Wpływ zanieczyszczeń na biologiczne i chemiczne zapotrzebowanie na tlen w ściekach komunalnych

1. Biologiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT)

Związki organiczne zawarte w wodach naturalnych ulegają rozkładowi wskutek działalności życiowych bakterii i innych drobnoustrojów. W środowisku tlenowym rozwijają się drobnoustroje tlenowe, powodując aerobową mineralizację związków organicznych do dwutlenku węgla, wody, azotanów (III), siarczanów (VI) i innych produktów tlenowych. Z tego wynika że do mineralizacji związków organicznych zawartych w wodzie jest potrzebna pewna ilość tlenu.

Biologiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT) to pojęcie umowne oznaczające ilość tlenu zużywanego w określonym czasie na utlenienie w warunkach aerobowych substancji organicznych, zawartych w wodzie lub ściekach, przy udziale Żywych bakterii i enzymów pozakomórkowych. Proces biochemicznego utleniania związków organicznych trwa ok. 20 dób, a najintensywniej przebiega w czasie pierwszych pięciu dób. Dlatego też przyjęto oznaczać pięciodniowe biologiczne zapotrzebowanie na tlen tzw. BZT_5 w temperaturze 20 °C. Jest to jeden z ważniejszych wskaźników zanieczyszczenia wód substancjami organicznymi, oznaczany dla kontroli jakości wód, do określania podatności ścieków na biologiczne oczyszczanie, ich wpływu na odbiornik i kontroli pracy oczyszczalni ścieków.

Zasada oznaczenia

Pomiar zawartości tlenu w próbce wody pierwotnej oraz w próbce po 5 dniach inkubacji w temp. 20 ° C. Zawartość tlenu w wodzie można zmierzyć przy użyciu elektrod tlenowych lub metodą Winklera.

Wykonanie ćwiczenia

W celu oznaczenia BZT_5 w wodzie czystej lub słabo zanieczyszczonej należy napełnić 3 butelki inkubacyjne o pojemności 100-150 cm^3 badaną wodą, starając się jej nie napowietrzać, i/lub do wody natlenionej tlenem wprowadzić 1 cm^3 ścieków (syntetycznych lub rzeczywistych) i przenieść do butelek inkubacyjnych. Po napełnieniu butelki zamknąć korkami, zwracając uwagę, aby pod korkiem nie został pęcherzyk powietrza. W jednej butelce oznaczyć początkową zawartość tlenu od razu po napełnieniu z użyciem elektrod tlenowych a następnie mierzyć zawartość tlenu, początkowo co minutę, a następnie co 5 minut. Drugą i trzecią wstawić do szafki do następnej pracowni. Po okresie inkubacji w obu butelkach oznaczyć zawartość tlenu tą samo metodą. Zawartość tlenu rozpuszczonego po inkubacji nie może być mniejsza niż 2 mg O_2/dm^3. W przeciwnym przypadku wodę należałoby rozcieńczyć. BZT_5 wyznaczyć w oparciu o różnice zawartości tlenu w próbce pierwotnej i po 5 dniach inkubacji.

2. Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) i utlenialność

Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) jest pojęciem umownym i oznacza ilość tlenu (w mg/dm^3) pobranego (w warunkach umownych) z utleniacza na utlenienie obecnych w wodzie związków organicznych i niektórych związków nieorganicznych (np. soli Żelaza (II), siarkowodoru, azotanów (III), i innych).

Oznaczenie ChZT musi być wykonywane w ściśle określonych warunkach, ponieważ stopień utlenienia związków organicznych zależy od szeregu parametrów, tj. od rodzaju utleniacza, temperatury, czasu reakcji utleniania. Pośród różnych utleniaczy najbardziej zbliżone do teoretycznego zapotrzebowania na tlen na utlenianie związków organicznych uzyskano przez stosowanie dichromianu(VI) potasu jako utleniacza. Stopień utlenienia związków organicznych dla metody dichromianowej wynosi od 95 do 100 %.

Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania na tlen z zastosowaniem $KMnO_4$ jako utleniacza przyjęto nazywać **utlenialnością**, natomiast metodę z zastosowaniem $K_2Cr_2O_7$ **chemicznym zapotrzebowaniem na tlen** (ChZT). Substancje organiczne występujące w wodach naturalnych utleniane są za pomocą manganianu (VII) średnio w 60%. Utlenialność daje więc tylko przybliżone pojęcie o związkach organicznych zawartych w wodzie.

Najniższą utlenialność wykazują wody artezyjskie ok. 2 mg $(O_2)/dm^3$ i czyste wody powierzchniowe - ok. 4 mg $(O_2)/dm^3$. Dla wód pochodzenia bagiennego utlenialność może dochodzić do 400 mg $(O_2)/dm^3$. Podwyższona utlenialność wody wskazuje na jej zanieczyszczenia i może być powodowana zarówno przez substancje organiczne zawarte w wodzie, jak i przez dopływ ścieków.

Zasada oznaczenia:

Chemiczne zapotrzebowanie na tlen

Zasada oznaczenie ChZT polega na utlenieniu związków organicznych i niektórych nieorganicznych przy pomocy dichromianu (VI) potasu w środowisku kwasu siarkowego w temperaturze wrzenia.

$2K_2Cr_2O_7 + 2\ H_2SO_4 = \ 2\ K_2SO_4 + 4\ CrO_3 + 2\ H_2O$

$4CrO_3 + 6\ H_2SO_4 = 2\ Cr_2(SO_4)_3 + 3\ O_2 + 6\ H_2O$

lub sumarycznie: $2\ Cr_2O_7^{2-} + 16\ H^+ \ = 4\ Cr^{3+} + 3\ O_2 + 8\ H_2O$

Po ostudzeniu roztworu, nadmiar dichromianu(VI) potasu oznaczany jest metodą miareczkową, roztworem siarczanu(VI) żelaza (II) i amonu (soli Mohra) wobec ferroiny (kompleks 1,10-fenantroliny z Fe^{2+}) jako wskaźnika. W trakcie miareczkowania zachodzi reakcja:

$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$

W oznaczeniu ChZT przeszkadzają jony chlorkowe, które mogą reagować z dichromianem potasu, zgodnie z reakcją:

$Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3Cl_2 + 7H_2O$

Utlenialność

Zasada oznaczania utlenialności w środowisku kwaśnym polega na utlenieniu związków organicznych i niektórych łatwo utleniających się nieorganicznych za pomocą manganianu (VII) potasu w temperaturze wrzenia wody.

$4\ MnO_4^- + 12\ H^+ = 4\ Mn^{2+} + 5O_2 + 6\ H_2O$

Następnie do wrzącego roztworu dodaje się nadmiar kwasu szczawiowego. Zachodzi reakcja:

$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$

Nadmiar dodanego roztworu kwasu szczawiowego odmiareczkowuje się roztworem nadmanganianu potasu do barwy jasno-różowej.

Uwaga. W środowisku kwaśnym jony chlorkowe Cl^- mogą także reagować z manganianem(VII) potasu zgodnie z reakcją:

$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$

Metoda oznaczania utlenialności w środowisku kwaśnym może być stosowana tylko dla wód naturalnych, o zawartości jonów chlorkowych nie większych niż 300 mg Cl^-/dm^3

Wykonanie ćwiczenia

Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT)

Do kolby okrągłodennej odmierzyć 20,00 cm^3 badanej próby ścieków (ewentualnie wstępnie rozcieńczonej) i 10,00 cm^3 mianowanego roztworu dichromianu(VI) potasu. Następnie wlać po ściance 40 cm^3 roztworu stężonego kwasu siarkowego(VI) z siarczanem(VI) srebra i natychmiast połączyć kolbę z chłodnicą zwrotną. Roztwór wymieszać i ogrzewać do wrzenia,. Utrzymywać go w tym stanie przez 10 minut. Wyłączyć ogrzewanie i odstawić płaszcz grzejny. Po 10 minutach od wyłączenia ogrzewania spłukać chłodnicę ok. 80 cm^3 wody destylowanej. Odłączyć kolbę od chłodnicy, ochłodzić zawartość a następnie przenieść ilościowo do kolby stożkowej o poj. 300 cm^3. Następnie dodać 5 kropli ferroiny i miareczkować roztworem soli Mohra $(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ do zmiany zabarwienia wskaźnika z zielonego na czerwono-pomarańczowe. Miano $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ ustalić na roztwór dichromianu (VI) potasu o znanym stężeniu.

W tym celu do kolby stożkowej o poj. 300 cm^3 odmierzyć 100 cm^3 wody destylowanej, dodać 30 cm^3 stężonego H_2SO_4, a następnie 10,00 cm^3 mianowanego roztworu $K_2Cr_2O_7$ i 5 kropli ferroiny i miareczkować roztworem siarczanu Żelaza (II) i amonu (soli Mohra) do zmiany zabarwienia z zielonego na czerwono- pomarańczowe.

Utlenialność

Do zlewki o pojemności 250 cm^3 odmierzyć pipetą 1,00 cm^3 badanej wody (lub mniejszą ilość, jeżeli woda jest bardzo zanieczyszczona), dopełnić do objętości 100 cm^3 wodą destylowaną, dodać 10 cm^3 roztworu kwasu siarkowego (1:3) i 10,00 cm^3 roztworu manganianu (VII) potasu. Zlewkę z roztworem wymieszać, a następnie wstawić do wrzącej łaźni wodnej i ogrzewać przez 30 min. Po wyjęciu próbki z łaźni wodnej dodać natychmiast 10,00 cm^3 roztworu kwasu szczawiowego o danym mianie, wymieszać, zaczekać do odbarwienia roztworu a następnie przenieść ilościowo do kolby stożkowej o poj. 300 cm^3 a następnie miareczkować na gorąco roztworem manganianu (VII) potasu do wystąpienia różowego zabarwienia, utrzymującego się przez kilka minut. Miano stosowanego $KMnO_4$ ustalić na roztwór kwasu szczawiowego o znany stężeniu.

W tym celu do kolby stożkowej o poj. 300 cm^3 odmierzyć 100 cm^3 wody destylowanej, 10 cm^3 roztworu kwasu siarkowego (1:3) i 10,00 cm^3 roztworu kwasu szczawiowego. Następnie roztwór ogrzać i miareczkować na gorąco roztworem nadmanganianem potasu do pojawienia się słabo różowego zabarwienia.

UWAGA: roztwory pierwotne manganianu (VII) potasu jak i kwasu szczawiowego należy rozcieńczyć 10x krotnie.

Obliczenia:

Wynik oznaczenia (utlenialność, ChZT, BZT) wyrazić jako ilość mg O_2 przypadający na 1 dm^3 analizowanej wody (mg O_2/1dm^3 wody).

3. Sprawozdanie

Sprawozdanie powinno zawierać krótki wstęp, wyniki, wszystkie obliczenia, krytyczną analizę wyników oraz wnioski.

Zagadnienia

- zanieczyszczenia chemiczne i biologiczne wód
- parametry opisujące czystość wód

- biologiczne zapotrzebowanie na tlen, chemiczne zapotrzebowanie na tlen, utlenialność – pojęcia, metody oznaczania
- pomiary stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie metodą elektrody tlenowej i metodą Winklera (metoda, zasada działania elektrod tlenowych, potencjometria)

Literatura:

1. Praca zbiorowa, Laboratoryjne badania wody, ścieków i osadów ściekowych, Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2007
2. S. Hus, Chemia wody, ścieków i gnojownicy, Wyd. Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław 1995
3. B.E. Gomółkowie, Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998
4. J. Dojlido, J. Zerbe, Fizykochemiczne metody badania wody i ścieków, Wyd. Arkady, Warszawa, 1997
5. E. Szczepaniec-Cięiak, P. Kościelniak, Chemia Środowiska – ćwiczenia i seminaria, cz 1, Rozdział 3 Badania wód i ścieków, Wyd. UJ, Kraków, 1999