



Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Zavod za inženjerstvo okoliša

INŽENJERSTVO OTPADNIH VODA

Priručnik za laboratorijske vježbe



Pripremile:
Jelena Perić
Nediljka Vukojević Medvidović
Ivona Nuić

Split, lipanj 2012.

Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu

Sveučilište u Splitu

Zavod za inženjerstvo okoliša

Naziv djela:	<i>Inženjerstvo otpadnih voda</i> Laboratorijski priručnik Split, lipanj 2012.
Autori:	prof. dr. sc. Jelena Perić doc. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović dipl. ing. Ivona Nuić, znanstvena novakinja - asistentica
Broj stranica:	79
Broj tablica:	13
Broj slika:	35
Broj literaturnih referenci:	11
Recenzenti:	prof. dr. sc. Vanja Martinac izv. prof. dr. sc. Marina Trgo

Predgovor

Priručnik za laboratorijske vježbe iz kolegija "Inženjerstvo otpadnih voda" napisan je prvenstveno kako bi pomogao studentima Diplomskog studija kemijske tehnologije, smjer Zaštita okoliša u uspješnom savladavanju izvedbe i obrade eksperimentalnih rezultata pojedine vježbe. Nadamo se da će ovaj priručnik pomoći studentima u boljem razumijevanju i proširenju znanja o osnovnim procesima i postupcima obrade otpadnih voda o kojima slušaju kroz predavanje i seminar. Također može biti od pomoći i studentima koji slušaju druge kolegije programom vezane za vode.

Autorice zahvaljuju prof. dr. sc. Vanji Martinac i izv. prof. dr. sc. Marini Trgo, koje su pregledale i recenzirale rukopis, te dale korisne sugestije i pridonijele kvaliteti i boljem razumijevanju ovog djela.

Također ćemo sa zahvalnošću prihvatiti sve komentare, sugestije, kao i uočene pogreške i nejasnoće, koje će pridonijeti daljnjem poboljšanju teksta.

Autorice

*Iskustvo nije znanje što ga
steknemo tijekom godina već
način na koji to znanje
primjenjujemo u praksi.*

J. S. Huxley

SADRŽAJ

	Str.
Popis vježbi	1
1. UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA	2
1.1. Neutralizacija i kemijsko taloženje	2
1.1.1. Uklanjanje cinka neutralizacijom i kemijskim taloženjem	5
Vježba 1. Konstrukcija dijagrama topljivosti za sustav $Zn(OH)_2-H_2O$ i određivanje optimalne pH vrijednosti za taloženje $Zn(OH)_2$	9
Vježba 2. Uklanjanje cinka iz otpadne vode neutralizacijom i kemijskim taloženjem	15
1.2. Primjena kemijske oksidacije/redukcije uz kemijsko taloženje u obradi otpadnih voda	33
1.2.1. Uklanjanje Fe^{2+} iz otpadne vode kemijskom oksidacijom uz kemijsko taloženje	33
1.2.2. Kinetika oksidacije Fe^{2+}	38
Vježba 3. Određivanje konstante brzine reakcije oksidacije Fe^{2+}	42
2. KOAGULACIJA/FLOKULACIJA U KOLOIDNO DISPERZONOM SUSTAVU	47
2.1. Određivanje vrste i optimalnog dodatka flokulansa	49
Vježba 4. Ispitivanje koagulacije/flokulacije koloidno raspršenih čestica u vodi JAR-testom	50
3. ODREĐIVANJE SADRŽAJA ORGANSKE I ANORGANSKE TVARI U OTPADNOJ VODI	57
3.1. Kemijska potrošnja kisika (KPK)	58
3.2. Biokemijska potrošnja kisika (BPK)	60
3.3. Kinetika biokemijske razgradnje organske tvari	63
Vježba 5. Određivanje kemijske potrošnje kisika bikromatnom metodom	66
Vježba 6. Kinetika biokemijske razgradnje organske tvari	69
4. LITERATURA	79

POPIS VJEŽBI

1. UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA

Vježba 1. Konstrukcija dijagrama topljivosti za sustav $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ i određivanje optimalne pH vrijednosti za taloženje $\text{Zn}(\text{OH})_2$

Vježba 2. Uklanjanje cinka iz otpadne vode neutralizacijom i kemijskim taloženjem

Vježba 3. Određivanje konstante brzine reakcije oksidacije Fe^{2+}

2. KOAGULACIJA/FLOKULACIJA U KOLOIDNO DISPERZONOM SUSTAVU

Vježba 4. Ispitivanje koagulacije/flokulacije koloidno raspršenih čestica u vodi JAR-testom

3. ODREĐIVANJE SADRŽAJA ORGANSKE I ANORGANSKE TVARI U OTPADNOJ VODI

Vježba 5. Određivanje kemijske potrošnje kisika bikromatnom metodom

Vježba 6. Kinetika biokemijske razgradnje organske tvari - određivanje biokemijske potrošnje kisika metodom razrjeđivanja po Winkleru; određivanje konstante brzine oksidacije i početnog sadržaja organske tvari obradom eksperimentalnih rezultata prema Integralno-diferencijalnoj metodi

1. UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA

Teški metali su toksični i imaju sklonost nakupljanja u prirodnom okolišu. Industrijske otpadne vode su najveći izvor onečišćenja teškim metalima, te ih je nužno obraditi prije ispusta u sustav javne odvodnje ili u prirodne prijemnike. Uobičajene metode uklanjanja teških metala iz industrijskih otpadnih voda su:

- Neutralizacija i kemijsko taloženje
- Oksidacija/redukcija i kemijsko taloženje
- Ionska izmjena
- Membranske tehnike.

U laboratoriju će se provesti ispitivanje uklanjanja teških metala iz otpadne vode neutralizacijom i kemijskim taloženjem, te kemijskom oksidacijom metalnih iona i taloženjem teško topljivih soli.

1.1. Neutralizacija i kemijsko taloženje

Neutralizacija otpadnih voda je vrlo značajan proces, i u mnogim slučajevima neophodna faza obrade. Može se koristiti kao pripremni stupanj za sljedeću fazu obrade ili samo za neutralizaciju otpadnih voda prije ispusta u prirodne prijemnike.

Neutralizacija je vrlo često usko povezana s kemijskim taloženjem, jer se neutralizacijom različite soli otopljene u vodi mogu prevesti u teško topljive taloge. Laboratorijskim ispitivanjima trebaju se utvrditi: pH vrijednost otpadne vode, vrsta onečišćenja i prateći procesi do kojih dolazi tijekom neutralizacije, neutralizacijska krivulja, te količina i najpogodnija vrsta neutralizacijskog sredstva. Neutralizacija jakim kiselinama i lužinama je najučinkovitije, ali u načelu i najskuplje rješenje (vidi Tablicu 1). Kriteriji kod odabira neutralizacijskog sredstva su: cijena, brzina neutralizacije, lakoća rukovanja, priprema i doziranje, učinkovitost, mogućnost taloženja i ostalih prisutnih otopljenih štetnih tvari i dr. Za neutralizaciju kiselih voda najčešće se koristi vapno u obliku vapnenog mlijeka i natrijev karbonat, dok je za neutralizaciju lužnatih voda izbor jeftinijih sredstava znatno skromniji i uglavnom se svodi na ugljikov dioksid. Mineralne kiseline, kao što su HCl i H₂SO₄, koriste se samo u iznimnim slučajevima zbog njihove visoke cijene.

Tablica 1. Relativne cijene lužnatih sredstava za neutralizaciju.

Sredstvo za neutralizaciju	Relativna cijena u odnosu na CaO
CaO	100
CaO·MgO	84
Ca(OH) ₂ ·MgO	106
CaCO ₃ ·MgCO ₃	104
CaCO ₃	120
Ca(OH) ₂	136
Na ₂ CO ₃	409
NaOH	848

Neutralizacija je usko povezana s kemijskim taloženjem, jer sredstvo za neutralizaciju često uzrokuje i taloženje pojedinih otopljenih tvari prisutnih u vodi.

Kemijsko taloženje je pojam koji obuhvaća procese nastajanja teško topljivih soli iz vodenih, najčešće elektrolitnih otopina. Reakcija kemijskog taloženja se zbiva kada su u otopini ioni teško topljive soli u koncentraciji većoj nego što odgovara njezinoj topljivosti pri danim uvjetima. To se može postići miješanjem otopina reaktanata, isparavanjem otapala, mijenjanjem pH ili temperature. Uz samu kemijsku reakciju taloženja istovremeno se zbivaju i fizički procesi, kao što su nukleacija i rast kristala.

Teško topljiva sol Me_pA_q nastaje kada koncentracije iona te soli prekorače konstantu topljivosti, odnosno otapat će se dok se ne postigne zasićena otopina pri stalnoj temperaturi prema reakciji:



Konstanta ravnoteže K_S je *konstanta topljivosti* ili *produkt topljivosti*.

U realnim otopinama, kao što je otpadna voda, topljivost soli je značajno složenija zbog:

- utjecaja ionske jakosti na aktivitet iona

- stvaranja topljivih kompleksa
- stvaranja drugih soli manje topljivosti s različitim prisutnim ionima.

Zbog navedenih razloga, za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, nužno je eksperimentalno odrediti optimalne uvjete provedbe procesa kemijskog taloženja pri kojima će se postići najmanja topljivost metalne soli.

Pri taloženju metalnih hidroksida značajan utjecaj na topljivost ima pH otopine, što se vidi iz sljedećih jednadžba:

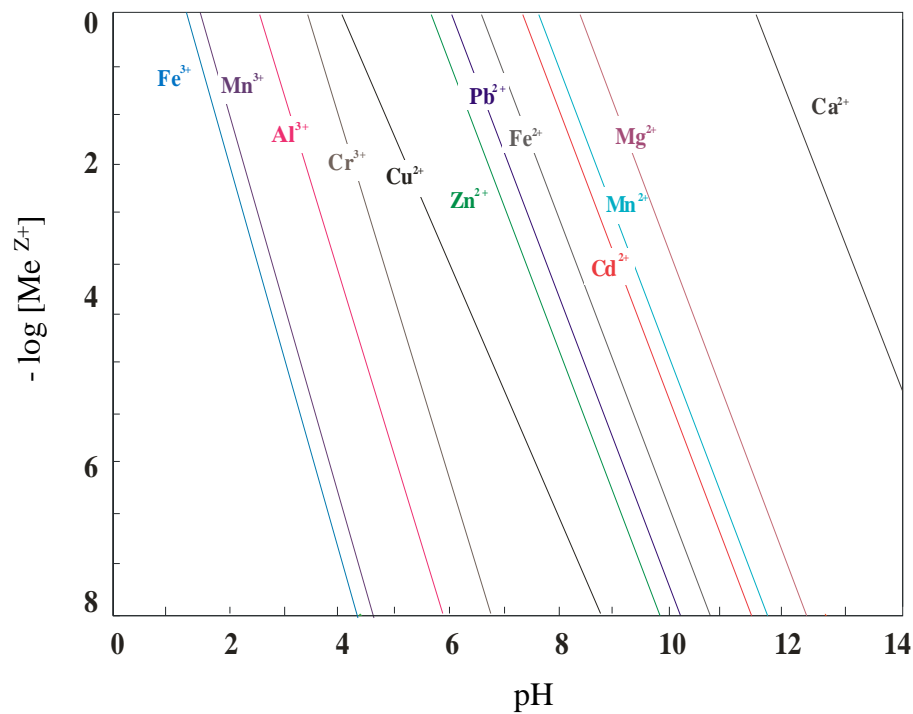
$$[\text{Me}^{Z^+}] [\text{OH}^-]^Z = K_S \quad (2)$$

$$\log [\text{Me}^{Z^+}] = \log K_S - Z \log [\text{OH}^-] \quad (3)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = \text{p}K_w + \log [\text{OH}^-] \quad (4)$$

$$\log [\text{Me}^{Z^+}] = \log K_S - Z (\text{pH} - \text{p}K_w). \quad (5)$$

Ovisnost $\log [\text{Me}^{Z^+}] = f(\text{pH})$ je linearna i prikazana je na Slici 1. Nagib pravaca = $-Z$.



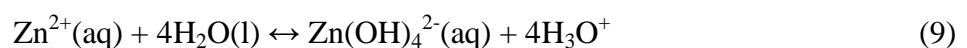
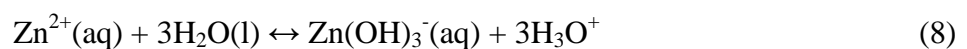
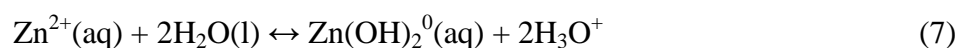
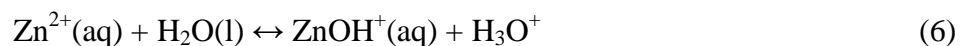
Slika 1. Ovisnost $\log [\text{Me}^{Z^+}]$ o pH otopine.

Otopljeni metalni ioni, ovisno o pH, mogu biti prisutni kao hidratizirani kationi (akvakompleksi) i u obliku različitih hidrosokompleksa, koji utječu na topljivost metalnih hidroksida. Određivanje optimalnih uvjeta uklanjanja teških metala neutralizacijom i kemijskim taloženjem u laboratorijskoj izvedbi biti će prikazano na primjeru cinka.

1.1.1. Uklanjanje cinka neutralizacijom i kemijskim taloženjem

Sadržaj cinka u otpadnoj vodi treba smanjiti do ispod dopuštenih koncentracija prije njezinog ispuštanja u prirodni prijemnik ili sustav javne odvodnje. Vrijednost maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) za cink u efluentu iznosi 3 mg/L. Koncentracija cinka u nekim industrijskim otpadnim vodama (npr. otpadne vode tehnološkog procesa pocinčavanja) može biti veća i od 90 g/L. Uklanjanje cinka iz otpadnih voda provodi se kemijskim taloženjem u obliku teško topljivih soli kao što su: Zn(OH)_2 , ZnS , ZnCO_3 . Najčešće se uklanja u obliku hidroksida kemijskim taloženjem pomoću vapnenog mlijeka, uz strogu kontrolu pH vrijednosti.

Budući da hidratizirani cinkov kation (akvakompleks) može biti proton donor, tj. kiselina, dolazi do stvaranja hidrosokompleksa prema sljedećim protolitičkim reakcijama:



Kako se ovim reakcijama stvaraju hidronijevi ioni, otopina postaje kiselina i povećava se topljivost slabo topljive soli. Dodatkom lužine otopini cinkove soli, ravnoteža se pomiče prema stvaranju polimernih hidrosokompleksa. Za izračunavanje ukupne koncentracije svih ionskih vrsta cinkovih iona treba uzeti u obzir ravnotežu topljivosti $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$, ravnoteže stvaranja hidrosokompleksa i ionski produkt vode, a koje su prikazane u Tablici 2.

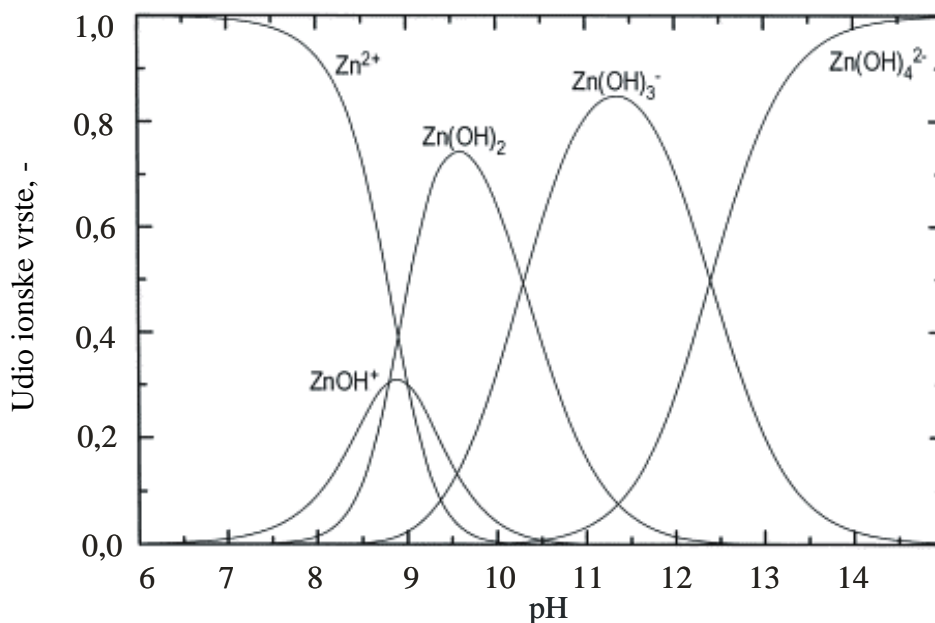
Tablica 2. Konstanta topljivosti $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i konstante stvaranja cinkovih hidroksokompleksa.

Ravnotežna reakcija	Konstanta ravnoteže pri 25 °C		Oznaka ravn.
$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	$K_s = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$	$\log K_s = -16,3$	1
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{ZnOH}^+(\text{aq})$	$K_1 = \frac{[\text{ZnOH}^+]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}$	$\log K_1 = 4,15$	2
$\text{ZnOH}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2^0(\text{aq})$	$K_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_2^0]}{[\text{ZnOH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}$	$\log K_2 = 6,0$	3
$\text{Zn}(\text{OH})_2^0(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_3^-(\text{aq})$	$K_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Zn}(\text{OH})_2^0] \cdot [\text{OH}^-]}$	$\log K_3 = 4,11$	4
$\text{Zn}(\text{OH})_3^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$	$K_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}(\text{OH})_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}$	$\log K_4 = 1,25$	5
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-(\text{aq})$	$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$	$\log K_w = -14,0$	6

Ukupna koncentracija svih specija otopljenog cinka može se izračunati iz izraza:

$$[\text{Zn}]_{\text{uk}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnOH}^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2^0] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]. \quad (10)$$

Na Slici 2 grafički su prikazani udjeli pojedine specije otopljenih cinkovih iona u ovisnosti o pH.



Slika 2. Udjeli koncentracija cinkovih hidratiziranih iona i hidroksokompleksa u ovisnosti o pH pri 25 °C.

Iz ravnoteža prikazanih u Tablici 2, može se također konstruirati dijagram topljivosti. Za svaku ionsku speciju otopljenog cinka izvode se jednačbe $\log c = f(\text{pH})$.

Koncentracija $\log [\text{Zn}^{2+}]$ se izračuna iz ravnoteže 1:

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = \log K_S - 2 \log [\text{OH}^-], \quad (11)$$

a budući da je iz ionskog produkta vode

$$\log [\text{OH}^-] = \text{pH} - 14 \quad (12)$$

slijedi iz ove dvije jednačbe da je:

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = \log K_S - 2 (\text{pH} - 14) = -16,3 - 2 \text{pH} + 28 = 11,7 - 2 \text{pH}. \quad (13)$$

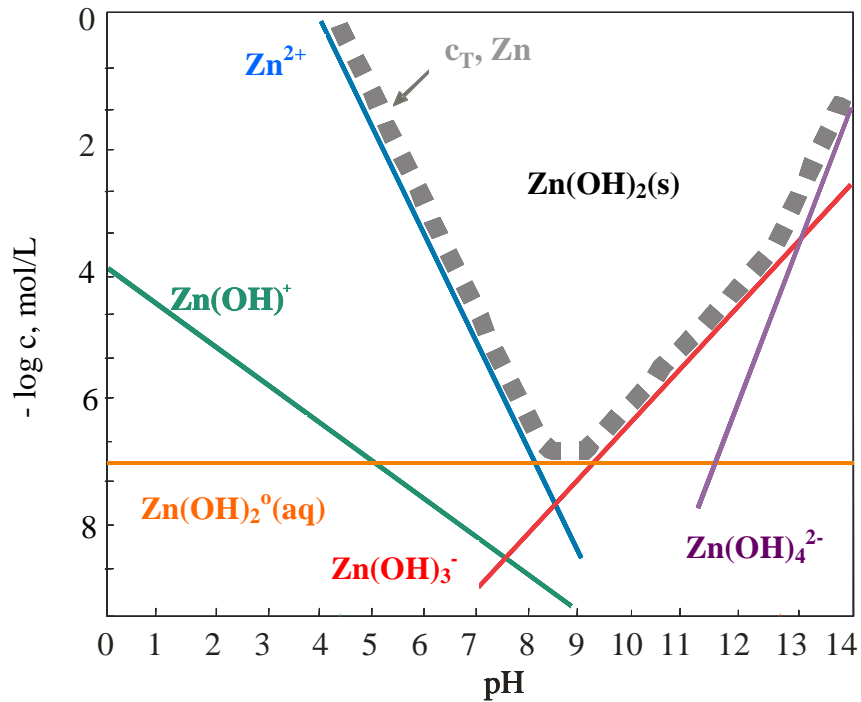
Koncentracija $\log [\text{ZnOH}^+]$ se izračuna koristeći ravnotežu 2:

$$\log [\text{ZnOH}^+] = \log K_1 + \log [\text{Zn}^{2+}] + \log [\text{OH}^-]. \quad (14)$$

Uvrštavanjem jednačba (12) i (13) u jednačbu (14) dobije se:

$$\log [\text{ZnOH}^+] = 4,15 + 11,7 - 2 \text{ pH} + \text{pH} - 14 = 1,85 - \text{pH}. \quad (15)$$

Identičan postupak koristi se za izračunavanje logaritma koncentracija svih cinkovih hidroksokompleksa u ovisnosti o pH. Grafički prikaz dat je na Slici 3.



Slika 3. Dijagram topljivosti za $\text{Zn(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ sustav.

VJEŽBA 1.**Konstrukcija dijagrama topljivosti za sustav $\text{Zn(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ i određivanje optimalne pH vrijednosti za taloženje Zn(OH)_2** **Zadatak:**

- Provesti neutralizaciju pripremljene otopine cinkove soli s otopinama natrijeva hidroksida koncentracija 1 mol/L i 0,1 mol/L pri temperaturi od 25 °C. Na temelju eksperimentalnih rezultata nacrtati dijagram topljivosti za $\text{Zn(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ sustav uzimajući u obzir sve ionske vrste prikazane u Tablici 2.
- Iz nacrtanog dijagrama odrediti optimalnu pH vrijednost za taloženje cinka u obliku Zn(OH)_2 . Zanimariti korekcije u odnosu na ionsku jakost otopine.

a) Priprava otopine cinkove soli

Izračuna se masa soli $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ koju treba odvagati za pripravu 1 L otopine koncentracije $\gamma(\text{Zn}) \approx 2,5 \text{ g/L}$. Odvaganu sol otopiti u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici od 1 L.

▪ Određivanje točne koncentracije cinka***Princip:***

Koncentracija cinka u vodenoj otopini određuje se kompleksometrijskom titracijom s EDTA uz indikator eriokrom-crno T.

Potrebni materijal i kemikalije:

- amonijačna vodica, 10%-tna otopina
- pufer otopina, pH = 10
- eriokrom-crno T, alkoholna otopina, c = 0,008 mol/L
- EDTA, c = 0,05 mol/L

- indikator papir pH = 9,5-13,0.

Postupak:

10 mL otopine $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ razrijedi se s destiliranom vodom u Erlenmeyerovoj tikvici na 100 mL. Namjesti se pH = 10-11 dodatkom amonijačne vodice. Zatim se doda 10 mL puferske otopine, te 3 kapi indikatora eriokrom-crno T pri čemu se otopina oboji ljubičasto. Titrira se s EDTA do prijelaza ljubičastog u plavo obojenje (Slika 4). Također se izvrši i slijepa proba s destiliranom vodom.



Slika 4. Promjena boje pri kompleksometrijskom određivanju Zn uz eriokrom crno T.

Izračunavanje koncentracije cinka:

$$\gamma_o(Zn) = \frac{c(EDTA) \cdot f(EDTA) \cdot V(EDTA) \cdot M(Zn)}{V} \quad (16)$$

gdje je:

$\gamma_o(Zn)$ - masena koncentracija cinka u početnoj otopini, g/L

$c(EDTA)$ - množinska koncentracija EDTA, mol/L

$f(EDTA)$ - faktor otopine EDTA

$V(EDTA)$ - utrošak EDTA za titraciju uzorka, mL

$M(Zn)$ - molarna masa cinka, g/mol

V - volumen uzorka, mL.

▪ Određivanje pH vrijednosti

pH se mjeri pH-metrom (Slika 5), prethodno baždarenim u dvije točke, pH = 4 i pH = 13.



Slika 5. Uređaj za mjerenje pH vrijednosti.

b) Provedba neutralizacije i kemijskog taloženja cinkova hidroksida

Princip:

Otopina cinkove soli, kojoj je prethodno određena koncentracija cinka i pH, termostatira se pri 25 °C, a zatim se provodi neutralizacija s NaOH.

Pribor i uređaji:

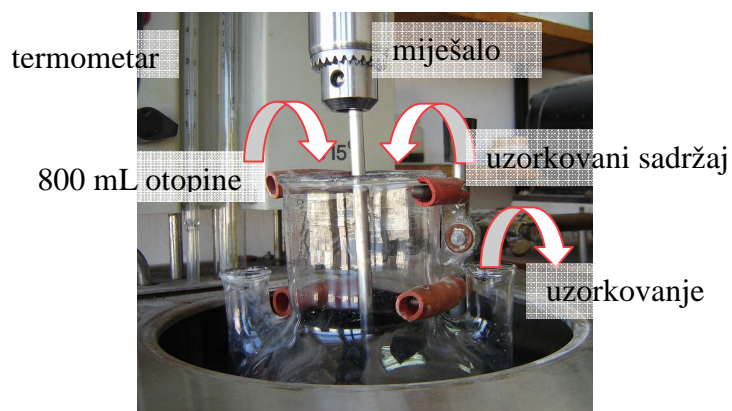
- graduirane staklene čaše od 50 mL
- klipna pipeta od 5 mL
- trogrla tikvica od 1 L
- termostat
- pH metar.

Potrebne kemikalije:

- vodene otopine NaOH, $c = 1 \text{ mol/L}$ i $c = 0,1 \text{ mol/L}$
- standardne pufer otopine, pH = 4 i pH = 13.

Postupak:

U troglu tikvicu s miješalom (Slika 6) ulije se 800 mL pripravljene otopine cinkove soli i termostatira pri 25 °C (Slika 7). Zatim se započinje s neutralizacijom pažljivim dodavanjem otopine NaOH koncentracije 1 mol/L i to u obrocima od po 5 mL. Nakon svakog dodatka potrebno je otopinu homogenizirati miješanjem, nakon čega se uzorkuje oko 50 mL i izmjeri pH. Uzorkovani sadržaj se vrati u troglu tikvicu i nastavi se u obrocima dodavati otopina NaOH. Kada se u uzetom uzorku izmjeri pH vrijednost veća za 0,5 do 1,0 pH jedinice u odnosu na prethodnu pH vrijednost (prethodni uzorak), uzorak se filtrira, otpipetira 10 mL filtrata i odredi koncentracija cinka kompleksometrijski prema prethodno opisanom postupku. Kada pH dostigne približnu vrijednost 7,5, neutralizacija se nastavlja dodavanjem NaOH niže koncentracije (0,1 mol/L) u istim obrocima (5 mL). Treba biti posebno oprezan pri pH \approx 8 jer samo nekoliko kapi NaOH može dovesti do "preskakanja" optimalnog pH, te NaOH treba dodavati u manjim obrocima (0,5 mL ili u kapima) uz neprekidnu kontrolu pH. Nakon postizanja optimalnog pH = 9-9,5, obroci se opet mogu povećati na 5 mL, a kada pH dostigne vrijednost 11, nastavlja se s dodavanjem 1 mol/L NaOH u obrocima od 5 mL dok se ne postigne pH = 12-13.



Slika 6. Troglra tikvica uronjena u termostat.



Slika 7. Termostat opremljen termometrom i miješalicom.

▪ **Prikaz rezultata:**

Rezultati se prikazu tablično i grafički (PC, Excel) kao ovisnost koncentracije pojedine ionske vrste o pH vrijednosti otopine. Iz dobivenog grafa odredi se pri kojoj pH vrijednosti je koncentracija otopljenog cinka minimalna.

VJEŽBA 2.

Uklanjanje cinka iz otpadne vode neutralizacijom i kemijskim taloženjem

Zadatak:

- Provesti uklanjanje cinka iz otpadne vode taloženjem s vapnenim mlijekom, $\gamma[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 60 \text{ g/L}$, pri optimalnoj pH vrijednosti. (Napomena: *Budući da tehnički $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sadrži CaCO_3 , kod izračunavanja mase za pripravu vapnenog mlijeka, nužno je izvršiti korekciju).*)
- Nakon kemijskog taloženja $\text{Zn}(\text{OH})_2$ pri optimalnom pH provesti gravitacijsko taloženje u menzuri. Iz rezultata mjerenja brzine taloženja odrediti kritičnu brzinu taloženja, masenu koncentraciju čestica u zoni najspornijeg taloženja, te promjer najmanje čestice koja će se pri danim uvjetima istaložiti.
- Izračunati teorijsku količinu hidratiziranog vapna tehničke čistoće potrebnog za neutralizaciju i taloženje $\text{Zn}(\text{OH})_2$ pri optimalnoj pH vrijednosti za obradu 50 m^3 otpadne vode.
- Postaviti bilancu materijala i izračunati teorijski potrebne kapacitete uređaja koji su sastavni dio postrojenja za obradu otpadne vode: spremnik za hidratizirano vapno, posuda za pripremu vapnenog mlijeka i bazen za neutralizaciju (Slika 13).

a) Karakterizacija otpadne vode

▪ Određivanje koncentracije cinka

Princip:

Koncentracija cinka u otpadnoj vodi određuje se kompleksometrijskom titracijom s EDTA uz indikator 3,3-dimetilnaftidin pri pH 5-6 (uz indikator eriokrom-crno T pri pH

10-11 kompleksometrijski bi se odredili i kalcijevi ioni prisutni u otpadnoj vodi i u vapnenom mlijeku koje se dodaje za neutralizaciju i taloženje).

Potrebni materijal i kemikalije:

- kalijev heksacijanoferrat(III) $K_3Fe(CN)_6$, 1%-tna otopina
- indikator 3,3-dimetilnaftidin, kisela otopina, $c = 0,027 \text{ mol/L}$
- natrijev acetat NaAc, $c = 1 \text{ mol/L}$
- EDTA, $c = 0,05 \text{ mol/L}$.

Postupak:

10 mL otpadne vode razrijedi se s destiliranom vodom u Erlenmeyerovoj tikvici na 100 mL, doda se jedna kap svježe pripremljenog 1% $K_3Fe(CN)_6$, zatim tri kapi indikatora 3,3 dimetilnaftidina (otopina se oboji ružičasto), zatim 3 mL otopine NaAc, provjeri se pH, koji mora biti od 5 do 6. Prema potrebi, pH se može korigirati dodatkom HCl, $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ ili NaOH, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$. Titrira se s EDTA do prijelaza boje iz ružičaste u bezbojnu (Slika 8).



Slika 8. Promjena boje pri kompleksometrijskom određivanju Zn uz 3,3-dimetilnaftidin.

Izračunavanje koncentracije cinka:

$$c_o(\text{Zn}) = \frac{c(\text{EDTA}) \cdot f(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA})}{V} \quad (17)$$

gdje je:

$c_o(\text{Zn})$ - početna koncentracija cinka, mol/L

$c(\text{EDTA})$ - koncentracija EDTA, mol/L

f (EDTA) - faktor otopine EDTA

$V(\text{EDTA})$ - utrošak EDTA za titraciju uzorka otpadne vode, mL

V - volumen uzorka otpadne vode, mL.

▪ Određivanje pH vrijednosti

pH se mjeri pH-metrom (Slika 5), prethodno baždarenim u dvije točke, pH = 4 i pH = 13.

▪ Određivanje alkaliteta

Alkalitet vode čine hidroksidi, karbonati i hidrogenkarbonati alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, uglavnom Na, K, Ca i Mg i određuje kapacitet vode da neutralizira vodikove ione (jaku kiselinu) do određenog pH. Određuje se titracijom vode s kloridnom kiselinom i izražava u mg CaCO_3/L vode ili u mol/L. Titracijom uz fenolftalein (p-alkalitet) određuju se prisutni hidroksidi i karbonati (djelomični alkalitet), dok se titracijom uz metiloranž (m-alkalitet) određuju hidroksidi, karbonati i hidrogenkarbonati, tj. ukupni alkalitet.

Postupak:

Otpipetira se 100 mL otpadne vode i ulije u Erlenmayerovu tikvicu od 250 mL. Dodaju se 3 kapi indikatora fenolftaleina i ukoliko se pojavi ružičasta boja titrira se s kloridnom kiselinom koncentracije 0,1 mol/L do obezbojenja. Ukoliko nema pojave ružičastog obojenja zabilježi se da je djelomični alkalitet jednak nuli. U istu otopinu dodaju se 3 kapi metiloranža i titrira s kloridnom kiselinom koncentracije 0,1 mol/L do promjene boje iz žute u svijetlo narančastu (Slika 9).



a)

b)

Slika 9. Promjena boje pri određivanju: a) djelomičnog alkaliteta, b) ukupnog alkaliteta.

Izračunavanje alkaliteta otpadne vode:

$$[\text{Alk}] = \frac{V(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl})}{V} \quad (18)$$

gdje je:

[Alk] - alkalitet netretirane otpadne vode (početni alkalitet), mol/L

V(HCl) - utrošak HCl, c = 0,1 mol/L, za titraciju, mL

c(HCl) - koncentracija HCl, mol/L

V - volumen uzorka otpadne vode, mL.

b) Priprava vapnenog mlijeka

Vapneno mlijeko je vodena suspenzija $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Za pripravu suspenzije se koristi tehnički $\text{Ca}(\text{OH})_2$ koji uvijek sadrži i CaCO_3 . Stoga je nužno odrediti čistoću tehničkog hidratiziranog vapna.

Određivanje čistoće tehničkog hidratiziranog vapna iz gubitka žarenjem

Čistoća hidratiziranog vapna se određuje iz gubitka žarenjem. U tri porculanska lončića izvaže se oko jedan gram tehničkog $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i žari pri $950\text{ }^\circ\text{C}$ (3 sata).

Izračun:

$$g. \dot{z}. = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (19)$$

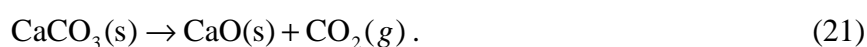
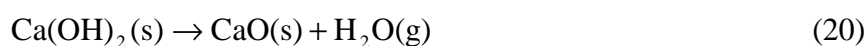
gdje je:

g. ž. - gubitak žarenjem, %

m_1 - masa uzorka prije žarenja, g

m_2 - masa uzorka nakon žarenja, g.

Žarenjem tehničkog hidratiziranog vapna pri 950 °C dolazi do sljedećih reakcija:



Mogu se, dakle, postaviti sljedeće jednadžbe za izračunavanje udjela Ca(OH)_2 :

$$w(\text{CaCO}_3) + w(\text{Ca(OH)}_2) = 100. \quad (22)$$

Zamjenom

$$w(\text{H}_2\text{O}) = x$$

$$w(\text{CO}_2) = y$$

slijedi da je: $x + y = g. \dot{z}.$ (23)

odnosno,

$$x \cdot \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + y \cdot \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}} = 100. \quad (24)$$

Prema jednadžbi (22) slijedi da je:

$$w(\text{Ca(OH)}_2) = x \cdot \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (25)$$

$$w(\text{CaCO}_3) = y \cdot \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}}. \quad (26)$$

Postupak pripreve vapnenog mlijeka:

Izračuna se masa tehničkog hidratiziranog vapna koju treba odvagati za pripremu 200 mL vapnenog mlijeka masene koncentracije 60 g $\text{Ca(OH)}_2/\text{L}$. Odvažuje se izračunata

masa i suspenzija pripravi s vodovodnom vodom u čaši volumena 500 mL uz intenzivno miješanje na magnetskoj miješalici kako bi se postigla ujednačenost koncentracije.

c) Provedba kemijskog taloženja $Zn(OH)_2$ i određivanje brzine gravitacijskog taloženja

Pribor i uređaji:

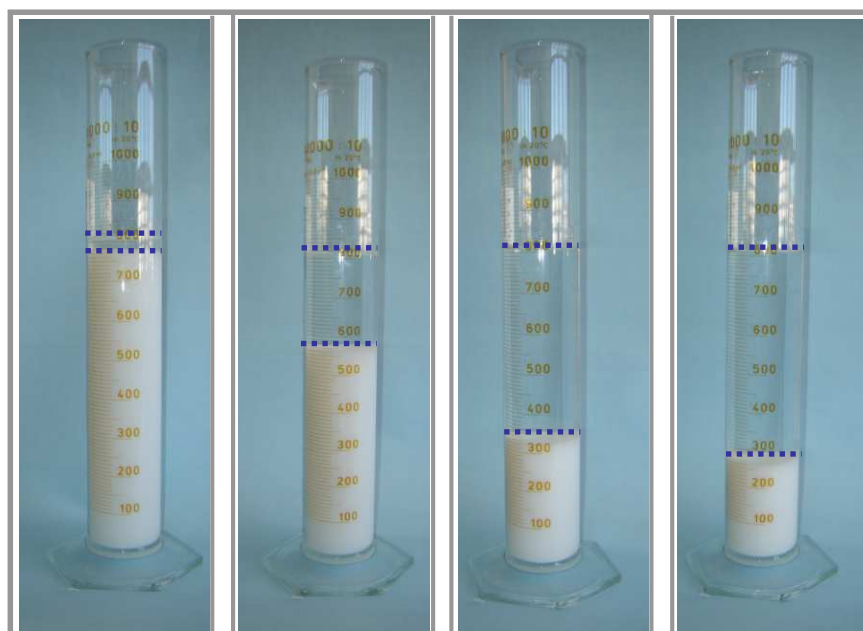
- graduirane staklene čaše od 50 mL
- graduirana menzura od 1 L
- klipna pipeta od 5 mL
- trogrla tikvica od 1L
- termostat
- pH metar.

Potrebni materijal i kemikalije:

- vapneno mlijeko, $\gamma[Ca(OH)_2] = 60 \text{ g/L}$
- standardne pufer otopine, $pH = 4$ i $pH = 13$.

Postupak:

U trogrlu se tikvicu s miješalom (Slika 6) ulije 800 mL otpadne vode kojoj je prethodno određena koncentracija cinka, pH vrijednost i alkalitet. Kada se sadržaj tikvice termostatira pri 25 °C (Slika 7), započinje se s dodavanjem vapnenog mlijeka u obrocima od po 5 mL. Nakon svakog dodatka uzorkuje se oko 50 mL suspenzije i izmjeri pH (uz miješanje), a zatim se uzorkovana suspenzija vrati u trogrlu tikvicu. Dodatak vapnenog mlijeka nastavlja se do postizanja optimalnog pH, određenog u Vježbi 1. Suspenzija se zatim u trogrloj tikvici dobro izmiješa te prelije u menzuru od 1000 mL. Odmah se zabilježi visina suspenzije u menzuri i nastavi praćenje taloženja očitavanjem visine taloga u određenim vremenskim intervalima (svakih 10-30 sekundi) do konstantne vrijednosti (Slika 10). Eksperimentalni rezultati prikažu se tablično (Tablica 4).

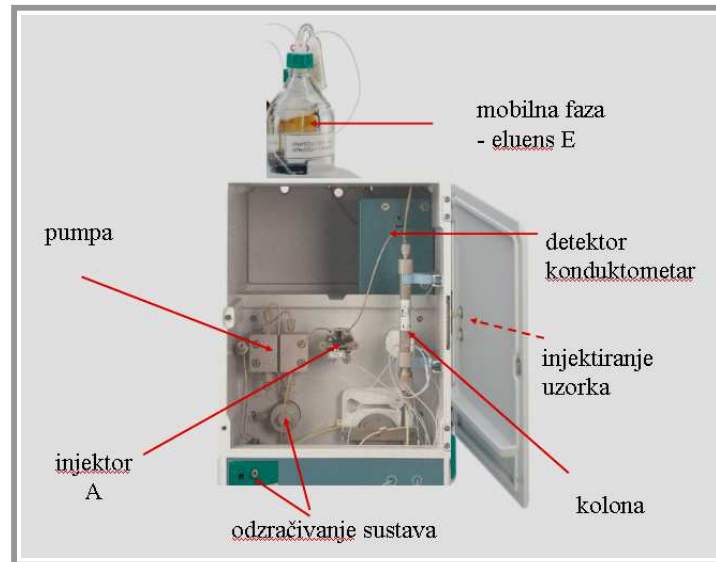


Slika 10. Promjena visine taloga u vremenu.

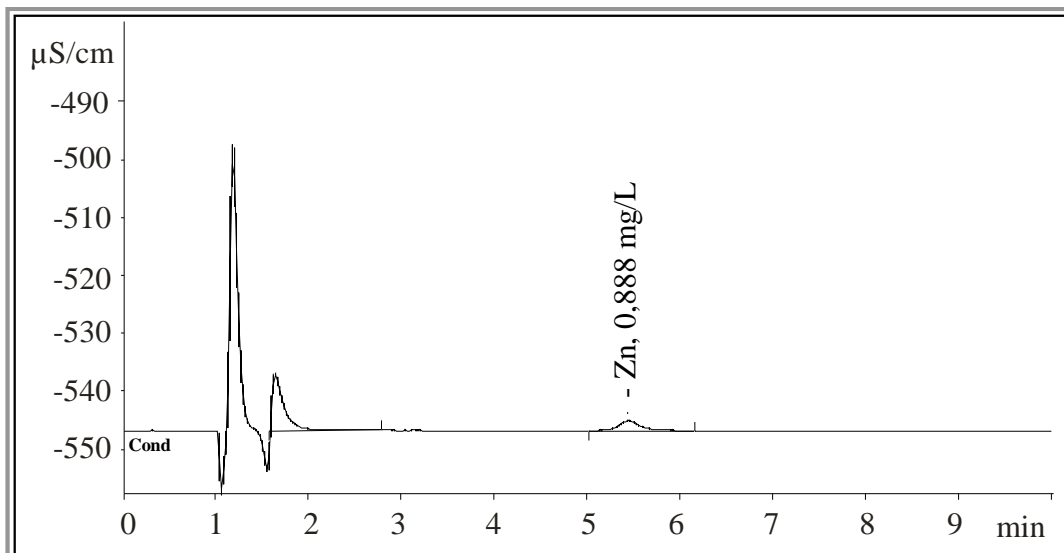
Tablica 4. Eksperimentalni rezultati gravitacijskog taloženja.

t min	h (taloga) cm
0	
⋮	
⋮	
⋮	
⋮	
⋮	
⋮	
⋮	
⋮	
⋮	
▼	
t	

Nakon taloženja suspenzija se filtrira, te se u filtratu odredi pH i koncentracija preostalog otopljenog cinka na ionskom kromatografu (IC), Slike 11 i 12. Zaostali talog se suši pri 105 °C i izvaže.



Slika 11. Ionski kromatograf Metrohm 761 Compact.

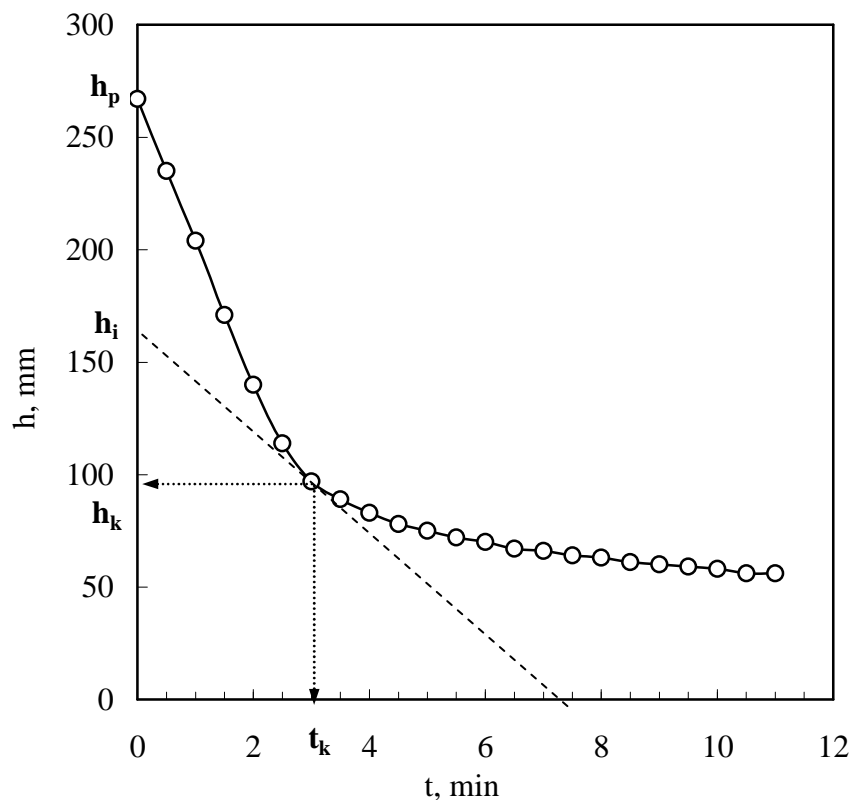


Slika 12. Tipični kromatogram kolone Nucleosil 5SA.

d) Obrada eksperimentalnih rezultata

✓ Obrada krivulje gravitacijskog taloženja $Zn(OH)_2$

Eksperimentalni rezultati gravitacijskog taloženja prikazani u Tablici 4 prikazu se grafički (Slika 13). Iz krivulje taloženja izračunaju se kritična brzina taloženja, masena koncentracija čvrste faze u zoni najsporijeg taloženja i promjer najmanje čestice koja će se istaložiti.



Slika 13. Grafički prikaz ovisnosti promjene visine taloga o vremenu.

Brzina taloženja čestica i vrijeme postizanja zahtijevane koncentracije mulja dobije se iz tangente na krivulju brzine taloženja u određenom vremenu. Iz grafičkog prikaza se vidi da je *brzina taloženja* jednaka tangensu kuta što ga tangenta na krivulju zatvara s osi X:

$$v_k = \frac{dh}{dt} = \frac{h_i - h_k}{t_k} \quad (27)$$

gdje je:

v_k - kritična brzina taloženja, m/s

t_k - kritično vrijeme taloženja, s

h_k - visina taloga u zoni najsporijeg taloženja, m

h_i - odsječak na ordinati dobiven povlačenjem tangente na krivulju brzine taloženja, m.

Masena koncentracija čvrste faze u zoni najsporijeg taloženja dobije se iz izraza:

$$\gamma_k = \frac{\gamma_p \cdot h_p}{h_i} \quad (28)$$

gdje je:

γ_k - masena koncentracija čvrste faze u zoni najsporijeg taloženja, kg/m³

γ_p - početna masena koncentracija suspenzije (omjer mase osušenog taloga i volumena suspenzije), kg/m³

h_p - početna visina suspenzije, m.

Iz dobivene vrijednosti v_k za laminarno strujanje ($10^{-4} < Re < 0,2$) na osnovu Stokesova zakona, može se izračunati *promjer najmanje čestice* koja će se istaložiti (d_k):

$$d_k = \sqrt{\frac{18 \cdot \mu \cdot v_k}{g \cdot (\rho_s - \rho_1)}} \quad (29)$$

gdje je:

d_k - promjer najmanje čestice koja će se istaložiti, m

μ - viskoznost vode, $\mu = 1 \cdot 10^{-3}$ kg/m s

ρ_s - gustoća čestice, $\rho_s = 3,053 \cdot 10^3$ kg/m³

ρ_1 - gustoća vode, $\rho_1 = 1,0 \cdot 10^3$ kg/m³

g - gravitacijska akceleracija, $g = 9,81$ m/s².

✓ Bilanca materijala i određivanje kapaciteta uređaja

Za obradu 50 m³ otpadne vode izračunati:

- potrebnu količinu hidratiziranog vapna za taloženje Zn(OH)₂

- volumen spremnika za hidratizirano vapno, $\rho[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 2,343 \text{ kg/dm}^3$
(Kolbah kem. priručnik, 1961.)
- volumen posude za pripremu vapnenog mlijeka, $\gamma[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 60 \text{ g/L}$
- volumen stacionarnog bazena za neutralizaciju i taloženje.

• Izračunavanje količine hidratiziranog vapna za taloženje $\text{Zn}(\text{OH})_2$ pri optimalnoj pH vrijednosti

Hidratizirano vapno se dodaje dok se ne postigne optimalna pH vrijednost otpadne vode pri kojoj će se provesti taloženje $\text{Zn}(\text{OH})_2$, i za samo taloženje.

Utrošak hidratiziranog vapna dok se ne postigne optimalna pH vrijednost je proporcionalan promjeni ukupnog alkaliteta $\Delta[\text{Alk}]$ od početne do konačne pH vrijednosti uz pretpostavku da se $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ne taloži:

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ za optimalnu pH vrijednost} = \Delta[\text{Alk}] = [\text{Alk}]_{\text{konačni}} - [\text{Alk}]_{\text{početni}} \quad (30)$$

gdje je:

$[\text{Alk}]_{\text{konačni}}$ - izračunati ukupni alkalitet pri optimalnoj pH vrijednosti taloženja $\text{Zn}(\text{OH})_2$

$[\text{Alk}]_{\text{početni}}$ - eksperimentalno određeni ukupni alkalitet otpadne vode.

Potrebna količina hidratiziranog vapna za taloženje $\text{Zn}(\text{OH})_2$:

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ za taloženje } \text{Zn}(\text{OH})_2 = \Delta[\text{Zn}] = [\text{Zn}]_{\text{poč}} - [\text{Zn}]_{\text{kon.}} \quad (31)$$

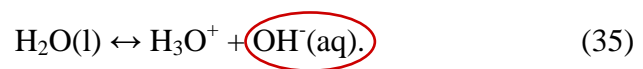
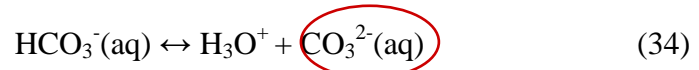
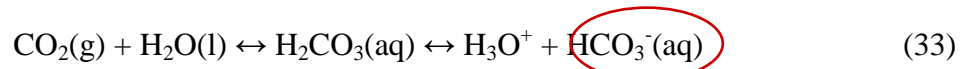
Ukupno potrebna količina hidratiziranog vapna.

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ uk} = \Delta[\text{Alk}] + \Delta[\text{Zn}]. \quad (32)$$

Napomena: sve vrijednosti izražene su u mol/L.

Izračunavanje ukupnog alkaliteta otpadne vode pri optimalnoj pH vrijednosti taloženja $Zn(OH)_2$

Početni ukupni alkalitet otpadne vode se određuje eksperimentalno, dok se ukupni alkalitet pri optimalnoj pH vrijednosti pri kojoj će se provesti kemijsko taloženje $Zn(OH)_2$ treba izračunati. Da se izvede jednadžba za izračunavanje ukupnog alkaliteta pri optimalnoj pH vrijednosti, treba razmotriti sljedeće reakcije ravnoteže:



Budući da samo mali dio od ukupnog CO_2 otopljenog u vodi hidrolizira do H_2CO_3 , nije moguće konvencionalnim metodama napraviti razliku između koncentracija H_2CO_3 i CO_2 . Stoga se u kemijskim ravnotežama koristi $H_2CO_3^*$ koji predstavlja obje vrste. Za sustav karbonatne kiseline mogu se napisati sljedeće konstante ravnoteže:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \quad (36)$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (37)$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad (38)$$

Ukupna koncentracija karbonatnih specija može se izraziti na sljedeći način:

$$c_{uk} = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (39)$$

Uvrštavanjem koeficijenta aktiviteta γ_j za jednovalentne i γ_d za dvovalentne ione u jednadžbe (36), (37) i (38) dobiva se:

$$K_1 = \frac{\gamma_j [\text{H}_3\text{O}^+] \gamma_j [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad \text{ili} \quad K'_1 = \frac{K_1}{(\gamma_j)^2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad (40)$$

$$K_2 = \frac{\gamma_j [\text{H}_3\text{O}^+] \gamma_d [\text{CO}_3^{2-}]}{\gamma_j [\text{HCO}_3^-]} \quad \text{ili} \quad K'_2 = \frac{K_2}{\gamma_d} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (41)$$

$$K_w = \gamma_j [\text{H}_3\text{O}^+] \gamma_j [\text{OH}^-] \quad \text{ili} \quad K'_w = \frac{K_w}{(\gamma_j)^2} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] . \quad (42)$$

Važno je prisjetiti se da je pH vrijednost mjera aktiviteta vodikovih iona i definirana je:

$$\text{pH} = -\log (\gamma_j [\text{H}_3\text{O}^+]) \quad (43)$$

odakle slijedi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_j} . \quad (44)$$

Budući da je karbonatna kiselina slaba kiselina, raspodjela karbonatnih vrsta ovisi o pH vrijednosti otopine. Prikladna metoda za određivanje raspodjele različitih karbonatnih vrsta uključuje definiranje stupnja disocijacije, α :

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{c_{\text{uk}}} \quad (45)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{c_{\text{uk}}} \quad (46)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{c_{\text{uk}}} \quad (47)$$

gdje α_0 predstavlja udio ukupne karbonatne specije u obliku H_2CO_3^* , α_1 udio u obliku HCO_3^- , a α_2 udio u obliku CO_3^{2-} .

Rješavanjem jednadžbe (40) po $[\text{HCO}_3^-]$ i jednadžbe (41) po $[\text{CO}_3^{2-}]$ dobiva se:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1' [\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (48)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2' [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (49)$$

Uvrštavanje $[\text{HCO}_3^-]$ iz jednadžbe (48) u jednadžbu (49) daje:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1' K_2' [\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \quad (50)$$

Uvrštavanjem $[\text{HCO}_3^-]$ i $[\text{CO}_3^{2-}]$ iz jednadžbi (47) i (49) u jednadžbu (38) dobiva se:

$$c_{\text{uk}} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + \frac{K_1' K_2' [\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_1' K_2' [\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

ili

$$c_{\text{uk}} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \cdot \left[1 + \frac{K_1'}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_1' K_2'}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right] \quad (51)$$

Daljnja zamjena c_{uk} iz jednadžbe (51) u jednadžbu (45) pokazuje da je:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \frac{K_1'}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_1' K_2'}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}} \quad (52)$$

Na isti način izvedu se jednadžbe za α_1 i α_2 :

$$\alpha_1 = \frac{1}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1'} + 1 + \frac{K_2'}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} \quad (53)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1' K_2'} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2'} + 1} \quad (54)$$

Izračuni vezani za karbonatni sustav u vodenim otopinama zahtijevaju poznavanje koncentracije 5 specija: H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- i H^+ zbog čega je potrebno poznavanje 5 neovisnih jednadžbi za njihovo određivanje. Tri jednadžbe su već poznate, a to su jednadžbe (40), (41) i (42), četvrta jednadžba (44) se dobije iz mjerenja pH, a peta jednadžba se izvede iz neke mjerljive veličine u zadanim uvjetima, kao što je alkalitet.

Ako je alkalitet otopine, uz prisutnost disociranih vrsta karbonatne kiseline, posljedica i prisutnosti jake lužine, vrijedi jednadžba:

$$[\text{Alk}] = [\text{CO}_3^{2-}] + \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] + \frac{1}{2} [\text{OH}^-] - \frac{1}{2} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (55)$$

Napomena: sve koncentracije izražene su u mol/L.

Mjerenje pH i alkaliteta omogućuje određivanje koncentracije H_2CO_3^* , HCO_3^- i CO_3^{2-} . Važne jednadžbe u tom slučaju su jednadžba (49) i preuređena jednadžba (40):

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{K_1} \quad (56)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (49) u jednadžbu (55) dobije se rješenje za bikarbonate:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{2[\text{Alk}] - [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+]}{\left[\frac{2K_2'}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + 1 \right]} \quad (57)$$

Slične jednadžbe mogu se izvesti za CO_3^{2-} i H_2CO_3^* uvrštavanjem jednadžbe (57) u jednadžbe (49) i (56):

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{2[\text{Alk}] - [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+]}{\left[2 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2'} \right]} \quad (58)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \frac{2[\text{Alk}] - [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+]}{\left[\frac{2K_1'K_2'}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + \frac{K_1'}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right]} \quad (59)$$

Uvrštavanjem $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$, $[\text{HCO}_3^-]$ i $[\text{CO}_3^{2-}]$ iz jednadžbi (57), (58) i (59) u jednadžbu (39), može se izvesti izraz za ukupnu koncentraciju karbonatnih vrsta u netretiranoj otpadnoj vodi, c_{uk} :

$$c_{\text{uk}} = \frac{1}{\alpha_0} \left[\frac{2[\text{Alk}] - \frac{K_w'}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + [\text{H}_3\text{O}^+]}{\frac{2K_1'K_2'}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + \frac{K_1'}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} \right] \quad (60)$$

gdje je:

c_{uk} - ukupna koncentracija karbonatnih specija u netretiranoj otpadnoj vodi,
mol/L

$[\text{Alk}]$ - ukupni alkalitet u netretiranoj otpadnoj vodi (početni alkalitet), mol/L

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ - konc. vodikovih iona u netretiranoj otpadnoj vodi, mol/L.

Iz gornje jednadžbe dobije se izraz za ukupni alkalitet:

$$[\text{Alk}] = \frac{1}{2} \left\{ c_{\text{uk}} \alpha_1 \left[\frac{2K_2'}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + 1 \right] + \frac{K_w'}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+] \right\} \quad (61)$$

gdje je:

$[\text{Alk}]$ - ukupni alkalitet u otpadnoj vodi pri optimalnoj pH vrijednosti, mol/L

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ - konc. vodikovih iona pri optimalnoj pH vrijednosti, mol/L.

Konstante ravnoteže pri 25 °C: $K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$ mol/L

$\text{p}K_1 = 6,35$

$K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11}$ mol/L

$\text{p}K_2 = 10,33$.

• Proračun volumena spremnika za hidratizirano vapno

Volumen spremnika za hidratizirano vapno se izračuna iz izračunate količine i gustoće hidratiziranog vapna tehničke čistoće potrebne za taloženje $Zn(OH)_2$.

• Proračun volumena posude za pripravu vapnenog mlijeka

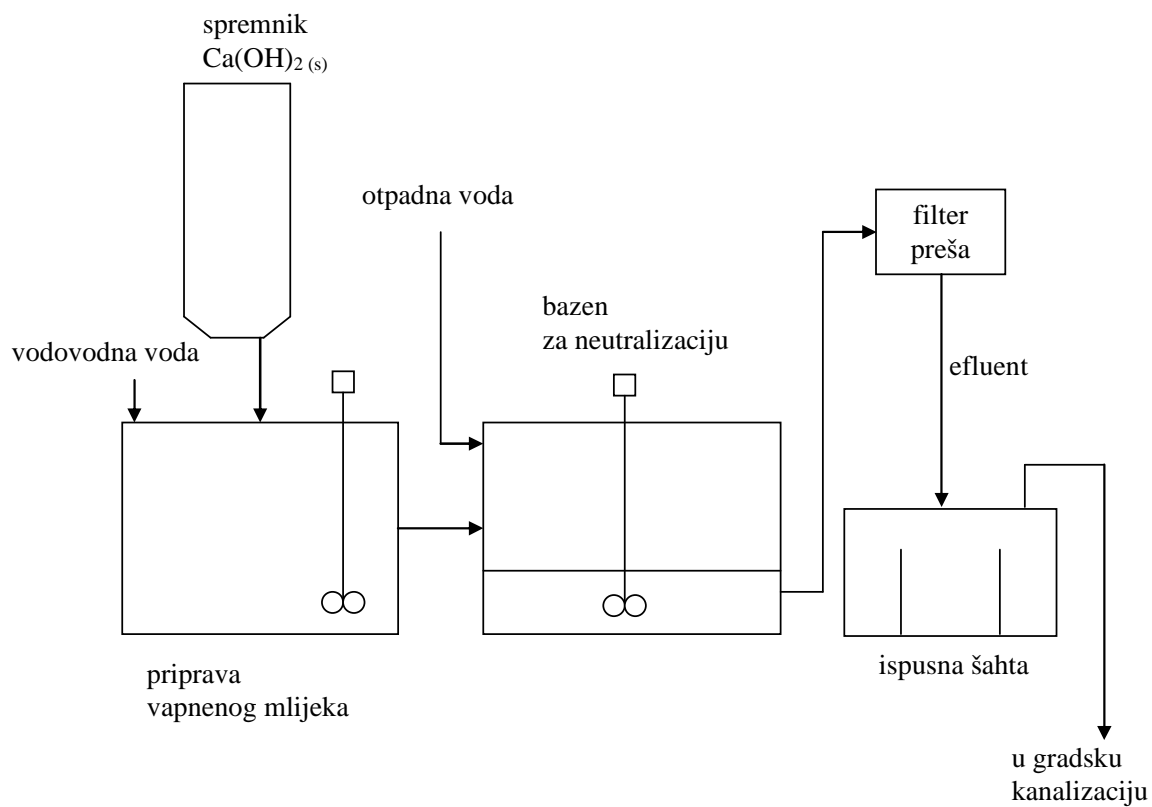
Volumen posude za pripravu vapnenog mlijeka, $\gamma[Ca(OH)_2] = 60 \text{ g/L}$ izračuna se iz volumena hidratiziranog vapna i volumena vode koji je potreban da se dobije suspenzija vapnenog mlijeka zadane masene koncentracije $Ca(OH)_2$.

• Volumen stacionarnog bazena za neutralizaciju i taloženje

Iz izračunatog volumena vapnenog mlijeka i otpadne vode po jednoj šarži izračunava se volumen stacionarnog bazena za neutralizaciju i taloženje.

Radi sigurnosti rada sve izračunate volumene uređaja koji su sastavni dio postrojenja za obradu otpadne vode treba uvećati za 30%.

Shematski prikaz postrojenja za obradu otpadne vode prikazan je na Slici 14.



Slika 14. Shematski prikaz postrojenja za obradu otpadne vode.

1.2. Primjena kemijske oksidacije/redukcije uz kemijsko taloženje u obradi otpadnih voda

Kemijska oksidacija ili redukcija se često primjenjuju za prevođenje nepoželjnih kemijskih specija u specije koje su manje štetne i toksične, te koje se dalje mogu ukloniti nekim pogodnim postupkom. Npr. uklanjanje Fe^{2+} iz vode se provodi oksidacijom u Fe^{3+} i kemijskim taloženjem u obliku $\text{Fe}(\text{OH})_3$; uklanjanje kromata, u kojem krom ima stupanj oksidacije +6, provodi se redukcijom Cr^{+6} u Cr^{+3} i taloženjem u obliku $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Izbor oksidacijskog ili redukcijskog sredstva ovisi o:

- cijeni
- učinkovitosti i brzini oksidacije/redukcije
- lakoći rukovanja
- pogodnosti za uporabu s obzirom na prethodne i sljedeće faze obrade.

Kao oksidansi najčešće se koriste: kisik (zrak), ozon, vodikov peroksid, klor i njegovi spojevi, kalijev permanganat. Kao reducens se najčešće koristi somporov dioksid ili natrijev bisulfit.

1.2.1. Uklanjanje Fe^{2+} iz otpadne vode kemijskom oksidacijom uz kemijsko taloženje

Željezo je jedan od najrasprostranjenijih elemenata. U prirodnim vodama njegova koncentracija obično ne prelazi 10 mg/L. U industrijskim otpadnim vodama može biti prisutan i u jako visokim koncentracijama (> 90 g/L).

Željezo se javlja sa stupnjem oksidacije +3 i +2. U vodi bogatoj kisikom, stabilni stupanj oksidacije željeza je +3. Povišene koncentracije Fe^{2+} u prirodnim vodama utječu na bilancu kisika i pH vrijednost čime se remeti prirodna ravnoteža sustava sa štetnim posljedicama po živi svijet. Povišena koncentracija željeza u vodi koja se koristi za piće, sanitarne svrhe ili kao industrijska sirovina uzrokuje čitav niz problema:

- vodi daje metalni okus

- izaziva promjene boje mnogih industrijskih proizvoda kao što su papir, tekstil, koža
- stvara mrlje ili boja odjeću i pokućstvo
- željezovi talozi začepljuju slavine i pospješuju rast želatinozne mase "željezovih bakterija" (pojava "crvene" vode) i sl.

Zbog štetnog djelovanja preporučuje se održavanje koncentracije željeza u vodi za piće ispod 0,2 mg/L. Obrada voda s povišenim koncentracijama soli dvovalentnog željeza sastoji se od procesa oksidacije Fe^{2+} u Fe^{3+} u lužnatom mediju uz nastajanje teško topljivog taloga $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Budući da je topljivosti $\text{Fe}(\text{OH})_2$ znatno manja, učinkovitost uklanjanja Fe^{2+} bez prethodne oksidacije, bila bi vrlo mala. Topljivost pojedinog hidroksida može se odrediti iz dijagrama topljivosti dobivenih temeljem konstanta topljivosti i konstanta stvaranja hidroksokompleksa u sustavu $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ i sustavu $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-H}_2\text{O}$.

Sustav $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$

Fe^{2+} može u vodi biti prisutan u obliku različitih ionskih specija, ovisno o pH vrijednosti, pa je kod proračuna ukupne koncentracije otopljenog željeza potrebno uz Fe^{2+} uzeti u obzir i stvaranje topljivih hidroksokompleksa:

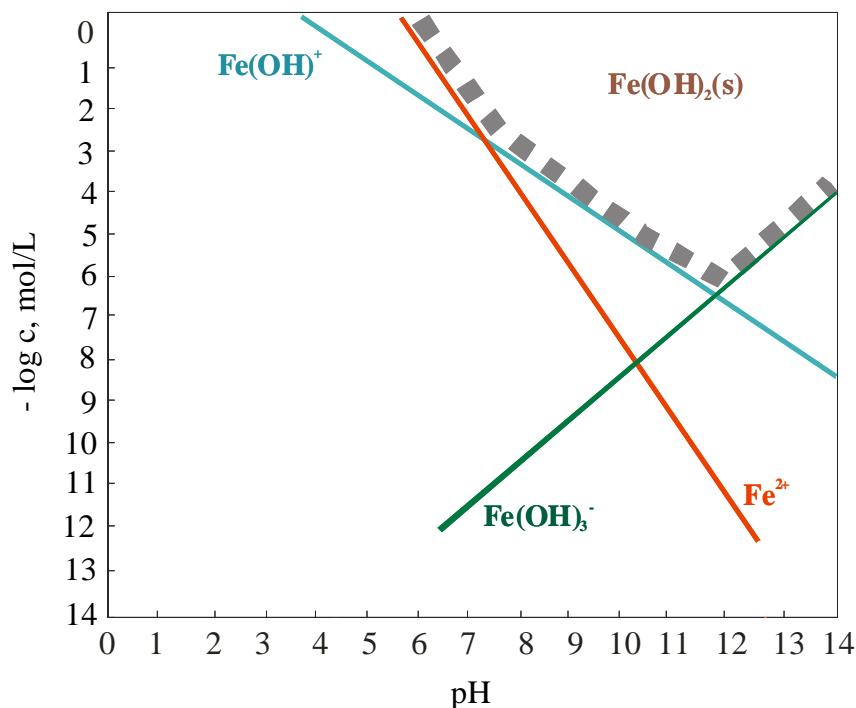
$$[\text{Fe}]_{\text{uk}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeOH}^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^0] + [\text{Fe}(\text{OH})_3^-]. \quad (62)$$

Vrijednosti konstante topljivosti $\text{Fe}(\text{OH})_2$ i konstanti stvaranja hidroksokompleksa dane su u Tablici 5.

Tablica 5. Konstanta topljivosti $\text{Fe}(\text{OH})_2$ i konstante stvaranja hidroksokompleksa.

Ravnotežna reakcija	Konstanta ravnoteže pri 25 °C		Oznaka ravnot.
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	$K_s = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$	$\log K_s = -15,1$	1
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{FeOH}^+(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_1 = \frac{[\text{FeOH}^+] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\log K_1 = -8,3$	2
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^0(\text{aq}) + 2\text{H}_3\text{O}^+$	$K_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^0] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\log K_2 = -17,2$	3
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^-(\text{aq}) + 3\text{H}_3\text{O}^+$	$K_3 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\log K_3 = -32,0$	4
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}_3\text{O}^+$	$K_4 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\log K_4 = -46,4$	5

Iz podataka prikazanih u Tablici 5 konstruirana se dijagram topljivosti (Slika 15) iz kojeg je vidljivo da se minimum topljivosti $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nalazi u području $\text{pH} \approx 12$. Već malim smanjenjem ili povećanjem pH vrijednosti, povećava se topljivost $\text{Fe}(\text{OH})_2$, odnosno povećavaju se koncentracije topljivih hidroksokompleksa. Zato je za uklanjanje Fe^{2+} iz vodenih otopina potrebno izvršiti oksidaciju u Fe^{3+} koji se u lužnatom mediju taloži u obliku teško topljivog taloga $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Slika 15. Dijagram topljivosti za sustav $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$.

Sustav $Fe(OH)_3-H_2O$

Za izračun ukupne koncentracije otopljenog željeza potrebno je uz Fe^{3+} uzeti u obzir i stvaranje topljivih hidroksokompleksa:

$$[Fe]_{uk} = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + [Fe_2(OH)_2^{4+}] + [Fe(OH)_3^0] + [Fe(OH)_4^-]. \quad (63)$$

Tablica 6. Konstanta topljivosti $Fe(OH)_3$ i konstante stvaranja hidroksokompleksa.

Ravnotežna reakcija	Konstanta ravnoteže pri 25 °C		Oznaka ravnot.
$Fe(OH)_3(s) \leftrightarrow Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq)$	$K_s = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3$	$\log K_s = -37,5$	1
$Fe^{3+}(aq) \leftrightarrow FeOH^{2+}(aq) + H_3O^+$	$K_1 = \frac{[FeOH^{2+}] \cdot [H_3O^+]}{[Fe^{3+}]}$	$\log K_1 = -3,0$	2
$Fe^{3+}(aq) \leftrightarrow Fe(OH)_2^+(aq) + 2H_3O^+$	$K_2 = \frac{[Fe(OH)_2^+] \cdot [H_3O^+]^2}{[Fe^{3+}]}$	$\log K_2 = -6,4$	3
$2Fe^{3+}(aq) \leftrightarrow Fe(OH)_4^{2+}(aq) + 2H_3O^+$	$K_3 = \frac{[Fe(OH)_4^{2+}] \cdot [H_3O^+]^2}{[Fe^{3+}]^2}$	$\log K_3 = -3,1$	4
$Fe^{3+}(aq) \leftrightarrow Fe(OH)_3^0(aq) + 3H_3O^+$	$K_4 = \frac{[Fe(OH)_3^0] \cdot [H_3O^+]^3}{[Fe^{3+}]}$	$\log K_4 = -13,5$	5
$Fe^{3+}(aq) \leftrightarrow Fe(OH)_4^-(aq) + 4H_3O^+$	$K_5 = \frac{[Fe(OH)_4^-] \cdot [H_3O^+]^4}{[Fe^{3+}]}$	$\log K_5 = -23,5$	6

Iz ravnoteža prikazanih u Tablici 6 mogu se izvesti jednadžbe $\log c = f(pH)$ i konstruirati dijagram topljivosti.

Koncentracija $\log [Fe^{3+}]$ se izračuna iz ravnoteže 1:

$$\log [Fe^{3+}] = \log K_s - 3 \log [OH^-], \quad (64)$$

a budući da je iz ionskog produkta vode

$$\log [OH^-] = pH - 14 \quad (65)$$

slijedi iz ove dvije jednadžbe da je:

$$\log [\text{Fe}^{3+}] = \log K_S - 3 (\text{pH} - 14) = -37,5 - 3 \text{pH} + 42 = 4,5 - 3 \text{pH}. \quad (66)$$

Koncentracija $\log [\text{FeOH}^{2+}]$ može se izračunati koristeći ravnotežu 2:

$$\log [\text{FeOH}^{2+}] = \log K_1 - \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log [\text{Fe}^{3+}]. \quad (67)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (65) u jednadžbu (66) te uzevši u obzir da je $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ dobije se:

$$\log [\text{FeOH}^{2+}] = -3 + \text{pH} + 4,5 - 3 \text{pH} = 1,5 - 2 \text{pH}. \quad (68)$$

Koncentracije drugih hidroksokompleksa računaju se po istom postupku koristeći podatke iz Tablice 6.

Konačni izračunati odnosi $\log c = f(\text{pH})$ su sljedeći:

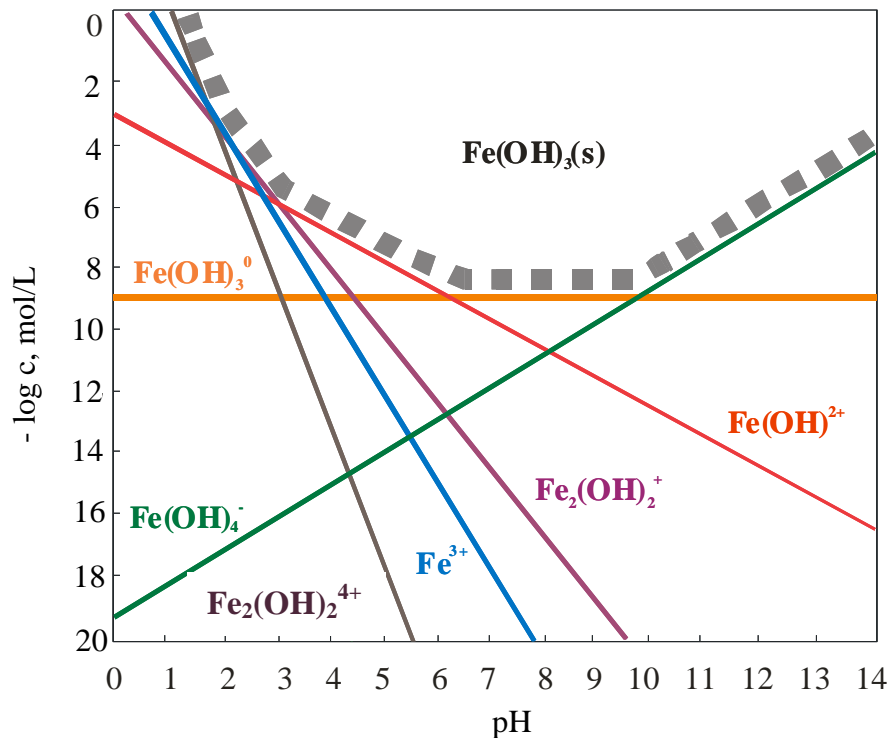
$$\log [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] = -1,9 - \text{pH}$$

$$\log [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] = 5,9 - 4 \text{pH}$$

$$\log [\text{Fe}(\text{OH})_3^0] = -9,0$$

$$\log [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] = \text{pH} - 19.$$

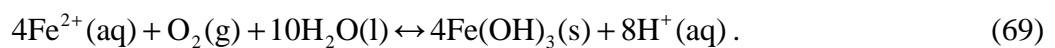
Dijagram topljivosti prikazan je na Slici 16.

Slika 16. Dijagram topljivosti za sustav Fe(OH)₃-H₂O.

Iz dijagrama se može očitati da je topljivost Fe(OH)₃ najmanja u području vrijednosti pH = 7-10. Željezo prisutno u vodi u obliku Fe²⁺ potrebno je oksidirati, istaložiti u obliku Fe(OH)₃ koji se uklanja gravitacijskim taloženjem i filtracijom, a voda se može reciklirati ili ispustiti u sustav javne odvodnje.

1.2.2. Kinetika oksidacije Fe²⁺

U prisutnosti se kisika Fe²⁺ oksidira prema sljedećoj reakciji:



Iz reakcije je vidljivo da se tijekom oksidacije povećava koncentracija H₃O⁺, odnosno snižava pH vrijednost.

Brzina oksidacije Fe^{2+} može se opisati sljedećom jednažbom:

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = -k \cdot p_{\text{O}_2} \cdot [\text{OH}]^2 \cdot [\text{Fe}^{2+}], \quad (70)$$

gdje je:

$d[\text{Fe}^{2+}]/dt$ - brzina oksidacije Fe^{2+} , mol/(L min)

k - konstanta brzine reakcije, $\text{L}^2/(\text{mol}^2 \text{ Pa min})$

p_{O_2} - parcijalni tlak kisika u plinskoj fazi, Pa

$[\text{OH}]$ - koncentracija hidroksid iona, mol/L

$[\text{Fe}^{2+}]$ - koncentracija Fe^{2+} , mol/L.

Budući da je $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$, prividna konstanta brzine reakcije (k_p) može se izraziti

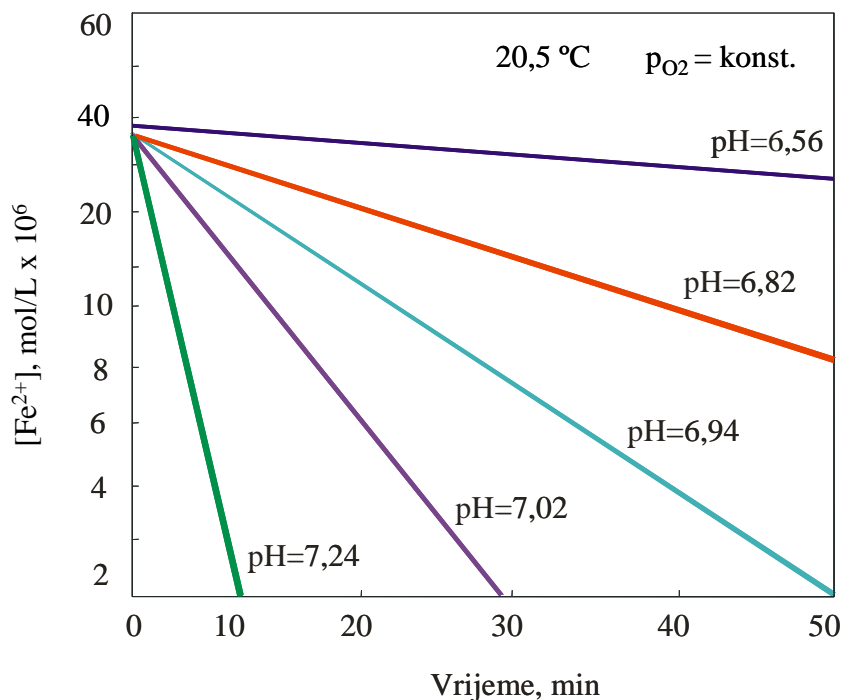
kao:

$$k_p = \frac{k \cdot p_{\text{O}_2} \cdot K_w^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}, \quad (71)$$

gdje je:

k_p - prividna konstanta brzine reakcije, min^{-1} .

Ova jednažba ukazuje na obrnutu proporcionalnost brzine oksidacije Fe^{2+} i koncentracije H_3O^+ . Dakle, brzina reakcije povećava se povećanjem pH vrijednosti otopine (Slika 17).



Slika 17. Ovisnost brzine oksidacije Fe²⁺ o pH vrijednosti otopine.

Stvarna se konstanta ravnoteže može izračunati iz:

$$k = \frac{k_p \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{p_{\text{O}_2} \cdot K_w^2}, \quad (71)$$

odnosno,

$$k = \frac{k_p}{p_{\text{O}_2} [\text{OH}^-]^2} \quad (73)$$

gdje je:

k - stvarna konstanta brzine reakcije, L²/(mol² Pa min)

p_{O_2} - parcijalni tlak kisika u zraku, Pa

$[\text{OH}^-]$ - koncentracija OH⁻ koja se izračunava iz pH, mol/L.

Kako se oksidacija najčešće provodi zrakom može se uzeti da je množinski udio kisika u zraku 0,21 ($p_{\text{O}_2} = 21278,25$ Pa).

Uvrštavanjem jednadžbe (73) u jednadžbu (70) dobije se:

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = -k_p [\text{Fe}^{2+}] \quad (74)$$

gdje je:

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} - \text{promjena koncentracije } \text{Fe}^{2+} \text{ u vremenu } t, \text{ mol}/(\text{L min}).$$

Integracijom jednadžbe (74) od nultog vremena do t , dobije se:

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]_t}{[\text{Fe}^{2+}]_{t=0}} = e^{-k_p \cdot t} \quad (75)$$

gdje je:

$[\text{Fe}^{2+}]_{t=0}$ - koncentracija Fe^{2+} u nultom vremenu, mol/L

$[\text{Fe}^{2+}]_t$ - koncentracija Fe^{2+} u vremenu t , mol/L.

Slijedi da je:

$$[\text{Fe}^{2+}]_t = [\text{Fe}^{2+}]_{t=0} \cdot e^{-k_p \cdot t} \quad (76)$$

Logaritmiranjem jednadžbe (76) dobije se:

$$\log [\text{Fe}^{2+}]_t = \log [\text{Fe}^{2+}]_{t=0} - \frac{1}{2,303} k_p \cdot t \quad (77)$$

Jednadžba (77) je jednadžba pravca, iz čijeg se nagiba može izračunati prividna konstanta brzine oksidacije Fe^{2+} :

$$\text{nagib} = -0,434 \cdot k_p \quad (78)$$

a iz izraza (73) stvarna konstanta brzine oksidacije Fe^{2+} .

VJEŽBA 3.

Određivanje konstante brzine reakcije oksidacije Fe^{2+}

Zadatak:

- Provesti oksidaciju otopine Fe^{2+} uz održavanje konstantne vrijednosti pH otopine (pH = 7,61 i pH = 7,93). Iz eksperimentalnih rezultata izračunati prividnu i stvarnu konstantu brzine oksidacije Fe^{2+} s kisikom iz zraka pri 25 °C.
- Iz dobivenih rezultata zaključiti o utjecaju pH vrijednosti otopine na brzinu reakcije oksidacije.

a) Priprava vodene otopine Fe^{2+}

Izračunati masu soli $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ koju treba odvagati za pripravu 200 mL vodene otopine željezove soli masene koncentracije $\gamma(\text{Fe}^{2+}) = 5 \text{ mg/L}$. Izračunatu količinu odvagati na analitičkoj vagi s točnošću $\pm 0,1 \text{ mg}$.

b) Provedba oksidacije Fe^{2+}

Pribor i uređaj:

- graduirane staklene čaše od 500 mL
- odmjerna tikvica od 200 mL
- termostat.

Potrebni materijal i kemikalije:

- $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a., $M = 198,81 \text{ g/mol}$
- boratni puferi, pH = 7,61 i pH = 7,93.

Postupak:

200 mL otopine pufera točno zadane pH vrijednosti se pomoću odmjerne tikvice prelije u čašu i termostatira u termostatu pri 25 °C oko 15 min. Zatim se započinje s propuhivanjem otopine pufera sa zrakom, te se dodaje točno izvagana masa Fe^{2+} - soli i u istom trenutku se uključi štoperica. Oksidacija se pri pH = 7,61 provodi u vremenu od 3, 6, 9 i 11 minuta, tako da se za svako mjerenje priprema svježa otopina Fe^{2+} (ukupno 4 odvage Fe^{2+} - soli). Po isteku vremena oksidacije otopina se odmah zakiseli s nekoliko kapi koncentrirane HCl (do pH \approx 2) da se spriječi daljnja oksidacija. Koncentracija nastalog Fe^{3+} odredi se kompleksometrijskom metodom. Na isti način se izvede oksidacija u puferu pH = 7,93 s tim da se oksidacija provodi 1, 3, 5 i 7 minuta. Rezultati se prikazuju tablično (Tablica 7).

c) Određivanje koncentracije nastalog Fe^{3+} **Princip:**

Koncentracija Fe^{3+} određuje se kompleksometrijskom titracijom u cjelokupnom volumenu otopine.

Potrebni materijal i kemikalije:

- HCl konc., p.a.
- indikator bromfenol plavo, lužnata otopina, c = 0,00147 mol/L
- amonijev acetat, 10% vodena otopina
- octena kiselina, p.a.
- EDTA, c = 0,005 mol/L
- 5-sulfosalicilna kiselina dihidrat u prahu
- indikator papir pH = 0-5.

Postupak:

Otopina se miješa na magnetskoj miješalici te se dodaju 3 kapi indikatora bromfenol plavo i oko 5 mL otopine amonijeva acetata. Nakon toga se naglo dodaje 6 mL octene kiseline. Provjeri se pH (mora biti 2,5 \approx 3), i dodaje na 'vrh špatule' indikator 5-sulfosalicilna kiselina dihidrat u prahu pri čemu se otopina oboji u narančasto-crvenu do

tamno crvenu boju (boja crnog vina). Titrira se na titratoru (Slika 18a) s EDTA do promjene boje u žutu (Slika 18b).



a)



b)

Slika 18. Promjena boje pri kompleksometrijskom određivanju Fe^{3+} .

Izračunavanje koncentracije Fe^{3+} :

$$c(Fe^{3+}) = \frac{c(EDTA) \cdot f(EDTA) \cdot V(EDTA)}{V} \quad (79)$$

gdje je:

$c(Fe^{3+})$ - koncentracija Fe^{3+} , mol/L

$c(EDTA)$ - koncentracija EDTA, mol/L

$f(EDTA)$ - faktor otopine EDTA

$V(EDTA)$ - utrošak EDTA za titraciju uzorka, mL

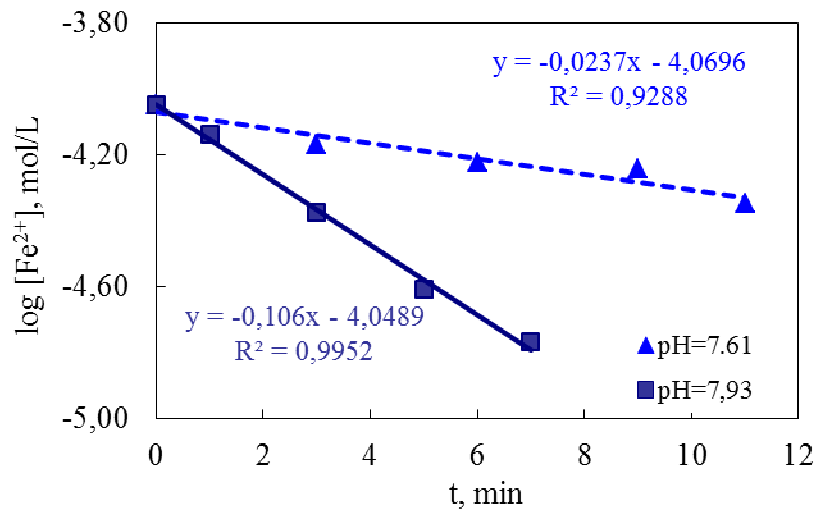
V - volumen uzorka, mL.

Tablica 7. Prikaz eksperimentalnih rezultata.

t min	V(EDTA) mL	[Fe ³⁺] mol/L	[Fe ²⁺] mol/L	log[Fe ²⁺]
pH=7,61				
3				
6				
9				
11				
pH=7,93				
1				
3				
5				
7				

d) Obrada eksperimentalnih rezultata

Koncentracija se Fe²⁺ u vremenu t izračuna iz razlike početne koncentracije Fe²⁺ i koncentracije Fe³⁺ dobivene titracijom nakon oksidacije u vremenu t. Promjena logaritma koncentracije Fe²⁺ s vremenom prikazuje se grafički (PC, Excel), pri čemu se za različite pH vrijednosti dobije linearna ovisnost s pravcima različitih nagiba (Slika 19).



Slika 19. Promjena koncentracije Fe^{2+} s vremenom, pri različitim pH vrijednostima.

Iz nagiba se svakog od pravaca izračuna k_p , tj. prividna konstanta brzine oksidacije Fe^{2+} [min^{-1}], data jednačbom (78):

$$\text{nagib} = -0,434 \cdot k_p ,$$

a zatim se stvarna konstanta brzine reakcije izračuna iz izraza (73).

2. KOAGULACIJA/FLOKULACIJA U KOLOIDNO DISPERZONOM SUSTAVU

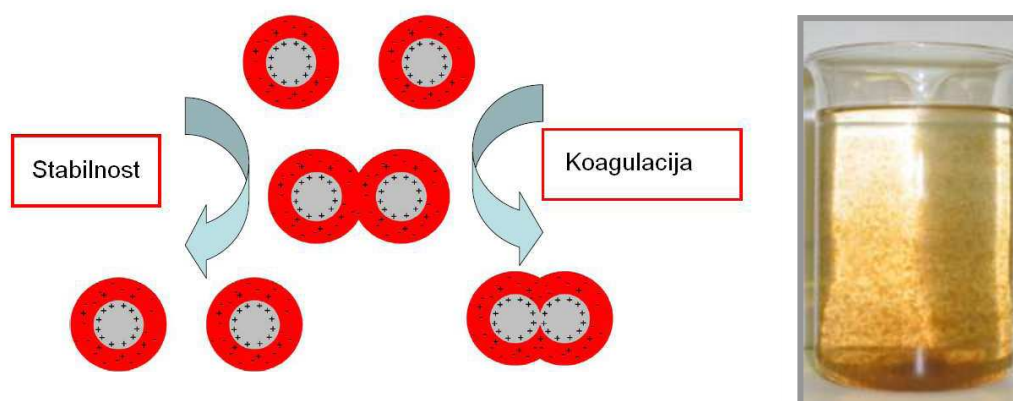
Proces koagulacije/flokulacije ima široku primjenu u pripremi vode za različite namjene i u obradi otpadnih voda. Primjenjuje se za bistrenje mutnih i obojenih površinskih voda, obradu otpadnih voda s visokim sadržajem koloidno raspršenih onečišćujućih čestica, za poboljšanje taloženja čestica nastalih u procesu uklanjanja teških metala kemijskim taloženjem, kod bioloških procesa obrade otpadnih voda (flokulacija mikroorganizama), za uklanjanje algi iz efluenta aeriranih laguna, kondicioniranje otpadnih bioloških muljeva radi lakšeg i efikasnijeg obezvodnjavanja i dr.

Koagulacija i flokulacija su fizikalno-kemijski procesi kojima se koloidne čestice u vodi dodatkom sredstva za koagulaciju/flokulaciju destabiliziraju i aglomeriraju u krupne čestice koje se lako talože i filtriraju. Koloidne čestice imaju promjer 10^{-9} - 10^{-6} m i u vodenoj otopini se kreću u električnom polju, što ukazuje na njihov naboj (pozitivan ili negativan). Većina koloida koja se javlja u prirodnim vodama ima negativan naboj.

Zbog naboja i veličine koloidne čestice imaju koagulativnu i kinetičku stabilnost i da bi se uklonile iz koloidno disperznog sustava, nužno ih je destabilizirati i povećati. To se zbiva kroz dva stupnja (Slika 20):

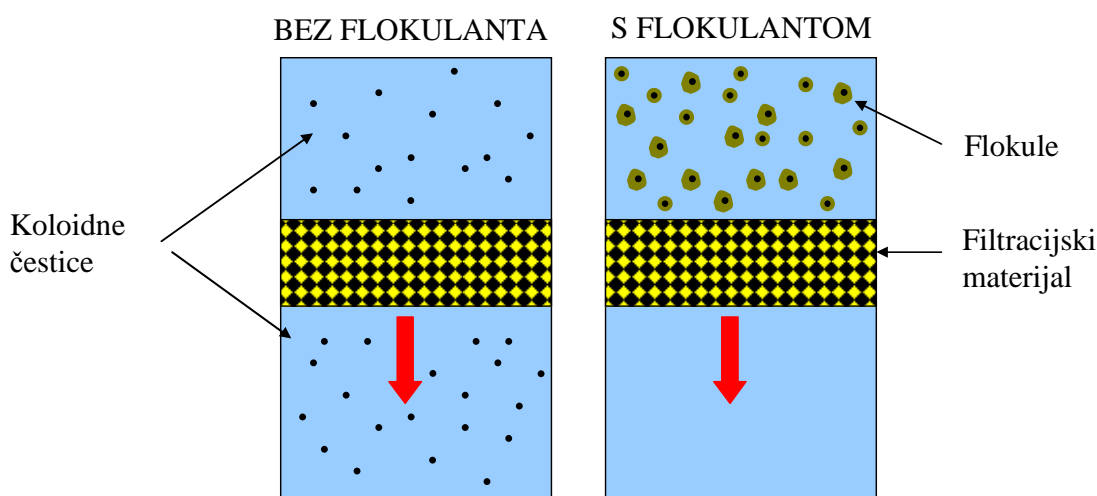
- koagulacija ili zgrušavanje, tj. destabiliziranje čestica smanjenjem odbojnih sila zbog istovrsnog naboja

- flokulacija ili pahuljičenje, tj. povezivanje destabiliziranih čestica i stvaranje većih nakupina (aglomerata) koje se mogu taložiti djelovanjem sile gravitacije.



Slika 20. Shematski prikaz koagulacije i nastanak flokula.

Neutralizacija naboja koloidne čestice i njeno uklanjanje iz vode provodi se dodatkom sredstava za koagulaciju/flokulaciju, te se one mogu ukloniti iz vode gravitacijskim taloženjem i/ili filtracijom, a što je slikovito prikazano na Slici 21.



Slika 21. Prikaz propuštanja koloidne disperzije kroz filtracijski materijal bez i s dodatkom flokulanta.

Kao sredstva za koagulaciju/flokulaciju koriste se različite organske i anorganske tvari. Najčešća anorganska sredstva za flokulaciju su $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i FeCl_3 . Otapanjem u vodi ove soli hidratiziraju stvarajući hidratizirane komplekse $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ i $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, koji prolaze kroz seriju hidrolitičkih reakcija u kojima se molekule H_2O iz hidratiziranog sloja zamjenjuju s OH^- stvarajući različite polinuklearne specije ovisno o pH vrijednosti otopine.

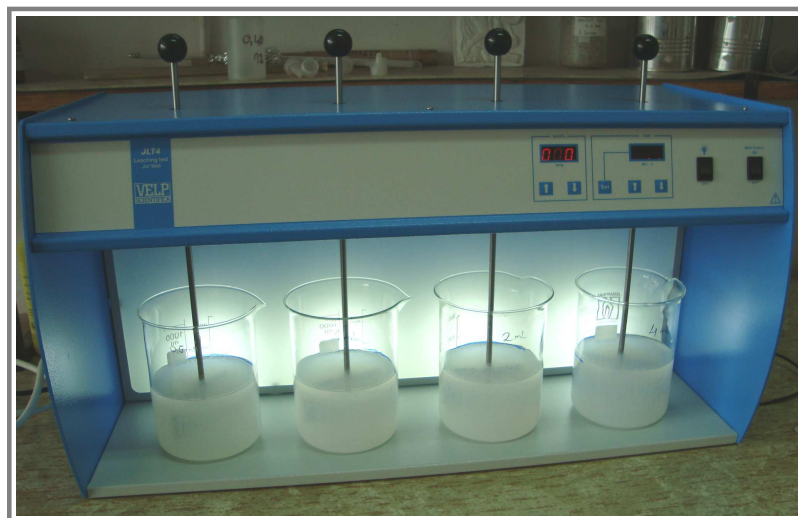
Od organskih sredstava za koagulaciju/flokulaciju najčešće se upotrebljavaju organski polimerni flokulanti tzv. polielektroliti. Polielektroliti su razgranate dugolančane organske molekule koje na sebi nose naboje. Na tržištu se organski polielektroliti pojavljuju pod komercijalnim nazivima:

- flokal A (130A, 120A, 137A)
- flokal N
- Hercofloc (818A, 831A, 827N, 815C) i dr.

Oznaka “A” ukazuje da se radi o anionskom flokulantu - ima negativan naboj. Oznaka “N” ukazuje da se radi o neionskom flokulantu - tj. bez naboja, i djelovanje neionskog flokulanta zasniva se na polarnosti molekule. Oznaka “C” ukazuje da se radi o kationskom flokulantu - ima pozitivan naboj.

2.1. Određivanje vrste i optimalnog dodatka flokulanta

Izbor vrste i optimalnog dodatka flokulanta za svaku koloidnu disperziju može se izvršiti samo temeljem eksperimentalnih rezultata dobivenih u laboratoriju JAR-testom (Slika 22). JAR test je vrlo jednostavan i brz način određivanje optimalnih uvjeta za provedbu koagulacije/flokulacije. Vrijeme potrebno za koagulaciju/flokulaciju ovisi o kakvoći vode, vrsti i koncentraciji koloidnih čestica, temperaturi, pH vrijednosti, te vrsti i količini dodanog sredstva za flokulaciju.



Slika 22. Uređaj za JAR-test.

VJEŽBA 4.

Ispitivanje koagulacije/flokulacije koloidno raspršenih čestica u vodi JAR-testom

Zadatak:

- Ispitati učinkovitost različitih vrsta sredstava za koagulaciju/flokulaciju. Na temelju dijagrama promjene visine taloga s vremenom taloženja, izračunati brzinu taloženja, te izvesti zaključke o učinkovitosti pojedinog sredstva za koagulaciju/flokulaciju.
- Odrediti optimalni dodatak odabranog flokulanta. Na temelju dijagrama ovisnosti brzine taloženja o količini dodanog flokulanta odrediti optimalni dodatak.

Princip:

U koloidnoj disperziji prati se promjena visine sloja taloga s vremenom uz dodatke različitih sredstava za flokulaciju.

Pribor i uređaj:

- graduirane staklene čaše od 500 mL
- graduirana menzura od 500 mL
- uređaj za JAR - test.

Potrebni materijal i kemikalije:

- koloidna disperzija
- flokulanti:
 - vodena otopina FeCl_3 : 0,1 ili 1%
 - vodena otopina 130A: 0,05% ili 0,5%
 - vodena otopina 815C: 0,05% ili 0,5%.

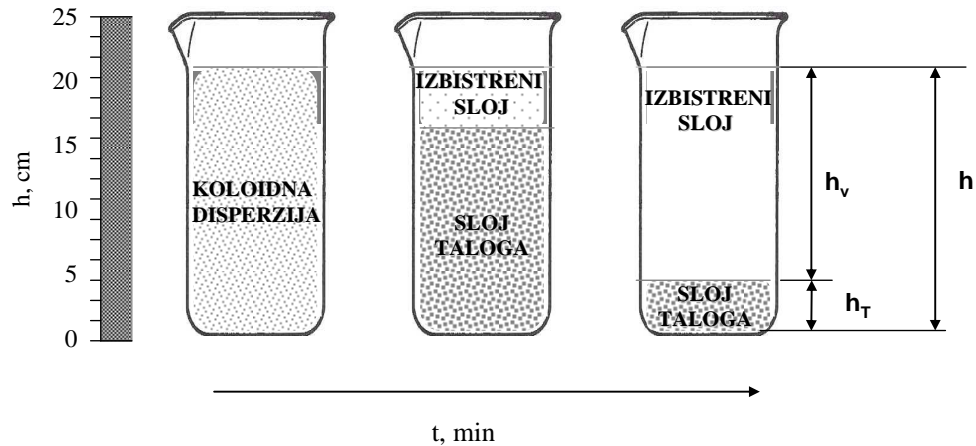
Postupak:***Izbor flokulanta***

U četiri staklene čaše odmjeri se volumen od 500 mL koloidne disperzije te se stave u JAR uređaj (Slika 22) na miješanje brzinom od ≈ 100 o/min. Zatim se prati brzina spuštanja taloga, tj. promjena visine taloga s vremenom, počevši od prve čaše u koju se ne dodaje flokulant. Dalje se u preostale tri čaše s koloidnom disperzijom redom dodaje po 2 mL različitih flokulanata i to u drugu čašu otopina FeCl_3 , u treću otopina 130A, a u četvrtu otopina 815C. Nakon dodatka svakog flokulanta, otopina se lagano promiješa (30-50 o/min), prelije u baždarenu menzuru od 500 mL te se prati promjena visine taloga s vremenom (svakih 20-60 s). Kada se visina taloga s vremenom više ne mijenja, očita se volumen suspenzije (volumen mokrog taloga, V_{MT}), sadržaj iz menzure se dekantira, profiltrira, a talog osuši na temperaturi od 105 °C i izvaže (masa suhog taloga, m_{ST}).

Određivanje optimalnog dodatka flokulanta

U četiri staklene čaše JAR uređaja odmjeri se volumen od 500 mL koloidne disperzije. Nakon miješanja od 2-3 minute (oko 100 o/min), u čaše s koloidnom disperzijom redom se dodaje različiti volumen odabranog flokulanta, i to 0,5, 1, 2 i 4 mL. Nakon dodatka flokulanta, otopina se lagano promiješa (oko 30-50 o/min), prelije se u baždarenu menzuru od 500 mL, te se ponovno prati brzina spuštanja taloga, tj. promjena visine taloga s vremenom.

Shematski prikaz eksperimentalne izvedbe praćenja brzine spuštanja taloga s vremenom prikazan je na Slici 23.



t – vrijeme, min
 h_v – visina izbistrenog sloja, cm
 h_T – visina sloja taloga, cm
 h – ukupna visina $h_v + h_T$, cm.

Slika 23. Shematski prikaz razdvajanja slojeva s vremenom.

Rezultati mjerenja visine sloja taloga s vremenom prikazu se tablično (Tablice 8 i 9).

U cilju određivanja brzine taloženja na temelju eksperimentalnih podataka konstruira se dijagram ovisnosti visine sloja taloga (h_T , cm) o vremenu taloženja (t , min), a što je prikazano na Slici 24. Iz slike je vidljivo da brzina taloženja predstavlja nagib tangente na krivulju u točki $t = t_k$. Tangenta siječe os ordinatu kod vrijednosti $h = h_i$, a koja odgovara visini koloidne disperzije gustoće ρ koja bi sadržavala istu količinu čvrste faze kao početna disperzija. Brzina taloženja se izračunava prema izrazu:

$$v = \operatorname{tg} \alpha = \frac{h_i - h_k}{t_k} \quad (80)$$

gdje je:

v - brzina taloženja, cm/min
 h_i - odsječak tangente na ordinati u vremenu t_k , cm
 h_k - visina taloga u menzuri u vremenu t_k , cm
 t_k - kritično vrijeme, min.

Tablica 8. Prikaz eksperimentalnih rezultata izbora flokulanta.

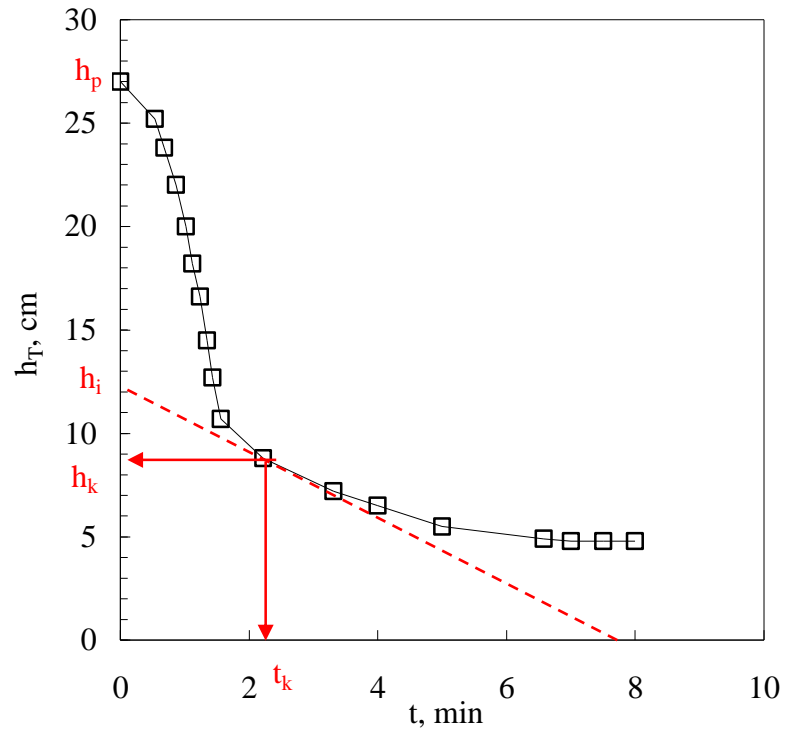
Bez dodatka flokulanta		Uz dodatak 2 mL flokulanta:					
		FeCl ₃		130A		815C	
t	h _T	t	h _T	t	h _T	t	h _T
min	cm	min	cm	min	cm	min	cm

Tablica 9. Prikaz eksperimentalnih rezultata određivanja optimalnog dodatka flokulanta.

Volumen odabranog flokulanta, mL							
0,5		1,0		2,0		4,0	
t	h _T	t	h _T	t	h _T	t	h _T
min	cm	min	cm	min	cm	min	cm

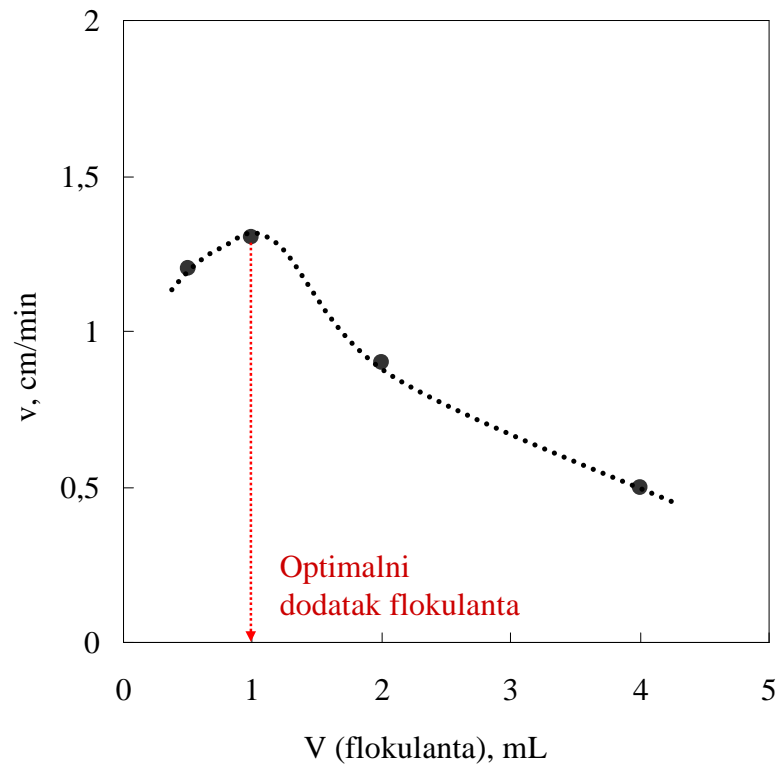
a) Obrada eksperimentalnih rezultata

Eksperimentalni se rezultati promjene visine taloga s vremenom prikažu grafički i izračuna brzina taloženja (Slika 24).



Slika 24. Promjena visine taloga s vremenom.

Iz grafičkog se prikaza ovisnosti brzine taloženja o volumenu dodanog flokulanta (Slika 25) odredi optimalni dodatak flokulanta.



Slika 25. Određivanje optimalnog dodatka flokulanta.

b) Izračunavanje površine taložnika s i bez dodatka flokulanta

Potrebna površina taložnika se izračunava iz sljedeće jednačbe:

$$A = Q \cdot \gamma / \psi \quad (81)$$

gdje je:

A - površina taložnika, m^2

Q - volumni protok suspenzije na ulazu, m^3/h

γ - masena koncentracija krutih čestica u području opadajuće brzine taloženja, kg/m^3

ψ - ukupni maseni fluks, $kg / m^2 h$.

Ukupni maseni fluks, tj. ukupna količina krute faze koja će se istaložiti po jedinici površine u jedinici vremena izračunava se prema sljedećoj jednačbi:

$$\psi = v / [(1/\gamma) - (1/\gamma_{izlaz})] \quad (82)$$

gdje je:

γ - masena koncentracija krutih čestica u području opadajuće brzine taloženja, kg/m^3

γ_{izlaz} - koncentracija krutih čestica na izlazu (masa suhog taloga/volumen suspenzije nakon taloženja, tj. V_{MT}), kg/m^3 .

Koncentracija krutih čestica u području opadajuće brzine taloženja se izračunava prema sljedećoj jednadžbi:

$$\gamma = \gamma_{\text{ulaz}} \cdot h_i / h \quad (83)$$

gdje je:

h - ukupna visina suspenzije, m

h_i - odsječak na y-osi u vremenu t_k , m

γ_{ulaz} - koncentracija krutih čestica na ulazu (masa suhog taloga/volumen suspenzije prije taloženja), kg/m^3 .

Uzimajući kao bazu protok suspenzije na ulazu $Q = 1 \text{ m}^3/\text{h}$, izračunajte potrebnu površinu taložnika za suspenziju s i bez optimalnog dodatka flokulanta. Rezultate prikazati kao u Tablici 10 te ih obrazložiti.

Tablica 10. Izračunavanje površine taložnika.

Suspenzija	V_{MT} L	m_{ST} g	v m/h	γ kg/m^3	γ_{izlaz} kg/m^3	Ψ_{TL} $\text{kg/m}^2 \text{ h}$	A m^2
Bez dodatka flokulanta							
S dodatkom flokulanta							

3. ODREĐIVANJE SADRŽAJA ORGANSKE I ANORGANSKE TVARI U OTPADNOJ VODI

Otpadne vode su po svom kemijskom sastavu vrlo složene. Mogu sadržavati mnoge organske i anorganske spojeve. Zato je skoro nemoguće odrediti potpunu kemijsku analizu za mnoge otpadne vode. Iz toga razloga se često onečišćenje otpadnih voda ocjenjuje preko nespecifičnih pokazatelja koji se svrstavaju u tri skupine:

- fizikalni (filtracijski ostatak, raspršene tvari, mutnoća, salinitet, el. provodnost...)
- kemijski (pH, KPK, BPK₅, potrošnja klora...)
- fiziološki (boja, miris, okus).

Prednost određivanja nespecifičnih pokazatelja je što se brzo i lako određuju, daju informaciju o porijeklu otpadne vode, kao i o mogućem slijedu postupaka pročišćavanja. Pokazatelji s kojima se izražava sadržaj organske tvari u otpadnoj vodi mogu se odrediti analitičkim metodama koje se dijele u dvije skupine:

Skupina 1. Kisik kao pokazatelj

- TPK - teorijska potrošnja kisika
- UPK - ukupna potrošnja kisika
- KPK - kemijska potrošnja kisika
- BPK - biokemijska potrošnja kisika.

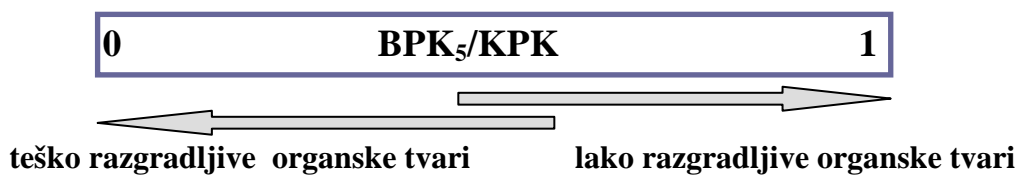
Skupina 2. Ugljik kao pokazatelj

- TOC - teorijski organski ugljik
- UOC - ukupni organski ugljik.

Iz skupine u kojoj je kisik pokazatelj sadržaja organske tvari najčešće se za ocjenu kakvoće vode koristi KPK i BPK.

Kemijska potrošnja kisika u vodi obuhvaća sve spojeve koji se mogu oksidirati jakim kemijskim oksidansom, tj. sve topljive organske tvari u vodi bez obzira jesu li biorazgradljive, te prisutne anorganske soli (sulfidi, sulfiti i soli metala niže valencije), osim amonijaka i ugljikovodika netopljivih u vodi (razna mineralna ulja).

Biokemijska potrošnja kisika obuhvaća biološki razgradljive organske tvari, koje se oksidiraju djelovanjem mikroorganizama uz prisutnost kisika. Omjer BPK_5/KPK može poprimiti vrijednosti od 0 do 1, kao što je shematski prikazano na Slici 26.



Slika 26. Shematski prikaz omjera BPK_5/KPK u ovisnosti o biološkoj razgradljivosti organske tvari.

3.1. Kemijska potrošnja kisika (KPK)

Kemijska potrošnja kisika je mjera kisikovog ekvivalenta sadržaja organskih i anorganskih tvari u vodi koje su podložne oksidaciji s jakim oksidansom (npr. bikromatom ili permanganatom) i izražava se u $mg\ O_2/L$ vode. Za određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK) mogu se koristiti dvije metode:

- **Bikromatna metoda (KPK_{Cr})**
- **Permanganatna metoda (KPK_{Mn}).**

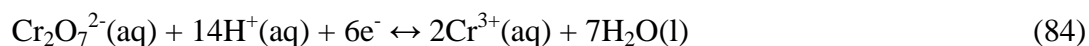
Bikromatna metoda (KPK_{Cr})

Princip određivanja:

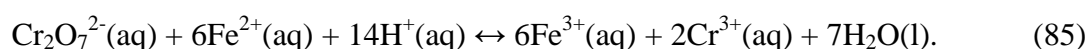
Oksidacija s $K_2Cr_2O_7$ se provodi ključanjem uzorka uz refluks u jako kiseloj otopini koja se postiže dodatkom koncentrirane H_2SO_4 i uz Ag_2SO_4 kao katalizatora

koji potpomaže bolju oksidaciju organskih sastojaka. Višak bikromata se titrira s amonijevim željezo(II)sulfat heksahidratom, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, uz indikator feroin. Oksidacija sastojaka u vodi pomoću bikromata, a zatim titracija s $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zbiva se prema reakcijama:

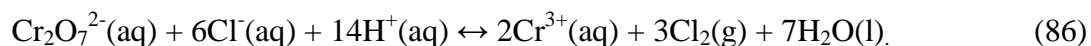
oksidacija tvari sa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, uz njegovu redukciju do Cr^{3+} :



titracija neizreagiranog bikromata s Fe^{3+} iz $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



Ako su u vodi prisutni kloridni ioni, oni se također mogu oksidirati s bikromatom prema reakciji:



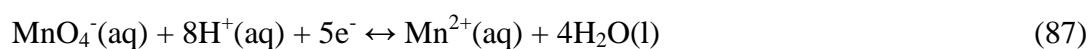
Pri niskim koncentracijama kloridnih iona, oksidacija s bikromatom se može zanemariti, dok se pri visokim koncentracijama oksidacija sprječava dodatkom HgSO_4 .

Permanganatna metoda (KPK_{Mn})

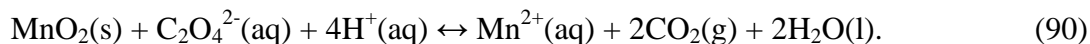
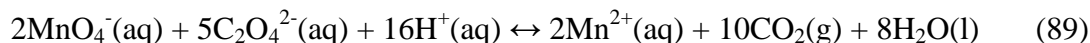
Princip određivanja:

Oksidacija s KMnO_4 provodi se u kiseloj otopini uz dodatak koncentrirane H_2SO_4 pri temperaturi vrenja. Kao katalizator i za uklanjanje interferencija klorida dodaje se AgNO_3 . Neizreagirani permanganat se titrira s $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ u višku, koji se retitrira s KMnO_4 . Oksidacija sastojaka u vodi i titracije mogu se prikazati sljedećim reakcijama:

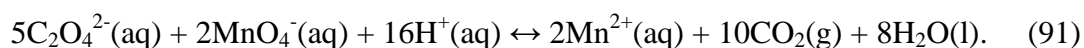
oksidacija tvari s KMnO_4 uz njegovu redukciju do Mn^{2+} :



titracija neizreagiranog KMnO_4 s $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



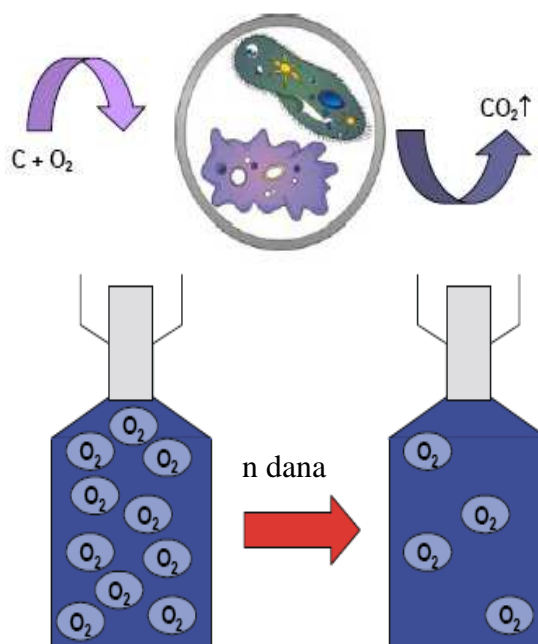
Retitracija neizreagiranog $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ s KMnO_4 :



3.2. Biokemijska potrošnja kisika (BPK)

Biokemijska potrošnja kisika jedan je od najčešće korištenih parametara određivanja organskog onečišćenja prirodnih i otpadnih voda. Organske tvari podliježu mikrobiološkim procesima razgradnje zbog čega predstavljaju neposrednu opasnost za prirodni recipijent jer se procesima oksidacije troši O_2 otopljen u vodi (Slika 27). Osnovni zadatak je odrediti količinu biorazgradljive organske tvari što nije moguće učiniti izravno. Zato se kao mjera količine organskih tvari podložnih razgradnji koristi kisikov ekvivalent organske tvari određen preko biokemijske potrošnje kisika u BPK testu.

Biokemijska potrošnja kisika predstavlja količinu kisika potrebnu za biološku razgradnju organskih tvari u vodi djelovanjem mikroorganizama pri 20 °C. Izražava se u mg O_2 u litri vode, i označava se kao BPK. Najčešće se određuje za vrijeme inkubacije, tj. biološke razgradnje tijekom 5 dana, pa se označava i kao BPK_5 . Vrijeme od 5 dana i temperatura 20 °C su uzeti kao definirani čimbenici za provedbu testa određivanja BPK_5 .



Slika 27. Shematski prikaz promjene koncentracije kisika pri aerobnoj biološkoj razgradnji organske tvari.

Metode za određivanje BPK_5 razlikuju se prema tome kako određuju koncentraciju, odnosno promjenu koncentracije kisika s vremenom. Koriste se tri metode:

- metoda razrjeđivanja
- manometarska metoda
- kulometrijska metoda.

▪ Metoda razrjeđivanja

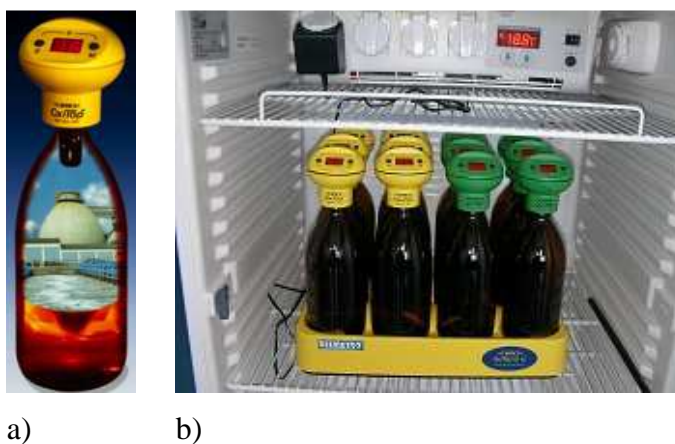
Uzorak vode u kojem se određuje BPK_5 se razrijedi s tolikim volumenom čiste vode koja je zasićena s kisikom i sadrži hranjive soli da se i nakon 5 dana može dokazati prisutnost kisika. Sadržaj kisika se određuje metodom po Winkleru ili elektrokemijskom metodom. Iz razlike koncentracije kisika u ispitivanom uzorku na početku i nakon 5 dana inkubacije izračuna se BPK_5 . Metoda po Winkler-u se temelji na određivanju koncentracije otopljenog kisika jodometrijskom metodom, a elektrokemijski se otopljeni kisik određuje pomoću kisikove osjetljive membranske elektrode polarografskog ili galvanskog tipa. Elektrokemijska metoda je prikladna za terensko

određivanje otopljenog kisika i za vode koje sadrže tvari koje mogu smetati kod primjene jodometrijske Winklerove metode (npr. željezove soli).

▪ Manometrska metoda

Manometarska metoda se temelji na mjerenju pada tlaka u zatvorenoj boci uz konstantnu temperaturu, koja se održava u termostatu. Pad tlaka je povezan s utroškom kisika za biološku razgradnju organske tvari u izmjerenom volumenu otpadne vode.

Mikroorganizmi troše kisik za oksidaciju organske tvari i nastaje CO_2 , koji se apsorbira u NaOH stvarajući vakuum. Promjenu tlaka mjeri elektronski senzor tlaka na OxiTopu pričvršćenom na boci, automatski se mjeri potrošnja kisika i pohranjuje vrijednost svakih 24 sata tijekom 5 dana, te se iz poznavanja volumena vode koja se nalazi u boci može izračunati BPK vrijednost. Na Slici 28 je prikazana boca za određivanje BPK i set od 12 boca s pripadajućim senzorima, elektromagnetskom miješalicom s 12 mjesta i termostatom radi osiguravanja konstantne temperature tijekom određivanja.



Slika 28. a) Boca s OxiTopom, b) Instrumentalni set za određivanje BPK manometarskom metodom.

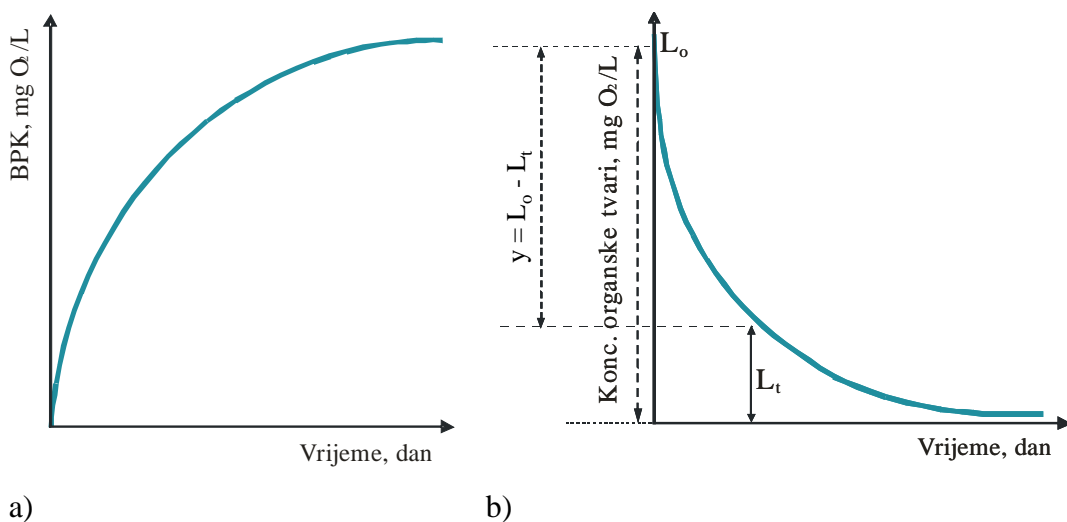
▪ Kulometrijska metoda

Kisik koji se troši na oksidaciju organske tvari u uzorku vode, nadoknađuje se elektrolizom. Tako je količina potrošenog kisika proporcionalna količini kisika proizvedenom elektrolizom, a što se mjeri količinom utrošene struje.

Za određivanje BPK najčešće se koristi metoda razrjeđivanja uz određivanje kisika po Winkleru.

3.3. Kinetika biokemijske razgradnje organske tvari

Tijekom razgradnje organske tvari biokemijska potrošnja kisika neprestano raste, tj. koncentracija otopljenog kisika neprekidno opada. Aerobni mikroorganizmi prisutni u vodi troše kisik, a kao supstrat koriste biorazgradljivu organsku tvar. Ukoliko organska tvar sadrži i organske spojeve dušika, biokemijsku potrošnju kisika u vodi je potrebno pratiti dulje od 5 dana. Grafički prikaz promjene BPK vrijednosti, tj. otopljenog kisika utrošenog za biorazgradnju organske tvari pri provedbi BPK testa, te krivulja biorazgradnje organske tvari u vodi prikazane su na Slici 29 a) i b).



Slika 29. a) BPK krivulja, b) Krivulja biorazgradnje organske tvari u vodi.

Krivulja BPK prikazana na Slici 29 b) može se opisati matematičkim modelom, u kojem je reakcija razgradnje organske tvari prikazana kao reakcija prvog reda:

$$\frac{dL}{dt} = -k_r \cdot L_t \quad (92)$$

gdje je:

L_t - koncentracija organske tvari u vremenu t, mg O₂/L

dL/dt - brzina razgradnje organske tvari, mg/(L dan)

t - vrijeme inkubacije, dan

k_r - konstanta brzine razgradnje, dan⁻¹.

Biološkom razgradnjom se s vremenom smanjuje koncentracija organske tvari, pa je $dL/dt < 0$ (Slika 29b). Da se dobije početna koncentracija organske tvari L_o , jednadžba (92) se integrira od nultog vremena, koje odgovara početnoj koncentraciji organskih tvari L_o , do vremena t , koje odgovara koncentraciji L_t :

$$\ln\left(\frac{L_t}{L_o}\right) = -k_r \cdot t \quad (93)$$

odnosno

$$\log\left(\frac{L_t}{L_o}\right) = \frac{-k_r \cdot t}{2,303} \quad (94)$$

ako se uzme da je $k_r/2,303 = k$ dobije se:

$$\frac{L_t}{L_o} = 10^{-k \cdot t} \quad (95)$$

$$L_t = L_o \cdot 10^{-k \cdot t} \quad (96)$$

Neka je y količina organske tvari razgrađene do vremena t :

$$y = L_o - L_t \quad , \quad (97)$$

a y također predstavlja i količinu potrošenog O_2 do vremena t , koja odgovara ordinati BPK krivulje na Slici 29b.

Supstitucijom jednadžbe (96) u (97) dobiva se:

$$y = L_o (1 - 10^{-k \cdot t}) \quad (98)$$

što predstavlja matematički model za BPK krivulju. Iz jednadžbe (98) slijedi da za vrlo dugo vrijeme oksidacije (tj. kad $t \rightarrow \infty$), $y = L_o$. Logaritamski oblik jednadžbe (96) predstavlja jednadžbu pravca:

$$\log L_t = \log L_o - k \cdot t \quad (99)$$

iz koje se može odrediti konstanta brzine reakcije (k) i početna koncentracija organske tvari (L_o).

Za izračunavanje konstante brzine reakcije i početne koncentracije organske tvari razvijeno je više metoda, od kojih su najpoznatije tri i to:

- Logaritamsko - diferencijalna metoda
- Thomas-ova grafička metoda
- Metoda momenta.

VJEŽBA 5.

Određivanje kemijske potrošnje kisika bikromatnom metodom

Zadatak:

- Odrediti kemijsku potrošnju kisika (KPK) uzorka otpadne vode bikromatnom metodom te dobivene rezultate prikazati tablično (Tablica 11).
- Usporediti rezultate s rezultatima dobivenim za BPK₅ (Vježba 6) i objasniti ih.

Princip:

Određivanje KPK u uzorku otpadne vode provodi se oksidacijom s $K_2Cr_2O_7$ uz H_2SO_4 ključanjem uzorka uz refluks. Kao katalizator koristi se Ag_2SO_4 , a $HgSO_4$ za uklanjanje interferencija klorida. Višak bikromata se titrira s amonijevim željezovim(II)sulfat heksahidratom, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, uz indikator feroin.

Pribor i uređaji:

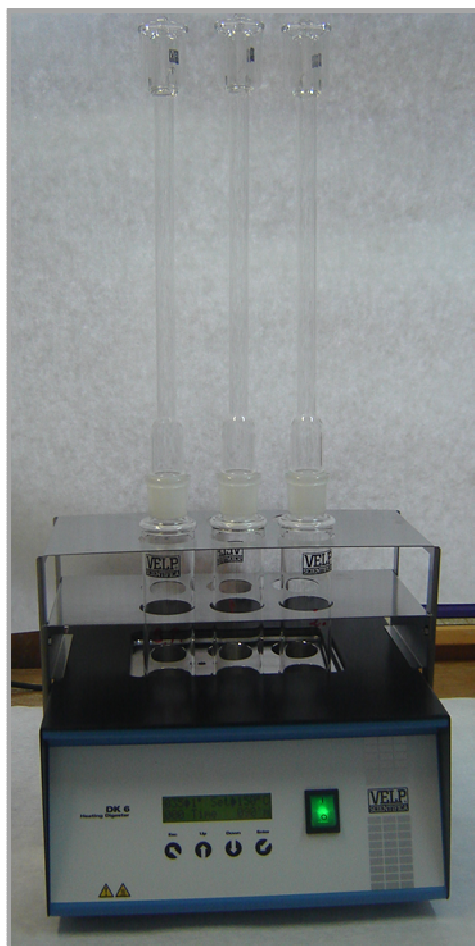
- 6 kiveta, 200 mL
- 6 zračnih hladila
- pipete od 3, 5 i 10 mL
- uređaj za određivanje KPK.

Potrebni materijal i kemikalije:

- otpadna voda
- $K_2Cr_2O_7$, $c = 0,0417 \text{ mol/L}$
- H_2SO_4 konc. s Ag_2SO_4
- $HgSO_4$ u prahu
- feroin indikator, $c = 0,025 \text{ mol/L}$
- $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $c = 0,05 \text{ mol/L}$.

Postupak:

U tri kivete ulije se po 5 mL destilirane vode (za slijepu probu) dok se u preostale tri kivete ulije po 5 mL uzorka otpadne vode. U svaku od kiveta nadalje se dodaje oko 0,1 g HgSO_4 , zatim po 3 mL otopine kalijeva bikromata, $c = 0,0417 \text{ mol/L}$ i na kraju po 7 mL koncentrirane H_2SO_4 s Ag_2SO_4 (lagano uz stjenku kivete). Na kivete se stave zračna hladila i sve se zajedno ostavi ključati oko dva sata (Slika 30). Poslije ključanja zračna se hladila isperu s malo destilirane vode, a sadržaj iz kiveta se prelije u Erlenmeyerove tikvice. Nakon hlađenja u svaku od tikvica doda se po 3 kapi feroin indikatora, te se titrira s otopinom $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ koncentracije $0,05 \text{ mol/L}$. Prijelaz boje ide od žute, žuto-zelene, zelene do crvene boje.



Slika 30. Uređaj za određivanje KPK vrijednosti ključanjem uz refluks.

Vrijednost KPK izračunava se iz izraza:

$$\text{KPK} = \frac{(b - a) \cdot c(\text{Fe}^{2+}) \cdot f(\text{Fe}^{2+}) \cdot \frac{1}{4} M(\text{O}_2)}{V} \cdot 1000 \quad (100)$$

gdje je:

KPK - kemijska potrošnja kisika, mg O₂/L

b - volumen otopine Fe²⁺ utrošen za titraciju slijepa probe, mL

a - volumen otopine Fe²⁺ utrošen za titraciju uzorka otpadne vode, mL

c(Fe²⁺) - koncentracija otopine Fe²⁺ (c = 0,05 mol/L)

f(Fe²⁺) - faktor otopine Fe²⁺ koncentracije 0,05 mol/L

V - volumen uzorka otpadne vode koja se ispituje, mL

1/4 - iz stehiometrije reakcija koje se zbivaju pri titraciji

M(O₂) - molarna masa kisika, g/mol.

Dobiveni eksperimentalni rezultati prikazuju se u Tablici 11.

Tablica 11. Prikaz eksperimentalnih rezultata određivanja KPK.

Broj uzorka	b mL	a mL	V _{uzorka} mL	KPK mg O ₂ /L	KPK _{sr} mg O ₂ /L
1					
2					
3					

VJEŽBA 6.

Kinetika biokemijske razgradnje organske tvari

Zadatak:

- Pripremiti zadano razrjeđenje (R) otpadne vode i odrediti koncentraciju kisika metodom po Winkleru.
- Pratiti biokemijsku potrošnju kisika u uzorku otpadne vode tijekom 5 dana.
- Odrediti masenu koncentraciju otopljenog kisika, $\gamma_o(\text{O}_2)$, neposredno nakon pripreme uzorka, te masenu koncentraciju otopljenog kisika u vremenu t, $\gamma_t(\text{O}_2)$. Izračunati biokemijsku potrošnju kisika i izraziti je u mg O_2/L vode.
- Rezultate prikazati tablično i grafički, te ih usporediti s vrijednosti KPK dobivenoj u Vježbi 5 i objasniti.
- Rezultate biokemijske potrošnje kisika obraditi kinetički prema Logaritamsko - diferencijalnoj metodi. Izračunati konstantu brzine oksidacije (k) organske tvari i početni sadržaj organske tvari (L_o), te izvesti zaključke o točnosti korištenja Logaritamsko - diferencijalne metode.

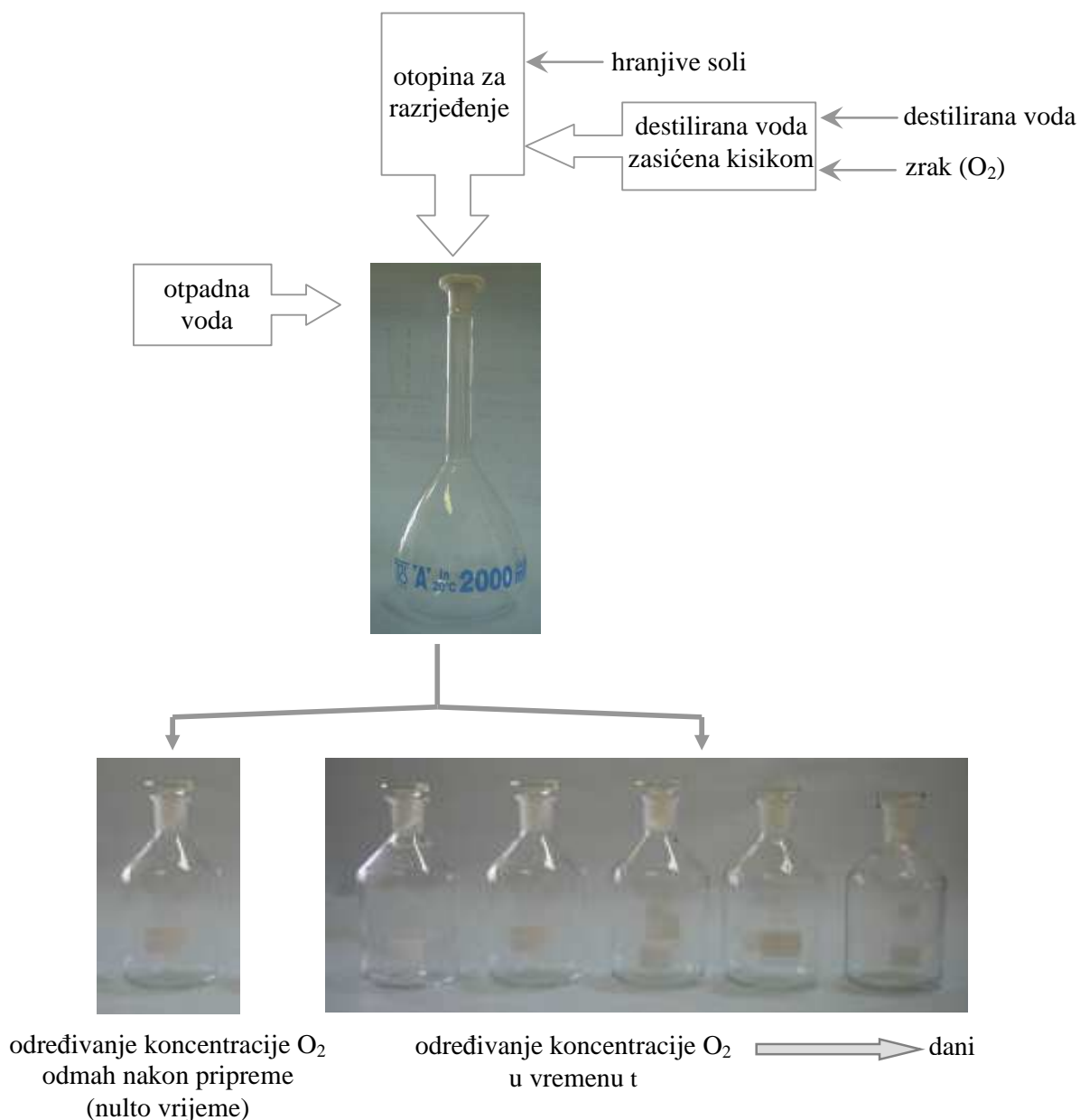
Princip:

Biokemijska potrošnja kisika u otpadnoj vodi metodom po Winkler-u temelji se na određivanju koncentracije otopljenog kisika u uzorku prije i nakon inkubacije u određenom vremenu, u tami pri 20 °C. Razlika između vrijednosti masene koncentracije otopljenog kisika, $\gamma_o(\text{O}_2)$, neposredno nakon pripreme uzorka, te otopljenog kisika određenog u vremenu t, $\gamma_t(\text{O}_2)$, predstavlja biokemijsku potrošnju kisika i izražava se u mg O_2/L vode.

Ako je koncentracija organske tvari u uzorku otpadne vode visoka, potrebno je uzorak razrijediti otopinom za razrjeđenje koja je zasićena kisikom i sadrži hranjive soli nužne za optimalan razvoj mikroorganizama koji svojim metaboličkim procesima razgrađuju organsku tvar i pri tome troše otopljeni kisik.

Biokemijska potrošnja kisika u pripremljenim uzorcima otpadne vode određuje se svaka 24 sata u vremenu do 5 dana.

Shematski prikaz postupka određivanja BPK po Winkleru dat je na Slici 31.



Slika 31. Shematski prikaz postupka određivanja BPK po Winkleru.

Pribor:

- 6 Winkler-ovih boca
- odmjerna tikvica od 2 L
- stakleni lijevak
- trbušaste pipete
- gumeno crijevo.

Potrebni materijal i kemikalije:**- Otopina za razrjeđenje:****➤ Destilirana voda zasićena kisikom iz zraka:**

- U plastičnu se posudu volumena oko 5 L ispunjenu destiliranom vodom uroni gumeno crijevo spojeno na pumpu te propuhuje zrakom tijekom 24 sata da bi se voda zasitila kisikom.

➤ Hranjive soli:

- otopina pufera
- otopina $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- otopina $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- otopina CaCl_2 .

- Kemikalije za određivanje kisika:

- vodena otopina $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- vodena otopina $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- lužnata otopina KJ
- H_2SO_4 , konc.
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $c = 0,025 \text{ mol/L}$
- indikator škrob, 1%-tna otopina.

Postupak:**Priprema otopine za razrjeđenje:**

U odmjernu tikvicu od 2000 mL otpipetira se po 2 mL svake od gore navedenih otopina hranjivih soli te se do meniskusa nadopuni destiliranom vodom zasićenom kisikom.

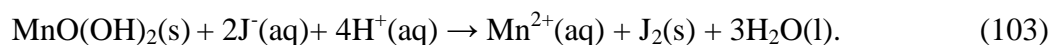
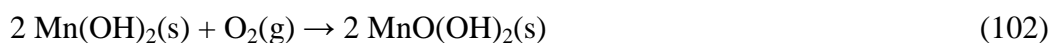
Priprema razrjeđenja R otpadne vode:

U odmjernu tikvicu od 2000 mL otpipetira se određeni volumen uzorka otpadne vode (izračunat iz zadanog razrjeđenja) te do meniskusa nadopuni otopinom za razrjeđenje.

Određivanje biokemijske potrošnje kisika, BPK:

Pripremljenom otpadnom vodom pune se Winkler-ove boce (Slika 31 i Slika 32a) uz pomoć gumenog crijeva koje ide sve do dna boce kako bi se izbjeglo stvaranje mjehurića zraka. Ukupno se napuni 6 Winkler-ovih boca. U prvoj boci odmah se određuje koncentracija kisika, a u ostalim bocama određivanje kisika se izvodi nakon inkubacije u tami pri 20 °C, i to nakon 1, 2, 3, 4 i 5 dana. Koncentracija kisika u prvoj boci se određuje tako da se ispod površine vode pipetom doda 2 mL otopine manganova sulfata i 2 mL lužnate otopine kalijeva jodida (ukupno 4 mL reagensa). Boca se odmah zatvori (pazeći da ne zaostanu mjehurići zraka) i dobro promiješa okretanjem boce nekoliko puta (Slika 32b).

Dodatkom reagensa zbivaju se sljedeće reakcije:



Nakon toga se boca ostavi u mraku 15 minuta pri čemu se stvara pahuljasti talog koji u ovisnosti o koncentraciji kisika poprima boju od bijele preko žute do smeđe (Slika 32c).

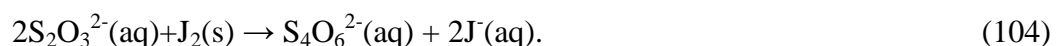


a) b) c)

Slika 32. Winklerova boca: a) napunjena pripremljenom otpadnom vodom, b) nakon dodatka reagensa, c) s pahuljastim talogom nakon inkubacije u tami.

Kada se talog slegne, doda se 2 mL koncentrirane sulfatne kiseline, boca se zatvori i promiješa da se talog otopi. Zatim se sadržaj prelije u čašu od 500 mL, Winklerova boca se ispere s malo destilirane vode, i titrira s otopinom natrijeva tiosulfata koncentracije 0,025 mol/L uz škrob kao indikator (otopina tada poprimi ovisno o koncentraciji kisika svijetlo do tamno plavu boju). Titrira se do obezbojenja (Slika 33).

Titracija nastalog joda s tiosulfatom (Slika 33) zbiva se prema reakciji:



Slika 33. Promjena boje pri titraciji uslijed određivanja BPK.

Biokemijska potrošnja kisika u vremenu t izračuna se prema izrazu:

$$\text{BPK}_t = (\gamma_0 - \gamma_t) \cdot R \quad (105)$$

gdje je:

BPK_t - biokemijska potrošnja kisika u vremenu t , mg O_2/L

γ_0 - mg O_2/L u prvoj boci, tj. na početku (nulto vrijeme)

γ_t - mg O_2/L nakon inkubacije u vremenu t

R - faktor razrijeđenja.

Vrijednosti γ_0 i γ_t izračunavaju se iz izraza:

$$\gamma_0 \text{ ili } \gamma_t = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot f(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \frac{1}{4} \cdot M(\text{O}_2)}{V_{\text{vode}} - V_{\text{reagensa}}} \cdot 1000 \quad (106)$$

gdje je:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ - volumen otopine natrijeva tiosulfata utrošen za titraciju, mL

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ - koncentracija otopine natrijeva tiosulfata, mol/L

$f(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ - faktor otopine natrijeva tiosulfata

V_{vode} - volumen Winkler-ove boce, mL

V_{reagensa} - volumen dodanih reagensa, mL

1/4 - iz stehiometrije reakcija koje se zbivaju pri titraciji

$M(\text{O}_2)$ - molarna masa kisika, g/mol.

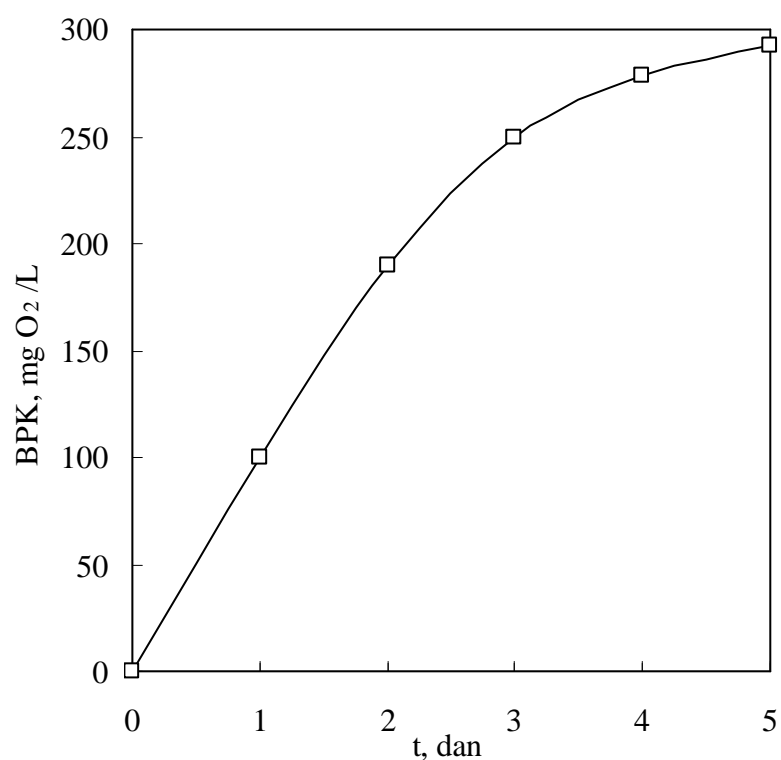
Dobiveni eksperimentalni rezultati prikazuju se u Tablici 12 te grafičkom ovisnošću BPK o vremenu (Slika 34).

Tablica 12. Prikaz eksperimentalnih rezultata određivanja BPK.

t dan	V(Na ₂ S ₂ O ₃) mL	V _{vode} mL	V _{uzorka} mL	γ mg O ₂ /L	BPK mg O ₂ /L
0					
1					
2					
3					
4					
5					

Obrada eksperimentalnih rezultata

a) Nacrtati BPK krivulju grafičkim prikazom BPK vrijednosti iz Tablice 12 u ovisnosti o vremenu (Slika 34).



Slika 34. BPK krivulja - biokemijska potrošnja kisika u ovisnosti o vremenu.

b) Izračunati konstantu brzine razgradnje organske tvari (k) i početnu koncentraciju organske tvari (L_0) primjenom Logaritamsko–diferencijalne metode.

Logaritamsko-diferencijalna metoda temelji se na diferenciranju jednadžbe (98) po vremenu t :

$$\frac{dy}{dt} = v = L_0 \cdot (-10^{-k \cdot t}) (\ln 10) (-k) \quad (107)$$

odnosno

$$\frac{dy}{dt} = v = 2,303 L_0 \cdot k \cdot 10^{-k \cdot t} \quad (108)$$

gdje je:

v - brzina potrošnje kisika, mg O_2 /(L dan).

Logaritamski oblik jednadžbe (108) je jednadžba pravca gdje se k može izračunati iz nagiba pravca, a L_0 iz odsječka na ordinati:

$$\log v = \log (2,303 L_0 \cdot k) - k \cdot t . \quad (109)$$

Obrada eksperimentalnih rezultata provodi se:

Korak 1 - Nacrta se BPK krivulja - eksperimentalni rezultati utroška kisika u ovisnosti o vremenu (točke koje odstupaju od krivulje treba odbaciti).

Korak 2 - U semi-log grafu prikaže se ovisnost dnevne razlike utroška kisika o vremenu ($\Delta y/\Delta t$ vs. vrijeme). Vremenski intervali se obično uzmu 0, 1, 2, 3...dana tako da je $\Delta t = 1$. Vrijednosti za Δy se crtaju u odnosu na vrijeme koje odgovara srednjoj vrijednosti intervala (npr. vrijednost Δy koje odgovara intervalu 0 - 1 dana se crta za $t = 0,5$ dana). Nacrta se pravac kroz točke koje pokazuju najbolje slaganje.

Korak 3 - Iz pravca određenog u Koraku 2 i prema jednadžbi (109) slijedi da je:

$$k = - (\text{nagib pravca}) \quad (110)$$

$$\log [2,303 L_0 \cdot k] = \text{odsječak pravca na osi } y \quad (111)$$

$$L_o = [\text{antilog}(\text{odsječak})/(2,303 \cdot k)]. \quad (112)$$

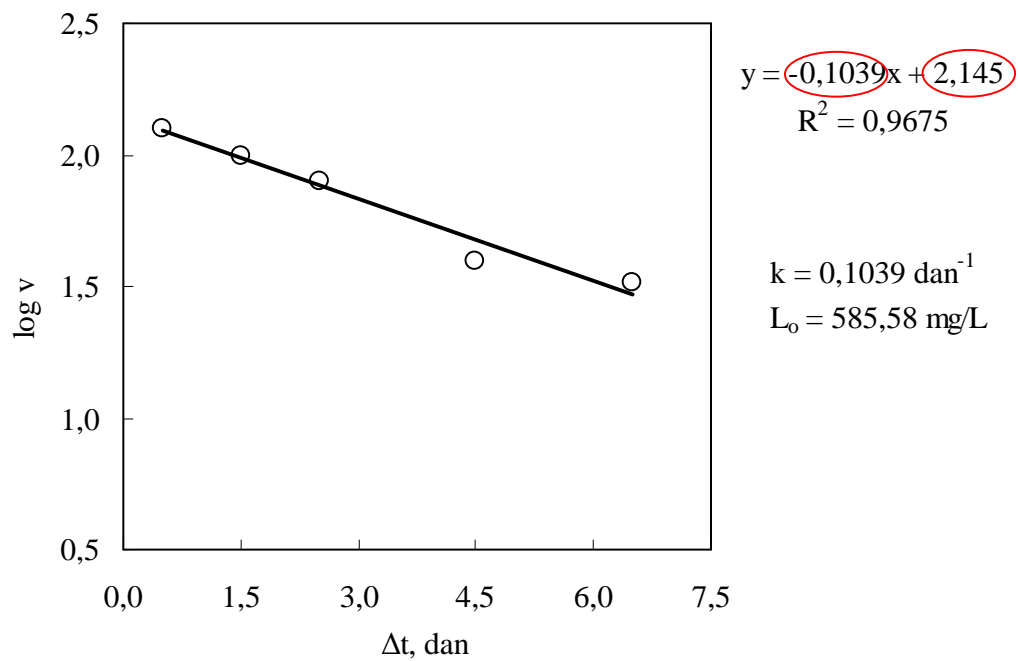
Prema tome, konstanta brzine razgradnje organske tvari k i početna koncentracija organske tvari L_o se izračunaju prema jednadžbi (110), odnosno (112).

Primjer proračuna:

U Tablici 13 prikazani su eksperimentalni rezultati praćenja biološke razgradnje organske tvari temeljem kojih je nacrtana BPK krivulja (Slika 34). Na Slici 35 prikazana je ovisnost $\Delta y/\Delta t$ vs. vrijeme, a iz nagiba i odsječka pravca izračunati su k i L_o korištenjem metode najmanjih kvadrata.

Tablica 13. Obrada eksperimentalnih rezultata prema Logaritamsko-diferencijalnoj metodi.

t dan	Δt dan	BPK (y) mg O ₂ /L	Δy mg O ₂ /L	$v=\Delta y/\Delta t$ mg O ₂ /L dan	log v
0					
1					
2					
3					
4					
5					



Slika 35. Linearna ovisnost brzine potrošnje kisika o vremenu.

4. Literatura

1. L. D. Benefield, J. F. Judkins, B. L. Weand, *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1982, 77-87, 211-238, 457-470.
2. P. Berbrnni, G. Galassi, *Chimica ed ecologia delle acque*, Etas Libri S. p. A., Milano, 1978, 97-101.
3. E. E. Baruth, *Water Treatment Plant Design*, 4th Edition, McGraw-Hill, Inc., New York [etc.], 2005, 6.1-6.25.
4. D. Hendricks, *Water Treatment Unit Processes*, Taylor and Francis Group, Boca Raton [etc.], 2006, 139-199, 277-397.
5. R. S. Ramalho, *Introduction to Wastewater Treatment Processes*, Academic press, New York [etc.], 1977, 27-39.
6. R. A. Reichle, K. G. McCurdy, L. G. Hepler, *Zinc hydroxide: Solubility product and hydroxy-complex stability constants from 12.5 - 75 °C*, *Can. J. Chem.* **53** (1975), 3841-3845.
7. G. Tchobanoglous, F. L. Burton, H. D. Stensel, *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, 4th Edition, Metcalf & Eddy, Inc., Boston [etc.], 2002, 70-83.
8. <http://water.me.vccs.edu/courses/ENV149/bodb.htm> (7.03.2012.).
9. F. N. Kremer, *Nalkov priručnik za vodu*, JINA, Beograd, 2005., 197-219.
10. A. van Haandel, J. van der Lubbe, *Handbook Biological Wastewater Treatment: Design and Optimization of Activated Sludge System*, Leidschendam, 2007, 7-13.
11. APHA, AWWA, WEF, *Standard Methods for Examinations of Water and Wastewater*, 22nd Edition, Washington D.C., 2012.