatrzymywania bardzo drobnych zanieczyszczeń. Mają postać bębna pokrytego gęstą tkaniną o dobrej przepuszczalności wody. Tkaninę tę stanowi najczęściej metalowa mikrosiatka o oczkach rzędu kilkudziesięciu mm (Heidrich, 1980; Nawrocki, Biłozor, 2000).

Sedymentacja jest to proces opadania zawiesiny w cieczy w wyniku działania siły grawitacji lub sił bezwładności. Sedymentacji ulegają zawiesiny o gęstości większej niż gęstość cieczy, prowadzi więc ona do rozdziału substancji niejednorodnych, a kryterium podziału jest gęstość.

Opadanie cząstek w wodzie jest zjawiskiem złożonym i zależy m.in. od ich stężenia, wymiaru, kształtu, gęstości i temperatury oraz prędkości i kierunku przepływu wody. W zależności od charakteru i ilości zawiesin wyróżnia się (Wierzbicki, 1996; Kowal, Świderska-Bróż, 1997):

- opadanie cząstek ziarnistych,
- opadanie cząstek kłaczkowatych,
- sedymentacja strefowa.

Sedymentacja cząstek ziarnistych – początkowo cząstki ziarniste opadają ruchem przyspieszonym. Po pewnym czasie następuje równowaga między siłami oporu w ruchu a siłą ciężkości i rozpoczyna się opadanie jednostajne. Prędkość opadania zawiesin zależy od ich postaci, wymiarów, ciężaru właściwego i temperatury (Wierzbicki i in., 1996).

Sedymentacja zawiesin kłaczkowatych – cząsteczki zawiesiny kłaczkowatej podczas opadania, wskutek aglomeracji, czyli łączenia się cząstek zawiesiny w cząstki o większych rozmiarach, zwiększają swoją masę i objętość, co powoduje wzrost szybkości ich opadania. Prędkość sedymentacji jest wprost proporcjonalna do wielkości cząstki i jej gęstości (Wierzbicki, 1996; Nawrocki, Biłozor, 2000).

Sedymentacja strefowa – zachodzi w cieczy, w której zawartość zawiesin kłaczkowatych przekracza 100g/cm^3 lub gdy zawiesina niekłaczkująca występuje w znacznych ilościach. W procesie tym oprócz sedymentacji zachodzi jeszcze proces zagęszczania osadu. Ze względu na zdolność opadania dzielimy zawiesiny na łatwo opadające, trudno opadające i nieopadające (Wierzbicki, 1996).

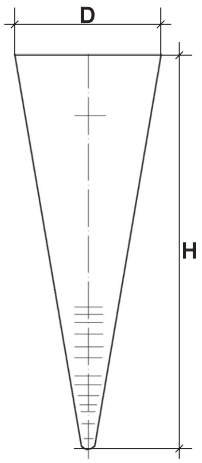
Ze względu na warunki hydrauliczne wyróżniamy:

a) opadanie swobodne,
b) opadanie skupione.

Opadanie swobodne zachodzi, gdy liczba cząstek jest niewielka. W takim przypadku każda cząstka opada oddzielnie, nie oddziałując na sąsiednie i nie zmieniając właściwości fizycznych. Opadanie swobodne zachodzi najczęściej dla cząstek ziarnistych. Gdy mamy do czynienia ze znacznym stężeniem cząstek, zachodzi proces **opadania skupionego**. Wtedy cząstki oddziałują na siebie i przez wzajemne zderzanie tworzą aglomeraty. W wyniku tego zakłócone są prawa rządzące opadaniem cząstki pojedynczej. Dla zawiesin ziarnistych (takich, które nie tworzą aglomeratów) opadanie skupione nazywane jest **opadaniem zakłóconym**. W jego trakcie tworzą się wiry, które powodują wypychanie mniejszych cząstek ku górze, zmieniając tym samym ich prędkość opadania (Kowal, Świderska-Bróż, 1997).

Zatrzymanie łatwo opadających zawiesin naturalnych lub wytworzonych (np. w procesie koagulacji lub chemicznego strącania), zawartych w uzdatnianej wodzie, przeprowadza się w osadnikach. Osadniki w zależności od kierunku przepływu w nich wody można podzielić na: poziome, pionowe, poziomo-pionowe i odśrodkowe (Wierzbicki, 1996).

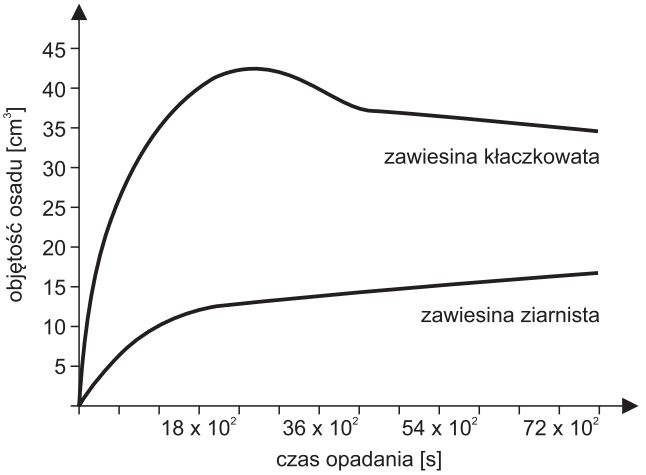
Proces sedymentacji można badać laboratoryjnie za pomocą leja Imhoffa i cylindra Spillnera. Oba przyrządy stanowią modele osadników i zapewniają warunki sedymentacji zbliżone do osadników naturalnych. Lej Imhoffa (rysunek 3.1) stanowi odwrócony stożek o kubaturze roboczej 1 dm^3, który w dolnej części zawiera wyskalowaną podziałkę w centymetrach sześciennych. Umożliwia ona odczytanie ilości zawiesiny opadłej na dno po określonym czasie.



Rysunek 3.1. Lej Imhoffa

Źródło: opracowanie własne.

Na podstawie zależności objętości opadłej zawiesiny w funkcji czasu sporządza się krzywe sedymentacji, które pozwalają ustalić rodzaj opadającej zawiesiny. Gdy krzywa rośnie cały czas podczas sedymentacji lub ustala się na stałym poziomie, wówczas w wodzie występuje zawiesina ziarnista (rysunek 3.2). Jeżeli ilość osadu na krzywej rośnie do pewnego momentu i następuje kompresja osadu, wówczas w wodzie występuje zawiesina kłaczkowata (Sawiniak i in., 1993; Magrel, 2000; Gala i in., 2010).



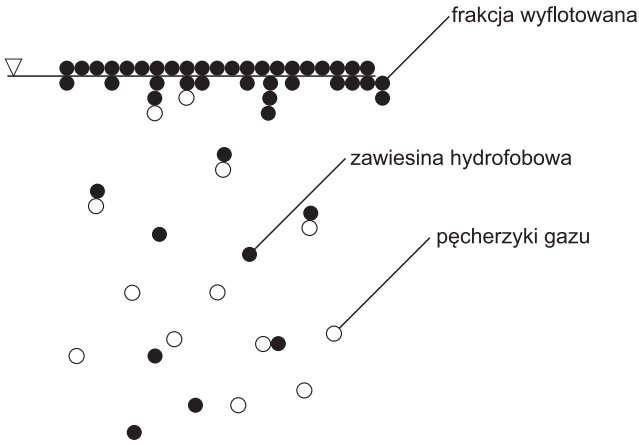
Rysunek 3.2. Krzywe sedymentacji zawiesiny ziarnistej i kłaczkowatej

Źródło: opracowanie własne.

Flotacja jest procesem separacji fazy stałej od fazy ciekłej, polegającym na wynoszeniu cząstek o gęstości mniejszej od gęstości cieczy na jej powierzchnię (rysunek 3.3). Można ją traktować jako szczególny przypadek sedymentacji. Stosuje się ją do usuwania zawiesin, które w wyniku koagulacji tworzą cząstki osadu o małej gęstości, trudno usuwalne w procesie sedymentacji. Proces flotacji polega na wprowadzeniu do wody powietrza, którego pęcherzyki przyklejają się do cząstek wytworzonego w wyniku koagulacji osadu. W efekcie gęstość cząstek zostaje zmniejszona i zostają one wyniesione na powierzchnię komory flotacji (Suschka, 1981; Kowal, Świderska-Bróż, 1997; Nawrocki, Biłozor, 2000).

Ze względu na to, iż pęcherzyki gazu można wytwarzać w komorze flotacji kilkoma sposobami, wyróżniamy kilka rodzajów flotacji:

- flotację ciśnieniową,
- flotację sprężonym powietrzem,
- mikroflotację (odmiana flotacji sprężonym powietrzem),
- ozoflotację.



Rysunek 3.3. Flotacja

Źródło: opracowanie własne.

W trakcie flotacji ciśnieniowej woda pod ciśnieniem jest nasycana powietrzem i kierowana do komory flotacji, a w wyniku spadku ciśnienia podczas wypływu wody do komory powstają mikropęcherzyki powietrza. Podczas flotacji sprężonym powietrzem pęcherzyki gazu uzyskuje się przez wprowadzanie do komory flotacji powietrza za pomocą dyfuzorów drobnopęcherzykowych. W mikrofiltracji różnica polega na wprowadzeniu powietrza przez dyfuzory w zbiorniku mającym wydzielony segment o dużej głębokości (około 10 m), który podzielony jest przegrodą, dzięki czemu strumień najpierw płynie pionowo w dół (tu wprowadzane jest powietrze),

a następnie pod przegrodą zmienia kierunek o 180° i dzięki temu w pierwszej części pęcherzyki powietrza wynoszą część osadu do góry, a w drugiej, w miarę zmniejszania ciśnienia słupa wody, wydzielają się mikropęcherzyki, które przyczepiają się do kłaczków pozostałego osadu, wynosząc go do góry. Ozoflotacja to proces towarzyszący procesowi ozonowania (Nawrocki, Biłozor, 2000).

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

Filtracja polega na oddzielaniu fazy stałej od ciekłej i jest procesem zapewniającym usuwanie z uzdatnianej wody cząstek o średnicy >0,1 μm podczas przepływu wody przez ośrodek porowaty. Filtracji można poddawać wodę surową, jak również wstępnie uzdatnioną w innych procesach technologicznych, takich jak np. koagulacja, napowietrzanie, utlenianie itp. (Kowal i in., 2009; Biłozor i in., 2000).

Filtracja wstępna, nazywana również filtracją mechaniczną, ma na celu usunięcie z wody wszelkich zawiesin i ciał stałych. W ten sposób możemy zabezpieczyć dalszą część instalacji i urządzenia uzdatniające wodę przed uszkodzeniami mechanicznymi, a także zamuleniem. Najczęściej proces ten odbywa się w kolumnach filtracyjnych, w których stosuje się wypełnienie z jednego rodzaju minerału bądź kilku różnych materiałów, o różnych właściwościach i wielkościach ziaren (Skoczko, 2019).

Istotą filtracji jest oddzielenie cząstek zanieczyszczeń zawieszonych w strumieniu przepływającej wody i zatrzymanie ich na powierzchni złoża lub wewnątrz porów (rysunek 3.4). Usuwane cząstki mają wymiary większe od średnicy porów materiału filtracyjnego, jednakże dzięki złożoności opisywanego procesu zatrzymywane są również cząstki o jeszcze mniejszych średnicach. W złożu filtracyjnym oprócz procesu filtracji zachodzą również procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne (Maćkiewicz, 1987; Kowal, Świderska-Bróż, 1997; Sozański i in., 2007; Nawrocki, 2010; Skoczko, 2019).

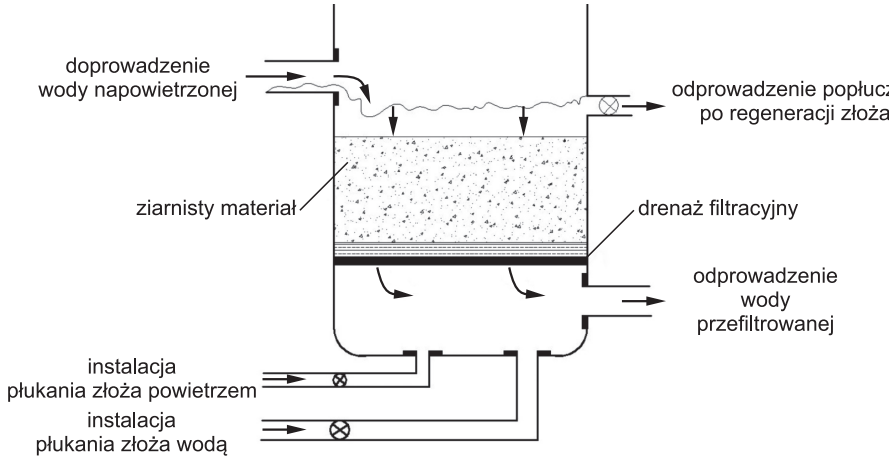
Do procesów fizycznych zachodzących w złożu filtracyjnym można zaliczyć (Nawrocki, Biłozor, 2000):

- cedzenie zawiesin zawartych w wodzie, wpływających na filtr;
- sedymentację zawiesin nad złożem filtra oraz w porach międzyziarnowych;
- dyfuzję najdrobniejszych cząstek zawartych w wodzie, które nie podlegają procesowi sedymentacji;
- przyciąganie cząstek zawiesiny przez siły elektrokinetyczne występujące na powierzchni ziaren złoża;
- proces odrywania cząstek osadu osadzonego w porach złoża przez siły wywołane przepływem wody przez złoże.

Procesy chemiczne zachodzące w złożu filtracyjnym można podzielić na dwie grupy (Nawrocki, Biłozor, 2000):

- procesy towarzyszące filtracji przez złoże bierne chemicznie,
- procesy chemiczne prowadzone na złożu aktywnym chemicznie.

Procesom fizyko-chemicznym mogą towarzyszyć procesy biologiczne, ponieważ wraz z wodą surową na filtr dostają się duże ilości drobnoustrojów. Znaczna ich część zostaje zatrzymana na powierzchni złoża w warstwie osadu wytworzonego podczas filtracji, a część z nich przedostaje się w głąb złoża. Mikroorganizmy, które znajdą tam korzystne warunki do życia, rozwijają się i po pewnym czasie ich liczba znacznie wzrasta, tworząc specyficzną warstwę zwaną błoną biologiczną (Nawrocki, Biłozor, 2000).



Rysunek 3.4. Schemat procesu filtracji

Źródło: opracowanie własne.

Klasyfikację filtrów można przeprowadzić na wiele sposobów, w zależności od przyjętego kryterium podziału. Przyjmując jako kryterium podziału sposób wymuszenia przepływu wody przez złoże filtracyjne, filtry dzielimy na (Nawrocki, Biłozor, 2000):

- otwarte (grawitacyjne), w których przepływ jest wymuszany słupem wody znajdującej się ponad złożem filtracyjnym;
- zamknięte (ciśnieniowe), w których przepływ wody jest uzyskiwany dzięki ciśnieniu wywołanemu przez pompy podające wodę do filtra.

Biorąc pod uwagę prędkość filtracji, czyli wydajność filtra uzyskiwaną przez jednostkę powierzchni złoża filtracyjnego, filtry można podzielić na (Nawrocki, Biłozor, 2000):

- powolne o prędkości filtracji rzędu 0,1-0,5 m/h;
- pospieszne o prędkości filtracji rzędu 1-20 m/h;
- superpospieszne o prędkości filtracji rzędu kilkudziesięciu m/h.

Ze względu na liczbę warstw materiału filtracyjnego filtry dzielimy na (Nawrocki, Biłozor, 2000):

- jednowarstwowe – wypełnione jednym rodzajem materiału filtracyjnego;
- wielowarstwowe – wypełnione wieloma warstwami materiałów filtracyjnych o zróżnicowanej gęstości i uziarnieniu dobranym tak, aby podczas płukania filtrów nie nastąpiło wymieszanie warstw.

Ze względu na rodzaj procesu zachodzącego w złożu filtracyjnym można wyróżnić filtry (Nawrocki, Biłozor, 2000):

- do mechanicznego cedzenia zawiesin zawartych w wodzie;
- kontaktowe, w których prowadzony jest proces koagulacji i flokulacji zawiesin w złożu filtracyjnym i zatrzymywania ich na powierzchni ziaren materiału filtracyjnego;
- katalityczne, w których złoże filtracyjne katalizuje procesy chemicznego usuwania zanieczyszczeń zawartych w uzdatnianej wodzie;
- biologicznie aktywne, gdzie na ziarnach złoża zostaje wytworzona błona biologiczna zawierająca mikroorganizmy wykorzystujące zanieczyszczenia zawarte w wodzie do swoich procesów życiowych, w tym budowy biomasy komórek;
- sorpcyjne, w których zachodzi proces adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni ziaren materiału filtracyjnego lub wewnątrz ich porów;
- jonowymienne, w których przebiega odwracalny proces wymiany kationów (kationity) lub anionów (anionity) zawartych w wodzie na jony przyłączone do grup aktywnych jonitu.

Podczas filtracji woda przepływa w określonym kierunku i z odpowiednią prędkością przez złoże filtracyjne, które stanowi materiał porowaty. Najczęściej stosowanymi materiałami filtracyjnymi są: piasek kwarcowy, węgiel antracytowy i granulowany węgiel aktywny. Materiały filtracyjne spełniają swoje zadanie wówczas, gdy charakteryzują się właściwym uziarnieniem, porowatością, gęstością, wytrzymałością mechaniczną (na kruszenie i ścieranie) oraz składem chemicznym. Bardzo istotnym parametrem jest ich czystość, tzn. brak możliwości ługowania z nich zanieczyszczeń przez przepływającą wodę (Kowal, Świderska-Bróż, 1997).

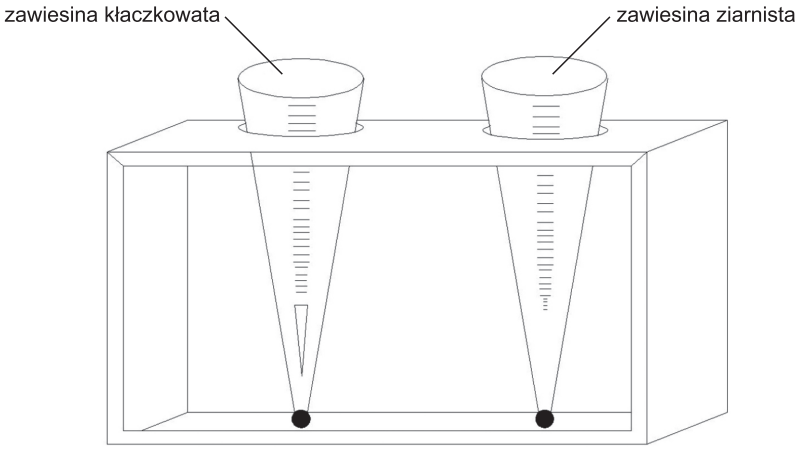
Efekt końcowy procesu filtracji stosowanego w układach technologicznych uzdatniania wody zależy od:

- jakości wody uzdatnianej wprowadzanej na filtr,
- rodzaju materiału filtracyjnego,
- uziarnienia warstwy filtracyjnej,
- wysokości warstwy złoża,
- rodzaju filtra (jednowarstwowy lub wielowarstwowy),
- prędkości przepływu przez złoże.

Efektywność działania filtrów w procesach technologicznych przyjęto określać na podstawie wskaźników jakości wody uzdatnianej przed i po procesie filtracji oraz na podstawie szybkości przyrostu strat ciśnienia złoża i jego chłonności (Wąsowski, 1997).

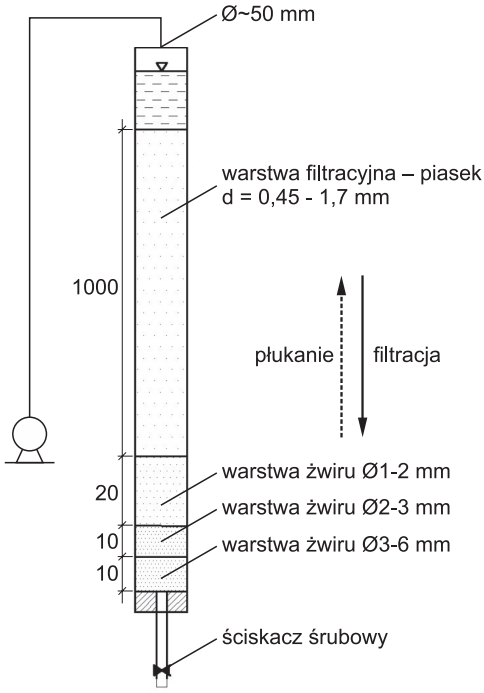
Celem ćwiczenia jest określenie skuteczności usuwania zawiesin z wody operacjami jednostkowymi stosowanymi w układach technologicznych uzdatniania wody.

Stanowiska badawcze w tym ćwiczeniu stanowią leje Imhoffa (rysunek 3.5) oraz model filtru piaskowego (rysunek 3.6).



Rysunek 3.5. Stanowisko do obserwacji objętości zawiesin w lejach Imhoffa

Źródło: opracowanie własne.



Rysunek 3.6. Stanowisko do filtracji zawiesin

Źródło: opracowanie własne.

Ćwiczenie 1: Badanie zmienności zawiesiny sedymentującej

Badane próbki o objętości 1 dm^3 zawierające zawiesiny (pierwsza – ziarniste, druga – kłaczkowate) należy umieścić w lejach Imhoffa. Ciecze w lejach pozostawić do sedymentacji, czyli osadzenia. Po upływie odpowiedniego czasu od chwili napełnienia odczytać objętość osiadłych zawiesin każdego typu. Przed każdym odczytem lej Imhoffa należy kilka razy obrócić wokół osi pionowej, tak aby opadły cząstki zawiesin przyczepione do ścianek leja.

Wynikiem oznaczenia jest objętość zawiesin po upływie założonego czasu przebywania badanej próbki w leju wyrażona w cm^3/dm^3. Otrzymane wyniki należy przedstawić tabelarycznie (tabele I-III). Następnie należy obliczyć procent sedymentacji dla każdego czasu sedymentacji, przyjmując jako 100% początkową objętość osadu, czyli 1000 cm^3. Oprócz tabelarycznego zestawienia wyników należy przedstawić je graficznie w układzie współrzędnych, odkładając na osi odciętych czas obserwacji, a na osi rzędnych obliczony procent sedymentacji.

Tabela I. Zmienność objętości zawiesiny sedymentującej oraz procent sedymentacji w określonych odstępach czasu

Rodzaj zawiesiny	**Objętość zawiesiny [cm^3/dm^3] po czasie [min]**							
Zawiesina kłaczkowata	2	5	10	15	20	30	45	60
Procent sedymentacji								
Zawiesina ziarnista	2	5	10	15	20	30	45	60
Procent sedymentacji								

Ponadto w próbkach wody, zarówno przed sedymentacją, jak i po niej, oznaczyć: barwę, mętność, zawiesinę i $ChZT_{Mn}$.

Tabela II. Analiza wody przed sedymentacją i po sedymentacji

Rodzaj zawiesiny	**Oznaczenie**	**Jednostka**	**Woda**		**Efekt usunięcia [%]**
			przed sedymentacją	**po sedymentacji**	
Ziarnista	barwa	mg Pt/dm^3			
	mętność	mg SiO_2/dm^3			
	zawiesina	mg/dm^3			
	$ChZT_{Mn}$	mg O_2/dm^3			

Rodzaj zawiesiny	Oznaczenie	Jednostka	Woda		Efekt usunięcia [%]
			przed sedymentacją	po sedymentacji	
Kłaczkowata	barwa	mg Pt/dm^3			
	mętność	mg SiO_2/dm^3			
	zawiesina	mg/dm^3			
	$ChZT_{Mn}$	mg O_2/dm^3			

Procent usunięcia uzyskany podczas procesu sedymentacji należy obliczyć według wzoru:

$$\% \text{ usunięcia} = (W_{przed} - W_{po}/W_{przed)} \cdot 100\%$$

gdzie:
W_{przed} – oznaczany wskaźnik w próbce surowej,
W_{po} – oznaczany wskaźnik w próbce po procesie sedymentacji.

Ćwiczenie 2: Badanie wpływu prędkości filtracji na efekt usunięcia zanieczyszczeń

Badaną próbkę wody, zawierającą zawiesinę ziarnistą i kłaczkowatą, należy przefiltrować przez złoże piaskowe przy dwóch różnych prędkościach podanych przez prowadzącego zajęcia. Następnie uzyskane wyniki zestawić w formie tabelarycznej.

Tabela III. Wpływ prędkości filtracji na efekt usunięcia zanieczyszczeń

Oznaczenie	Jednostki	Woda surowa	Filtracja przy dwóch prędkościach [dm^3/min]			
			…. dm^3/min	efekt usunięcia [%]	…. dm^3/min	efekt usunięcia [%]
Barwa	mg Pt/dm^3					
Mętność	mg SiO_2/dm^3					
Zawiesina	mg/dm^3					
$ChZT_{Mn}$	mg O_2/dm^3					

Sprawozdanie powinno zawierać:

- krótki opis zakresu i sposobu wykonania badania;
- ocenę jakości wody surowej;
- omówienie wyników poszczególnych serii badań;
- wnioski końcowe zawierające porównanie wyników uzyskanych podczas ćwiczeń z danymi literaturowymi i obowiązującymi normami dotyczącymi wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze.

4. Odżelazianie i odmanganianie

Związki żelaza występują powszechnie w wodach naturalnych w formie rozpuszczonej (roztwór rzeczywisty), koloidalnej lub jako zawiesina, w zależności od zawartości substancji organicznych, tlenu, ditlenku węgla oraz działalności mikroorganizmów i odczynu pH wody. Mogą one pochodzić z różnych źródeł: z gruntu, z zanieczyszczeń ściekami czy z korozji urządzeń. Zawartość żelaza spotykana w wodach naturalnych wynosi od ilości śladowych do kilkunastu, a nawet kilkudziesięciu miligramów w decymetrze sześciennym. Wody żelaziste mają wiele ujemnych własności: nieprzyjemny, specyficzny zapach i smak, skłonność do osadzania szlamów w rurociągach i grzejnikach, pozostawianie plam na pranych tkaninach, pokrywanie żółtymi plamami porcelany i szkła, a także negatywny wpływ na jakość produktów spożywczych i niektórych przemysłowych (Granops, Tomaszek, 1982; Granops, Kaleta, 2005).

W wodach naturalnych związkom żelaza towarzyszą związki manganu, przeważnie jednak w mniejszych ilościach. Mangan należy do związków charakterystycznych dla wód podziemnych i najczęściej występuje jako $Mn(HCO_3)_2$, rzadziej jako $MnSO_4$. W wodach powierzchniowych obecny jest w postaci związków organicznych (pochodzących z rozkładu martwych części roślinnych) lub przedostaje się do nich wraz ze ściekami przemysłowymi. Jego obecność w wodzie może powodować rozwój bakterii manganowych, zatykających przewody i pogarszających smak wody. Sole manganu powodują powstawanie na powierzchni wody brunatnego nalotu i plam na tkaninach pranych w takiej wodzie (Granops, Tomaszek, 1982; Granops, Kaleta, 2005). Zawartością związków żelaza i manganu oraz dwutlenku węgla charakteryzują się głównie wody podziemne. Usuwanie dwutlenku węgla podyktowane jest właściwościami korozyjnymi wody, natomiast obecność związków żelaza i manganu w wodzie powoduje (Kurowski, 1984):

- jej nieprzyjemny zapach i smak,
- zarastanie przewodów,
- plamienie tkanin i porcelany,
- pogorszenie jakości produktów spożywczych oraz niektórych przemysłowych.

Związki żelaza i manganu występujące w wodach to przeważnie wodorowęglany, wodorotlenki, węglany, a nieraz siarczany i chlorki. Żelazo występuje również w postaci połączeń kompleksowych ze związkami organicznymi, głównie kwasami humusowymi. Występowaniu połączeń żelaza z kwasami humusowymi towarzyszy często brunatna barwa wody oraz jej podwyższona utlenialność. Natomiast podatność manganu na tworzenie kompleksów ze związkami humusowymi jest niewielka, dlatego występuje on w wodach głównie w postaci soli i kompleksów nieorganicznych (Janosz-Rajczyk, 2005). Zawartość żelaza wynosi od części miligrama do kilku, a nawet kilkudziesięciu miligramów w litrze wody, mangan natomiast stanowi na ogół dziesiątą część zawartości żelaza, jednak rzadko jego zawartość w wodzie ujmowanej przekracza 2 mg/dm^3. Składniki te mogą występować w wodzie

w postaci rozpuszczonej, koloidalnej lub jako zawiesina, zależnie od zawartości w wodzie tlenu, dwutlenku węgla, substancji organicznych, aktywności mikroorganizmów i pH wody. W wodach powierzchniowych w warunkach tlenowych żelazo występuje głównie w postaci nierozpuszczalnych związków Fe(III), a mangan – w formie rozpuszczonych związków manganu Mn(II) (Apolinarski i in., 2008).

Przy usuwaniu związków żelaza i manganu z wody zasadnicze znaczenie dla doboru technologii ma rodzaj połączeń, w jakich występują te pierwiastki. Dlatego też duże znaczenie ma fakt, czy uzdatniana woda jest pobierana z ujęć wód podziemnych, czy powierzchniowych. Do wód podziemnych związki żelaza i manganu przedostają się najczęściej wskutek ługowania rud oraz skał, zachodzącego pod wpływem agresywnego dwutlenku węgla. Proces ten dla wybranych związków przedstawiają równania (Janosz-Rajczyk, 2005):

$$FeCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Fe(HCO_3)_2$$

$$FeS + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow Fe(HCO_3)_2 + H_2S$$

$$MnCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Mn(HCO_3)_2$$

Żelazo i mangan mogą być również wymywane do wód podziemnych wskutek działania mikroorganizmów, oddziaływania takich jonów, jak SO_4^{2-}, OH^- i H^+ oraz poprzez tworzenie kompleksów ze związkami organicznymi. W wodach podziemnych żelazo może być ługowane pod wpływem tlenu według reakcji:

$$2FeS_2 + 7O_2 + H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

Istota odżelaziania wody polega na utlenianiu jonów Fe(II) do Fe(III) i usuwaniu wytrąconych związków $Fe(OH)_3$ z oczyszczonej wody w procesie sedymentacji i filtracji. Procesy hydrolizy nieorganicznych związków żelaza, a następnie utlenianie jonów Fe(II) do Fe(III) przebiegają łatwiej niż hydroliza związków manganu i utlenianie jonów Mn(II) do Mn(IV) (Kowal, 1977; Kowal, Świderska-Bróż, 1997).

Istota odmanganiania polega na utlenianiu jonów Mn(II) do Mn(IV) i wytrącaniu ich w postaci $MnO_2 \cdot xH_2O$ (związek trudno rozpuszczalny). Związki manganu dwuwartościowego obecne w wodach podziemnych są trwalsze i nie ulegają hydrolizie tak łatwo jak sole żelaza (II), nawet przy zawartości manganu ≥10 mg Mn/dm^3. Hydroliza przebiega wolno, a mangan w obecności tlenu i przy stężeniu 10^{-5} mola Mn/dm^3 utlenia się przy pH > 9,5 (9,6) (Kowal, 1977; Kowal, Świderska-Bróż, 1997).

Usuwanie z wody żelaza i manganu (odżelazianie i odmanganianie) polega na utlenianiu rozpuszczalnych związków dwuwartościowego żelaza i manganu do trudno rozpuszczalnych związków tych metali o wyższej wartościowości. W wyniku tego powstają uwodnione tlenki trójwartościowego żelaza i trój- oraz czterowartościowego manganu, które można oddzielić od wody metodami mechanicznymi, głównie

przez filtrację. Jako utleniacz wykorzystywany jest przede wszystkim tlen z powietrza atmosferycznego oraz nadmanganian potasu. Możliwe jest stosowanie również innych utleniaczy, takich jak: ozon, chlor, dwutlenek chloru czy nadtlenek wodoru (Apolinarski i in., 2008; Wygoda, 2019).

Proces odżelaziania i odmanganiania jest procesem złożonym i składa się z szeregu procesów jednostkowych, którymi są (Apolinarski i in., 2008):

- hydroliza rozpuszczonych soli dwuwartościowego żelaza i manganu,
- utlenianie produktów hydrolizy i powstawanie trudno rozpuszczalnych związków żelaza i manganu,
- koagulacja i flokulacja tych związków,
- mechaniczne oddzielanie powstałych zawiesin przez osadzanie i filtrowanie,
- sorpcja i kataliza jako procesy współpracujące.

Szybkość i warunki przebiegu wymienionych procesów jednostkowych zależą od składu i własności wody oraz stosowanych metod i parametrów technologicznych. Decydujące znaczenie mają tu przede wszystkim: odczyn wody, zawartość wolnego dwutlenku węgla, rodzaj związku, w jakim występuje żelazo w wodzie, ilość i rodzaj stosowanego utleniacza oraz parametry technologiczne procesu filtrowania. Należy tu podkreślić, że chociaż podstawy procesów odżelaziania i odmanganiania są takie same, to warunki przebiegu procesów jednostkowych i związane z tym wartości liczbowe czynników technologicznych są tak różne, że wymaga to niekiedy stosowania odmiennych metod usuwania wspomnianych domieszek. Wynika to przede wszystkim z faktu, że utlenianie jonu manganu (II) przebiega przy znacznie wyższym potencjale niż jonu żelaza (II). Stwarza to więc konieczność stosowania silniejszych utleniaczy niż tlen atmosferyczny lub, jeżeli utleniaczem jest tlen, wytworzenia silnie alkalicznego środowiska działającego katalitycznie (pH > 10). Tymczasem przy utlenianiu jonu żelaza (II) tlenem atmosferycznym wystarczający jest odczyn powyżej 7, na ogół nieprzekraczający pH = 8,2-8,5. Należy również dodać, że w odróżnieniu od żelaza, metody usuwania manganu nie są ściśle zależne od rodzaju związku chemicznego, w jakim mangan występuje w wodzie (Wąsowski, 1997).

Metody usuwania żelaza z wody (Wierzbicki, 1996; Granops, Kaleta, 2005):

- filtrowanie na filtrach piaskowych – metoda ta jest skuteczna, gdy żelazo występuje na najwyższym stopniu utlenienia (+3), np. w postaci $Fe(OH)_3$;
- napowietrzanie (aeracja) wody i jej filtrowanie przez filtr piaskowy – metodę tę stosuje się wówczas, gdy żelazo występuje w formie żelaza (+2); związki żelaza występujące w wodzie ulegają hydrolizie według następujących reakcji:

$$Fe(HCO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H_2CO_3$$

$$FeSO_4 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2SO_4$$

Aby proces hydrolizy przebiegał z wymaganą szybkością, konieczne jest usunięcie kwaśnych produktów powyższych reakcji. Ditlenek węgla z rozkładu kwasu

węglowego usuwany jest podczas napowietrzania, a kwas siarkowy neutralizowany przez zasadowość wody. Podczas napowietrzania wody następuje utlenienie żelaza tlenem rozpuszczonym w wodzie według reakcji:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 10\ H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 8H^+$$

Szybkość reakcji utleniania zależy w dużym stopniu od odczynu (pH) wody. Wymagany jest odczyn powyżej 6,8 pH.

Powstały słabo rozpuszczalny $Fe(OH)_3$ usuwany jest w drodze filtracji, napowietrzania, sedymentacji i filtracji.

Typowe konfiguracje procesów są następujące:

- Utlenianie chemiczne i filtracja – układ ten stosuje się wówczas, gdy skuteczność utleniania żelaza tlenem rozpuszczonym w wodzie jest niewielka, np. przy niskim odczynie lub przy obecności w wodzie dużej ilości związków organicznych. Jako skuteczne utleniacze wykorzystuje się: chlor (Cl_2), ozon (O_3) oraz nadmanganian potasu ($KMnO_4$).
- Alkalizacja, napowietrzanie, sedymentacja i filtracja – układ ten stosuje się w przypadku niskich odczynów odżelazianej wody, do alkalizacji stosuje się wapno w postaci mleka wapiennego lub wody wapiennej.
- Koagulacja – proces konieczny w przypadku występowania żelaza w połączeniu ze związkami organicznymi, najczęściej stosuje się sole glinu i wapno.
- Wymiana jonowa na kationitach – metoda ta stosowana jest do celów przemysłowych, do usunięcia z wody nawet minimalnych ilości żelaza.

Najczęściej stosowane metody odmanganiania to (Wierzbicki, 1996; Granops, Kaleta, 2005):

- Napowietrzanie i filtrowanie przez filtr piaskowy – metoda rzadko skuteczna z uwagi na wymagany alkaliczny odczyn wody.
- Alkalizacja, napowietrzanie i filtracja przez filtr piaskowy – po procesie należy przeprowadzić korektę odczynu wody, tak aby mieścił się w granicach 6,5-9,5.
- Napowietrzanie i filtrowanie przez wpracowane złoże filtracyjne, którego ziarna pokryte są dwutlenkiem manganu (MnO_2).
- Napowietrzanie i filtracja przez złoża chemicznie aktywne (rudy manganowe – piroluzyt lub brausztynowe).
- Utlenianie utleniaczami chemicznymi: chlorem (Cl_2), dwutlenkiem chloru (ClO_2), ozonem (O_3), nadmanganianem potasu ($KMnO_4$) i filtrowanie.
- Koagulacja i filtrowanie przez filtr piaskowy – proces stosowany w przypadku połączeń manganu ze związkami organicznymi.

Ze względu na łączne występowanie w wodzie żelaza i manganu proces odżelaziania i odmanganiania jest najczęściej przeprowadzany równocześnie za pomocą następujących metod (Wierzbicki, 1996):

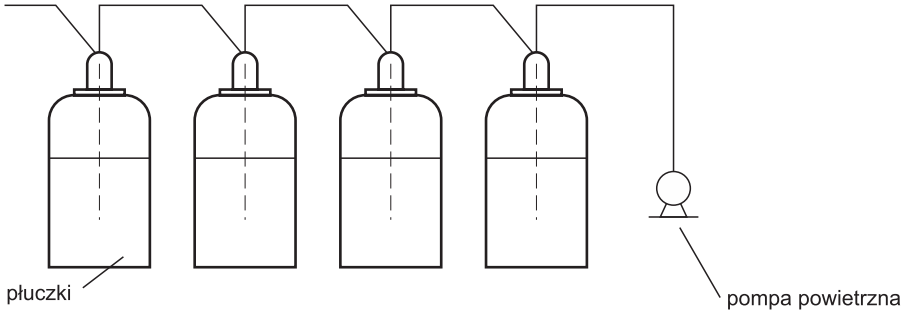
- metody aeracji i filtracji na filtrach kwarcowych i filtrach piaskowych zaszczepionych uaktywnionymi tlenkami manganu,

- metody aeracji i filtracji przez złoże z piroluzytem,
- metody wymiany jonowej,
- metody koagulacji,
- metody oksydacji za pomocą dwutlenku chloru bądź ozonu oraz przez filtrację.

Metod aeracji, wapnowania i filtracji na ogół nie zaleca się, gdyż przy tak wysokim odczynie mogą zachodzić wtórne reakcje związane z naruszeniem równowagi węglanowej, powodujące wytrącanie węglanu wapniowego i wodorotlenku magnezowego oraz pogorszenie smaku wody. Obecnie nie stosuje się również chloru do oksydacji w przypadku stwierdzenia organicznych połączeń żelaza i manganu, gdyż w czasie chlorowania mogą powstawać triochlorowcopochodne (tzw. THM-y), a związki te są kancerogenne.

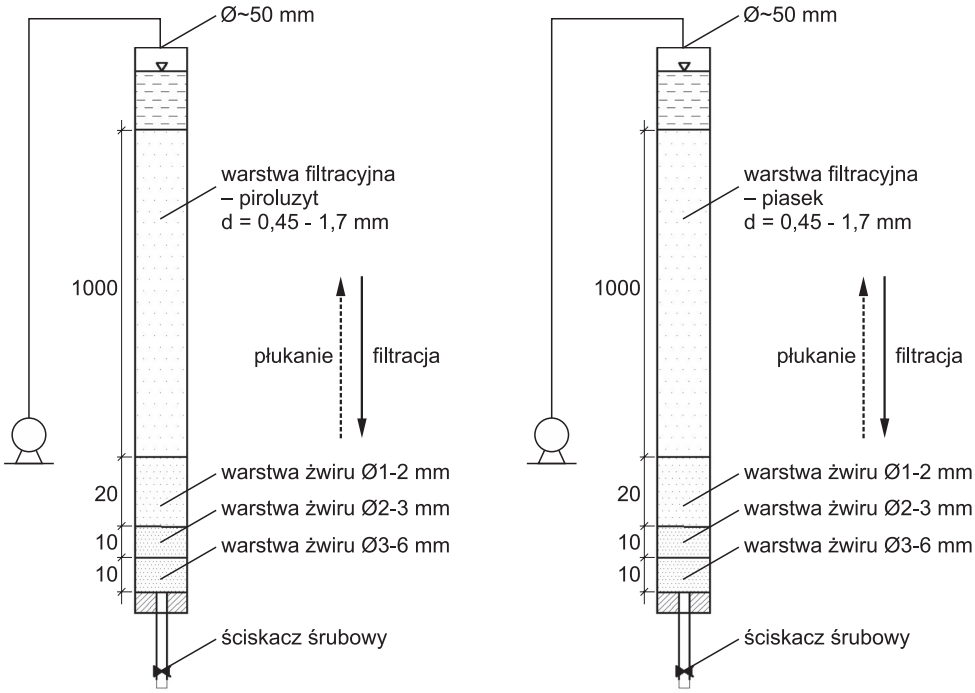
Celem ćwiczenia jest zapoznanie z metodami usuwania jonów żelaza i manganu z wody, jak również ustalenie najkorzystniejszej metody odżelaziania i odmanganiania badanej wody w celu uzyskania odpowiednich stężeń żelaza i manganu w uzdatnionej wodzie, a także określenie efektu usunięcia zanieczyszczeń.

Stanowiska badawcze w tym ćwiczeniu stanowią: laboratoryjny model do odżelaziania i odmanganiania wody metodą aeracji, alkalizacji, sedymentacji i filtrowania (rysunek 4.1) oraz laboratoryjny model do odżelaziania i odmanganiania wody za pomocą filtracji przez filtr piaskowy oraz piroluzytowy (rysunek 4.2).



Rysunek 4.1. Laboratoryjny model do odżelaziania i odmanganiania wody metodą aeracji, alkalizacji, sedymentacji i filtrowania

Źródło: opracowanie własne.



Rysunek 4.2. Laboratoryjny model do odżelaziania i odmanganiania wody za pomocą filtracji przez filtr piaskowy oraz piroluzytowy

Źródło: opracowanie własne.

Ćwiczenie 1: Odżelazianie i odmanganianie wody metodą aeracji, alkalizacji, sedymentacji i filtrowania

Do czterech **płuczek** proszę odmierzyć po 500 cm^3 badanej wody. Pierwsza płuczka powinna zawierać wodę surową, w drugiej, trzeciej i czwartej płuczce należy doprowadzić odczyn wody za pomocą wody wapiennej tak, aby pH wyniosło kolejno 8, 9, 10 lub użyć ilości podanej przez prowadzącego ćwiczenia. Następnie podłączyć natleniający model laboratoryjny do pompki i napowietrzać wodę przez 30 minut. Po napowietrzeniu należy próbki odstawić do odstania znów na około 30 minut, a następnie zdekantowane próbki przesączyć przez średni sączek ilościowy, odrzucając pierwsze 100 cm^3 przesączu. Zarówno w wodzie surowej, jak i w przesączu należy wykonać następujące oznaczenia: pH, barwy, mętności, zasadowości, kwasowości, żelaza ogólnego i manganu. Na podstawie otrzymanych wyników należy określić najmniejszą optymalną dawkę mleka wapiennego, jak również efekt usunięcia.

Tabela I. Wpływ dawki mleka wapiennego na efekt odżelaziania i odmanganiania

Oznaczenia	Jednostka	Woda surowa	Dawka ..... % wody wapiennej [mg CaO /dm³]							
			0 mg/dm³	%	..... mg/dm³	%	..... mg/dm³	%	..... mg/dm³	%
Odczyn	pH			-		-		-		-
Barwa	mg Pt/dm³									
Mętność	NTU									
Zasadowość	mval/dm³			-		-		-		-
Kwasowość	mval/dm³			-		-		-		-
Żelazo ogólne	mg Fe/dm³									
Mangan	mg Mn/dm³									

Ćwiczenie 2. Odżelazianie i odmanganianie wody za pomocą napowietrzania i filtracji przez filtr piaskowy oraz piroluzytowy

Próbkę badanej wody należy napowietrzyć i przefiltrować przez filtr piaskowy i piroluzytowy według wskazań prowadzącego ćwiczenia. Do butli o objętości 10 dm³ wprowadzić około 8 dm³ wody surowej i napowietrzać ją przez 10 minut. Bezpośrednio po napowietrzeniu wodę przefiltrować zarówno przez złoże piaskowe, jak i piroluzytowe. Pierwszą ilość filtratu w ilości około 0,5-0,7 dm³ odrzucić, a dla następnej porcji filtratu wykonać analizy podane w tabeli, identyczne jak dla wody surowej.

Tabela II. Skuteczność odżelaziania i odmanganiania wody za pomocą napowietrzania i filtracji przez filtr piaskowy

Oznaczenia	Jednostka	Woda surowa	Filtr piaskowy			
			..... l/min	efekt usunięcia [%]	..... l/min	efekt usunięcia [%]
Odczyn	pH					
Barwa	mg Pt/dm³					
Mętność	NTU					
Żelazo ogólne	mg Fe/dm³					
Mangan	mg Mn/dm³					
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm³					

Tabela III. Skuteczność odżelaziania i odmanganiania wody za pomocą napowietrzania i filtracji przez filtr piroluzytowy

Oznaczenia	Jednostka	Woda surowa	Filtr piroluzytowy			
			.... l/min	efekt usunięcia [%]	.... l/min	efekt usunięcia [%]
Odczyn	pH					
Barwa	mg Pt/dm^3					
Mętność	NTU					
Żelazo ogólne	mg Fe/dm^3					
Mangan	mg Mn/dm^3					
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3					

Sprawozdanie powinno zawierać:

- krótki opis zakresu i sposobu wykonania badania;
- ocenę jakości wody surowej oraz uzasadnienie potrzeby jej uzdatniania;
- omówienie wyników poszczególnych serii badań;
- wnioski końcowe zawierające porównanie wyników uzyskanych podczas ćwiczeń z danymi literaturowymi i obowiązującymi normami dotyczącymi wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze.

5. Koagulacja

Wykorzystanie wody powierzchniowej do celów użytkowych wymaga usunięcia z niej cząstek koloidalnych, drobnych zawiesin, organizmów żywych (glonów) oraz metali ciężkich. Służy temu koagulacja – proces, który jest nie do zastąpienia zarówno ze względów technologicznych, jak i ekonomicznych (Granops, Kaleta, 2005). Słowo „koagulacja" pochodzi od łacińskiego *coagulare*, co oznacza 'łączyć się, krzepnąć'. Koagulacja to proces stosowany w oczyszczaniu większości wód powierzchniowych, rzadziej infiltracyjnych i podziemnych. Polega na zmniejszeniu stopnia dyspersji układu koloidalnego wskutek dodawania odpowiedniego koagulantu w optymalnych warunkach pH, temperatury i mieszania. W efekcie następuje łączenie się pojedynczych cząstek substancji rozporoszonej w większe skupiska – aglomeraty, które następnie można usunąć poprzez sedymentację lub flotację i filtrację (Labijak, 2004; Nawrocki, 2010).

Proces ten przebiega dwuetapowo: najpierw następuje przekształcenie koloidu stabilnego w niestabilny (koagulacja), a następnie tworzenie się rozbudowanych aglomeratów (flokulacja) (Nawrocki, Biłozor, 2000). Koagulant to środek chemiczny powodujący destabilizację koloidu, a flokulant to substancja podawana po procesie koagulacji w celu wspomagania etapu tworzenia się kłaczków koagulacyjnych (Nawrocki, 2010). Faza destabilizacji, trwająca sekundy, następuje bezpośrednio po dodaniu czynnika koagulującego i składa się z szeregu reakcji chemicznych oraz fizycznego współdziałania między wodą a powierzchnią zawieszonych cząstek. Na mechanizm destabilizacji składają się: obniżenie potencjału elektrokinetycznego cząsteczki koloidu, dehydratacja oraz utlenianie koloidów ochronnych. Natomiast druga faza, trwająca znacznie dłużej, zwana jest flokulacją i obejmuje reakcje fizyczne, przy czym zachodzi ona na skutek oddziaływań i sił wewnętrznych (ruchy Browna) oraz zewnętrznych powodujących skuteczne zderzenia zdestabilizowanych cząstek, co w rezultacie prowadzi do utworzenia kłaczków. Kontrowersyjne jest precyzyjne określenie momentu rozpoczęcia flokulacji po dodaniu koagulantu. Ustalono, że część chemiczna procesu jest zakończona po 0,1 sekundzie, a zwiększenie rozmiarów kłaczka podczas flokulacji dochodzi do 10^{-3} m. Powstające kłaczki mogą być w dalszej kolejności skutecznie usuwane z wody w procesach sedymentacji, flotacji lub filtracji (Wierzbicki i in., 1996).

Do efektywnej separacji zanieczyszczeń wpływających na barwę i mętność wody wykorzystuje się również metody membranowe. W procesach membranowych najważniejszym czynnikiem decydującym o końcowym wyniku oczyszczania jest membrana. Substancje, których cząsteczki są mniejsze niż pory membrany, są częściowo usuwane z roztworu. Pod wpływem przyłożonego ciśnienia rozpuszczalnik lub rozpuszczone substancje małocząsteczkowe przechodzą przez membranę, a inne związki o większej masie cząsteczkowej oraz koloidy i drobne zawiesiny są przez nią zatrzymywane. Podczas ultrafiltracji zatrzymywane są substancje niejonowe i jest ona wykorzystywana do usuwania z roztworów cząstek koloidalnych i wysokocząstecz-

kowych substancji rozpuszczonych, kwasów humusowych, białek oraz mikroorganizmów. Siłą napędową w ultrafiltracji jest różnica ciśnień po obu stronach membrany, wywołująca transport jonów przez membranę. Fakt, że procesy membranowe nie wymagają dawkowania chemikaliów oraz nie powodują transformacji zanieczyszczeń, sprawia, że stale rośnie zainteresowanie nimi (Kowal, Świderska-Bróż, 1997).

W wyniku koagulacji usuwane są z wody cząstki trudno opadające oraz koloidalne, decydujące o mętności wody lub intensywności jej barwy. Wśród koloidów powodujących mętność dominują koloidy hydrofobowe (cząstki zawiesin nieorganicznych i bezwodne tlenki metali), zaś wśród decydujących o intensywności barwy – koloidy hydrofilowe (cząstki organiczne zawieszone, żywe i martwe mikroorganizmy oraz uwodnione tlenki metali). Powierzchniowy ładunek elektryczny usuwanych z wody koloidów jest wynikiem sorpcji na ich powierzchni kationów i anionów obecnych w wodzie lub dysocjacji grup funkcyjnych obecnych w koloidach (Kowal, Świderska-Bróż, 1997).

Podstawowymi koagulantami używanymi do oczyszczania wody są sole glinu i żelaza, tworzące podczas hydrolizy wodorotlenki naładowane dodatnio, które neutralizują większość zanieczyszczeń koloidalnych zawartych w wodzie mających ładunek ujemny. Spośród związków glinu i żelaza należy przede wszystkim wymienić (Wierzbicki, 1996; Janosz-Rajczyk, 2005):

- siarczan glinu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$,
- chlorek glinu $AlCl_3 \cdot 6H_2O$,
- glinian sodu $Na_2Al_2O_3$,
- wstępnie zhydrolizowane chlorki poliglinu (o nazwie handlowej PAC, PAX),
- siarczan żelaza (II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,
- siarczan żelaza (III) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$,
- chlorek żelaza (III) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$,
- koagulant zawierający sole żelaza (III) (o nazwie handlowej PIX).

Koagulanty PAX są wodnymi roztworami chlorku poliglinu (zawartość Al_2O_3: 10-17%) i mogą być stosowane w oczyszczaniu wody do picia. Koagulanty PIX są wodnymi roztworami siarczanu żelaza (III) (zawartość Fe ogólnego: 11,7-12,9%) lub chlorku żelaza (III) (zawartość Fe ogólnego: 13-14,5%) i są stosowane głównie do oczyszczania wód przemysłowych lub ścieków.

W wyniku dodawania koagulantów do wody ulegają one dysocjacji, a następnie hydrolizie. Po uwzględnieniu reakcji dysocjacji, hydrolizy i wiązania jonów H^+, reakcje wybranych koagulantów wyglądają następująco:

- sole glinu:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows 2Al(OH)_3\downarrow + 3CaSO_4 + 6CO_2$$

- sole żelaza (III):

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CaSO_4 + 6CO_2$$

$$2FeCl_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CaCl_2 + 6CO_2$$

- siarczan żelaza (II):

$$Fe_2SO_4 + Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows Fe(OH)_2\downarrow + CaSO_4 + 2CO_2$$

Po dodaniu do wody koagulantu następuje spadek zasadowości wody i wzrost zawartości wolnego CO_2. Gdy naturalna zasadowość jest zbyt mała, wówczas do koagulowanej wody dawkuje się dodatkowo chemikalia zwiększające jej zasadowość.

O wyborze koagulantu 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 takie czynniki, jak: łatwość przygotowywania roztworów i ich dawkowania, trwałość chemiczna roztworów koagulantu, dostępność oraz cena (Granops, Kaleta, 2005).

Reakcje hydrolizy i zobojętniania, jakie mogą zachodzić podczas koagulacji siarczanem glinu, przedstawiono poniżej:

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3CaSO_4 + 6CO_2 + 18H_2O$$

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O + 3Mg(HCO_3)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3MgSO_4 + 6CO_2 + 18H_2O$$

Jednym z warunków niezakłóconego przebiegu hydrolizy koagulantu jest wystarczająca naturalna zasadowość oczyszczanej wody. W przypadku zbyt małej zasadowości niemożliwa jest całkowita hydroliza dawkowanego koagulantu i wówczas należy zwiększyć zasadowość, dawkując do wody przed koagulacją np. wapno w ilości zapewniającej hydrolizę koagulantu:

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O + 6NaOH \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4 + 18H_2O$$

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3CaSO_4 + 18H_2O$$

Hydroliza siarczanu żelaza (II) przebiega według reakcji:

$$FeSO_4 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2SO_4$$

Powstający wodorotlenek żelaza (II) przy pH > 8,5 utlenia się tlenem rozpuszczonym w wodzie do wodorotlenku żelaza (III) (Janosz-Rajczyk, 2005):

$$2Fe(OH)_2 + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow$$

W środowisku kwaśnym i obojętnym proces utleniania zachodzi bardzo powoli, dlatego przy koagulacji solami żelaza (II) dodaje się środki alkalizujące lub utleniające, np. chlor. W wyniku utleniania siarczanu żelaza (II) chlorem otrzymuje się mieszaninę siarczanu i chlorku żelaza (III):

$$6FeSO_4 + 3Cl_2 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2FeCl_3$$

Na przebieg koagulacji mają wpływ czynniki chemiczne i fizyczne. Do czynników chemicznych zalicza się: stężenie i rodzaj zanieczyszczeń w wodzie oraz odczyn i skład chemiczny wody. Fizyczne czynniki wywierające wpływ na proces koagulacji to: temperatura, wielkość dawki koagulantu, rodzaj koagulantu oraz czas i szybkość mieszania.

Koagulację wody prowadzi się jako (Wierzbicki, 1996):

- objętościową – wówczas proces tworzenia się żelu wskutek zlepiania się cząstek koloidalnych zachodzi w całej objętości układu koloidowego,
- powierzchniową – wówczas proces tworzenia się żelu zachodzi na powierzchni danego ciała o wymiarach znacznie większych od wymiarów cząstek koloidalnych.

Flokulanty są stosowane w celu zwiększenia efektywności procesu koagulacji i przyspieszenia sedymentacji zawiesin. Flokulanty są to rozpuszczalne w wodzie wysoko molekularne substancje stosowane do oddzielenia fazy stałej od ciekłej, tworzące struktury trójwymiarowe ze znajdującymi się w wodzie grubo dyspersyjnymi i koloidalnymi cząstkami. Flokulanty mogą się znajdować w wodzie w formie niejonowej lub dysocjować na jony, tworząc polielektrolity. Zazwyczaj flokulant powinien być dozowany po upływie pewnego czasu od chwili dodania koagulantu podstawowego, tak aby jego działanie następowało po pełnej hydrolizie i wstępnej agregacji produktów hydrolizy. Działanie flokulantów jest szczególnie efektywne w przypadku niekorzystnych warunków flokulacji, gdy woda ma niską temperaturę, małą mętność lub wysoką barwę. Dodatek flokulantów korzystnie wpływa również na proces filtracji, powodując zwiększenie intensywności przylepiania się cząstek zawiesiny do ziaren filtru oraz zwiększenie odporności kłaczków na działanie przepływającego strumienia wody, co niewątpliwie powoduje zmniejszenie szybkości przenikania kłaczków w głąb złoża filtracyjnego. O wpływie flokulantu na proces filtracji decyduje zarówno miejsce, jak i czas jego dodania do wody (Granops, Kaleta, 2005).

Optymalne dawki koagulantu oraz pH koagulacji wyznacza się doświadczalnie. W przypadku wód mętnych dawki optymalne początkowo rosną wraz ze wzrostem mętności wody surowej, lecz przy dalszym zwiększaniu się mętności – maleją. W wodach barwnych prawidłowość taka nie występuje i wzrost barwy powoduje w konsekwencji wzrost dawki koagulantu. Optimum pH koagulacji wód mętnych mieści się w granicach $6,7 < pH < 7,5$, a wód barwnych – przy $5 < pH < 6$ (Nawrocki, Biłozor, 2000).

Przybliżone dawki technicznego uwodnionego siarczanu (VI) glinu w mg/dm^3 można obliczyć z prostych formuł empirycznych (Nawrocki, 2010):

$$D = 7\sqrt{M}$$

lub

$$D = (6 \div 8)\sqrt{B}$$

w których:
M – mętność [mg/dm^3],
B – barwa [mgPt/dm^3].

W przypadku zbyt niskiej zasadowości można ją podwyższyć, zapewniając tym samym poprawny przebieg hydrolizy soli glinu lub żelaza. Najczęściej stosuje się w tym celu dawkowanie wapna, które wiąże silne kwasy powstające w wyniku hydrolizy:

$$3H_2SO_4 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaSO_4 + 6H_2O$$

Dawkę wapna dla podniesienia zasadowości oblicza się z zależności (Nawrocki, Biłozor, 2000; Nawrocki, 2010):

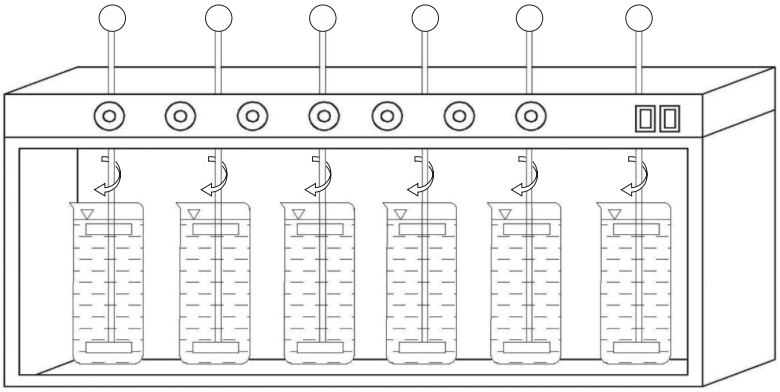
$$D_{CaO} = 28(W \cdot D + 0{,}7 - Z)$$

w której:
W – współczynnik empiryczny,
D – dawka uwodnionego koagulantu [mg/dm^3],
Z – zasadowość naturalna wody [mval/dm^3].

Przykładowe wartości W:
- $Al_2(SO_4)_3$ W = 0,009;
- $Fe_2(SO_4)_3$ W = 0,0107;
- $FeSO_4$ W = 0,0072;
- $FeCl_3$ W = 0,0111.

Głównym **celem ćwiczenia** jest określenie podatności wody na oczyszczanie metodą koagulacji. Zakres badań obejmuje zapoznanie się z przebiegiem koagulacji objętościowej oraz:
- określenie wpływu wielkości dawki koagulantu na zmianę wybranych parametrów fizyczno-chemicznych oczyszczanej wody,
- określenie optymalnego koagulantu oraz jego dawki potrzebnej do usunięcia z wody koloidów i drobno zdyspergowanych zawiesin,
- badanie wpływu odczynu wody na proces koagulacji wody.

Stanowiskiem badawczym w tym ćwiczeniu są testy naczyniowe procesu koagulacji, które są prowadzone na sześciostanowiskowym koagulatorze zaprezentowanym na rysunku 5.1. Urządzenie wyposażone jest w system regulacji prędkości obrotowej mieszadeł.



Rysunek 5.1. Schemat stanowiska laboratoryjnego do badania koagulacji objętościowej

Źródło: opracowanie własne.

Ćwiczenie 1: Wyznaczenie optymalnej dawki koagulantu oraz określenie wpływu jego dawki na zmianę wybranych parametrów jakości uzdatnianej wody

Na wstępie należy wykonać analizę wody surowej, oznaczając: barwę, mętność, pH, zasadowość ogólną, wolny ditlenek węgla i utlenialność.

Na podstawie oznaczonej w wodzie surowej intensywności barwy i mętności proszę obliczyć teoretyczną dawkę koagulantu na podstawie podanych wzorów do obliczania dawki koagulantu:

$$Dk = 7 \cdot \sqrt{B} \ [g/m^3 = mg/dm^3]$$

$$Dk = 7 \cdot \sqrt{M} \ [g/m^3 = mg/dm^3]$$

W oparciu o uzyskane wartości należy ustalić z prowadzącym sześć różnych dawek koagulantu (D_{koag}), z użyciem których prowadzony będzie proces.

Do sześciu zlewek wlać, po uprzednim zamieszaniu, po 1 dm^3 badanej wody. Zlewki ustawić na koagulatorze, opuścić łopatki mieszadeł i włączyć mieszanie. Ustalić obroty mieszadeł na około 150 obr/min (szybkie mieszanie). Do zlewek dawkować pipetą

roztwór koagulantu w ilościach odpowiadających ustalonym dawkom. Szybkie mieszanie prowadzić przez 2 minuty, następnie zmniejszyć obroty mieszadła do około 20 obr/min (wolne mieszanie) i prowadzić proces przez 20 minut. Następnie wyłączyć mieszadła, zestawić zlewki z koagulatora i poddać próbki wody godzinnej sedymentacji.

W części nadosadowej oczyszczonej wody (po koagulacji i sedymentacji) należy oznaczyć: barwę, mętność, pH, zasadowość ogólną, wolny dwutlenek węgla i utlenialność. Wyniki wszystkich przeprowadzonych oznaczeń należy zestawić w poniższych tabelach.

Tabela I. Wybór optymalnej dawki koagulantu $Al_2(SO_4)_3$

Rodzaj procesu	**Oznaczenia**	**Jednostki**	**Wyniki analiz**					
Woda surowa	barwa	mg Pt/dm^3						
	mętność	NTU						
	odczyn	pH						
	zasadowość	mval/dm^3						
	wolny CO_2	mgCO_2/dm^3						
	utlenialność	mg O_2/dm^3						
Dawka $Al_2(SO_4)_3$		mg/dm^3	.....	.....	.....	.....	.....	.....
Woda po mieszaniu, sedymentacji i filtracji	barwa	mg Pt/dm^3						
	mętność	NTU						
	odczyn	pH						
	zasadowość	mval/dm^3						
	wolny CO_2	mgCO_2/dm^3						
	utlenialność	mg O_2/dm^3						

Następnie na wykresie należy przedstawić zależność efektu koagulacji od dawki koagulantu, zaznaczając na osi X dawkę $Al_2(SO_4)_3$ w mg/dm^3, zaś na osi Y efekt usunięcia barwy, mętności i utlenialności w procentach.

Tabela II. Wybór optymalnej dawki koagulantu $FeSO_4$

Rodzaj procesu	Oznaczenia	Jednostki	Wyniki analiz					
Woda surowa	barwa	mg Pt/dm^3						
	mętność	NTU						
	odczyn	pH						
	zasadowość	mval/dm^3						
	wolny CO_2	mgCO_2/dm^3						
	utlenialność	mg O_2/dm^3						
Dawka $FeSO_4$		mg/dm^3	.....	.....	.....	.....	.....	.....
Woda po mieszaniu, sedymentacji i filtracji	barwa	mg Pt/dm^3						
	mętność	NTU						
	odczyn	pH						
	zasadowość	mval/dm^3						
	wolny CO_2	mgCO_2/dm^3						
	utlenialność	mg O_2/dm^3						

Następnie na wykresie należy przedstawić zależność efektu koagulacji od dawki koagulantu, zaznaczając na osi X dawkę $FeSO_4$ w mg/dm^3, zaś na osi Y efekt usunięcia barwy, mętności i utlenialności w procentach.

Na wykresach kolumnowych należy również przedstawić graficznie zależność efektu koagulacji od rodzaju i dawki koagulantu dla poszczególnych zanieczyszczeń (barwa, mętność, utlenialność), zaznaczając na osi X dawkę i rodzaj, zaś na osi Y efekt usunięcia w procentach.

Ćwiczenie 2: Badanie wpływu odczynu wody na proces koagulacji wody

W tym celu do zlewki zawierającej 1 dm^3 badanej wody dodaje się ustaloną optymalną dawkę koagulantu (określoną we wcześniejszym ćwiczeniu) i dokładnie miesza się zawartość zlewki. Następnie należy dodać 10 cm^3 0,1% roztworu wody wapiennej, wymieszać dokładnie i zmierzyć odczyn wody. Dodawanie wody wapiennej porcjami po 10 cm^3 i oznaczanie otrzymanych przy tym wielkości odczynu proszę prowadzić aż do uzyskania pH wody 8,5. Z uzyskanych wyników należy sporządzić się wykres zależności zmian odczynu od dawki wody wapiennej. Na osi X zaznacza się dawkę w cm^3, zaś na osi Y odczyn pH. Wykres ten posłuży do ustalenia ilości wapna dodawanego do kolejnych próbek danej serii. I tak:

- do pierwszej próbki 1 dm^3 wody dodaje się tylko optymalną dawkę koagulantu, bez korekty pH;
- do drugiej próbki należy dodać optymalną dawkę koagulantu i tyle roztworu wody wapiennej, aby odczyn wynosił minimum 6,5 pH lub był o 0,3 pH wyższy od odczynu pierwszej próbki;
- do trzeciej i czwartej próbki wody należy dodać również optymalną dawkę koagulantu i takie wzrastające ilości roztworu wody wapiennej, aby odczyn każdej kolejnej próbki był minimum o 0,5 pH wyższy od poprzedniej.

Po dodaniu roztworu chemikaliów do wody należy postępować tak, jak w przypadku wyboru optymalnej dawki koagulantu. Wyniki należy zestawić w tabeli oraz na wykresie obrazującym zależność efektu koagulacji od wartości pH. Na osi X zaznacza się wartość pH, zaś na osi Y efekt usunięcia barwy, mętności i utlenialności.

Tabela III. Wpływ odczynu na efekt koagulacji …… (koagulant) przy optymalnej dawce …… mg/dm^3

Oznaczenia	**Jednostki**	**Próbki o wartości pH**			
		..... pH	..... pH	..... pH	..... pH
Barwa	mg Pt/dm^3				
Mętność	NTU				
Odczyn	pH				
Zasadowość	mval/dm^3				
Wolny CO_2	$mgCO_2/dm^3$				
Utlenialność	mg O_2/dm^3				

Sprawozdanie powinno zawierać:

- ocenę jakości wody otrzymanej do badania oraz uzasadnienie potrzeby jej uzdatniania,
- opis zakresu i przebiegu przeprowadzonych prób technologicznych,
- ocenę poszczególnych procesów technologicznych,
- omówienie uzyskanych wyników oczyszczania wody,
- podsumowanie i wnioski.

6. Zmiękczanie wody metodami strąceniowymi

Konieczność zmiękczania wody wynika z wymagań procesów technologicznych stosowanych w przemyśle (np. spożywczym, farmaceutycznym) oraz potrzeby obniżenia cech kamieniotwórczych wody, co ma istotne znaczenie w przypadku użytkowania wody do zasilania kotłów oraz uzupełniania obiektów ciepłowniczych i chłodniczych (Apolinarski i in., 2008).

Istnieje kilka metod stosowanych do zmiękczania wody:

- metoda termiczna,
- metoda chemiczna (zmiękczanie za pomocą wapna, za pomocą wapna i sody, za pomocą ługu sodowego NaOH i sody Na_2CO_3,za pomocą fosforanów $Na_3PO_{4)}$,
- metoda wymiany jonowej,
- metody membranowe (nanofiltracja).

Zmiękczanie termiczne stosuje się do wód naturalnych o dużej twardości węglanowej (przemijającej) spowodowanej obecnością wodorowęglanów wapnia i magnezu. Pod wpływem temperatury (w zakresie 90-100°C) wodorowęglany ulegają rozpadowi i wytrącają się w postaci trudno rozpuszczalnych osadów według następujących reakcji:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

Węglan magnezu ulega hydrolizie i wytrąca się w postaci $Mg(OH)_2$:

$$MgCO_3\downarrow + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CO_2$$

Niewęglanowa twardość wody nie ulega zmianie. Graniczna wartość pozostałej twardości węglanowej w wodzie po termicznej dekarbonizacji jest wyznaczona przez rozpuszczalność węglanu wapnia (II) i wodorotlenku magnezu (II) (Surgiel, Kurbiel, 2001; Granops, Kaleta, 2005).

Chemiczne metody zmiękczania wody polegają na strącaniu nierozpuszczalnych osadów lub wiązaniu jonów wapnia i magnezu w nierozpuszczalne związki. W zależności od środka chemicznego użytego do zmiękczania wody wyróżniamy kilka metod:

1. Dekarbonizacja polega na usuwaniu twardości węglanowej przy pomocy wodorotlenku wapnia (II), używanego w postaci wody wapiennej lub mleka wapiennego. Dodane wapno wiąże początkowo agresywny ditlenek węgla, a następnie go równoważy:

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

Gdy nadmiar wodorotlenku jest znaczny, mogą wówczas przebiegać pozostałe reakcje chemiczne między $Ca(OH)_2$ a solami powodującymi twardość magnezową wody:

$$Mg(HCO_3)_2 + 2\ Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + MgCO_3 + 2H_2O$$

$$MgCO_3 + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + CO_2$$

W przypadku obecności w wodzie siarczanów i chlorków magnezu oraz przy pH > 10,5 zachodzą dodatkowe reakcje:

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CaSO_4$$

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CaCl_2$$

Dekarbonizacja wody wapnem może być prowadzona na zimno i na gorąco. Podwyższenie temperatury wody wpływa na przyspieszenie reakcji chemicznych, na mniejsze zużycie chemikaliów oraz na poprawę efektu zmiękczania. Proces dekarbonizacji wapnem przeprowadza się w środowisku silnie alkalicznym, gdy pH wynosi między 9 a 10 i przy bardzo dokładnym dawkowaniu $Ca(OH)_2$.

Zapotrzebowanie na wapno obliczamy ze wzoru:

$$D = 28(T_w + CO_2)$$

w którym:

D – teoretyczna dawka wodorotlenku wapniowego w przeliczeniu na CaO [mg/dm^{3}CaO],

T_w – twardość węglanowa (zasadowość ogólna) wody przed dekarbonizacją [mval/dm^3],

CO_2 – zawartość wolnego dwutlenku węgla (kwasowość ogólna) w wodzie przed dekarbonizacją [mval/dm^3],

28 – równoważnik chemiczny tlenku wapniowego.

Ze względu na szkodliwość nadmiaru wapna, potrzebną jego dawkę należy dobrać tak, aby zasadowość ogólna wody była jak najmniejsza. Warunek ten osiąga się, gdy $Z_m = 2\ Z_p$. Jeżeli $2Z_p > Z_m$, dawka wapna jest zbyt duża, a gdy $2Z_p < Z_{m,}$ to dawka jest zbyt mała (Z_m – zasadowość wobec oranżu metylowego, Z_p – zasadowość wobec fenoloftaleiny). Zaletą metody dekarbonizacji wapnem jest niski koszt użytych chemikaliów (Granops, Tomaszek, 1982).

2. Zmiękczanie wody metodą wapno-soda polega na równoczesnym dodawaniu do wody CaO i Na_2CO_3. Metoda ta zapewnia usunięcie twardości węglanowej, jak i niewęglanowej oraz CO_2. Wodorotlenek wapnia (II) wiąże ditlenek węgla oraz powoduje wytrącenie węglanu wapnia (II) i wodorotlenku magnezu (II) oraz

zamianę twardości niewęglanowej magnezowej na twardość niewęglanową wapniową (podobnie jak przy dekarbonizacji wapnem) według reakcji:

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2\ Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + MgCO_3 + 2H_2O$$

$$MgCO_3 + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + CO_2$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CaSO_4$$

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CaCl_2$$

Dodawane do wody wapno usuwa twardość węglanową, natomiast twardość niewęglanowa usuwana jest sodą. Węglan sodowy wchodzi w reakcję z $CaSO_4$ i $CaCl_2$lub $MgCl_2$ i $MgSO_4$, zgodnie z reakcjami:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaCl$$

$$MgCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow MgCO_3\downarrow + 2NaCl$$

$$MgSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow MgCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

Efekt zmiękczania wody metodą wapienno-sodową zależy od temperatury procesu i nadmiaru chemikaliów. W razie małej ilości odczynników nastąpi niecałkowite zmiękczenie wody, ich nadmiar zaś wywoła zwiększenie twardości wody. Zwykle stosuje się podwyższoną temperaturę, co skraca czas reakcji i obniża twardość szczątkową pozostałą po zmiękczaniu. Niezbędne zapotrzebowanie na wapno i sodę oblicza się na podstawie następujących wzorów:

$$Z_1 = 28\ (T_w + T_{Mg} + CO_2 + 0{,}5)$$

$$Z_2 = 53\ (T_n + 1)$$

gdzie:
Z_1 – teoretyczna dawka tlenku wapnia (II) [mg CaO/dm^3],
Z_2 – teoretyczna dawka węglanu sodu [mg Na_2CO_3/dm^3],
T_w – twardość węglanowa wody przed zmiękczeniem [mval/dm^3],
T_n – twardość niewęglanowa wody przed zmiękczeniem [mval/dm^3],
T_{Mg} – twardość magnezowa wody przed zmiękczeniem [mval/dm^3],
CO_2 – zawartość wolnego ditlenku węgla w wodzie przed zmiękczeniem [mval/dm^3].

3. Zmiękczanie wody fosforanami jest najskuteczniejszą metodą strąceniową wykorzystywaną do usuwania twardości węglanowej i niewęglanowej. W tej metodzie można stosować obojętny fosforan trójsodowy (Na_3PO_4) oraz kwaśne fosforany jedno- i dwusodowe (NaH_2PO_4, Na_2HPO_4). Najlepsze efekty zmiękczania zapewnia dodanie Na_3PO_4, który wiąże Ca^{2+} i Mg^{2+} w trudno rozpuszczalne fosforany wapnia i magnezu zgodnie z reakcjami (Janosz-Rajczyk, 2005):

$$3Ca(HCO_3)_2 + 2\,Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6\,NaHCO_3$$

$$3Mg(HCO_3)_2 + 2\,Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2\downarrow + 6\,NaHCO_3$$

$$3CaSO_4 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 3Na_2SO_4$$

$$3MgCl_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl$$

Zapewnienie wysokiego pH strącania (powyżej 10,5), np. poprzez dodanie do wody NaOH, pozwala na prawie całkowite zmiękczenie wody. Jony wapnia i magnezu powodujące twardość szczątkową ulegają strąceniu zgodnie z reakcjami:

$$10Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH + 6Na_3PO_4 \rightarrow Ca(OH)_2\downarrow + Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 20\,NaHCO_3$$

$$10CaCO_3 + 2NaOH + 6Na_3PO_4 \rightarrow Ca(OH)_2\downarrow + 3Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 10\,NaCO_3$$

$$10CaSO_4 + 2NaOH + 6Na_3PO_4 \rightarrow Ca(OH)_2\downarrow + 3Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 10\,Na_2SO_4$$

Zmiękczanie wody fosforanami stosuje się wówczas, gdy twardość wody nie przekracza 2-2,5 mval/dm^3. Z uwagi na dużą cenę fosforanów oraz fakt, że w wyniku zmiękczania wody o znacznej twardości węglanowej powstaje $NaHCO_3$, zmiękczanie fosforanami najczęściej stosuje się jako tzw. zmiękczanie wtórne, np. po metodzie wapno-soda. Zmiękczanie wody fosforanami prowadzi się na gorąco w temperaturze 70-90°C, a wymagany wówczas czas reakcji to 30-60 minut (Wierzbicki, 1996; Granops, Kaleta, 2005; Janosz-Rajczyk, 2005).

Orientacyjną dawkę fosforanu trójsodowego obliczamy według wzoru:

$$H = 196{,}4 \cdot T_n + 17{,}9 \cdot T_w$$

gdzie:
H – obliczona dawka fosforanu sodowego [mg Na_3PO_4/dm^3],
T_w – twardość węglanowa wody przed zmiękczeniem [mval/dm^3],
T_n – twardość niewęglanowa wody przed zmiękczeniem [mval/dm^3].

4. Metoda wymiany jonowej polega na zamianie występujących w wodzie kationów na jony wodorowe, którymi obsadzony jest kationit, i jony wodorotlenowe, którymi obsadzony jest anionit. Teoretycznie otrzymuje się w wyniku tego wodę pozbawioną całkowicie kationów i anionów. W praktyce, zależnie od potrzeb i związanych z tym wymagań co do jakości wody, można, stosując różne schematy technologiczne, uzyskać zróżnicowany końcowy efekt odmineralizowania (Apolinarski i in., 2008). Metoda ta zostanie omówiona szczegółowo w rozdziale 7.

5. Metoda membranowa – nanofiltracja – jest to proces filtracji membranowej, w którym zatrzymywane są wszystkie składniki o masie molowej powyżej 200 g/mol, czyli cząsteczki o wymiarach 1 nanometra, natomiast siłą napędową jest różnica ciśnień pomiędzy dwiema stronami membrany. Stosowane w tej metodzie ciśnienia filtracji mieszczą się w granicach 5-30 bar (0,5-3 MPa), a średnice mikroporów w stosowanych membranach zwykle mieszczą się w przedziale 0,001-0,005 μm. Membrany nanofiltracyjne stosunkowo łatwo przepuszczają jony jednowartościowe, a zatrzymują wielowartościowe. Zastosowanie nanofiltracji to przede wszystkim uzdatnianie wody o wysokiej twardości (o dużym stężeniu jonów wapnia i magnezu) oraz zmiękczanie wody zarówno procesowej, jak i pitnej (Nawrocki, Biłozor, 2000). Należy oczekiwać, że proces nanofiltracji będzie stanowić bezpieczne rozwiązanie problemu zaopatrzenia w wodę indywidualnych gospodarstw domowych, których podłączenie do centralnej sieci wodociągowej jest z różnych względów niemożliwe (Kowal i in., 2009).

Celem zmiękczania wody metodami strąceniowymi jest uzyskanie takiej koncentracji jonów wapnia, magnezu i wolnego ditlenku węgla w badanej wodzie, aby zastosowana woda nie powodowała odkładania się osadów, korozji oraz obrostów biologicznych.

Stanowisko badawcze niezbędne do przeprowadzenia procesów zmiękczania powinno być wyposażone w komplet zlewek o pojemności 1 dm^3, wielostanowiskowego mieszadła laboratoryjnego, termometrów oraz płaszczy grzewczych.

Ćwiczenie 1. Zmiękczanie wody metodą dekarbonizacji

W próbce wody surowej należy oznaczyć: twardość ogólną, twardość wapniową, wapń, twardość magnezową, magnez, twardość węglanową (zasadowość ogólną) i CO_2 (kwasowość ogólną), a następnie obliczyć dawkę tlenku wapnia (II) potrzebną do zdekarbonizowania wody badanej według wzoru:

$$D = 28(T_w + CO_2)$$

w którym:

D – teoretyczna dawka wodorotlenku wapnia (II) w przeliczeniu na CaO [mg/dm^{3}CaO],

T_w – twardość węglanowa (zasadowość ogólna) wody przed dekarbonizacją [mval/dm^3],

CO_2 – zawartość wolnego ditlenku węgla (kwasowość ogólna) w wodzie przed dekarbonizacją [mval/dm^3],

28 – równoważnik chemiczny tlenku wapnia (II).

Obliczoną ze wzoru dawkę wapnia w postaci roztworu mleka wapiennego o znanym stężeniu należy wprowadzić do dwóch zlewek zawierających po 1 dm^3 zbadanej wody surowej. Zawartość w zlewkach dokładnie wymieszać, jedną z nich pozostawić w temperaturze pokojowej, a drugą podgrzewać do temperatury podanej przez prowadzącego. Sklarowaną wodę przesączyć przez sączek z bibuły. W przesączu oznaczyć: twardość ogólną, twardość wapniową, stężenie Ca, twardość magnezową, Mg, CO_2 (kwasowość ogólną) i twardość węglanową (zasadowość ogólną).

Tabela I. Zestawienie wyników badań nad zdolnością wody do zmiękczania metodą dekarbonizacji

Parametr	**Jednostka**	**Woda surowa**	**Woda po dekarbonizacji CaO**	**Efekt usunięcia [%]**	**Woda po dekarbonizacji CaO i temp. .....°C**	**Efekt usunięcia [%]**
Twardość ogólna	mval/dm^3					
Twardość wapniowa	mval/dm^3					
Wapń	mg Ca^{2+}/dm^3					
Twardość magnezowa	mval/dm^3					
Magnez	mg Mg^{2+} /dm^3					
CO_2 (kwasowość ogólna)	mval/dm^3					
Twardość węglanowa (zasadowość ogólna)	mval/dm^3					

Ćwiczenie 2. Zmiękczanie wody metodą wapienno-sodową

Korzystając z wyników analizy wody surowej, należy obliczyć niezbędne zapotrzebowanie na wapno i sodę na podstawie następujących wzorów:

$$Z_1 = 28\ (T_w + T_{Mg} + CO_2 + 0{,}5)$$

$$Z_2 = 53\ (T_n + 1)$$

gdzie:
Z_1 – teoretyczna dawka tlenku wapnia (II) [mg CaO/dm^3],
Z_2 – teoretyczna dawka węglanu sodu (I) [mg Na_2CO_3/dm^3],
T_w – twardość węglanowa wody przed zmiękczeniem [mval/dm^3],
T_n – twardość niewęglanowa wody przed zmiękczeniem [mval/dm^3],
T_{Mg} – twardość magnezowa wody przed zmiękczeniem [mval/dm^3],
CO_2 – zawartość wolnego ditlenku węgla w wodzie przed zmiękczeniem [mval/dm^3].

Należy przygotować dwie próbki wody o objętości 1 dm^3 każda. Następnie wprowadzić obliczone ilości odczynników w postaci roztworu mleka wapiennego i sody o znanych stężeniach. Zawartość próbek mieszać przez dwie minuty. Jedną próbkę pozostawić w temperaturze pokojowej, a drugą podgrzać do temperatury podanej przez prowadzącego. Po zmiękczeniu sklarowaną wodę przesączyć przez sączek z bibuły. W przesączu oznaczyć: twardość ogólną, twardość wapniową, Ca, twardość magnezową, Mg, CO_2 (kwasowość ogólną) i twardość węglanową (zasadowość ogólną).

Tabela II. Zestawienie wyników badań nad zdolnością wody do zmiękczania metodą wapienno-sodową

Parametr	Jednostka	Woda surowa	Woda po zmiękczeniu CaO i Na_2CO_3	Efekt usunięcia [%]	Woda po zmiękczeniu CaO i Na_2CO_3 i temp. .....°C	Efekt usunięcia [%]
Twardość ogólna	mval/dm^3					
Twardość wapniowa	mval/dm^3					
Wapń	mg Ca^{2+}/dm^3					
Twardość magnezowa	mval/dm^3					
Magnez	mg Mg^{2+}/dm^3					
CO_2 (kwasowość ogólna)	mval/dm^3					
Twardość węglanowa (zasadowość ogólna)	mval/dm^3					

Ćwiczenie 3. Zmiękczanie wody metodą fosforanową

Korzystając z wyników analizy wody surowej, należy obliczyć niezbędne zapotrzebowanie na orientacyjną dawkę fosforanu trójsodowego według wzoru:

$$H = 196{,}4 \cdot T_n + 17{,}9 \cdot T_w$$

gdzie:
H – obliczona dawka fosforanu sodowego [mg Na_3PO_4/dm^3],
T_w – twardość węglanowa wody przed zmiękczeniem [mval/dm^3],
T_n – twardość niewęglanowa wody przed zmiękczeniem [mval/dm^3].

Następnie należy przygotować dwie próbki wody o objętości 1 dm^3 każda. Wprowadzić obliczone ilości odczynnika w postaci fosforanu trisodowego o znanym stężeniu. Zawartość próbek mieszać przez dwie minuty. Jedną próbkę pozostawić w temperaturze pokojowej, a drugą podgrzać do temperatury podanej przez prowadzącego. Po zmiękczeniu sklarowaną wodę przesączyć przez sączek z bibuły. W przesączu oznaczyć: twardość ogólną, twardość wapniową, Ca, twardość magnezową, Mg, CO_2 (kwasowość ogólną) i twardość węglanową (zasadowość ogólną).

Tabela III. Zestawienie wyników badań nad zdolnością wody do zmiękczania metodą fosforanową

Parametr	**Jednostka**	**Woda surowa**	**Woda po zmiękczeniu Na_3PO_4**	**Efekt usunięcia [%]**	**Woda po zmiękczeniu Na_3PO_4 i temp. .....°C**	**Efekt usunięcia [%]**
Twardość ogólna	mval/dm^3					
Twardość wapniowa	mval/dm^3					
Wapń	mg Ca^{2+}/dm^3					
Twardość magnezowa	mval/dm^3					
Magnez	mg Mg^{2+} /dm^3					
CO_2 (kwasowość ogólna)	mval/dm^3					
Twardość węglanowa (zasadowość ogólna)	mval/dm^3					

Sprawozdanie powinno zawierać:

- krótki opis zakresu i sposobu wykonania badania,
- ocenę jakości wody surowej oraz uzasadnienie potrzeby jej uzdatniania,
- omówienie wyników poszczególnych serii badań,
- wnioski końcowe zawierające porównanie wyników uzyskanych podczas ćwiczeń z danymi literaturowymi i obowiązującymi normami dotyczącymi wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze.

7. Metody jonitowe

Wymiana jonowa wykorzystuje zjawisko polegające na tym, że wiele substancji stałych w kontakcie z roztworem wykazuje zdolność do odwracalnej zamiany zawartych w roztworze jednych jonów na inne jednocześnie, bez ulegania znacznym modyfikacjom strukturalnym. Substancje mające taką zdolność zamiany jonów zwane są wymieniaczami jonowymi albo jonitami. Jonity to wielkocząsteczkowe ciała stałe o usieciowanej strukturze, nierozpuszczalne w wodzie i innych rozpuszczalnikach oraz odporne na działanie ługów, kwasów i większości związków organicznych. Wymiana jonowa, jako reakcja chemiczna zachodząca w wyniku kontaktu fazy stałej jonitu z roztworem zawierającym jony, może zachodzić w warunkach statycznych lub dynamicznych (Nawrocki, Biłozor, 2000; Skoczko, 2019).

Podczas wymiany jonowej obecne w wodzie jony i cząsteczki mające określony ładunek wiązane są przez jonit oddający równocześnie do roztworu jony, takie jak: OH^-, H^+, Na^+ i Cl^-. Kationity mają charakter kwasów lub ich soli, a anionity – zasad lub ich soli. Jonity składają się z obojętnej makrocząsteczki oraz grup jonoczynnych (funkcyjnych) zawierających jony ruchliwe i zdolnych do dysocjacji elektrolitycznej. Ze względu na pochodzenie jonity dzieli się na naturalne i syntetyczne, ze względu zaś na rodzaj makrocząsteczki na organiczne i nieorganiczne.

Usuwanie z wody kationów to **dekationizacja**, która zachodzi na kationitach, natomiast usuwanie anionów to **deanionizacja**, która zachodzi na anionitach.

Wymianę jonową można przedstawić następującymi równaniami reakcji (Kowal i in., 2009) :

$$Kt - M_1 + M_2^+ \rightleftarrows Kt - M_2 + M_1^+$$

$$An - A_1 + A_2^- \rightleftarrows An - A_2 + A_1^-$$

gdzie:

Kt – szkielet polimeryczny (lub inny) kationitu,
An – szkielet polimeryczny (lub inny) anionitu,
M_1^+, M_2^+ – wymieniane kationy,
A_1^-, A_2^- – wymieniane aniony,
M_1, M_2 – centra aktywne kationitu zawierające jony wymienialne,
A_1, A_2 – centra aktywne anionitu zawierające jony wymienialne.

Obecnie w praktyce najczęściej są stosowane syntetyczne wymieniacze organiczne, zwane żywicami jonowymiennymi. O chemicznych własnościach jonitu decyduje przede wszystkim rodzaj i ilość grup aktywnych w jednostce masy szkieletu. Kationity zawierają następujące grupy funkcyjne (Nawrocki, Biłozor, 2000):

- silnie kwasowe: $-SO_3^-$, $-CH_2\ SO_3^-$;

- słabo kwasowe: $-COO^-$, $-O^-$ (grupa fenolowa), $-S^-$ (grupa tiofenolowa), $-CCH_2S^-$ (grupa tioalkoholowa).

Anionity silnie zasadowe mają grupy funkcyjne amin czwartorzędowych, a słabo zasadowe – pierwszorzędowe, drugorzędowe i trzeciorzędowe grupy aminowe oraz grupy iminowe. Wyróżnia się następujące podstawowe grupy funkcyjne anionitów (Nawrocki, Biłozor, 2000):

- silnie zasadowych:
  I typu $-CH_2N(CH_3)_3^+$
  II typu $-CH_2N(CH_3)_2(CH_2CH_2OH)^+$
- słabo zasadowych:
  $-CH_2N(CH_3)_2$
  $-CH_2NH(CH_3)_2^+$

Charakter chemiczny grup funkcyjnych decyduje o własnościach chemicznych badanego jonitu. W zależności od stopnia dysocjacji grup funkcyjnych, a więc od ich kwasowości, grupy czynne kationitów można uszeregować w następującej kolejności:

$$-SO_3H > -CH_2SO_3H > -PO_3H > -AsO_3H > -COOH > -OH > -SH$$

i analogicznie grupy czynne anionitów w zależności od ich zasadowości:

$$=NOH= > =NHOH- > =NH_2OH > -NH_3OH$$

Kationity silnie kwasowe, mające silnie zdysocjowane grupy funkcyjne, zdolne są do wymiany wszystkich rodzajów kationów. Natomiast kationity słabo kwasowe, mające słabo zdysocjowane grupy funkcyjne, mogą wymieniać kationy pochodzące z soli słabych kwasów. Podobnie anionity słabo zasadowe, o słabo zdysocjowanych grupach funkcyjnych, wymieniają swoje grupy wodorotlenowe na reszty mocnych kwasów, a więc na aniony chlorkowe i siarczanowe. Natomiast anionity silnie zasadowe, mające grupy amin czwartorzędowych, mogą wymieniać swoje grupy wodorotlenowe nie tylko na wymienione aniony, lecz także na reszty bardzo słabych kwasów, a więc aniony węglanowe i krzemianowe. Silnie zasadowe anionity typu I i II różnią się powinowactwem do grup wodorotlenowych. Typ II jest nieco mniej zasadowy, dzięki czemu łatwiej daje się regenerować. Typ I jest bardziej zasadowy, co pozwala na dokładniejsze usunięcie krzemionki z wody (Nawrocki, Biłozor, 2000).

Zarówno kationity silnie kwasowe, jak i anionity silnie zasadowe łatwo oddysocjowują jony i mogą pracować niezależnie od wartości pH uzdatnianej wody. Kationity słabo kwasowe charakteryzują się wysokim powinowactwem grupy funkcyjnej do jonów H^+, co powoduje, że wymiana na jonicie słabo kwasowym jest uzależniona od pH roztworu i zachodzi głównie przy pH > 4. Podobnie jonity słabo zasadowe charakteryzują się silnym powinowactwem do grup wodorotlenowych i nie są zdolne do wymiany jonowej w środowisku zdecydowanie alkalicznym, a wymagana

wartość pH to mniej niż 9. Ze względu na wysokie powinowactwo anionitów słabo zasadowych w stosunku do jonów wodorotlenowych oraz kationitów słabo kwasowych w stosunku do jonów wodorowych są one łatwiej regenerowane i nie wymagają dużego nadmiaru czynnika regenerującego (Nawrocki, Biłozor, 2000). Regeneracja właściwa polega na przepuszczeniu przez zużyte złoże roztworu czynnika regenerującego, np. roztworu chlorku sodu w przypadku, gdy stosowano kationit w formie sodowej. Z grup funkcyjnych jonitu usuwane są jony wprowadzone w czasie wymiany jonowej. Zastępowane są one przez odpowiednie jony pochodzące od czynnika regenerującego (regeneranta), np. Na + z NaCl lub H+ z HCl. Do regeneracji jonitów (kationitów i anionitów) stosuje się odpowiednio roztwory kwasów, zasad i soli, np. HCl, H_2SO_4, $CaCl_2$, NaOH, Na_2CO_3 czy NH_4OH. W celu usunięcia ze złoża pozostałego regeneranta złoże to należy przepłukać wodą zdemineralizowaną. Koniec tego etapu kontrolować można analitycznie (np. oznaczając stężenie jonów chlorkowych w wycieku z kolumny, jeżeli do regeneracji zastosowano chlorek sodu lub mierząc pH wycieku, jeżeli do regeneracji zastosowano kwas solny).

Szybkość reakcji jonowymiennych (dyfuzja w fazie jonit/warstwa międzyfazowa) zależy od następujących czynników (Wierzbicki i in., 1996; Kowal i in., 2009):

- rodzaju jonitu (rodzaj grup funkcyjnych),
- budowy jonitów (struktura przestrzenna, wymiar i liczba kanalików),
- stopnia usieciowania jonitu – wraz ze wzrostem usieciowania maleje szybkość dyfuzji,
- prędkości przepływu roztworu „zewnętrznego" (np. wody poddawanej uzdatnianiu) przez złoże – wraz ze wzrostem prędkości przepływu roztworu rośnie szybkość dyfuzji,
- stężenia roztworu „zewnętrznego" (np. wody poddawanej uzdatnianiu) – wraz ze wzrostem stężenia rośnie szybkość dyfuzji,
- wartości pH oczyszczanych roztworów,
- temperatury – wraz ze wzrostem temperatury rośnie szybkość dyfuzji.

Zdolność wymienna jonitu zależy od warunków, w jakich odbywa się wymiana oraz określa ilość miligramorównoważników (mg R, val lub mval) wymienianych przeciwjonów na jednostkę masy (g) lub objętości wymieniacza jonowego (dm^3). Wyróżnia się całkowitą i roboczą zdolność wymienną jonitu. Całkowita zdolność jest stała dla danego jonitu i określa łączną liczbę miligramorównoważników przeciwjonów, które w najkorzystniejszych warunkach mogą być wymienione przez jednostkę masy lub objętości jonitu. Natomiast robocza (użytkowa) zdolność wymienna ma znaczenie praktyczne, gdyż stanowi tą część całkowitej zdolności wymiennej, która może być wykorzystana w czasie eksploatacji jonitów i wyraża liczbę miligramorównoważników przeciwjonów wymienianych przez jednostkową ilość jonitu, aż do chwili przebicia złoża jonowymiennego. Przebicie złoża jonowymiennego ma miejsce wtedy, gdy w wycieku stężenie usuwanego jonu jest większe niż wymagane. Na ogół stanowi to 60-80% całkowitej zdolności wymiennej i nie jest wartością stałą (Nawrocki, Biłozor, 2000; Wierzbicki i in., 1996).

Robocza zdolność wymienna jonitu zależy od:

- warunków prowadzenia procesu wymiany jonowej,
- składu uzdatnianej wody,
- dawki czynników regenerujących,
- stężenia czynników regenerujących.

Selektywność jonitu polega na preferencyjnej wymianie jednego jonu w obecności drugiego, konkurencyjnego przeciwjonu i zależy od rodzaju i budowy jonitu oraz od wielkości ładunku, promienia i stopnia uwodnienia jonów. Dzięki selektywności jonitu można usuwać wybrany jon z wody mimo stężeniowej przewagi innych jonów.

W przypadku wymieniaczy glinokrzemianowych kationy występujące w wodzie można uszeregować według ich energii wymiennej następująco (Nawrocki, Biłozor, 2000):

$$Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Al^{3+} < Fe^{3+} < H^+$$

natomiast aniony:

$$Cl < NO_3^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-}$$

Dla syntetycznych jonitów organicznych szeregi selektywności przedstawiają się natomiast następująco (Nawrocki, Biłozor, 2000):

- w przypadku silnie kwasowych kationitów:

$$Li^+ < H^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+ < Ag^+$$

- w przypadku słabo kwasowych kationitów (jon H^+ w szeregu selektywności jest umieszczony z przeciwnej strony w porównaniu z kationitami silnie kwasowymi):

$$Cs^+ < K^+ < Na^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Fe^{3+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Pb^{2+} < Cu^{2+} < H^+$$

- w przypadku anionitów silnie zasadowych:

$$OH^- < F^- < HSiO_3^- < HCO_3^- < Cl^- < Br^- < NO_3^- < J^- < HSO_4^{2-} < SO_4^{2-}$$

- w przypadku anionitów słabo zasadowych:

$$F^- < Cl^- < Br^- < NO_3^- < J^- < HSO_4^- < SO_4^{2-} < OH^-$$

Poza tym obowiązuje ogólna zasada, że:

$$JON^{|z|} < JON^{|z+1|}$$

To oznacza, że gdy w roztworze występują jony tego samego pierwiastka o różnej wartościowości, to jon o wyższej wartościowości charakteryzuje się silniejszym powinowactwem w stosunku do jonitu (Nawrocki, Biłozor, 2000).

Przed włączeniem wymieniaczy jonowych do pracy złoże jonitowe musi zostać odpowiednio przygotowane. Uzyskuje się to przez właściwą regenerację złoża, a następnie jego wypłukanie.

Cykl pracy wymieniaczy jonowych składa się z:

- przygotowania złoża do pracy,
- czasu pracy jonitu do osiągnięcia założonego stężenia wymienianego jonu (punktu przebicia),
- regeneracji złoża, która wymaga:

a) spulchnienia złoża,
b) regeneracji właściwej,
c) płukania złoża po regeneracji.

Długość czasu użytecznej pracy jonitu zależy od:

- roboczej zdolności wymiennej jonitu,
- ilości wymienianych jonów,
- przygotowania złoża do wymiany jonowej.

Pomiędzy stopniem zregenerowania złoża a czasem jego użytecznej pracy istnieje wprost proporcjonalna zależność. Podczas wymiany jonowej oczyszczany roztwór z określoną prędkością przepływa przez złoże (najczęściej z góry na dół). Prędkość ta zależy od rodzaju jonitu, wysokości złoża, średnicy kolumny i zwykle mieści się w granicach 20-60 m/h. Proces wymiany jonowej trwa do momentu przebicia złoża, tzn. osiągnięcia założonego stężenia wymienianego jonu w oczyszczonym roztworze (Wierzbicki, 1996). Spulchnianie złoża przeprowadza się w celu usunięcia z niego zanieczyszczeń mechanicznych, które przedostały się wraz z uzdatnianą wodą oraz cząstek pyłu pochodzącego ze startych ziaren jonitu. Regeneracja polega na przywróceniu zużytemu jonitowi pierwotnej zdolności wymiennej. Przemywanie złoża po regeneracji ma na celu usunięcie ze złoża pozostałego czynnika regenerującego.

Oczyszczanie wody z udziałem mas jonitowych znajduje zastosowanie głównie do:

- zmiękczania wody,
- demineralizacji i odsalania wody,
- usuwania jonów fosforanowych, azotanowych i fluorkowych,
- usuwanie azotu amonowego, metali i radionuklidów,
- usuwania zanieczyszczeń organicznych.

Zmiękczanie wody polega na zamianie występujących w wodzie kationów na jony wodorowe, którymi obsadzony jest kationit, i jony wodorotlenowe, którymi obsadzony jest anionit. Teoretycznie otrzymuje się w wyniku tego wodę pozbawioną całkowicie kationów i anionów. W praktyce, zależnie od potrzeb i związanych z tym wymagań co do jakości wody, można, stosując różne schematy technologiczne, uzyskać zróżnicowany końcowy efekt odmineralizowania (Apolinarski i in., 2008).

W zależności od wymaganego stopnia zmniejszenia twardości wody oraz rodzaju usuwanej twardości wymianę jonową można stosować (Kowal, Świderska-Bróż, 2009):

- w cyklu wodorowym na kationitach słabo kwasowych (usuwanie twardości węglanowej),
- w cyklu sodowym lub wodorowym na kationitach silnie kwasowych (usuwanie twardości węglanowej i niewęglanowej),
- w cyklu wodorowym i cyklu sodowym (usuwanie twardości węglanowej i niewęglanowej),
- w cyklu wodorowym (kationit słabo kwasowy – dekarbonizacja + kationit silnie kwasowy – usuwanie twardości węglanowej i niewęglanowej)
- dekarbonizację i dekationizację na kationicie silnie kwasowym pracującym w cyklu sodowym i anionicie silnie zasadowym pracującym w cyklu chlorkowym.

Usuwanie twardości węglanowej zachodzi zgodnie z reakcjami (Kowal, Świderska-Bróż, 2009):

$$2Kt_sH + Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows (2Kt_s)Ca + 2H_2O + 2CO_2$$

$$2Kt_sH + Mg(HCO_3)_2 \rightleftarrows (2Kt_s)Mg + 2H_2O + 2CO_2$$

$$Kt_sH + NaHCO_3 \rightleftarrows Kt_sNa + H_2O + CO_2$$

Woda po jonitowej dekarbonizacji zawiera ditlenek węgla i jest pozbawiona twardości węglanowej.

Kationity te po regeneracji dużym nadmiarem reagenta (najczęściej HCl) mogą, tak jak kationity silnie kwasowe wodorowe, wymieniać również kationy związane z resztami kwasowymi silnych kwasów według reakcji (Kowal, Świderska-Bróż, 2009):

$$2Kt_mH + CaCl_2 \rightarrow (2Kt_m)Ca + 2\,HCl$$

W wyniku wymiany jonowej opisaną reakcją jest również usuwana część twardości niewęglanowej, a w wodzie obecne są kwasy mineralne.

Kationity silnie kwasowe pracujące w cyklu sodowym lub wodorowym zapewniają prawie całkowitą wymianę jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} związanych z anionami silnych i słabych kwasów, a więc usuwanie zarówno twardości węglanowej, jak i niewęglanowej. Wymiana jonowa przebiega zgodnie z poniższymi reakcjami (Kowal, Świderska-Bróż, 2009):

- w cyklu sodowym

$$2Kt_mNa + Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows (2Kt_m)Ca + 2NaHCO_3$$

$$2Kt_mNa + Mg(HCO_3)_2 \rightleftarrows (2Kt_m)Mg + 2NaHCO_3$$

$$2Kt_mNa + CaCl_2 \rightleftarrows (2Kt_m)Ca + 2NaCl$$

$$2Kt_mNa + MgSO_4 \rightleftarrows (2Kt_m)Mg + Na_2SO_4$$

- w cyklu wodorowym

$$2Kt_mH + Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows (2Kt_m)Ca + 2H_2O + 2CO_2$$

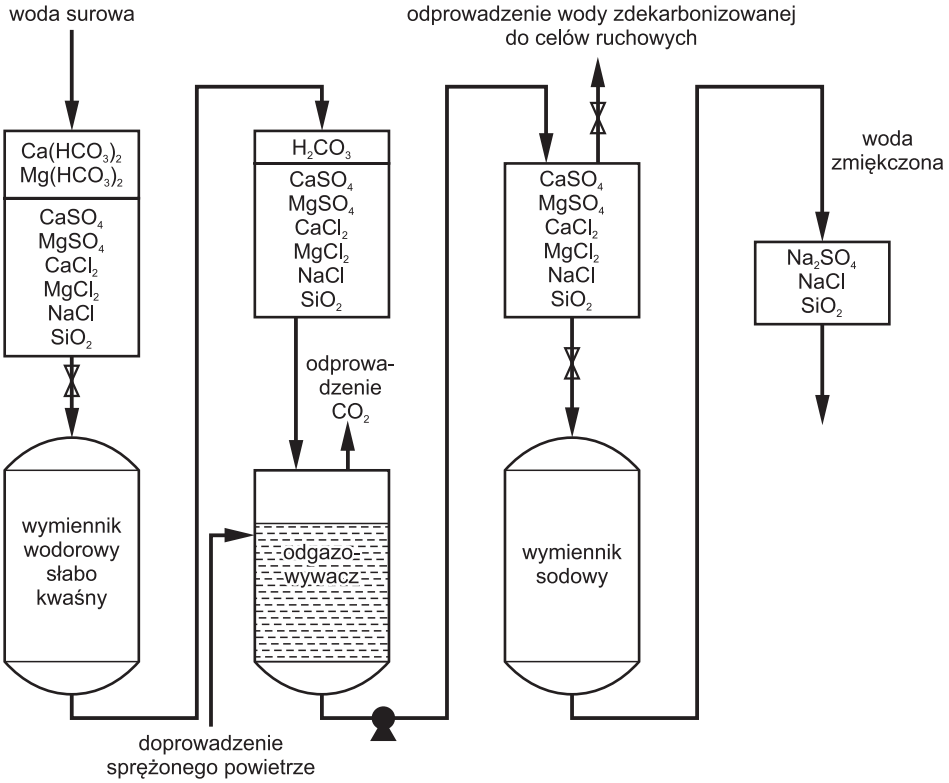
$$2Kt_mH + Mg(HCO_3)_2 \rightleftarrows (2Kt_m)Mg + 2H_2O + 2CO_2$$

$$2Kt_mH + CaCl_2 \rightleftarrows (2Kt_m)Ca + 2HCl$$

$$2Kt_mH + MgSO_4 \rightleftarrows (2Kt_m)Mg + H_2SO_4$$

W wyniku wymiany w cyklu sodowym stężenie kationów wyrażone w mval/dm^3 nie zmienia się, lecz zwiększa się zasolenie ogólne w mg/dm^3, co związane jest z wymianą jonów wapnia i magnezu na jony sodu. Na kationicie sodowym jony wapnia i magnezu zawarte w uzdatnianej wodzie zostają wymienione na jony sodu i jako produkt końcowy pozostają w niej pod postacią soli sodowych nienadających wodzie twardości (Wierzbicki, 1996). Układ zawierający kationity pracujące w cyklu wodorowym i sodowym zapewnia całkowite usunięcie twardości ogólnej, częściowe odsolenie wody oraz neutralizację kwasów mineralnych (rysunek 7.1). Proces ten może być prowadzony w układzie szeregowo połączonych: kationitu słabo kwasowego pracującego w cyklu wodorowym i silnie kwasowego pracującego w cyklu sodowym. Pierwszy kationit zapewnia dekarbonizację wody i jej częściowe odsolenie, drugi zaś wymianę kationów powodujących twardość niewęglanową. Ditlenek węgla obecny w wodzie po dekarbonizacji należy odpędzić w odgazowywaczu, który powinien znajdować się pomiędzy jonitami (Kowal, Świderska-Bróż, 2009). W przypadku, gdy woda kierowana na jonity ma zasadowość alkaliczną i jednocześnie małą ilość jonów chlorkowych i siarczanowych, stosuje się szeregowo połączony kationit pracujący w cyklu wodorowym i kationit silnie kwasowy pracujący w cyklu sodowym. Woda po wymianie jonowej w tym układzie ma charakter korozyjny i wymaga usunięcia ditlenku węgla oraz neutralizacji kwasów mineralnych.

Demineralizacja wody polega na usunięciu z niej wszystkich kationów i anionów, natomiast częściowe usuwanie jonów nazywa się **odsalaniem wody**. W wodzie odsolonej stężenie soli może być takie jak w wodzie słodkiej, przeznaczonej do picia, natomiast w wodzie zdemineralizowanej stężenie soli jest prawie takie samo jak w wodzie destylowanej (teoretycznie bliskie zeru). Demineralizację stosuje się w celu uzyskania wody o bardzo dużej „czystości", wykorzystywanej w niektórych gałęziach przemysłu, np. do celów kotłowych. Podczas przepływu wody przez złoża jonitowe zachodzi wymiana jonów, przy czym na kationicie silnie kwasowym (wodorowym) zachodzi wymiana wszystkich kationów na jony wodorowe, zgodnie z reakcjami przedstawionymi powyżej dla silnego kationitu pracującego w cyklu wodorowym. Usunięcie z wody wszystkich anionów uzyskuje się, stosując silnie zasadowe anionity pracujące w cyklu wodorotlenowym.



Rysunek 7.1. Układ złóż jonowymiennych pracujących w cyklu wodorowym i sodowym przy zmiękczaniu wody

Źródło: opracowanie własne.

Wymianę jonów opisują reakcje (Kowal, Świderska-Bróż, 2009):

$$H_2CO_3 + 2An_mOH \rightleftarrows (2An_m)CO_3 + 2\,H_2O$$

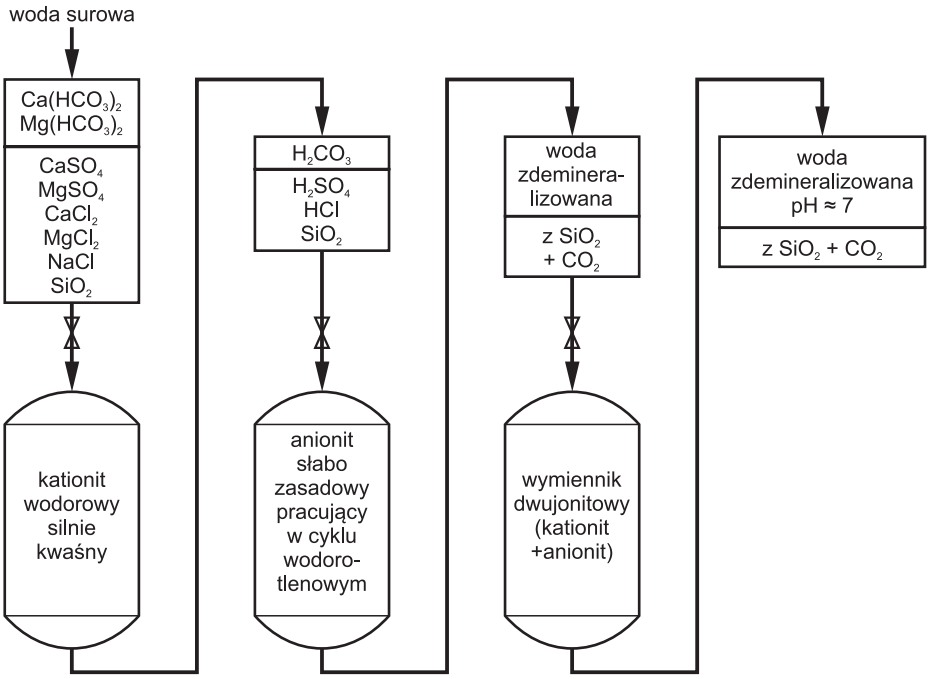
$$H_2SO_4 + 2An_mOH \rightleftarrows (2An_m)SO_4 + 2\,H_2O$$

$$HCl + An_mOH \rightleftarrows An_mCl + H_2O$$

$$H_2SiO_3 + 2An_mOH \rightleftarrows (2An_m)SiO_3 + 2\,H_2O$$

Słabo zasadowy anionit nie usuwa z wody anionów słabych kwasów, stąd po dekationizacji i deanionizacji w wodzie wciąż obecne są krzemionka i ditlenek węgla. Ten ostatni można usunąć z wody, kierując ją na odgazowywacze CO_2. Silnie kwasowy

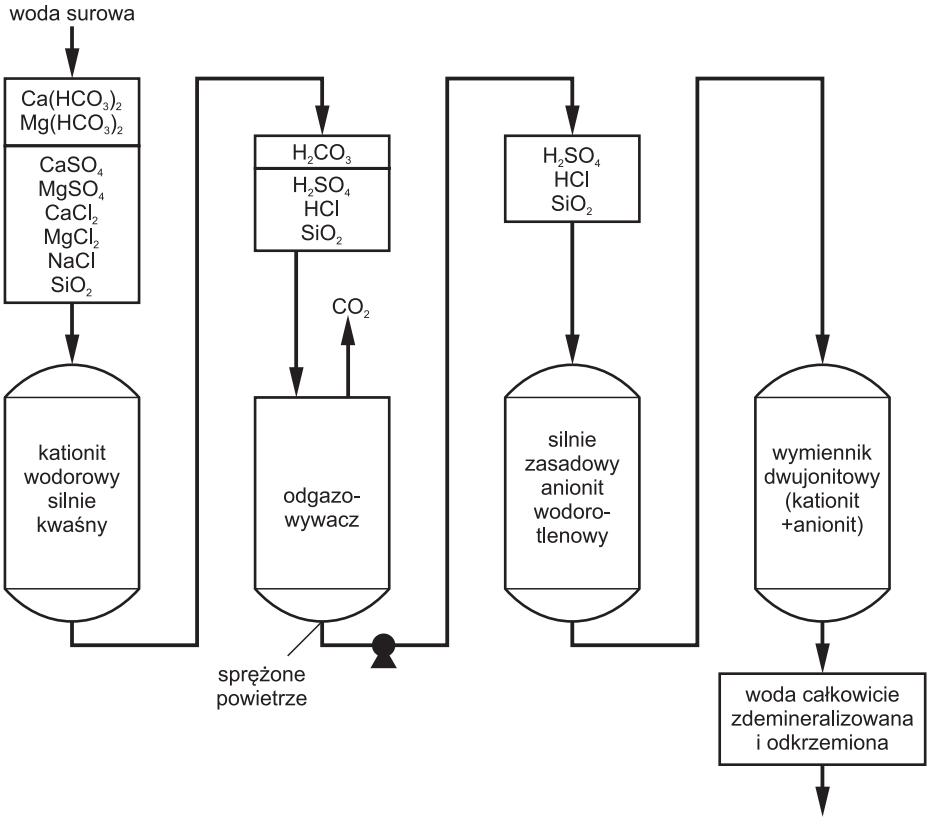
kationit zapewnia pełną dekationizację, ale jednocześnie wymagane jest duże zużycie kwasu do regeneracji złoża kationowymiennego (Kowal, Świderska-Bróż, 2009). W sytuacji, gdy z wody musi być usunięty anion kwasu krzemowego, stosuje się silnie zasadowy anionit. W praktyce, w zależności od składu chemicznego wody surowej oraz wymagań stawianych wodzie zdemineralizowanej, stosuje się wiele urządzeń. Układ do demineralizacji wody bez jej odkrzemiania przedstawiono na rysunku 7.2.



Rysunek 7.2. Układ demineralizacji wody bez odkrzemiania

Źródło: opracowanie własne.

Włączenie do układu odgazowywacza przed anionitem silnie zasadowym zapewni usunięcie ditlenku węgla oraz zmniejszenie obciążenia jonowego anionitu. Silnie zasadowe anionity wymagają również dużych dawek czynników regenerujących, stąd często przed nimi stosuje się anionit słabo zasadowy (Kowal, Świderska-Bróż, 2009). W zależności od jakości wody surowej i przeznaczenia wody demineralizowanej (odsalanej) dobiera się takie wymienniki, które uszeregowane w odpowiednie ciągi technologiczne zapewnią optymalne efekty technologiczne i ekonomiczne. Układ pełnej demineralizacji wody wraz z odkrzemianiem przedstawiono na rysunku 7.3. Zestaw technologiczny jonitów, nazywany inaczej ciągiem technologicznym, jest zwykle wyposażony w odgazowywacz do usuwania ditlenku węgla lub odgazowywacz próżniowy, włączony za wymiennikiem słabo zasadowym lub za wymiennikiem wodorowym.



Rysunek 7.3. Układ pełnej demineralizacji wody z odkrzemianiem

Źródło: opracowanie własne.

Zależnie od doboru roboczego zespołu wymienników, technologia jonitowa odmineralizowywania wody może obejmować sześć podstawowych procesów: jonitową dekarbonizację, jedno- lub dwustopniową dekationizację i deanionizację, desorpcję dwutlenku węgla, jonitowe odkrzemianie i buforową demineralizację w wymienniku dwujonitowym „buforowym". Oprócz wymienionych układów do demineralizacji wody stosuje się wiele innych ciągów technologicznych, w których różnorodne uszeregowanie jonitów w zespoły robocze jest podyktowane przede wszystkim względami ekonomicznymi, warunkami eksploatacji, przeznaczeniem wody odmineralizowanej, a także składem wody surowej (Wierzbicki, 1996).

Alternatywną metodą demineralizacji (odsalania) wody jest odwrócona osmoza, polegająca na transporcie rozpuszczalnika przez membranę półprzepuszczalną, tzn. przepuszczalną dla rozpuszczalnika a nieprzepuszczalną dla substancji rozpuszczonych w rozpuszczalniku. Siłą napędową w procesie osmozy jest różnica aktywności rozpuszczalnika w roztworach rozgraniczonych przez membranę. Na skutek różnicy

potencjałów chemicznych obu cieczy rozpuszczalnik przechodzi od roztworu bardziej rozcieńczonego do bardziej stężonego, czyli w kierunku wyrównania stężeń obu roztworów, aż do momentu doprowadzenia do stanu równowagi ich potencjałów chemicznych (Nawrocki, Biłozor, 2000). Rozcieńczanie roztworu bardziej stężonego zachodzi do momentu, gdy różnica stężeń po obu stronach membrany będzie równa ciśnieniu osmotycznemu, charakterystycznemu dla danego roztworu, tj. do uzyskania równowagi osmotycznej. Zastosowanie po stronie roztworu bardziej stężonego ciśnienia zewnętrznego, równego ciśnieniu osmotycznemu, również doprowadzi układ do równowagi, tj. zatrzyma przepływ rozpuszczalnika. Zwiększenie ciśnienia zewnętrznego powyżej wartości ciśnienia osmotycznego spowoduje natomiast wzrost potencjału chemicznego rozpuszczalnika w roztworze i jego przepływ w kierunku przeciwnym do naturalnie osmotycznego. W takich warunkach rozpuszczalnik będzie przepływał przez membranę z roztworu bardziej stężonego do rozcieńczonego, a całe to zjawisko nazywa się odwróconą osmozą (Kowal, Świderska-Bróż, 2009). W praktyce odwróconą osmozę realizuje się, stosując tzw. moduły membranowe zawierające odpowiednio upakowane membrany zapewniające dużą powierzchnię rozdziału. Jest to proces często stosowany do odsalania wód morskich, demineralizacji wody zasilającej kotły parowe oraz do przygotowywania wody ultraczystej, wymaganej w niektórych gałęziach przemysłu (np. farmaceutycznym, elektronicznym czy w energetyce jądrowej). Natomiast zastosowanie odwróconej osmozy do oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi jest ograniczone ze względu na usuwanie nadmiernej ilości jonów podczas tego procesu (Kowal, Świderska-Bróż, 2009).

Celem ćwiczenia prowadzonego w skali laboratoryjnej jest określenie zdolności wymiennej wybranych mas jonowymiennych w warunkach statycznych i dynamicznych. Uzyskane wyniki badań pozwolą w dalszej kolejności na zestawienie układów mas jonowymiennych pozwalających na zmiękczanie i/lub demineralizację wody.

Zakres ćwiczenia obejmuje:

- przygotowanie złoża jonitowego do procesu zmiękczania wody;
- wykonanie analizy wody surowej: oznaczenie twardości ogólnej, pH i zasadowości;
- badanie zdolności wymiennej wybranych jonitów w warunkach dynamicznych;
- badanie zdolności wymiennej wybranych jonitów w warunkach statycznych;
- kontrolę efektu zmiękczania i/lub odsalania wody.

Stanowisko badawcze wykorzystywane do prowadzenia wymiany jonowej w warunkach statycznych składa się z zestawu szklanych kolb o pojemności 1,5 dm^3 oraz wielostanowiskowej wytrząsarki laboratoryjnej. Wymiana jonowa w warunkach dynamicznych prowadzona jest w laboratoryjnych modelach kolumn jonitowych, których wypełnienie stanowią wymieniacze jonowe wybrane przez prowadzącego.

Ćwiczenie 1. Przygotowanie złóż jonowymiennych do badań

Jonity sprzedawane są w postaci suchego granulatu. Przed wprowadzeniem ich do kolumny jonowymiennej należy (zgodnie z właściwą dla nich procedurą) poddać je procesowi pęcznienia. Określoną masę jonitu należy zalać wodą destylowaną lub roztworem wodnym kwasu/zasady/soli na czas wskazany przez producenta.

Długość efektywnej pracy złoża jonitowego zależy od roboczej zdolności wymiennej jonitu, liczby wymienianych jonów oraz od przygotowania złoża do pracy. Przed przystąpieniem do badań technologicznych wymiany jonowej należy przygotować złoże jonitowe w kolumnie jonitowej poprzez spulchnienie i wstępne przepłukanie go wodą. Ma to na celu usunięcie osadzonych na ziarnach zanieczyszczeń mechanicznych oraz spulchnienie i całkowite odpowietrzenie wymiennika jonitowego. Przepłukiwanie najczęściej przeprowadza się wodą wodociągową, która przepływa przez złoże od dołu do góry z prędkością zapewniającą utrzymanie złoża w zawieszeniu, a jednocześnie uniemożliwiającą wymywanie jonitu. Ze względu na zbijanie się ziaren jonitu można stosować płukanie sprężonym powietrzem. Po spulchnieniu złoża należy odczekać chwilę, aby ziarna jonitu osiadły na złożu. Przepłukane złoże jonitowe trzeba zregenerować, przepuszczając przez nie przez 20 minut, z góry do dołu 5% roztwór NaCl z szybkością przepływu około 3 m/h. Regeneracja złoża polega na przywróceniu jonitowi pierwotnej zdolności wymiennej, a więc na usunięciu z grup funkcyjnych przyłączonych w czasie wymiany jonów i wprowadzeniu w ich miejsce odpowiednich jonów „ruchliwych". Efekt ten uzyskuje się, stosując nadmiar czynników regenerujących (Nawrocki, Biłozor, 2000). Następnie złoże jonitowe należy przemyć wodą destylowaną z góry do dołu z szybkością przepływu około 10 m/h. Przemywanie prowadzi się do czasu, aż próbka wody z odpływu ze złoża wykaże twardość poniżej 0,03 mval/dm^3 i stężenie chlorków 30 mg/dm^3. Przemywanie złoża po regeneracji ma na celu usunięcie ze złoża pozostałego czynnika regenerującego.

Regenerację kationitu wodorowego wykonuje się za pomocą 5% roztworu kwasu solnego. Kwas przepuszcza się z góry do dołu, przez 20-30 minut, z szybkością około 5 m/h. Następnie w celu usunięcia nadmiaru kwasu złoże przemywa się wodą destylowaną z góry do dołu, z prędkością około 10 m/h, do czasu aż próbka wody po wymienniku wykaże maksymalną kwasowość 1 mval/dm^3 i twardość ogólną nie większą niż 0,05 mval/dm^3.

Anionit słabo zasadowy należy zregenerować 5% roztworem węglanu sodu lub 10% roztworem wodorowęglanu sodu. Szybkość i czas przepływu dobiera się tak samo, jak podczas regeneracji kationitu. Nadmiar roztworu regeneracyjnego należy ze złoża usunąć poprzez przemywanie go wodą destylowaną z góry do dołu z prędkością około 10 m/h. Złoże trzeba przemywać do czasu, aż w odcieku zasadowość będzie nie większa niż 0,2 mval/dm^3. W taki sam sposób regeneruje się złoże silnie zasadowe anionitu, używając 4% roztworu wodorotlenku sodu. Na tak przygotowanych złożach jonitowych mogą być przeprowadzane badania technologiczne częściowego lub całkowitego demineralizowania wody.

Ćwiczenie 2. Badanie zdolności wymiennej wybranych jonitów w warunkach statycznych

Na wstępie należy wykonać analizę wody surowej, oznaczając: odczyn, przewodność elektrolityczną, twardość ogólną, zasadowość ogólną, wolny ditlenek węgla, jony chlorkowe, wapń i magnez.

W dalszej kolejności należy odważyć próbki zregenerowanych jonitów wskazane przez prowadzącego w ilości po 3 g każdego. Do trzech butelek z doszlifowanym korkiem wlewamy po 1 dm^3 wody surowej i do każdej z nich wsypujemy inny jonit. Butelki zamykamy korkiem i wytrząsamy w wytrząsarce przez godzinę. Po tym czasie roztwór znad jonitu należy przesączyć przez sączek i wykonać wszystkie oznaczenia zamieszczone w poniższej tabeli.

Tabela I. Zestawienie wyników badania zdolności wymiennej wybranych jonitów w warunkach statycznych

Parametr	**Jednostka**	**Woda surowa**	**Woda po wytrząsaniu z .....**	**Woda po wytrząsaniu z .....**	**Woda po wytrząsaniu z .....**	**Woda po wytrząsaniu z .....**
Odczyn	pH					
Przewodność elektrolityczna	$\mu S/cm^3$					
Twardość ogólna	$mval/dm^3$					
Zasadowość ogólna	$mval/dm^3$					
Wolny CO_2	mg CO_2/dm^3					
Wapń	mg Ca^{2+}/dm^3					
Magnez	mg Mg^{2+}/dm^3					
Chlorki	mg Cl^-/dm^3					

Ćwiczenie 3. Badanie zdolności wymiennej wybranych jonitów w warunkach dynamicznych

Badaną próbkę wody surowej, której analizę wykonano podczas ćwiczenia 2 należy w dalszej kolejności przefiltrować przez kolumny wypełnione jonitami przy różnych prędkościach podanych przez prowadzącego zajęcia. Uzyskane wyniki zestawić w formie tabelarycznej.

W dalszej kolejności należy obliczyć obciążenie hydrauliczne złoża według wzoru:

$$Q_h = Q/F_w \ [m^3/m^2 \cdot h]$$

$$Q = V/t$$

gdzie:
Q – natężenie przepływu cieczy przez złoże [m^3],
F_w – powierzchnia złoża w planie (obliczona ze średnicy wewnętrznej) [m^2],
V, t – objętość cieczy przepływającej przez złoże w czasie t [cm^3/h].

Wodę surową z prędkością około 3 m/h należy przepuścić z góry na dół przez (uprzednio zregenerowany) **kationit wodorowy**. Pierwszą porcję przesączu (w ilości odpowiadającej podwójnej pojemności wymiennika jonitowego) należy odrzucić. W przesączu należy wykonać oznaczenia.

Pozostałą wodę skierować na **anionit słabo zasadowy,** wprowadzając ją (po kationicie) z góry na dół z prędkością około 3 m/h. Pierwszą porcję przesączu (w ilości odpowiadającej podwójnej pojemności wymiennika jonitowego) należy odrzucić. W przesączu należy ponownie wykonać te same oznaczenia.

Resztę wody skierować na **silnie zasadowy anionit** i przepuścić ją z prędkością 5 m/h. Pierwsze porcje przesączu w ilości odpowiadającej podwójnej objętości wymiennika jonitowego należy odrzucić, a w pozostałej porcji ponownie oznaczyć wymienione oznaczenia.

Tabela II. Zestawienie wyników badań

Parametr	Jednostka	Woda surowa	Woda po kationicie wodorowym	Woda po kationicie sodowym	Woda po anionicie słabo zasadowym	Woda po anionicie silnie zasadowym
Odczyn	pH					
Przewodność elektrolityczna	$\mu S/cm^3$					
Twardość ogólna	$mval/dm^3$					
Zasadowość ogólna	$mval/dm^3$					
Wolny CO_2	mg CO_2/dm^3					
Wapń	mg Ca^{2+}/dm^3					
Magnez	mgMg^{2+}/dm^3					
Chlorki	mg Cl^-/dm^3					

Sprawozdanie powinno zawierać:

- krótki opis zakresu i sposobu wykonania badania,
- ocenę jakości wody surowej oraz uzasadnienie potrzeby jej uzdatniania,
- omówienie wyników poszczególnych serii badań,
- wnioski końcowe zawierające porównanie wyników uzyskanych podczas ćwiczeń z danymi literaturowymi i obowiązującymi normami dotyczącymi wody do picia i na potrzeby gospodarcze.

8. Metody sorpcyjne

Proces sorpcji należy do jednostkowych procesów usuwania z wody rozpuszczonych w niej zanieczyszczeń. Pod pojęciem adsorpcji rozumie się wiązanie substancji rozpuszczonych w fazie ciekłej na powierzchni ciała stałego. Ciało stałe, które sorbuje substancje z roztworów ciekłych przyjęto nazywać sorbentem (**adsorbentem**), a substancje pochłaniane z roztworów – sorbatem (**adsorbatem**) (Nawrocki, Biłozor, 2000). Adsorbentami są specjalnie spreparowane substancje, takie jak węgiel drzewny, antracyt, półkoks, węgiel brunatny lub kamienny i wiele innych surowców odznaczających się bardzo dużą porowatością. Ich porowatość związana jest z tym, że ścianki rozległej sieci przestworów tworzą bardzo dużą powierzchnię czynną: od kilkuset do 2000 m^2 na każdy gram sorbentu. Tak rozbudowana powierzchnia sprzyja występowaniu zjawisk powierzchniowych, które mogą być rezultatem oddziaływań van der Waalsa między sorbentem a sorbatem. Mówimy wtedy o **adsorpcji fizycznej**. Jeżeli sorpcja odbywa się w wyniku działania siły wiązań chemicznych pomiędzy sorbentem a sorbatem, to zjawisko to określa się jako **adsorpcję chemiczną** (Nawrocki, Biłozor, 2000). Podczas adsorpcji fizycznej cząsteczki adsorbatu nie są trwale umiejscowione w centrach aktywnych powierzchni adsorbentów, lecz znajdując się w strefie oddziaływania tych centrów, mogą przemieszczać się po powierzchni adsorbenta. Adsorpcja chemiczna ma miejsce wówczas, gdy siły wywołujące adsorpcję mają naturę chemiczną, a adsorpcja polega na chemicznym łączeniu się cząsteczek adsorbatu z powierzchnią adsorbentu. Siły warunkujące chemisorpcję są siłami kowalencyjnymi, z mniejszym lub większym udziałem sił jonowych (Kowal, Świderska-Bróż, 2009).

W procesie przenoszenia masy adsorbatu wyróżnia się pięć podstawowych etapów:

1. **Pierwszy etap** związany jest z transportem cząsteczek adsorbatu w masie roztworu do warstwy granicznej roztwór-adsorbent. Przenoszenie masy jest wynikiem dyfuzji i adwekcji. Adwekcja (napływ substancji) wynika z warunków przepływu wody przez warstwę adsorbentu lub z warunków mieszania panujących podczas porcjowego kontaktowania się roztworu z adsorbentem.

2. **Drugi etap** polega na dyfuzji w warstwie granicznej w pobliże powierzchni adsorbentu.

3. **Trzeci etap** zaczyna się wówczas, gdy droga swobodnego poruszania się cząsteczek adsorbatu jest mniejsza niż promień kapilary ziarna adsorbentu i polega na dyfuzji adsorbatu w porach adsorbentu do jego miejsc aktywnych.

4. W kolejnym, **czwartym etapie**, dochodzi do dyfuzji powierzchniowej.

5. Ostatnim, **piątym etapem** jest adsorpcja właściwa. Polega ona na zlokalizowaniu cząsteczek adsorbatu w miejscach aktywnych adsorbentu. Cząstki adsorbatu mogą być utrzymywane na powierzchni adsorbentu przez takie siły, jak: wiązania wodorowe, interakcje dipol-dipol, siły van der Waalsa oraz elektrostatyczne (Kowal, Świderska-Bróż, 2009).

Warunki kontaktu roztworu z adsorbentem mają duże znaczenie dla optymalnego przebiegu procesu. Szybkość adsorpcji z roztworów na adsorbentach porowatych jest uzależniona od wielkości ich cząstek. Wskazane zatem byłoby stosowanie cząstek o tak małej średnicy, jak pozwalają na to warunki sprawnego działania urządzeń. Dlatego technika stosowania węgla aktywnego jest uzależniona od tego, czy węgiel jest w formie pylistej czy ziarnistej (Kowal, 1996). Szybkość przebiegu procesu zależy od szybkości, z jaką cząsteczka adsorbatu osiągnie miejsce aktywne w adsorbencie i w związku z tym cząsteczki o mniejszej masie cząsteczkowej są adsorbowane szybciej niż wielkocząsteczkowe. Adsorpcja może być procesem selektywnym, co znaczy, że jeden ze składników mieszaniny jest adsorbowany lepiej niż inny, Selektywność wynika głównie z powinowactwa substancji rozpuszczonej do adsorbentu i rozpuszczalności substancji w rozpuszczalniku (Nawrocki, Biłozor, 2000).

Do sorbentów zalicza się ciała porowate o różnym charakterze chemicznym i różnym pochodzeniu. Ponieważ proces adsorpcji przebiega na powierzchni adsorbentu, to najistotniejszą właściwością sorbentu jest wielkość jego powierzchni właściwej, tzn. powierzchni przypadającej na jednostkę masy adsorbentu. Im większa jest powierzchnia, tym większa pojemność adsorpcyjna i tym więcej zanieczyszczeń może zaadsorbować dany sorbent. Przy ocenie i wyborze optymalnego sorbentu najistotniejszymi parametrami są zarówno wielkość, jak i rozmieszczenie porów w materiale sorpcyjnym. Pory dzieli się na: makro-, mezo- i mikropory. Makropory charakteryzują się promieniami efektywnymi od 100-200 nm i powierzchnią właściwą 0,5-2 m^2/g, co umożliwia dyfuzję substancji adsorbowanych do węższych porów przejściowych, czyli mezoporów o promieniach efektywnych od 2 do 100-200 nm i powierzchni właściwej 10-400 m^2/g. Z kolei mikropory posiadają pory o promieniach efektywnych porównywalnych z wielkościami adsorbowanych cząstek, na ogół mniejszych niż 2 nm (Nawrocki, Biłozor, 2000). Wymiary oraz kształt porów węgli aktywnych zależą od surowca, z jakiego otrzymano węgiel oraz sposobu jego przetworzenia, z kolei rozmiary porów ograniczają mechanizm zjawisk kapilarnych i adsorpcyjnych (Skoczko, 2019; Patil, Kulkarni, 2012)

Podział i charakterystyka sorbentów

Biorąc pod uwagę potrzeby związane z uzdatnianiem wody, za najbardziej rozpowszechniony należy uznać podział sorbentów na: mineralne, węglowe i syntetyczne.

Do sorbentów mineralnych zalicza się: żele krzemionkowe, aktywny tlenek glinu, zeolity, tlenki i wodorotlenki metali, a także występujące w przyrodzie materiały gliniaste.

Żel krzemionkowy to adsorbent hydrofilowy, chemicznie obojętny, odznaczający się dużą wytrzymałością mechaniczną i odpornością na wzrosty temperatury. W technologii uzdatniania wody żele krzemionkowe stosowane są jako sorbenty jonowymienne, np. stosuje się je do usuwania metali.

Spośród tlenków i wodorotlenków metali szczególne zastosowanie znalazły tlenek i wodorotlenek glinu i żelaza (III). Do celów uzdatniania wody stosowane są one głównie jako wymieniacze jonowe. Aktywowany tlenek glinu $Al_2O_3 \cdot 0{,}5\ H_2O$, o powierzchni właściwej rzędu kilkuset metrów kwadratowych na gram, stosowany jest do usuwania z wody nadmiernych ilości fluoru. Tlenki żelaza wykazują zdolność adsorbowania znacznych ilości materii organicznej.

Zeolity to grupa minerałów, uwodnionych glinokrzemianów i krzemianów, przeważnie wapnia i sodu. Skład chemiczny zeolitów wyrażany jest wzorem (Nawrocki, Biłozor, 2000):

$$R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$$

W zależności od stosunku SiO_2/Al_2O_3 rozróżnia się różne typy zeolitów, a im większy jest ten stosunek, tym zeolit jest odporniejszy na działanie kwasów. Do uzdatniania wody wykorzystuje się ich zdolności jonowymienne.

Do lekkich kruszyw sztucznych zalicza się porowate materiały sztuczne, które otrzymuje się, poddając odpowiednim procesom łatwo topliwe gliny bądź łupki. Materiały te charakteryzują się bardzo wysoką porowatością międzyziarnistą, rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz niską gęstością. Jednym z takich lekkich kruszyw jest keramzyt, produkowany z glin i łupków gliniastych spęczniałych podczas wypalania (Skoczko, 2019).

Do najpowszechniej stosowanych sorbentów w procesie uzdatniania wody zalicza się węgle aktywne w postaci ziarnistej, granulowanej albo pylistej. Węgiel aktywny, inaczej aktywowany, jest czarną porowatą substancją stałą, charakteryzującą się silnymi właściwościami adsorpcyjnymi. Porowatość węgli decyduje o stopniu usuwania zanieczyszczeń różnej wielkości (Nawrocki, Biłozor, 2000). Węgiel aktywny otrzymuje się z torfu, węgla kamiennego lub brunatnego, węgla drzewnego, kości, trocin, łupin orzechów, antracytu i z rozmaitych odpadów produkcji rolniczej, np. z pestek i nasion owoców, łupin, łusek i słomy. Zastosowany materiał determinuje właściwości otrzymanego węgla aktywnego. Otrzymywanie węgla aktywnego można sprowadzić do dwóch podstawowych procesów. Pierwszym etapem jest karbonizacja surowca i otrzymanie węgla. Następnie węgiel jest poddawany aktywacji. Karbonizacja przebiega w temperaturze 400-800°C i polega na przeprowadzeniu surowca w węgiel w atmosferze pozbawionej tlenu. Tak wstępnie przygotowany produkt poddaje się aktywacji. Drugi proces uzupełnia pierwszy, ponieważ węgiel po karbonizacji ma jeszcze mało rozwiniętą strukturę porowatą, a co za tym idzie – małą powierzchnię właściwą (Skoczko, 2019). Bez rozwiniętej powierzchni właściwej węgiel nie ma zdolności adsorpcyjnych. Aktywację przeprowadza się poprzez obróbkę węgla gazami utleniającymi w wysokiej temperaturze. Jako gazy utleniające można stosować parę wodną, tlenki węgla i tlen. Pod wpływem gazów utleniających następuje częściowa gazyfikacja surowca, w wyniku czego powiększają się istniejące pory na powierzchni węgla oraz powstają nowe. Ostatecznie węgiel aktywny podlega przesiewaniu, odpylaniu oraz impregnacji. Dzięki tym procesom w materiale

filtracyjnym powstaje system porów, pęknięć, szczelin i rys, co niezwykle rozbudowuje jego powierzchnię właściwą i w rezultacie poprawia efekt oczyszczania wody (Skoczko, 2019). Powierzchnia właściwa węgli aktywnych osiąga znaczne wartości w przeliczeniu na jednostkę masy – do ponad 3300 m^2/g. W procesach uzdatniania wody stosuje się węgle o powierzchni właściwej od 500 do 1500 m^2/g (Skoczko, 2019; Nawrocki, Biłozor, 2000). Pyliste węgle aktywne są stosowane w układzie statycznym, porcjowym, pozostałe zaś w przepływowych warunkach dynamicznych. Najczęściej węgle ziarniste i granulowane stanowią jedną z warstw złóż filtracyjnych lub samodzielne złoża adsorpcyjne w wydzielonych kolumnach adsorpcyjnych.

Pylisty węgiel aktywny (PWA) stosuje się przede wszystkim w celu polepszenia właściwości organoleptycznych uzdatnianej wody, a co za tym idzie usunięcia związków organicznych odpowiedzialnych za smak i zapach, a także przedostających się do wody, często w wyniku awarii, jak np. substancje ropopochodne. Skuteczność adsorpcji na PWA jest funkcją wielu parametrów. Do głównych należą uziarnienie, czas adsorpcji, pH, a przede wszystkim – rodzaj usuwanych adsorbatów. Stosowanie pylistych adsorbentów umożliwia korektę dawki adsorbentu w zależności od stężenia adsorbatów w uzdatnianej wodzie, a także pozwala na okresowe stosowanie procesu adsorpcji w zależności od potrzeb (Kowal, Świderska-Bróż, 2009). Pylisty węgiel aktywny dawkuje się do wody najczęściej w procesie koagulacji. W celu wyznaczenia potrzebnego czasu kontaktu i dawki węgla konieczne są testy w skali laboratoryjnej. Niewątpliwą zaletą stosowania PWA jest możliwość wykorzystania go na stacjach uzdatniania wody w nagłych, awaryjnych sytuacjach. Bez specjalnie przygotowanej instalacji, w przypadku np. nagłego pojawienia się w wodzie surowej związków ropopochodnych, dozowanie węgla pylistego wprost do komór flokulacji daje dobre rezultaty (Nawrocki, Biłozor, 2000). Najczęściej adsorbenty pyliste są dawkowane do komór szybkiego mieszania lub przed osadnikami z osadem zawieszonym. Dodawanie PWA poprawia właściwości sedymentacyjne powstających w czasie flokulacji aglomeratów. Zwiększenie dawki pylistego adsorbatu pozwala skrócić wymagany czas jego kontaktu z uzdatnianą wodą, który w przypadku zanieczyszczeń o bardzo dużej masie cząsteczkowej (kwasy humusowe), charakteryzujących się wolną dyfuzją, może wynosić nawet dwie doby. Dawkowanie PWA do wody surowej jest uzasadnione ekonomicznie wówczas, gdy węgiel dawkuje się okresowo. Innym rozwiązaniem pozwalającym zmniejszyć zużycie PWA i wydłużyć czas kontaktu wody z adsorbentem jest jego dawkowanie do wody po koagulacji i sedymentacji, ale przed filtracją. Do realizacji adsorpcji można zastosować specjalna komorę kontaktową, dawkować adsorbent do rurociągu doprowadzającego wodę na filtry lub stosować złoża filtracyjne wcześniej zaimpregnowane cząstkami PWA. Przy takim rozwiązaniu adsorbent pozostaje w złożu filtracyjnym w czasie całego cyklu filtracji, co zapewnia dłuższy czas adsorpcji niż w metodzie porcjowej (Kowal, Świderska-Bróż, 2009). Wadą stosowania PWA jest brak możliwości jego regeneracji, co znacznie wpływa na podwyższenie kosztów eksploatacyjnych oraz powstawanie dużej ilości osadów. Ponadto obecność cząstek PWA z zaadsorbowanymi związkami organicznymi w wodzie może

powodować wtórny rozwój mikroorganizmów heterotroficznych w sieci wodociągowej (Kowal, Świderska-Bróż, 2009). Należy również pamiętać, że PWA jako materiał silnie rozdrobniony ma właściwości wybuchowe, dlatego w miejscach transportu, przechowywania i przygotowywania dawki muszą być konsekwentnie przestrzegane. Należy także zapewnić specjalne warunki przeciwpożarowe, przy czym szczególnego zabezpieczenia wymagają urządzenia elektryczne (Nawrocki, Biłozor, 2000).

Adsorpcję na **ziarnistym lub granulowanym węglu aktywnym (ZWA lub GWA)** można prowadzić łącznie z procesem filtracji, stosując te węgle jako jedną z warstw wielowarstwowego złoża filtracyjnego, lub oddzielnie w kolumnach sorpcyjnych z ustalonym lub zawieszonym złożem. Jeżeli węgiel aktywny stanowi warstwę górną złoża filtracyjnego, to spełnia rolę filtracyjno-adsorpcyjną, zatrzymując zarówno zawiesiny, jak i związki rozpuszczone. Jeżeli woda uzdatniana w układzie zawierającym złoża filtracyjne z warstwą węgla aktywnego okresowo charakteryzuje się większą ilością uciążliwych zanieczyszczeń, to sprawność oczyszczania można zwiększyć, włączając do układu jako pierwszy stopień adsorpcji proces z wykorzystaniem PWA. Znacznie większą skuteczność adsorpcji uzyskuje się, stosując kolumny sorpcyjne, w których złoże ma większą wysokość (nawet do 3 m), co przy właściwie dobranej prędkości filtracji zapewnia znacznie dłuższy czas kontaktu oraz pełniejsze wykorzystanie pojemności GWA (Kowal, Świderska-Bróż, 2009).

Zarówno w przypadku złóż filtracyjno-adsorpcyjnych, jak i adsorpcyjnych ważnym parametrem technologicznym jest czas adsorpcji, który wyznaczają wysokość warstwy węgla aktywnego oraz prędkość filtracji. Wraz ze wzrostem czasu kontaktu wody ze złożem zwiększa się stopień wykorzystania absorbentu. Prędkość przepływu wody przez złoża filtracyjno-absorpcyjne limitowana jest prędkością filtracji i zwykle wynosi 10 m/h. W przypadku kolumn sorpcyjnych prędkość przepływu wody mieści się w granicach 5-30 m/h (Kowal, Świderska-Bróż, 2009).

Badania procesu sorpcji w stałej temperaturze są najwygodniejsze, a dane doświadczalne adsorpcji są wyrażane w postaci izoterm. Izotermy są to krzywe wyznaczane przy stałej temperaturze, opisujące ilość substancji zaadsorbowanej w zależności od jej stężenia (Nawrocki, Biłozor, 2000; Wierzbicki i in., 1996). Izoterma adsorpcji określana równaniem Freundlicha jest szczególnie przydatna do matematycznego opisania adsorpcji z rozcieńczonych roztworów wodnych. Równanie Freundlicha przedstawia się następująco (Nawrocki, Biłozor, 2000):

$$x/m = k \cdot C^{1/n}$$

gdzie:

x – masa zadsorbowanego sorbatu [mg],

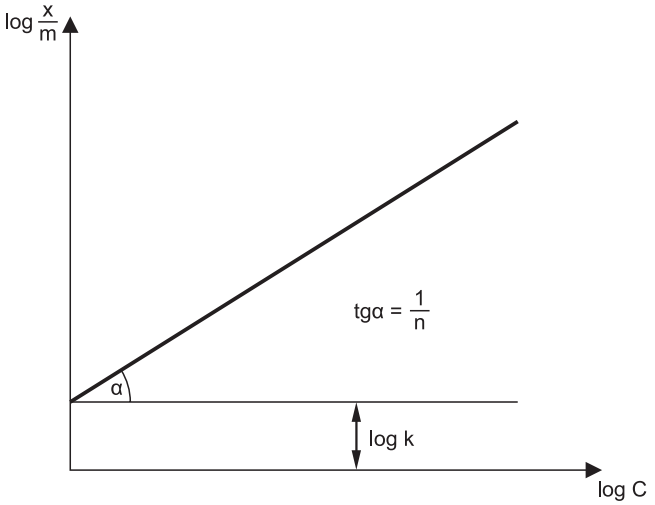
C – stężenie substancji rozpuszczonej pozostającej w roztworze w stanie równowagi [g/m^3],

k, n – wielkości stałe empiryczne, charakterystyczne dla danego sorbentu.

W postaci logarytmicznej:

$$\lg x/m = \lg k + 1/n \lg C$$

Zależność lg x/m od lg C daje prostą o nachyleniu 1/n i wyznacza wartość lgk dla C=1.



Rysunek 8.1. Izoterama Freundlicha w postaci logarytmicznej

Źródło: opracowanie własne.

Kształt otrzymanej krzywej w poszczególnych przypadkach bywa różny i zależny od rodzaju adsorbowanego związku, rodzaju adsorbenta oraz temperatury. Wyznaczenie izotermy adsorpcji pozwala na szybkie obliczenie pojemności sorbentu (k[mg/g]) na dany, usuwany z wody związek, gdzie stosunek x/m jest interpretowany jako ilość usuwanej substancji zaadsorbowanej przez jednostkę wagi sorbentu [mg/g], natomiast 1/n jest intensywnością sorpcji (Nawrocki, Biłozor, 2000; Wierzbicki i in., 1996). Współczynnik kierunkowy prostej równy jest tangensowi kąta, jaki tworzy ta prosta z dodatnim kierunkiem osi odciętych, pomnożonemu przez odpowiedni współczynnik równy stosunkowi modułów skal funkcyjnych (modułem skali funkcyjnej nazywamy długość odcinka odpowiadającego jednej jednostce zmiennej, np. 1 cm/jedną jednostkę zmiennej itp.) Izotermę Freundlicha spełniają układy, w których zachodzi adsorpcja głównie typu fizycznego.

Inne podejście do procesu sorpcji przedstawia teoria Langmuira, która opiera się na założeniu, że siły działające między powierzchnią adsorbentu a cząstkami sorbatu maleją w miarę zwiększania się odległości. W związku z tym na powierzchni sorbentu może osiąść tylko warstwa o grubości jednej cząsteczki, czyli warstwa monomolekularna. Energia adsorpcji jest jednakowa na całej powierzchni, a cząsteczki

zaadsorbowane nie zmieniają swego położenia, tzn. każda zaadsorbowana cząsteczka zajmuje określone miejsce na powierzchni. Równanie Langmuira wyraża się wzorem (Nawrocki, Biłozor, 2000):

$$x = \frac{x_m \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C}$$

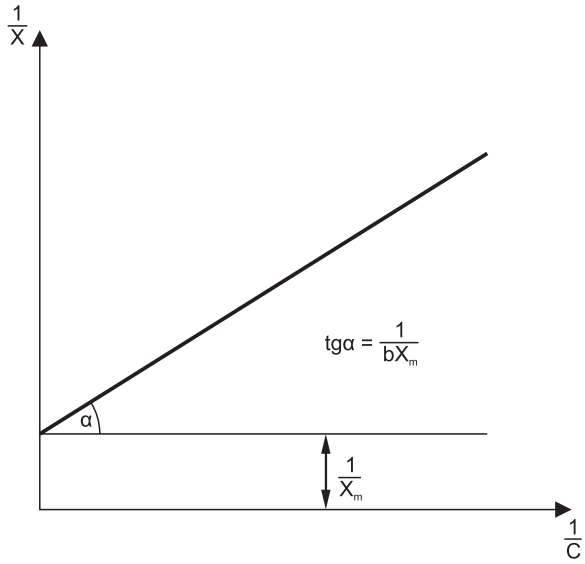
gdzie:

X – liczba moli substancji rozpuszczonej zaadsorbowanej przez 1 g sorbentu;
C – stężenie substancji rozpuszczonej (sorbatu) [mol/m^3];
X_m – liczba moli substancji rozpuszczonej zaadsorbowanej, tworzącej monomolekularną warstwę na powierzchni sorbentu;
b – stała energii adsorpcji.

Równanie Langmuira można przekształcić w postać liniową:

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{x_m} + \frac{1}{x_m \cdot b \cdot C}$$

Wykres tego równania przedstawia rysunek 8.2.



Rysunek 8.2. Wykres izotermy Langmuira w postaci liniowej

Źródło: opracowanie własne.

Rzadko się zdarza, aby z wody adsorbowany był tylko jeden związek. Na ogół do powierzchni sorbentu konkuruje równocześnie kilka związków, przyczyniając się do powstawania oddziałujących na siebie warstw wielo- , a nie monomolekularnych. Stąd, gdy w roztworze znajduje się więcej niż jeden składnik, stosuje się zmodyfikowaną postać równania Langmuira. Równania dla układu dwóch składników mają postać (Nawrocki, Biłozor, 2000):

$$x_m = \frac{x_{mA} \cdot b_A \cdot C_A}{1 + b_A \cdot C_A \cdot b_B \cdot C_B}$$

oraz

$$x_B = \frac{x_{mB} \cdot b_B \cdot C_B}{1 + b_A \cdot C_A \cdot b_B \cdot C_B}$$

gdzie:

X_{mA}, X_{mB} – liczba moli zaadsorbowanego rozpuszczonego sorbatu,
b_A, b_B – stałe energii adsorpcji,
C_A, C_B – stężenia poszczególnych substancji rozpuszczonych w stanie równowagi [mol/m^3].

Jeśli w roztworze jest kilka substancji rozpuszczonych, to zdolność adsorpcyjna sorbentu jest mniejsza w stosunku do każdej substancji z osobna niż w roztworze zawierającym tylko jeden składnik (Nawrocki, Biłozor, 2000).

Celem ćwiczenia jest określenie zdolności sorpcyjnej wybranych węgli aktywnych w warunkach statycznych i dynamicznych oraz wyznaczenie izoterm sorpcji.

Zakres badań w skali laboratoryjnej obejmuje zapoznanie z przebiegiem metod sorpcyjnych oraz ocenę skuteczności tych metod uzdatniania wody, a mianowicie:

- wyznaczenie optymalnej dawki pylistych węgli aktywnych PWA podczas sorpcji w warunkach statycznych oraz określenie wpływu na zmianę wybranych parametrów składu fizykochemicznego wody,
- ustalenie optymalnego czasu kontaktu PWA z roztworem,
- wyznaczenie optymalnego obciążenia hydraulicznego podczas sorpcji w warunkach dynamicznych.

Stanowisko badawcze do prowadzenia sorpcji w warunkach statycznych z wykorzystaniem pylistych węgli aktywnych (PWA) składa się z kolb z korkami ze szlifem o objętości 1,5 dm^3 oraz laboratoryjnej wytrząsarki.

Sorpcja w warunkach dynamicznych prowadzona jest w laboratoryjnych modelach kolumn sorpcyjnych, których wypełnienie stanowią granulowane węgle aktywne (GWA) wybrane przez prowadzącego.

Ćwiczenie 1. Wyznaczenie optymalnej dawki PWA w warunkach statycznych

Na wstępie należy wykonać analizę wody surowej, oznaczając: odczyn, przewodność, barwę, mętność, utlenialność oraz absorbancję UV_{254nm}^{1cm}. Proces sorpcji trwa w określonym układzie aż do momentu, gdy stężenie substancji rozpuszczonych pozostających w roztworze znajduje się w równowadze dynamicznej z koncentracją substancji na wewnętrznej powierzchni sorbentu. W tym stanie równowagi istnieje określony rozdział adsorbatu między fazę roztworu i fazę adsorbentu. Uznaną i powszechnie stosowaną formą opisu rozdziału adsorbatu jest przedstawienie ilości substancji rozpuszczonej, adsorbowanej na jednostkę wagi adsorbentu w funkcji stężenia substancji rozpuszczonej, pozostającej w roztworze w stanie równowagi przy stałej temperaturze.

W celu ustalenia optymalnej dawki PWA do pięciu kolb ze szlifem o pojemności 1 dm^3 należy przenieść uprzednio przygotowane według wskazań prowadzącego ćwiczenia naważki PWA i wlać po 0,5 dm^3 wody surowej. Kolby zamknąć korkami i umieścić w wytrząsarce w celu intensywnego skłócenia zawartości. Po 10 minutach wytrząsania kolby odstawić do odstania, a następnie zdekantować roztwór znad osadu. Zawartość kolb przesączyć przez sączek bibułowy jakościowy, a po odrzuceniu pierwszej partii filtratu wykonać oznaczenia zamieszczone w tabeli I, zgodnie z instrukcjami podanymi przez prowadzącego.

Tabela I. Sorpcja w warunkach statycznych – ustalenie optymalnej dawki PWA

Oznaczenie	**Jednostka**	**Woda surowa**	**Dawki węgla aktywnego**					**Efekt usunięcia [%]**
			.... mg/dm³	**.... mg/dm³**	**.... mg/dm³**	**.... mg/dm³**	**.... mg/dm³**	
Odczyn	pH							
Przewodność	µS/cm							
Barwa	mg Pt/dm^3							
Mętność	NTU							
Utlenialność	mg O_2/dm^3							
Absorbancja UV_{254nm}^{1cm}	cm^{-1}							

Ponieważ absorbancja przy długości fali λ = 254 nm jest wielkością bezwymiarową, jednak w celu umożliwienia porównywanania wyników pomiarów uzyskanych przy różnych długościach drogi świetlnej (kuwety o różnej szerokości) przypisuje się jednostkę w postaci odwrotności długości drogi świetlnej jaką światło przebywa w badanej próbce w kuwecie [cm^{-1}].

$$UV_{254}^{1cm} = A/d\ [cm^{-1}]$$

gdzie:
$UV_{254\,n\imath}^{1cm}$ – absorbancja w nadfiolecie,
A – absorbancja $UV_{254\,n\imath}^{1cm}$ przefiltrowanej próbki,
d – długość drogi optycznej kuwety.

Na podstawie otrzymanych wyników badań należy uzasadnić wybór optymalnej dawki PWA potrzebnej do usunięcia badanych zanieczyszczeń.

Ćwiczenie 2. Wyznaczanie optymalnego czasu sorpcji w warunkach statycznych

Do dalszych badań, mających na celu wyznaczenie optymalnego czasu sorpcji w warunkach statycznych, wykorzystuje się optymalną dawkę PWA, ustaloną podczas ćwiczenia 1 przy zastosowaniu tej samej wody surowej. W celu ustalenia optymalnego czasu kontaktu do pięciu kolb ze szlifem o pojemności 1 dm^3 należy przenieść uprzednio przygotowane naważki optymalnej dawki PWA i wlać po 0,5 dm^3 wody surowej. Kolby zamknąć korkami i umieścić w wytrząsarce w celu intensywnego skłócenia zawartości. Prowadzący ćwiczenia określa czasy kontaktu wody surowej z PWA. Po upływie wyznaczonych przez prowadzącego poszczególnych okresów prowadzenia sorpcji w warunkach statycznych (wytrząsania) kolby należy odłączyć kolejno i odstawić do odstania, zdekantować ciecz znad osadu, a następnie zawartość kolb przesączyć przez sączek bibułowy jakościowy. Po odrzuceniu pierwszej partii filtratu należy wykonać oznaczenia zamieszczone w tabeli II, zgodnie z instrukcjami podanymi przez prowadzącego. Z krzywej zależności procentowego usunięcia zanieczyszczeń od czasu kontaktu węgla z wodą można wyznaczyć wymagany czas procesu.

Tabela II. Sorpcja w warunkach statycznych – ustalenie optymalnego czasu kontaktu

Oznaczenie	**Jednostka**	**Woda surowa**	**Czas kontaktu**					**Efekt usunięcia [%]**
			…. min	**…. min**	**…. min**	**…. min**	**…. min**	
Odczyn	pH							
Przewodność	µS/cm							
Barwa	mg Pt/dm^3							
Mętność	NTU							
Utlenialność	mg O_2/dm^3							
Absorbancja $UV_{254n\imath}^{1cm}$	cm^{-1}							

$$UV_{254}^{1cm} = A/d\ [cm^{-1}]$$

gdzie:

UV_{254nm}^{1cm} – absorbancja w nadfiolecie,
A – absorbancja UV_{254nm}^{1cm} przefiltrowanej próbki,
d – długość drogi optycznej kuwety.

Proszę uzasadnić wybór optymalnego czasu kontaktu, a następnie uzyskane wyniki przedstawić tabelarycznie oraz opisać równaniem Freundlicha w poniższej postaci:

$$A = x/m = k \cdot c^n$$

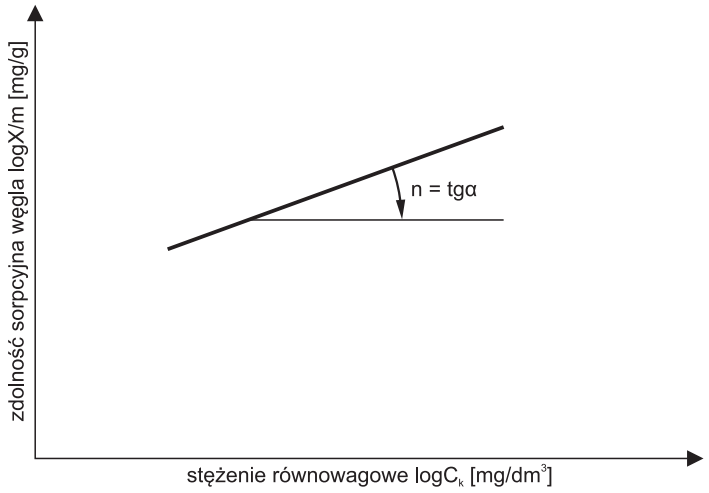
gdzie:

A – ilość zaabsorbowanej substancji na jednostkę masy węgla [mg/g];
x – $C_p - C_k$ (stężenie początkowe minus stężenie końcowe), czyli ilość usuniętego ładunku zanieczyszczeń [mg/g];
m – dawka węgla [g];
k i m – współczynniki izotermy sorpcji obliczone z wykresu 3.

Występujące zależności są zwykle przedstawione w formie równania logarytmicznego:

$$\lg A = \lg k + n \lg C$$

Równanie to, przedstawione w formie graficznej, daje linię prostą o nachyleniu n i punkcie przecięcia układu współrzędnych k.



Rysunek 8.3. Izoterma sorpcji Freundlicha

Źródło: opracowanie własne

Izotermy sorpcji określają wpływ dawki węgla aktywnego na efekt usunięcia zanieczyszczeń.

Ćwiczenie 3. Wyznaczanie optymalnego obciążenia hydraulicznego podczas sorpcji w warunkach dynamicznych

Wysoki koszt węgli aktywnych stanowi znaczne utrudnienie w powszechnym stosowaniu ich w technologicznych układach uzdatniania wody. Dlatego też regeneracja węgla jest bardzo istotna dla ekonomiki procesu uzdatniania wody. Regeneracja chemiczna polega na przemywaniu węgla aktywnego rozpuszczalnikami organicznymi, np. dwumetyloforamidem lub też roztworem wody utlenionej. Sprawność tej metody regeneracji jest stosunkowo duża i wynosi około 80%. Przed przystąpieniem do badań technologicznych sorpcji w warunkach dynamicznych należy przygotować złoże poprzez trwające 20 minut przepłukanie go wodą z dodatkiem wody utlenionej z szybkością przepływu około 3 m/h. Ma to na celu wymycie osadzonych na ziarnach zawiesin oraz spulchnienie i całkowite odpowietrzenie złoża GWA. Po spulchnieniu złoża należy odczekać chwilę, aby ziarna GWA na nim osiadły. Następnie złoże GWA należy przemyć wodą destylowaną z góry do dołu z szybkością przepływu około 10 m/h.

Badaną próbkę wody surowej, której analizę wykonano podczas ćwiczenia 1, należy przefiltrować przez kolumnę wypełnioną GWA przy różnych prędkościach podanych przez prowadzącego zajęcia, a następnie uzyskane wyniki zestawić w formie tabelarycznej.

W dalszej kolejności należy obliczyć obciążenie hydrauliczne złoża według wzoru:

$$Q_h = Q/F_w \ [m^3/m^2 \cdot h]$$

$$Q = V/t$$

gdzie:
Q – natężenie przepływu cieczy przez złoże,
F_w – powierzchnia złoża w planie (obliczona ze średnicy wewnętrznej),
V, t – objętość cieczy przepływającej przez złoże w czasie t.

Tabela III. Sorpcja w warunkach dynamicznych

Oznaczenie	**Jednostka**	**Woda surowa**	**Obciążenie hydrauliczne złoża**				**Efekt usunięcia [%]**
			..... $m^3/(m^2h)$	**..... $m^3/(m^2h)$**	**..... $m^3/(m^2h)$**	**..... $m^3/(m^2h)$**	
Odczyn	pH						
Przewodność	µS/cm						
Barwa	mg Pt/dm^3						
Mętność	NTU						
Utlenialność	mg O_2/dm^3						
Absorbancja UV_{254nm}^{1cm}	cm^{-1}						

$$UV_{254}^{1cm} = A/d\ [cm^{-1}]$$

gdzie:
UV_{254nm}^{1cm} – absorbancja w nadfiolecie,
A – absorbancja UV_{254} przefiltrowanej próbki,
d – długość drogi optycznej kuwety.

Sprawozdanie powinno zawierać:

- krótki opis zakresu i sposobu wykonania badania,
- ocenę jakości wody surowej oraz uzasadnienie potrzeby jej uzdatniania,
- omówienie wyników poszczególnych serii badań,
- wnioski końcowe zawierające porównanie wyników uzyskanych podczas ćwiczeń z danymi literaturowymi i obowiązującymi normami dotyczącymi wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze.

9. Termiczne i chemiczne metody odgazowania wody

Woda naturalna, stykając się z atmosferą oraz minerałami, zawsze zawiera pewne ilości rozpuszczonych gazów. Należą do nich przede wszystkim O_2, N_2, CO_2 oraz w mniejszym stopniu H_2S. Zawartość tlenu w naturalnych wodach powierzchniowych stanowi wypadkową pomiędzy fizyczną rozpuszczalnością tego gazu a jego zużyciem na procesy utleniania, zwłaszcza związków organicznych. Prawo opisujące ilość rozpuszczonego tlenu w wodzie sformułował Henry, według którego masa gazu rozpuszczonego w określonej objętości jest wprost proporcjonalna do ciśnienia panującego nad nią (Wierzbicki, 1996):

$$m = k \cdot p$$

gdzie:
m – masa rozpuszczonego tlenu w jednostce objętości przy stałej temperaturze [mg/dm^3],
p – ciśnienie cząstkowe tlenu nad wodą [mmHg],
k – współczynnik absorpcji [mg/dm^3].

Objętość rozpuszczonego tlenu w stałej temperaturze i przy jednakowej objętości wody jest wielkością stałą i wynosi:

$$\gamma = \frac{k \cdot R \cdot T}{M} \ [dm^3]$$

gdzie:
ɣ – objętość rozpuszczonego tlenu [dm^3],
M – masa cząsteczkowa tlenu [mg/dm^3],
R – stała gazowa [dm^3/K],
T – temperatura wody [K].

Na podstawie przedstawionych wzorów można stwierdzić, że stężenie tlenu w wodzie uzależnione jest od temperatury, ciśnienia oraz oddziaływania substancji współtowarzyszących (Wierzbicki, 1996).

Przydatność wody zawierającej rozpuszczone gazy, zwłaszcza tlen, zależy głównie od jej przeznaczenia. W wodzie pitnej tlen jest potrzebny, ponieważ nadaje jej świeżość i polepsza smak (Granops, Tomaszek, 1982). W przypadku stosowania wody do celów przemysłowych tlen staje się czynnikiem szkodliwym ze względu na jego właściwości utleniające oraz podtrzymujące korozję elektrochemiczną. Gazy zawarte w wodzie zasilającej urządzenia ciepłownicze powodują wzrost stopnia jej agresywności, co przejawia się niszczeniem powłok stalowych w wyniku procesu korozji.

Do najpowszechniejszych i najbardziej agresywnych gazów należy tlen. Jego korodujące działanie występuje w temperaturze równej temperaturze otoczenia i zwiększa się wraz ze wzrostem ciśnienia. Pozbycie się gazów agresywnych, które są przyczyną korodowania aparatury przemysłowej jest koniecznością. W wodzie zasilającej kotły parowe w zasadzie nie powinno być tlenu, jednak toleruje się jego zawartość w zakresie 0,02÷0,03 mg O_2/ dm^3 (Surgiel, Kurbiel, 2001).

Odgazowanie wody można przeprowadzić metodami fizycznymi lub chemicznymi. Fizyczny sposób odtleniania polega na zmniejszeniu rozpuszczalności tlenu w wodzie poprzez podwyższenie temperatury, obniżenie ciśnienia lub zmianę składu gazu otaczającego odtlenianą ciecz (Granops, Tomaszek, 1982). W metodach fizycznych dąży się do tego, aby faza gazowa znajdująca się w kontakcie z wodą zawierała mniejszą ilość gazu, niż to wynika ze stanu równowagi. W wyniku przebiegającego procesu zakłócony stan równowagi ulega przywróceniu, a rozpuszczony w wodzie gaz przechodzi w fazę gazową. Ilościowy przebieg tego zjawiska określają odpowiednie współczynniki rozdziału gazu. Ustalenie warunków rozdziału gazu zachodzi w wyniku dwóch procesów:

- tworzenia się pęcherzyków gazu i ich konwekcji z roztworu do fazy gazowej,
- dyfuzji gazu przez graniczne powierzchnie faz.

Pęcherzyki gazu mogą się tworzyć wtedy, gdy suma ciśnień cząstkowych wszystkich rozpuszczonych gazów i pary wodnej jest większa od ciśnienia zewnętrznego. Przez obniżenie ciśnienia albo podwyższenie temperatury wody można zatem zawsze doprowadzić do wytwarzania pęcherzyków. Z prawa Ficka wynika, że szybkość dyfuzji jest zależna od rodzaju substancji, przy czym jest ona tym wyższa, im większa jest powierzchnia styku i im większa jest różnica stężeń pomiędzy oddziałującymi czynnikami. Wzrost temperatury i ciśnienia wpływa na szybkość dyfuzji (Wierzbicki, 1996).

Odgazowanie próżniowe

Przy odgazowaniu próżniowym wodę podgrzewa się do stanu wrzenia pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego, czyli do temperatury poniżej 100°C. Wydzielone gazy są odprowadzane za pomocą pomp próżniowych, najczęściej eżektorowych. W praktyce proces ten nie ma większego zastosowania z powodu wysokich kosztów oraz trudności w uzyskaniu odpowiedniej szczelności układu. Drobne nieszczelności mogą spowodować zasysanie z zewnątrz powietrza i zniweczenie zabiegów (Wierzbicki, 1996).

Odgazowanie termiczne

Na skalę techniczną najbardziej rozpowszechnione jest odgazowywanie termiczne, w którym wodę podgrzewa się do stanu wrzenia przy ciśnieniu wyższym od atmosferycznego (0,1 do 0,6 MPa). Rozpuszczalność gazu maleje ze wzrostem temperatury i spadkiem ciśnienia.

Tabela 9.1. Rozpuszczalność tlenu i powietrza w wodzie

Temperatura	O_2	O_2 (powietrze)
K	g/m³	g/m³
273	69	14,6
283	54	11,3
293	43	9,09
303	36	7,49
313	31	6,41
323	27	5,5
333	23	4,69
343	19	3,81
353	4	2,81
363	8	1,59
373	0	0

ciśnienie cząstkowe = 101325 N/m² (1 atm)

Źródło: Surgiel, Kurbiel, 2001.

Na efekt odgazowania wody pod ciśnieniem ma wpływ czystość pary oraz czas kontaktu (Surgiel, Kurbiel, 2001). Zawartość tlenu w wodzie poddanej termicznemu odgazowaniu nie powinna przekraczać 0,025 mg O_2/dm³.

Odgazowanie chemiczne

Odgazowanie chemiczne polega na chemicznym związaniu gazów zawartych w wodzie. Metodami chemicznymi usuwa się prawie wyłącznie tlen, którego dopuszczalna zawartość w wodzie do kotłów zwykłych wynosi 0,5 mg/dm³, a do wysokoprężnych – 0,05 mg/dm³. Wszystkie metody chemiczne polegają na wprowadzeniu reduktorów utleniających się tlenem obecnym w wodzie. Stosuje się najczęściej siarczan (IV) sodu Na_2SO_3 (siarczyn sodu), ditlenek siarki SO_2 lub hydrazynę NH_2NH_2. Znacznie rzadziej stosuje się ditionin sodu (podsiarczyn sodowy) $Na_2S_2O_4$, fosforan (III) sodowy (fosforyn sodu) Na_2PO_3 lub chlorek żelaza (II) $FeCl_2$. Dobre wyniki daje też filtrowanie wody przez wiórki żelazne i miedziane, które reagują z tlenem oraz agresywnym dwutlenkiem węgla z wody na zasadzie korozji.

Do odtleniania wody stosuje się **siarczan (IV) sodu Na_2SO_3 lub ditlenek siarki**, przy czym mechanizmy działania są następujące:

$$2\ Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2\ Na_2SO_4$$

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

$$2\ H_2SO_3 + O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

Proces ten ulega przyśpieszeniu w wyniku dodania katalizatora, którym jest $CuSO_4$. Ditlenek siarki ma tę wyższość nad siarczanem (IV) sodu, że w przeciwieństwie do niego nie zwiększa zawartości soli w wodzie kotłowej. Jednak na skalę przemysłową jest stosowany niezwykle rzadko ze względu na niebezpieczeństwo powstania kwasu siarkowego (VI) w przypadku przedawkowania SO_2. Na ogół stosuje się nadmiar od 50 do 100% siarczanu (IV) sodu w stosunku do zapotrzebowania teoretycznego i temperaturę podwyższoną do około 80°C, co skraca czas reakcji. W celu usunięcia 1 mg tlenu zużywa się 4 mg SO_2 lub 7,9 mg Na_2SO_3. Zawartość soli, a w szczególności siarczanów oraz substancji organicznych, znacznie zmniejsza efektywność procesu przy uwzględnieniu 50% nadmiaru w stosunku do dawki teoretycznej. Zawartość jonów chlorkowych do 315 mg Cl^-/dm^3 nie ma prawie żadnego wpływu na przebieg reakcji. Wzrost temperatury wpływa natomiast znacznie na przyspieszenie procesu. Dawkowanie Na_2SO_3 może być realizowane w dawkach periodycznych, niezależnych od dopływu wody, bądź w ilościach proporcjonalnych do chwilowego jej dopływu.

Zaletami tej metody są (Wierzbicki, 1996):

- wiązanie tlenu na całej drodze przepływu wody oraz w samym kotle,
- prosta i tania instalacja składająca się z jednego aparatu dawkującego.

Do wad można natomiast zaliczyć:

- wzrost zawartości soli w wodzie,
- wysoki koszt chemikaliów.

Dla wód zasilających kotły o wysokim ciśnieniu zaleca się stosowanie **hydrazyny**, której użycie daje szybkie wiązanie tlenu w niskiej temperaturze, bez wytwarzania soli:

$$NH_2–NH_2 + O_2 \rightarrow N_2 + 2\,H_2O$$

Zastosowanie hydrazyny daje szybkie wiązanie tlenu nawet w niskiej temperaturze, bez wytwarzania soli, więc produkty reakcji nie zmieniają jakości wody. Podczas stosowania hydrazyny należy jednak mieć na uwadze jej silnie trujące oddziaływanie. Powyżej temperatury 80°C proces odtleniania wody przebiega bardzo szybko, natomiast w niższych temperaturach działanie hydrazyny jest skuteczne przy większym jej nadmiarze i przy pH wody większym od 9. Do odtleniania wody oprócz hydrazyny ($N_2H_4 \cdot H_2O$) może być stosowany siarczan hydrazyny ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$). Przy wyborze hydrazyny do odtleniania ważnym wskaźnikiem jest obecność w wodzie jonów miedziowych, tworzących z hydrazyną związki wywołujące korozję urządzeń ciepłowniczych (Wierzbicki i , 1996).

W warunkach pracy kotła, tj. przy wysokim ciśnieniu i temperaturze, nadmiar hydrazyny rozpada się według reakcji:

$$3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2$$

Wydzielony amoniak alkalizuje łagodnie wodę w obiegu cieplnym, co jest zjawiskiem pożądanym. Jako katalizatory tego procesu stosowane są węgiel aktywny i szkło wodne (Surgiel, Kurbiel, 2001).

Filtrowanie przez wiórki żelazne lub miedziane polega na doprowadzeniu do powstania mikroogniw korozyjnych na złożu wypełnionym wiórami. Korzystne jest filtrowanie przez materiał mieszany, np. wiórki żelazne + koks itp. W tych warunkach proces chemicznego wiązania tlenu wraz z utworzeniem tlenków i wodorotlenków tych metali przyśpieszają procesy elektrochemiczne, dzięki powstawaniu licznych ogniwek lokalnych. Na katodach tych ogniwek wywiązuje się wodór, który reaguje z tlenem rozpuszczonym w wodzie. Żelazo działa natomiast jako depolaryzator przyspieszający procesy elektrochemicznego utleniania się jonów metali (Wierzbicki i in., 1996). W czasie filtrowania wody przez złoże wypełnione wiórkami zachodzi reakcja:

$$4Fe + 3\ O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$$

Czas kontaktu wody z wiórkami zależy od temperatury i wynosi od 3 do 25 minut w temperaturze od 20 do 80°C. Jeden mg O_2/dm^3 w 1000 m^3 wody wytwarza w reakcji z wiórkami 2,5 kg wodorotlenku żelaza, tzn. że 1000 kg wiórków wystarczy do odtlenienia wody w ilości 100 m^3/h w ciągu 200 dni eksploatacji złoża (Surgiel, Kurbiel, 2001; Granops, Tomaszek, 1982).

Jonitowe odtlenianie wody przeprowadza się z zastosowaniem silnie zasadowych jonitów zawierających grupy jonowymienne obsadzone jonami SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, SH oraz słabo zasadowe anionity ze związkami kompleksowymi miedzi. Reakcja redukcji tlenu rozpuszczonego w wodzie przebiega zgodnie z równaniem:

$$O_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$$

Jako źródło elektronów w pierwszym przypadku stosuje się jony siarczanowe (IV), a w drugim miedź metaliczną. Silnie zasadowy anionit regenerowany jest roztworem siarczanu (IV) sodu. Przy przepuszczaniu wody przez tak przygotowany jonit następuje wymiana wszystkich anionów na jon SO_3^{2-} oraz wiązanie tlenu przez ten jon. Procesu tego nie można stosować do wody surowej, a jedynie do odtleniania wody zdemineralizowanej, do kondensatów i destylatów (Nawrocki, Biłozor i in., 2000).

Druga metoda polega na uprzedniej reakcji jonów Cu^{2+}, związanych w kompleksie aminowym, do miedzi metalicznej za pomocą alkalicznego roztworu $Na_2S_2O_3$. Słabo zasadowy anionit w postaci OH– regenerowany jest siarczanem miedzi

$$2An{-}NH_3^+\ OH^- + CuSO_4 \rightarrow [(An{-}NH_2)2Cu(H_2O)_2]^{2+}\ SO_4^{2-}$$

a następnie preparowany roztworem tiosiarczanu sodu alkalizowanego NaOH lub NH_4OH. Jonity tego rodzaju pozwalają na obniżenie zawartości tlenu rozpuszczonego do 10μg/dm^3 (Nawrocki, Biłozor i in., 2000).

Celem ćwiczenia jest obniżenie w badanej wodzie zawartości tlenu do takiego poziomu, by nie zachodziły procesy korozji. Przeprowadzenie kolejnych serii badań pozwoli ustalić wpływ poszczególnych metod fizycznych i chemicznych na efekt usuwania tlenu z wody.

Stanowisko badawcze niezbędne do ustalenia stopnia usunięcia tlenu w zależności od temperatury przy termicznym odtlenianiu wody, odtlenienia wody siarczanem (IV) sodu oraz określenia czasu niezbędnego do całkowitego usunięcia tlenu i obliczenie efektywności procesu a także odtlenienia hydrazyną z określeniem czasu reakcji potrzebnego do odtlenienia wody w różnej temperaturze powinno być wyposażone w komplet zlewek o pojemności 1,5 ÷ 2 dm^3, bagietek szklanych, termometrów oraz płaszczy grzewczych.

Ćwiczenie 1. Termiczne odtlenianie wody

W próbce wody surowej należy oznaczyć zawartość tlenu rozpuszczonego przy zastosowaniu metody podanej przez prowadzącego ćwiczenia. Następnie do zlewki zlewarować 1 litr badanej wody. Całość ogrzewać do temperatury 30°C, 45°C, 60°C i 100°C przy jednoczesnym oznaczaniu tlenu rozpuszczonego po osiągnięciu określonej wartości temperatury.

Tabela I. Wpływ temperatury na zawartość tlenu rozpuszczonego

Parametr	Woda surowa	Po odtlenianiu termicznym			
		woda podgrzana do 30°C	woda podgrzana do 45°C	woda podgrzana do 60°C	woda podgrzana do 100°C
Tlen rozpuszczony [mg O_2/dm^3]					
% usunięcia	-				

Ćwiczenie 2. Odtlenianie chemiczne wody przy użyciu siarczanu (IV) sodu

Do zlewki należy zlewarować 1,5 litra badanej wody surowej. Na podstawie oznaczonej w wodzie surowej ilości tlenu rozpuszczonego oraz równania reakcji,

$$2\,Na_2SO_3 + O_2 \rightleftarrows 2Na_2SO_4$$

należy obliczyć niezbędną dawkę siarczynu sodowego, uwzględniając 25% nadmiaru, i wprowadzić go do zlewki. W celu równomiernego rozprowadzenia dawki odczynnika zawartość zlewki wolno wymieszać, należy jednak unikać intensywnego mieszania, by nie powodować dodatkowego natleniania. W tak przygotowanej prób-

ce co 3 minuty oznaczać zawartość tlenu rozpuszczonego. Badania przeprowadzić po podgrzaniu próbki wody surowej do temperatur podanych przez prowadzącego ćwiczenia.

Tabela II. Wyniki odtleniania wody siarczynem sodowym przy dawce … mg/dm^3 w temperaturze …°C.

Oznaczenia	Jednostka	Czas kontaktu [min]					
		0	3	6	9	12	15
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3						
Efekt zmniejszenia stężenia tlenu	%						

Do zlewki zlewarować 1 litr badanej wody, dodać niezbędną dawkę siarczynu sodowego, stosując 25% nadmiaru, i wprowadzić do zlewki. Następnie oznaczyć zawartość tlenu rozpuszczonego w temperaturze panującej w laboratorium i ogrzać zlewkę z badaną próbką do temperatury: 30, 45 i 60°C.

Tabela III. Wyniki odtleniania wody siarczynem sodowym przy dawce … mg/dm^{3}w różnych temperaturach

Oznaczenia	Jednostka	Temperatura prowadzenia procesu [°C]			
		temperatura w laboratorium	30	45	60
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3				
Efekt zmniejszenia stężenia tlenu	%				

Odtlenianie wody hydrazyną

Do zlewki zlewarować 1 litr badanej wody. Na podstawie oznaczonej w wodzie surowej ilości tlenu rozpuszczonego oraz równania reakcji,

$$N_2H_4 + O_2 \rightleftarrows N_2 + 2H_2O$$

obliczyć niezbędną dawkę hydrazyny i wprowadzić ją do zlewki. Należy unikać intensywnego mieszania, by nie powodować dodatkowego natleniania. W tak przygotowanej próbie co 3 minuty oznaczać zawartość tlenu rozpuszczonego.

Tabela IV. Wyniki odtleniania wody hydrazyną przy dawce … mg/dm^3 w temperaturze …°C.

Oznaczenia	Jednostka	Czas kontaktu [min]					
		0	3	6	9	12	15
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3						
Efekt zmniejszenia stężenia tlenu	%						

Do zlewki zlewarować 1 litr badanej wody, dodać niezbędną dawkę hydrazyny, stosując 25% nadmiaru, i wprowadzić ją do zlewki. Następnie wykonać oznaczenie zawartości tlenu rozpuszczonego w temperaturze panującej w laboratorium i ogrzać zlewkę z badaną próbką do temperatury: 30, 45 i 60°C.

Tabela V. Wyniki odtleniania wody hydrazyną przy dawce …mg/dm^3 w różnych temperaturach

Oznaczenia	Jednostka	Temperatura prowadzenia procesu [°C]			
		temperatura w laboratorium	30	45	60
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3				
Efekt zmniejszenia stężenia tlenu	%				

Sprawozdanie powinno zawierać:

- krótki opis zakresu i sposobu wykonania badania,
- ocenę jakości wody surowej oraz uzasadnienie potrzeby jej uzdatniania,
- omówienie wyników poszczególnych serii badań,
- wnioski końcowe zawierające porównanie wyników uzyskanych podczas ćwiczeń z danymi literaturowymi i obowiązującymi normami dotyczącymi wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze.

10. Dezynfekcja wody

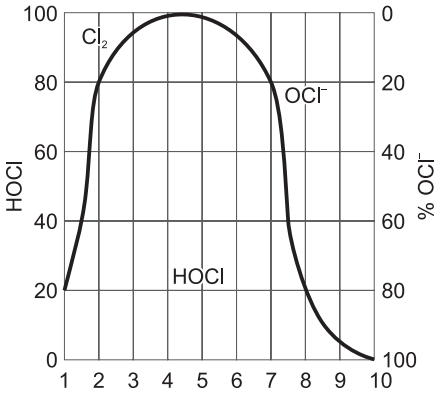
Końcowym etapem uzdatniania wody do celów pitnych jest jej dezynfekcja. Proces ten ma na celu pozbawienie wody bakterii, wirusów chorobotwórczych, cyst pierwotniaków, jaj robaków itp. oraz zabezpieczenie wody przed możliwością ich wtórnego rozwoju w sieci wodociągowej, w której panują korzystne do tego warunki (Wierzbicki, 1996). Woda spełnia bardzo ważną rolę w przenoszeniu wielu mikroorganizmów chorobotwórczych groźnych dla człowieka. Bakterie są w stanie przeżyć w zróżnicowanych warunkach – ich rozwój stwierdzono w temperaturach od –20°C do 98 °C, przy pH≈1,0, w wodach morskich, na pustyni, w wodzie ultraczystej, zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych, a nawet przy braku węgla organicznego (Kowal i in., 2009). Wody podziemne są z reguły uboższe w bakterie i inne mikroorganizmy niż wody powierzchniowe. Wraz ze wzrostem zanieczyszczenia wód powierzchniowych skład ich mikrobiocenozy staje się coraz bardziej zróżnicowany. Liczebność i skład gatunkowy drobnoustrojów zależą od głębokości zalegania warstwy wodonośnej, rodzaju gruntu, budowy geologicznej oraz sposobu użytkowania i stanu sanitarnego terenu. Wirusy i bakterie, które z wodą pitną dostają się do organizmu człowieka, mogą być przyczyną wielu groźnych chorób. W porównaniu z bakteriami wirusy są bardziej odporne na wiele czynników środowiska zewnętrznego niż bakterie, a choroby przez nie wywoływane maja charakter ostrych infekcji z wysokim procentem śmiertelności. W wodzie do picia znajdować się mogą także pierwotniaki, cysty pierwotniaków, grzyby oraz jaja robaków będących pasożytami przewodu pokarmowego człowieka. Charakteryzują się one bardzo dużą odpornością na warunki środowiska wodnego oraz na procesy uzdatniania wody (Nawrocki, Biłozor, 2000). Zagrożenie epidemią jest zawsze prawdopodobne i operatorzy wodociągów muszą to mieć stale na uwadze.

Metody dezynfekcji można podzielić na fizyczne oraz chemiczne. Spośród fizycznych procesów wykorzystywanych przy dezynfekcji bakteriobójcze działanie wykazują wysoka temperatura, promienie UV oraz fale ultradźwiękowe. Również procesy membranowe zapewniają eliminację mikroorganizmów patogennych, ale nie ich zniszczenie. Zasadniczą wadą ewentualnego powszechnego wykorzystania tych metod jest ich wysoki koszt eksploatacji oraz możliwość wtórnego zanieczyszczenia wody.

Chemiczne metody dezynfekcji wody wykorzystują substancje o charakterze silnych utleniaczy, do których należą przede wszystkim chlor i ozon. Skuteczność działania metod chemicznych uzależniona jest nie tylko od rodzaju dawkowanej substancji, ale również od jej stężenia, czasu kontaktu z wodą, temperatury oraz odczynu wody. Podstawowe znaczenie odgrywają również zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne oraz substancje redukujące, których duże ilości zwiększają zapotrzebowanie na reagenty utleniające (Wierzbicki i in., 1996).

Najstarszą, najbardziej rozpowszechnioną i najtańszą metodą dezynfekcji wody jest chlorowanie. W skali technicznej chlor dodawany jest do wody w formie gazowej

(metoda bezpośrednia) lub w postaci roztworu wodnego, tzw. wody chlorowej (metoda pośrednia) (Wierzbicki, 1996). Ditlenek chloru stosuje się głównie wtedy, gdy obok dezynfekcji wody należy również zniszczyć substancje nadające wodzie smak i zapach bądź gdy w wyniku dezynfekcji wodą chlorową można oczekiwać wystąpienia smaku i zapachu (np. chorofenoli) oraz powstawania chlorowanych związków organicznych jako produktów ubocznych. W przypadku dezynfekcji wody chloraminami wykorzystuje się najczęściej chloraminy powstające w wodzie. Aby mogły one powstać w ilości wystarczającej do dezynfekcji, wymagane jest odpowiednie stężenie azotu amonowego w wodzie. Do dezynfekcji wody wykorzystuje się także rozcieńczone wodne roztwory podchlorynu sodu NaOCl (Kowal i in., 2009).



Rysunek 10.1. Zależność występowania różnych postaci chloru w zależności od pH

Źródło: opracowanie własne.

Rodzaj i przebieg reakcji chemicznych zależą od składu fizyczno-chemicznego dezynfekowanej wody. Dodany do wody chlor natychmiast ulega dysproporcjonowaniu (Kowal i in., 2009) według reakcji:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HOCl + Cl^-$$

a podchloryn sodu reaguje zgodnie z reakcją:

$$NaOCl + H_2O \rightarrow HOCl + NaOH$$

Powstający HOCl jest słabym kwasem i może dysocjować zgodnie z reakcją:

$$HOCl \rightleftarrows H^+ + OCl^-$$

Skuteczność bakteriobójcza form chloru przedstawia się natomiast następująco (Surgiel, Kurbiel, 2001):

$$Cl_2 > HOCl > OCl^-$$

Zgodnie z rysunkiem 10.1 podwyższenie pH do 9,0 powoduje, że tylko 2,9% chloru występuje w postaci HOCl, a resztę stanowi OCl^-, który jest 80 razy słabszym środkiem dezynfekcyjnym od kwasu podchlorawego. Wynika z tego, że podwyższenie pH do 9÷10 wywiera niekorzystny wpływ na niszczenie bakterii, natomiast wirusy przy wyższym odczynie są niszczone skuteczniej. Skutkiem powyższej prawidłowości jest konieczność stosowania większych dawek dezynfekanta do uzyskania wymaganej ilości HOCl, jeżeli pH jest wyższe niż 7,0. Należy jednak zaznaczyć, że wraz ze wzrostem pH zwiększa się także stężenie powstających trihalogenometanów (Wierzbicki, 1996; Kowal i in., 2009). Działanie bakteriobójcze chloru jest bardzo silne. Chlor lub kwas podchlorawy, przenikając do wnętrza komórki bakteryjnej, niszczy jej podstawowe enzymy w wyniku zachodzących procesów redoks. Całkowita ilość chloru potrzebna do przeprowadzenia wszystkich reakcji zachodzących przy jego udziale, aż do momentu pojawienia się w wodzie pozostałego chloru wolnego, nazywa się zapotrzebowaniem na chlor.

W praktyce **zapotrzebowaniem na chlor** przyjęto umownie nazywać najmniejszą ilość chloru wolnego dodaną do 1 dm^3 wody o temperaturze 20 °C, która po 30 minutach kontaktu z wodą daje 0,1 mg Cl_2/dm^3 pozostałego w wodzie chloru użytecznego. Przebieg chlorowania wody pozbawionej azotu amonowego obrazuje wykres przedstawiony na rysunku 10.2.

W przypadku wody zawierającej azot amonowy dochodzi do reakcji z chlorem cząsteczkowym, jonem podchlorynowym, a przede wszystkim z kwasem podchlorawym, w wyniku czego tworzą się aminy (Kowal i in., 2009; Surgiel, Kurbiel, 2001):

$$NH_4^+ + HOCl \rightleftarrows \mathbf{NH_2Cl} + H_2O + H^+$$

monochloramina

$$NH_3 + Cl_2 \rightleftarrows \mathbf{NH_2Cl} + H_2O$$

monochloramina

$$NH_3 + 2Cl_2 \rightleftarrows \mathbf{NHCl_2} + HCl$$

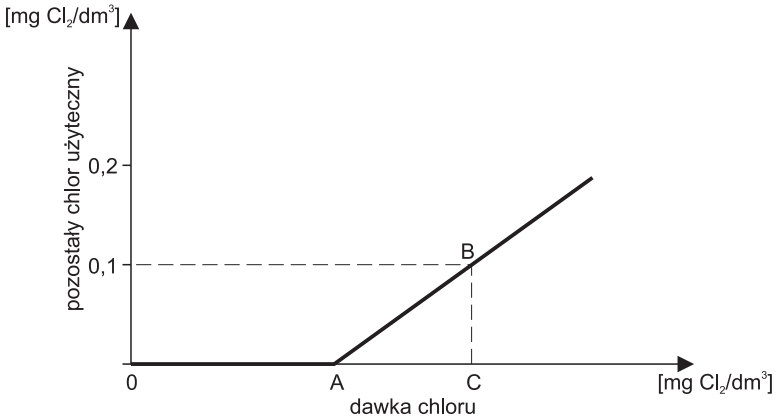
dichloramina

$$NH_2Cl + HOCl \rightleftarrows \mathbf{NHCl_2} + H_2O$$

dichloramina

$$NHCl + HOCl \rightleftarrows \mathbf{NCl_3} + H_2O$$

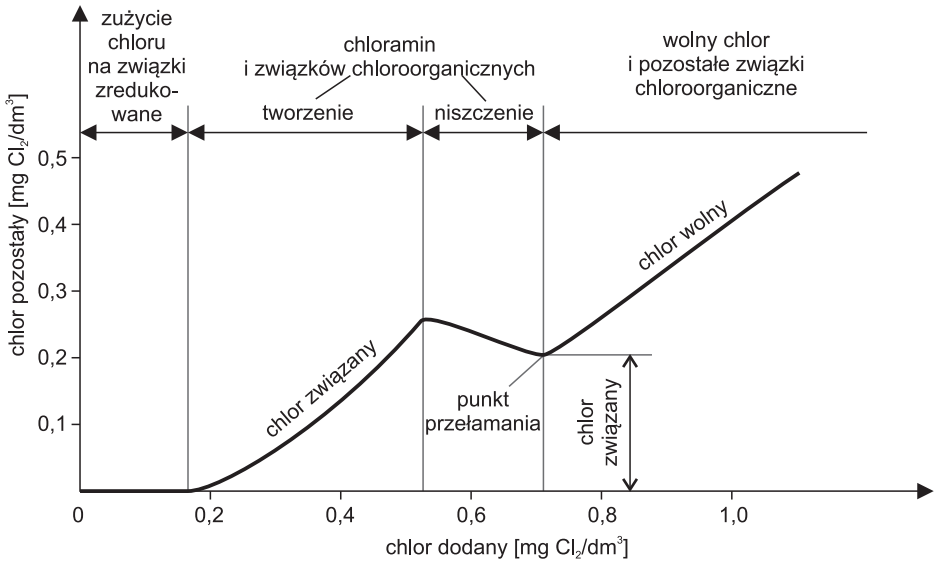
trichloramina



Rysunek 10.2. Krzywa przebiegu chlorowania: OC – zapotrzebowanie na chlor, OA – utlenianie związków łatwo rozkładalnych

Źródło: opracowanie własne.

Chlor zawarty w chloraminach nazywamy **użytecznym chlorem związanym**. Monochloramina jest najbardziej trwałym związkiem, co ma istotne znaczenie przy dezynfekcji wody w dużych systemach dystrybucji. Efektywność tworzenia się tych związków uzależniona jest przede wszystkim od pH środowiska. Przyjmuje się, że przy pH około 8,5 następuje najszybsze tworzenie monochloramin. Przy mniejszych wartościach pH powstają również dichloroaminy. Rodzaj powstających chloramin zależy nie tylko od odczynu, ale również od dawki chloru. Przy stosunku wagowym $Cl_2/N - NH_4^+ < 3/1$ powstają monochloraminy, zaś przy wartościach $Cl_2/N - NH_4^+ > 3/1$ – dichloraminy. Dalsze zwiększanie stosunku chloru do amoniaku, powyżej stosunku wagowego 4,4/1, powoduje stopniowe utlenianie chloramin do azotu gazowego. Zwiększenie dawki chloru (w g Cl_2/m^3) w stosunku do stężenia azotu amonowego (g N/ m^3) do ilości $Cl_2/N - NH_4^+ = 7{,}34/1$ doprowadza reakcję utleniania chloramin do końca i w wodzie pojawia się wolny chlor. Jeżeli stosuje się większy nadmiar stechiometryczny chloru w stosunku do azotu amonowego, to produktem utleniania oprócz azotu gazowego mogą być również jony azotanowe (V). Ten rodzaj chlorowania określa się jako **chlorowanie do punktu przełamania** (rysunek 10.3) (Wierzbicki, 1996; Kowal i in., 2009).



Rysunek 10.3. Przebieg procesu chlorowania

Źródło: opracowanie własne.

Chlorowanie wody wymaga wstępnego określenia dawki i czasu kontaktu wody z chlorem. Zarówno wielkość dawki, jak i czas kontaktu zależą od składu wody. W uzdatnianej wodzie powinno pozostać 0,3-0,5 mg Cl_2/dm^3 w postaci wolnego chloru lub więcej, jeśli chlor występuje w postaci chloramin. Przy zawartości wolnego chloru powyżej 0,5 mg Cl_2/dm^3 staje się wyczuwalny chlorowy zapach wody. Ilość chloru potrzebną do utlenienia i utworzenia związków chloroorganicznych nazywamy **zapotrzebowaniem chloru**. W praktyce jest to najmniejsza ilość chloru, która dodana do 1 dm^3 wody o temperaturze 20°C daje po 30-minutowym kontakcie 0,1 mgCl_2/dm^3 pozostałego chloru użytecznego. Zapotrzebowanie chloru dla danej wody należy wyznaczyć doświadczalnie. Po procesie chlorowania pozostaje tzw. pozostały chlor użyteczny, który może występować jako pozostały chlor wolny oraz jako pozostały chlor związany. Pozostały wolny chlor użyteczny w zależności od odczynu występuje jako kwas podchlorawy HClO w środowisku obojętnym lub w postaci anionowej ClO^-. Przy niższych wartościach pH występuje w postaci chloru gazowego Cl_2. Pozostały chlor związany występuje za to przeważnie w postaci chloramin (Surgiel, Kurbiel, 2001).

Dwutlenek chloru ma większy potencjał utleniający niż chlor, dzięki czemu ClO_2 działa na wiele substancji zredukowanych utleniająco, a nie chlorująco. W związku z tym stosuje się go zamiast chloru do dezynfekcji wody, głównie w celu zmniejszenia ilości chlorowych pochodnych związków organicznych powstających podczas chlorowania. Działanie dezynfekujące ClO_2 polega na uszkadzaniu błony komórkowej i zakłóceniu syntezy białek. Konieczność stosowania nadmiaru chloru do wytwarzania ClO_2 powoduje, że dezynfekcja jest przeprowadzana mieszaniną ClO_2 z niewiel-

kim udziałem ilościowym chloru wolnego. Ditlenek chloru jest silnym utleniaczem i szybko ulega redukcji w sieci wodociągowej, w której mogą znajdować się liczne osady. Dlatego w przypadku systemów dystrybucji wody o złym stanie technicznym i sanitarnym bardziej przydatne są chloraminy, ze względu na większą trwałość i zdolność do penetracji biofilmów obecnych w przewodach wodociągowych (Kowal i in., 2009).

W procesach dezynfekcji wody coraz szersze zastosowanie znajduje ozon i w niektórych przypadkach wypiera on związki chloru. Ma to miejsce szczególnie w sytuacji uzdatniania wód o dużej zawartości związków humusowych, które w reakcji z chlorem, jako uboczne produkty chlorowania, tworzą substancje o charakterze kancerogennym. Ozon dzięki dużemu potencjałowi utleniającemu powoduje utlenienie i rozkład zarówno rozpuszczonych, jak i zawieszonych zanieczyszczeń organicznych i niektórych nieorganicznych (Wierzbicki i in., 1996). Do skutecznej dezynfekcji wody zwykle wystarczą takie dawki ozonu, które po czterominutowym czasie kontaktu zapewniają stężenie ozonu pozostałego od 0,3 do 0,4 g O_3/m^3. Według danych literaturowych w europejskich zakładach wodociągowych instalacje do ozonowania projektowane są przy założeniu, że stężenie ozonu pozostałego wynosi do 1 g O_3/m^3. Dawki zapewniające uzyskanie niezbędnego pozostałego stężenia ozonu w wodzie powinny uwzględniać jego zużycie w procesach utleniania organicznych i nieorganicznych związków obecnych w uzdatnianej wodzie. Istotną wadą ozonu jako dezynfekanta jest jego mała trwałość, a więc niebezpieczeństwo wtórnego rozwoju mikroorganizmów w sieci wodociągowej. W związku z tym woda po ozonowaniu powinna być chlorowana lub dezynfekowana ditlenkiem chloru. Wtórny rozwój mikroorganizmów w wodzie ozonowanej jest możliwy, ponieważ powstające produkty reakcji związków organicznych ozonem są łatwiej biodegradowalne niż ich substraty. W przypadku braku w wodzie aktywnego dezynfekanta może występować zintensyfikowany rozwój bakterii i innych mikroorganizmów w obecności łatwo przyswajalnych substratów pokarmowych (Kowal i in., 2009). Ozon jest gazem nietrwałym, który nie może być transportowany i magazynowany i dlatego konieczne jest wytwarzanie go bezpośrednio przed dawkowaniem. Zarówno koszty zakupu generatorów ozonu wraz z instalacją, jak i koszty jego wytwarzania generują duże nakłady finansowe, wpływając tym samym na ceny produkowanej wody.

Żaden z obecnie stosowanych środków dezynfekujących nie spełnia większości kryteriów idealnego dezynfekanta, stąd ciągle prowadzone są badania nad nowymi substancjami, które mogłyby pełnić tę rolę. Jednak bez względu na rodzaj i dawkę dezynfekanta oraz jego czas kontaktu z wodą w praktyce nie uzyskuje się całkowitej dezaktywacji mikroorganizmów, stąd konieczne jest zapewnienie pozostałego stężenia środka dezynfekującego w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej (Kowal i in., 2009).

Celem ćwiczenia jest określenie niezbędnej do dezynfekcji wody dawki chloru, która pozwoli na uzyskanie optymalnej ilości chloru pozostałego wolnego i związanego.

Zakres ćwiczenia obejmuje wykonanie następujących badań technologicznych:

- określenia stopnia zużycia chloru w zależności od zanieczyszczenia próbki wody,
- ustalenie stężenia chloru pozostałego w zależności od dawki chloru.

Ćwiczenie 1. Określenie zapotrzebowania na chlor w wodzie w zależności od stopnia jej zanieczyszczenia

Do czterech butelek z doszlifowanym korkiem należy odmierzyć po 0,5 dm^3 odpowiednio: wody z rzeki, wody z jeziora lub zbiornika retencyjnego, wody ze studni oraz wody z miejskiej sieci wodociągowej. Do każdej z próbek dodać po 10 cm^3 wody chlorowej, wprowadzając dawkę 2 mg Cl_2/dm^3. Butelki zamknąć korkiem, a zawartość dokładnie wymieszać i odstawić na 30 minut. Po upływie tego czasu z każdej butelki pobrać po 100 cm^3 próbek wody i określić w nich zawartość pozostałego chloru wolnego metodą wskazaną przez prowadzącego ćwiczenia. Uzyskane wyniki badań należy zestawić tabelarycznie i graficznie.

Tabela I. Zestawienie zawartości chloru pozostałego w różnych próbkach wody

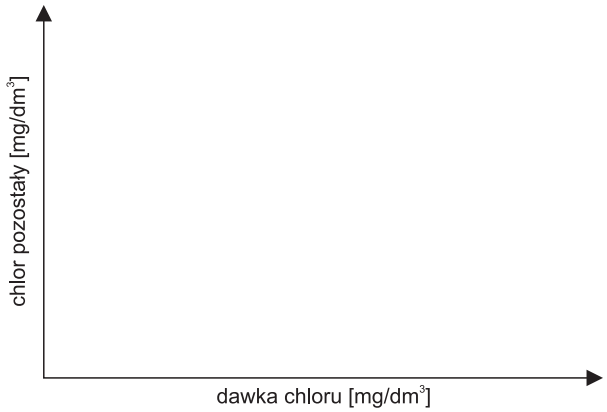
Parametr	Jednostka	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	Próbka 4
Dawka chloru	mg Cl_2/dm^3				
Chlor pozostały	mg Cl_2/dm^3				

Ćwiczenie 2. Ustalenie stężenia chloru pozostałego w zależności od dawki chloru

Po ustaleniu stężenia chloru w wodzie chlorowej metodą wskazaną przez prowadzącego ćwiczenia należy określić w przybliżeniu granice zapotrzebowania chloru. W tym celu do dwóch kolbek wlać po 0,5 dm^3 badanej próbki wody, a następnie zadatkować odpowiednio: 2 i 8 mg Cl_2/ dm^3, dokładnie wymieszać zawartość i odstawić na 30 minut. Po tym czasie w obu próbkach należy oznaczyć zawartość pozostałego chloru użytecznego. W przypadku, gdy w obu próbkach stwierdzi się obecność chloru, dalsze dawkowanie należy rozpocząć od 0,2 mg Cl_2/dm^3. Natomiast gdy obecność chloru stwierdzi się tylko w drugiej próbce, dawkowanie należy rozpocząć od 2 mg Cl_2/dm^3. W dalszej kolejności należy przygotować 10 butelek z doszlifowanym korkiem, wypłukać je wodą destylowaną, a następnie wlać po 0,5 dm^3 wody surowej i zadawkować rosnące stężenia chloru. Różnica pomiędzy poszczególnymi dawkami nie powinna być większa niż 0,2 mg Cl_2/dm^3. Próbki należy dokładnie wymieszać i pozostawić na 30-minutowy czas kontaktu. Po upływie zastosowanego czasu kontaktu w każdej próbce należy oznaczyć pozostały chlor użyteczny, wolny i związany. Uzyskane wyniki badań należy zestawić tabelarycznie i graficznie.

Tabela II. Zestawienie zawartości chloru pozostałego w zależności od dawki chloru po określonym czasie kontaktu

Numer próbki	Dawka chloru w mg Cl_2/dm^3	Pozostały chlor wolny w mg Cl_2/dm^3	Pozostały chlor związany w mg Cl_2/dm^3
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			



Rysunek 10.4. Zależność dawki chloru pozostałego od dawki wprowadzonej

Źródło: opracowanie własne.

Sprawozdanie powinno zawierać:

- krótki opis zakresu i sposobu wykonania badania,
- ocenę jakości wody surowej oraz uzasadnienie potrzeby jej uzdatniania,
- omówienie wyników poszczególnych serii badań,
- wnioski końcowe zawierające porównanie wyników uzyskanych podczas ćwiczeń z danymi literaturowymi i obowiązującymi normami dotyczącymi wody do picia i na potrzeby gospodarcze.

11. Wybór sposobu oczyszczania wody

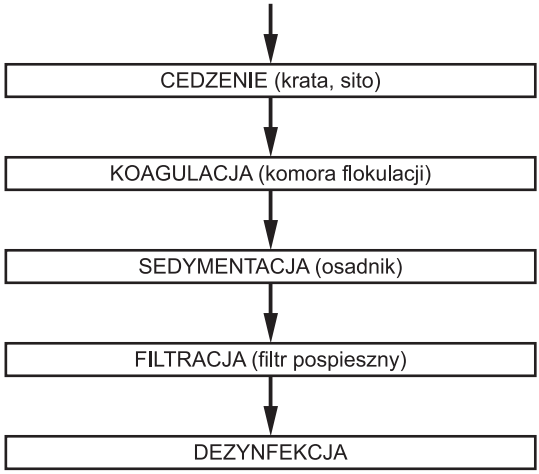
Wszystkie ujmowane wody naturalne przed ich wykorzystaniem do picia oraz na potrzeby gospodarcze czy przemysłowe muszą zostać odpowiednio przygotowane, co uzyskuje się w wyniku procesów uzdatniania. Uzdatnianie wody to pojęcie, które oznacza dostosowanie właściwości i składu wody do wymagań niezbędnych i uzależnionych od jej przeznaczenia. Najnowsze metody oczyszczania wody bazują na różnorodnych procesach – zarówno fizycznych, chemicznych, jak i biologicznych. Jednak stosowanie pojedynczych procesów przeważnie nie zapewnia oczyszczenia wody w stopniu dostatecznym, dlatego też powinno się je łączyć w odpowiednie układy technologiczne. W zależności od jakości wody surowej wymagane są różne metody jej uzdatniania. Rodzaj stosowanych procesów jednostkowych, a następnie układu ich oczyszczania, zależy od rodzaju substancji, które muszą być usunięte z wody (Kowal, Świderska-Bróż, 2007). Należy tu dodać, iż uzdatnianie wody jest procesem mającym na celu uzyskanie jakości wody zgodnej z obowiązującymi normami i przeznaczeniem.

Najczęściej usuwane są z wód (Kowal, Świderska-Bróż, 2007; Nawrocki, 2010):

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

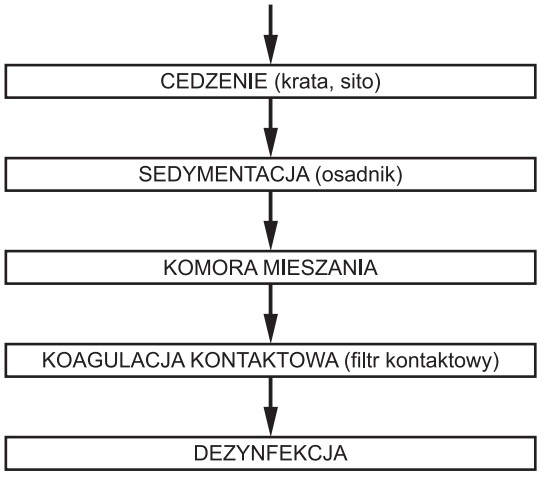
Wybór sposobu oczyszczania wody musi być poprzedzony analizą jakości i zmienności składu wody, określeniem ilości ujmowanej wody, a następnie badaniami technologicznymi prowadzącymi do usunięcia zanieczyszczeń oraz zmniejszenia nadmiernych stężeń domieszek naturalnych, a także unieszkodliwienia powstających podczas uzdatniania wody ścieków i osadów. Ocena jakości wody wymaga określenia wartości wszystkich wskaźników fizycznych, chemicznych i biologicznych. Próbki wody do analizy powinny być pobierane w ciągu dostatecznie długiego czasu, tak aby móc określić zakres zmienności składu wody. Należy również dokonać inwentaryzacji potencjalnych źródeł zanieczyszczenia wody i podjąć działania zapobiegawcze, chroniące jakość ujmowanych wód (Kowal, Świderska-Bróż, 2007).

W instalacjach do uzdatniania wody stosuje się szereg połączonych procesów jednostkowych. Na rysunkach 1-10 przedstawiono przykładowe systemy uzdatniania wody powierzchniowej i podziemnej.



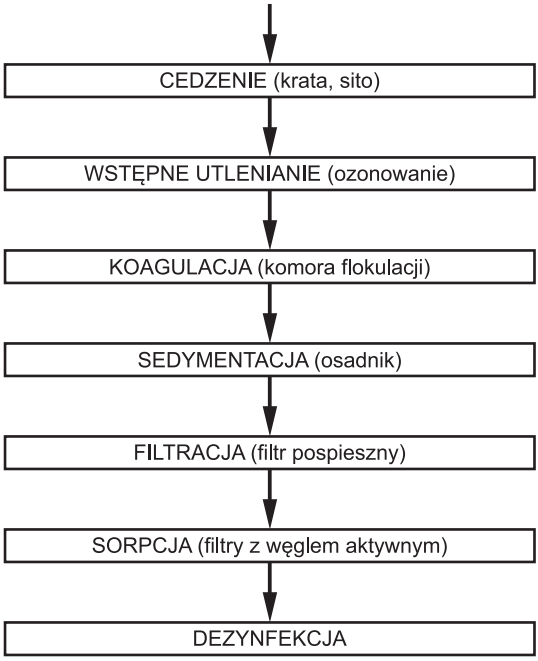
Rysunek 11.1. Schemat uzdatniania wody powierzchniowej z procesem koagulacji objętościowej

Źródło: opracowanie własne.



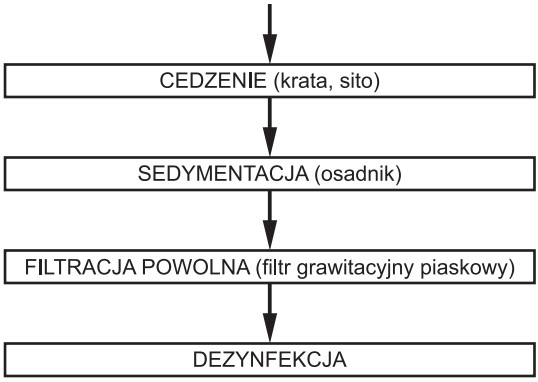
Rysunek 11.2. Schemat uzdatniania wody powierzchniowej z procesem koagulacji kontaktowej

Źródło: opracowanie własne.



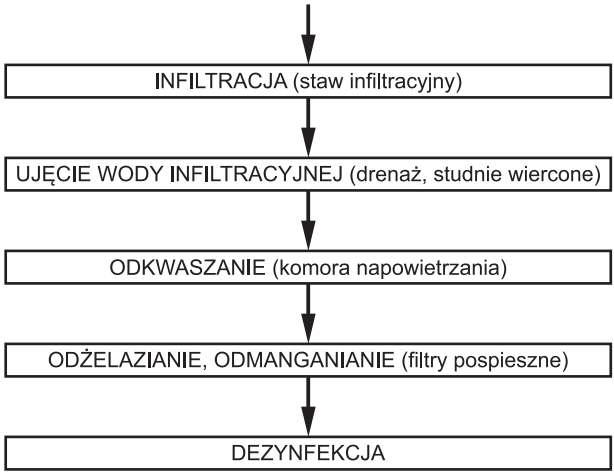
Rysunek 11.3. Schemat uzdatniania wody powierzchniowej z procesem wstępnego utleniania, koagulacją oraz sorpcją na węglach aktywnych

Źródło: opracowanie własne.



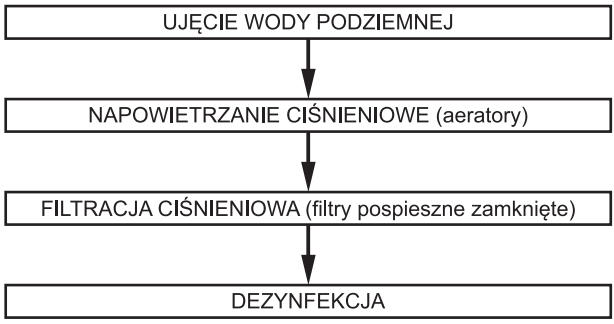
Rysunek 11.4. Schemat uzdatniania wody powierzchniowej z procesem filtracji powolnej

Źródło: opracowanie własne.



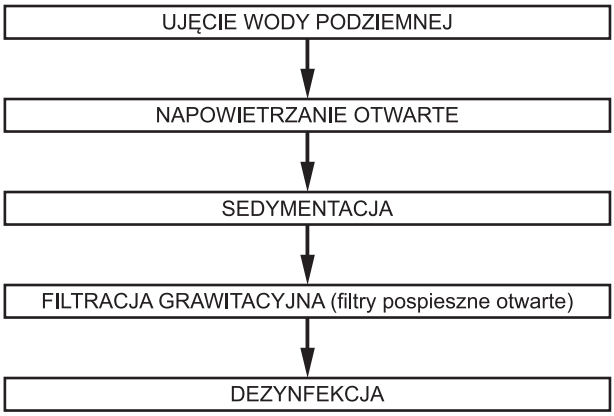
Rysunek 11.5. Schemat uzdatniania wody powierzchniowej nieznacznie zanieczyszczonej metodą infiltracji

Źródło: opracowanie własne.



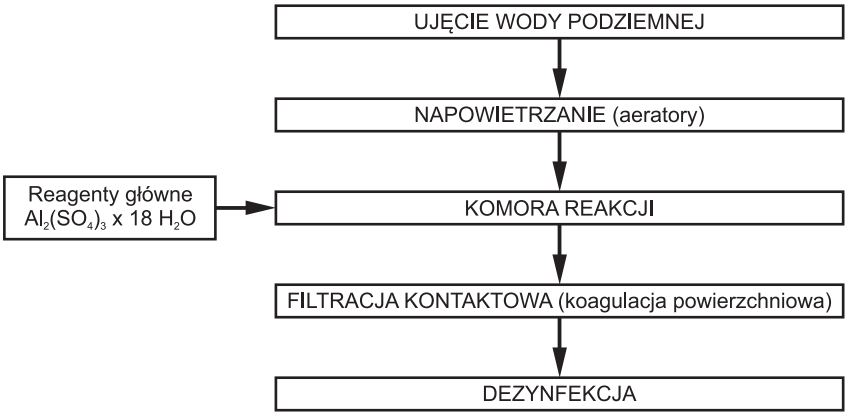
Rysunek 11.6. Schemat uzdatniania wody podziemnej w układzie ciśnieniowym

Źródło: opracowanie własne.



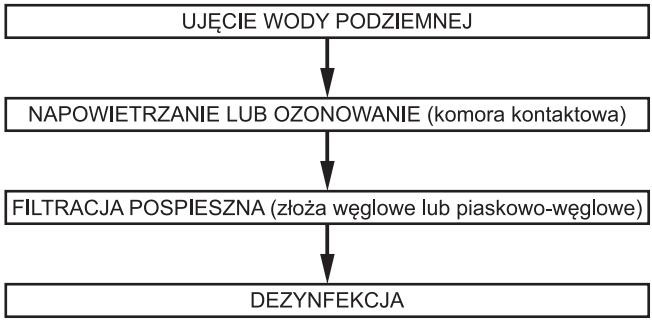
Rysunek 11.7. Schemat uzdatniania wody podziemnej w układzie grawitacyjnym

Źródło: opracowanie własne.



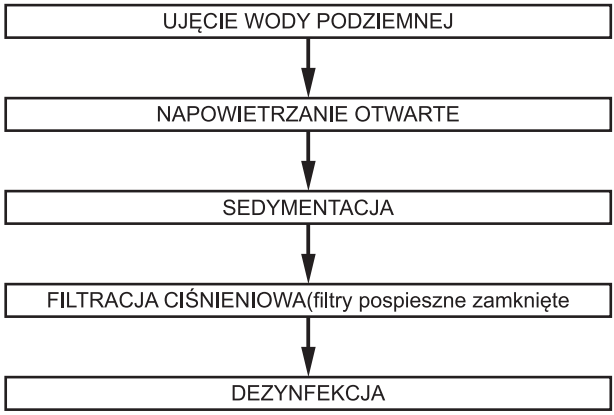
Rysunek 11.8. Schemat uzdatniania wody podziemnej w układzie z napowietrzaniem i filtracją kontaktową

Źródło: opracowanie własne.



Rysunek 11.9. Schemat uzdatniania wody podziemnej w układzie z utlenianiem chemicznym oraz sorpcją na węglu aktywnym

Źródło: opracowanie własne.



Rysunek 11.10. Schemat uzdatniania wody podziemnej w układzie mieszanym

Źródło: opracowanie własne.

Spis norm dotyczących oznaczeń fizykochemicznych wykonywanych w próbkach wody

Oznaczany parametr	Numer normy	Nazwa normowej metody badawczej
Barwa	PN-74/C-04558	Woda i ścieki – oznaczanie barwy
	PN-EN ISO 7887:2002	Jakość wody – badanie i oznaczanie barwy
	PN-EN ISO 6271-2:2006	Ciecze klarowne. Ocena barwy według skali platynowo-kobaltowej Część 2: Metoda spektrofotometryczna
	PN-EN ISO 7887:2012	Clear liquids – estimation of colour by the platinum-cobalt scale – part 2; metoda D, metoda wizualna
Mętność	EN ISO 7027:1999	Water quality – determination of turbidity
	PN-EN ISO 7027:2003	Jakość wody – oznaczanie mętności
Przezroczystość	PN-EN ISO 7027:2003	Jakość wody – oznaczanie mętności
Zapach	PN-C_04557:1972	Woda i ścieki – oznaczanie zapachu, smaku i posmaku
	PN-EN 1622:2002	Analiza wody – oznaczanie liczby progowej zapachu (TON)
Smak	PN-EN 1622:2002	Analiza wody – oznaczanie liczby progowej smaku (TFN)
Tlen rozpuszczony	PN-EN 25813:1997	Water quality – determination of dissolved oxygen – iodometric method
	PN-EN 25813:1997	Jakość wody. Oznaczanie tlenu rozpuszczonego. Metoda jodometryczna
Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen	PN-EN 1899-1:2002	Jakość wody – oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dniach (BZTn). Część 1: Metoda rozcieńczania i szczepienia z dodatkiem allilotiomocznika
	PN-EN 1899-2:2002	Jakość wody – oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dniach (BZTn). Część 2: Metoda do próbek nierozcieńczonych
ChZT-Cr	PN-ISO 6060:2006	Jakość wody – oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu
ChZT-Mn	PN-EN ISO 8467:2001	Jakość wody – oznaczanie indeksu nadmanganianowego

Oznaczany parametr	Numer normy	Nazwa normowej metody badawczej
OWO, RWO	PN-EN 1484:1999	Analiza wody – wytyczne oznaczania ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)
Przewodność elektryczna właściwa	PN-EN 27888:1999	Jakość wody – oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej
Jony chlorkowe	PN-ISO 9297:1994	Jakość wody – oznaczanie chlorków – metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (metoda Mohra)
Jony siarczanowe	PN-ISO 9280-2002	Jakość wody – oznaczanie siarczanów(VI) –metoda grawimetryczna z chlorkiem baru
Jony wapnia i magnezu	PN-ISO 6059:1999	Jakość wody – oznaczanie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu – metoda miareczkowa z EDTA
Odczyn	PN-EN ISO 10523:2012	Jakość wody – oznaczanie pH
	PN-C-04540-02:1990	Woda i ścieki – badania pH, kwasowości i zasadowości – oznaczanie kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej metodą miareczkowania potencjometrycznego
	PN-C-04540-02:1990/ Az1:2003	Woda i ścieki – badania pH, kwasowości i zasadowości – oznaczanie kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej metodą miareczkowania potencjometrycznego
Zasadowość	PN-C-04540-02:1990/ Az1:2003	Woda i ścieki – badania pH, kwasowości i zasadowości – oznaczanie kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej metodą miareczkowania potencjometrycznego
	PN-EN ISO 9963-1:2001	Jakość wody – oznaczanie zasadowości. Część 1: Oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny
	PN-EN ISO 9963-1:2001	Jakość wody – oznaczanie zasadowości.Część 2: Oznaczanie zasadowości węglanowej

Oznaczany parametr	Numer normy	Nazwa normowej metody badawczej
Kwasowość	PN-C-04540-02:1990/ Az1:2003	Woda i ścieki –badania pH, kwasowości i zasadowości – oznaczanie kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej metodą miareczkowania potencjometrycznego
Azot amonowy	PN-C-04576-4:1994	Woda i ścieki – badania zawartości związków azotu – oznaczanie azotu amonowego w wodzie metodą bezpośredniej nessleryzacji
	PN-C-04576-01:1976	Woda i ścieki – badania zawartości związków azotu – oznaczanie azotu amonowego metodą kolorymetryczną z odczynnikiem Nesslera
	PN-ISO 5664:2002	Jakość wody – oznaczanie azotu amonowego – metoda destylacyjna z miareczkowaniem
Azot azotanowy (III)	PN-73/C-04576/06	Oznaczanie stężenia azotu azotanowego (III) metodą kolorymetryczną
	PN-EN 26777:1999	Jakość wody – oznaczanie azotynów – metoda absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej
Azot azotanowy (V)	PN-C-04576-09:1982	Woda i ścieki – badania zawartości związków azotu – oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z p-fluorofenolem
	PN-C-04576-08:1982	Woda i ścieki – badania zawartości związków azotu – oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z salicylanem sodowym
Azot ogólny Kjeldahla	PN-C 04576-12:1973	Woda i ścieki – badania zawartości związków azotu – oznaczanie azotu ogólnego Kjeldahla
Fosfor	ISO 6878:2004	Water quality – determination of phosphorus – ammonium molybdate spectrometric method
	PN-EN ISO 6878:2006	Jakość wody – oznaczanie fosforu –- metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu

Oznaczany parametr	Numer normy	Nazwa normowej metody badawczej
Żelazo	PN-ISO 6332:2001	Jakość wody – oznaczanie żelaza – metoda spektrometryczna z 1,10- fenantroliną
	PN-EN ISO 15586:2005	Jakość wody – oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym
Mangan	PN-EN ISO 15586:2005	Jakość wody – oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym

Spis literatury

1. Apolinarski M., Perchuć M., Wąsowski J. (2008). *Procesy jednostkowe w technologii wody. Laboratorium*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
2. Bulski T., Dojlido J. (2007). *Technologie ochrony środowiska Ćwiczenia audytoryjne Ochrona wód przed zanieczyszczeniem*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Wyzszej Szkoły Ekologii i Zarządzania w Warszawie.
3. Chełmicki W. (2001). *Woda Zasoby, degradacja, ochrona*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
4. Dojlido J.R. (1995). *Chemia wód powierzchniowych*. Białystok: Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko.
5. Gala A., Hołda A., Kisiewlowska E., Młynarczykowska A., Sanak-Rydlewska S. (2010). *Technologia wody i ścieków. Ćwiczenia laboratoryjne, część I*. Kraków: Wydawnictwo AGH.
6. Gibczyńska M. (2013). *Hydrochemia*. Szczecin: Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.
7. Gizińska A., Falkowska E. (2003). *Hydrobiologia stosowana: ochrona wód powierzchniowych*. Włocławek: Wyższa Szkoła Humanistyczno-Ekonomiczna we Włocławku.
8. Gomółka W., Szaynok A. (1997). *Chemia wody i powietrza*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
9. Granops M., Kaleta J. (2005). *Woda, uzdatnianie i odnowa, laboratorium*. Warszawa: Wydawnictwo SGGW.
10. Granops M., Tomaszek J. (1982). *Oczyszczanie wody i ścieków. Laboratorium*. Rzeszów: Wydawnictwo Politechniki Rzeszowskiej.
11. Heidrich Z. (1980). *Urządzenia do uzdatniania wody. Zasady projektowania i przykłady obliczeń*. Warszawa: Arkady.
12. Hermanowicz W. i in. (1999). *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Warszawa: Arkady.
13. Janosz-Rajczyk M. (red). (2005). Ćwiczenia laboratoryjne z technologii wody. Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
14. Kajak Z. (2001). *Hydrobiologia – Limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.

15. Kiedryńska L., Papciak D., Granops M. (2006). *Chemia sanitarna*. Warszawa: Wydawnictwo SGGW.

16. Kociołek-Baleweider E., Stanisławska E. (2012). *Chemia środowiska*. Wrocław: Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu.

17. Kowal A.L. (1977). *Technologia wody*. Warszawa: Arkady.

18. Kowal A., Świderska-Bróż M. (1997). *Oczyszczanie wody*. Warszawa-Wrocław: Wydawnictwo Naukowe PWN.

19. Kowal A., Świderska-Bróż M. (2007). *Oczyszczanie wody*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.

20. Kubiak J., Tórz A., Nędzarek A. (1999). *Analityczne podstawy hydrochemii*. Szczecin: Wydawnictwo WR w Szczecinie.

21. Kurowski Z. (1984). *Oczyszczanie wody i ścieków. Laboratorium*. Koszalin: Wydawnictwo Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Koszalinie.

22. Maćkiewicz J. (1987). *Flokulacja w procesach koagulacji i filtracji wód*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.

23. Magrel L. (2000). *Uzdatnianie wody i oczyszczanie ścieków: urządzenia, procesy, metody*. Białystok: Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko.

24. Manahan Stanley E. (2001). "Frontmatter" Fundamentals of Environmental Chemistry Boca Raton: CRC Press LLC.

25. Mioduszewski W., Dembek W. (2009). *Woda na obszarach wiejskich*. Warszawa-Falenty: Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Instytut Melioracji i Użytków Zielonych.

26. Nawrocki J. (2010). *Uzdatnianie wody, część 1-2*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.

27. Nawrocki J., Biłozor S. (2000). *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*. Warszawa-Poznań: Wydawnictwo Naukowe PWN.

28. Patil B., Kulkarni K.S. (2012). Development of high surface area activated carbon from waste material. *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies*. *1*(2), s. 109-113.

29. Piotrowski J., Roman M. (1974). *Urządzenia do oczyszczania wody i ścieków*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.

30. Kowal A.L. (red.). (1996). *Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.

31. Sawiniak W., Sobczyk M., Piegsa J. (1993). *Laboratorium z technologii wody*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.

32. Skiner N.W. (1998). *Chemia a ochrona środowiska*. Warszawa: Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne.

33. Skoczko I. (2019). *Filtracja wody w teorii i praktyce*. Warszawa: Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk.

34. Sozański M.M., Dymaczewski Z., Jeż-Walkowiak J. (2007). *Kierunki rozwoju i nowe technologie uzdatniania wody w: IV konferencji naukowo-technicznej. Kierunki rozwoju zaopatrzenia w wodę do picia*. Warszawa: Wydawnictwo Seidel-Przywecki.

35. Surgiel P., Kurbiel J. (2001). Ćwiczenia laboratoryjne z oczyszczania wody. Kielce: Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej.

36. Suschka J. (1981). *Flotacja w technologii oczyszczania ścieków, Nowa Technika w Inżynierii Sanitarnej. Wodociągi i Kanalizacja*. Warszawa: Arkady.

37. Szczykowska J., Siemieniuk A. (2010). *Chemia wody i ścieków. Podstawy teoretyczne i praktyczne*. Białystok: Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej

38. Van Loon G.W., Duffy S.J. (2008). *Chemia środowiska*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.

39. Wąsowski J. (red). (1997). *Laboratorium z technologii wody*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.

40. Wierzbicki T. (red). (1996). *Technologia wody i ścieków. Ćwiczenia laboratoryjne*. Białystok: Politechnika Białostocka.

41. Wygoda W. (2019). *Ujęcia wody pitnej i jej uzdatnianie*. Krosno: Wydawnictwo KaBe.

Spis tabel

Tabela 2.1. Skala intensywności zapachu wody 19
Tabela 2.2. Skala intensywności odczuwalności smaku wody 20
Tabela 2.3. Rozpuszczalność tlenu w wodzie w różnej temperaturze, przy ciśnieniu 1013 hPa 22
Tabela 2.4. Rodzaje twardości wody 37
Tabela 2.5. Klasyfikacja wód według twardości ogólnej 37
Tabela 9.1. Rozpuszczalność tlenu i powietrza w wodzie 115

Spis rysunków

Rysunek 3.1. Lej Imhoffa 50
Rysunek 3.2. Krzywe sedymentacji zawiesiny ziarnistej i kłaczkowatej 50
Rysunek 3.3. Flotacja 51
Rysunek 3.4. Schemat procesu filtracji 53
Rysunek 3.5. Stanowisko do obserwacji objętości zawiesin w lejach Imhoffa 55
Rysunek 3.6. Stanowisko do filtracji zawiesin 55
Rysunek 4.1. Laboratoryjny model do odżelaziania i odmanganiania wody metodą aeracji, alkalizacji, sedymentacji i filtrowania 63
Rysunek 4.2. Laboratoryjny model do odżelaziania i odmanganiania wody za pomocą filtracji przez filtr piaskowy oraz piroluzytowy 64
Rysunek 5.1. Schemat stanowiska laboratoryjnego do badania koagulacji objętościowej 72
Rysunek 7.1. Układ złóż jonowymiennych pracujących w cyklu wodorowym i sodowym przy zmiękczaniu wody 92
Rysunek 7.2. Układ demineralizacji wody bez odkrzemiania 93
Rysunek 7.3. Układ pełnej demineralizacji wody z odkrzemianiem 94
Rysunek 8.1. Izoterama Freundlicha w postaci logarytmicznej 105
Rysunek 8.2. Wykres izotermy Langmuira w postaci liniowej 106
Rysunek 8.3. Izoterma sorpcji Freundlicha 110
Rysunek 10.1. Zależność występowania różnych postaci chloru w zależności od pH 122
Rysunek 10.2. Krzywa przebiegu chlorowania: OC – zapotrzebowanie na chlor, OA – utlenianie związków łatwo rozkładalnych 124
Rysunek 10.3. Przebieg procesu chlorowania 125
Rysunek 10.4. Zależność dawki chloru pozostałego od dawki wprowadzonej 128
Rysunek 11.1. Schemat uzdatniania wody powierzchniowej z procesem koagulacji objętościowej 131
Rysunek 11.2. Schemat uzdatniania wody powierzchniowej z procesem koagulacji kontaktowej 131

Rysunek 11.3. Schemat uzdatniania wody powierzchniowej z procesem wstępnego utleniania, koagulacją oraz sorpcją na węglach aktywnych 132

Rysunek 11.4. Schemat uzdatniania wody powierzchniowej z procesem filtracji powolnej 132

Rysunek 11.5. Schemat uzdatniania wody powierzchniowej nieznacznie zanieczyszczonej metodą infiltracji 133

Rysunek 11.6. Schemat uzdatniania wody podziemnej w układzie ciśnieniowym 133

Rysunek 11.7. Schemat uzdatniania wody podziemnej w układzie grawitacyjnym 134

Rysunek 11.8. Schemat uzdatniania wody podziemnej w układzie z napowietrzaniem i filtracją kontaktową 134

Rysunek 11.9. Schemat uzdatniania wody podziemnej w układzie z utlenianiem chemicznym oraz sorpcją na węglu aktywnym 135

Rysunek 11.10. Schemat uzdatniania wody podziemnej w układzie mieszanym 135

Politechnika
Białostocka