

T7TVO 09 OXYGENAČNÍ KAPACITA AERAČNÍHO ZAŘÍZENÍ

STANOVENÍ ROZPUŠTĚNÉHO KYSLÍKU KLASICKOU WINKLEROVOU METODOU

Aby aerobní pochody mohly probíhat, je třeba aerobním mikroorganismům dodávat kyslík. V povrchových vodách se kyslík dostává do roztoku samovolně difúzí hladinou. V čistírenských zařízeních, ve kterých biochemické pochody probíhají mnohem intenzivněji a spotřeba kyslíku je mnohem vyšší než v přirozených podmínkách, dodáváme kyslík provzdušňováním vody stlačeným vzduchem nebo mechanickými aerátory. Z provozních a ekonomických důvodů je velmi důležité znát oxygenační (okysličovací) kapacitu aeračního zařízení, tj. množství kyslíku, které je dané zařízení schopno dodat za jednotku času do jednotky objemu dané nádrže při počáteční nulové koncentraci kyslíku v nádrži.

Oxygenační kapacita byla zavedena do praxe proto, aby bylo možno jednak kvantitativně vyjádřit okysličovací schopnost daného aeračního zařízení a jednak vzájemně porovnávat různá zařízení.

Obecná diferenciální rovnice pro přestup kyslíku do vody:

$$\frac{dc}{dt} = K_L \alpha (c_s - c) \quad (1)$$

kde $K_L \alpha$ celkový objemový koeficient přestupu kyslíku do vody (jednotka 1/h)

t čas (h)

c aktuální koncentrace kyslíku (mg/l)

c_s rozpustnost kyslíku za daných podmínek (mg /l)

Podle rovnice (1) je tedy (pro $c = 0$):

$$OC = K_L \alpha \cdot c_s \quad (2)$$

kde OC - oxygenační kapacita ($\text{g O}_2/\text{m}^3 \cdot \text{h}$) nebo ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$)

Tabulka 1 Rozpustnost kyslíku ve vodě při standardním atmosférickém tlaku vzduchu [2]

T (°C)	c_s (mg.l ⁻¹)	T (°C)	c_s (mg.l ⁻¹)	T (°C)	c_s (mg.l ⁻¹)
10	11,29	16	9,87	22	8,74
11	11,03	17	9,66	23	8,58
12	10,77	18	9,47	24	8,42
13	10,54	19	9,28	25	8,26
14	10,31	20	9,09	26	8,11
15	10,08	21	8,92	27	7,97

Protože celkový koeficient přestupu kyslíku (K_{La}) i rozpustnost kyslíku c_s závisejí na teplotě, je třeba stanovení oxygenační kapacity standardizovat. Za standardní podmínky se bere vodovodní voda o teplotě 20°C.

Oxygenační kapacita daného aeračního zařízení stanovená ve vodovodní vodě je vždy vyšší než kapacita téhož zařízení ve vodě odpadní nebo ve směsi odpadní vody a aktivovaného kalu (aktivační směs). To se obvykle vystihuje následujícím koeficientem:

$$\alpha = \frac{(K_L \alpha)'}{K_L \alpha}. \quad (3)$$

Koeficient α se pohybuje v rozmezí od 0,7 do 0,9. Je proto třeba mít na paměti, že aerační zařízení testovaná ve vodovodní vodě budou v nádržích s aktivační směsí vykazovat oxygenační kapacity o 10 až 30% nižší. Protože koeficient α závisí nejenom na složení odpadní vody, nýbrž i na typu a dynamice aeračního zařízení, je prakticky nemožné určit jeho hodnotu z laboratorních pokusů.

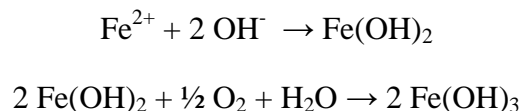
Oxygenační kapacitu můžeme měřit jednak za standardních podmínek OC (ve vodovodní vodě), jednak za provozních podmínek OC/ (v aktivační směsi).

Stanovení OC za standardních podmínek

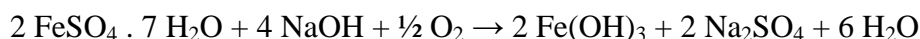
Pro výpočet oxygenační kapacity aeračního zařízení je třeba znát součin K_{La} a hodnotu c_s . Součin K_{La} nelze teoreticky spočítat a proto se stanovuje experimentálně.

Postup:

Aktivační nádrž naplníme vodovodní vodou (3 l) a rozpuštěný kyslík odstraníme z vody. Ve větších provozních nebo poloprovozních nádržích je nejekonomičtější způsob odkysličení pomocí technického síranu železnatého v prostředí hydroxidu sodného. V alkalickém prostředí probíhají reakce:



Čímž se z vody odstraní rozpuštěný kyslík. Ze sumární rovnice vypočítáme potřebné dávky síranu a hydroxidu na 1 mg O_2 :



Na 1 mg O_2 je zapotřebí 35 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a 10 mg NaOH. Dávka NaOH závisí na složení dané vody a má být taková, aby během měření nekleslo pH pod 9,0. Na 1 litr vody přidáme 500 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a 200 mg NaOH (objem nádrže volíme 3 l). Síran železnatý rozpustíme v malém množství vody a přidáme do aktivační nádrže. Po dokonalém promíchání (provzdušňování) se přidá vypočtená dávka NaOH rozpuštěná v malém množství vody, pak za stálého provzdušňování přidáme další roztok 1 M NaOH, až pH směsi dosáhne 9,8 až 10,0.

Po přidání louhu sledujeme barvu směsi, a jakmile zelený odstín z červenohnědého zbarvení téměř vymizí, zapíšeme čas ($t=0$) a začneme odebírat vzorky směsi podle předem připraveného časového plánu (0,1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 25 minut). Zároveň změříme teplotu vody v nádrži (T_1). K odběru použijeme regenerační láhev se zabroušenou zátkou známého objemu. Okamžitě po odběru odstraníme poklepem z každé láhve případné bublinky vzduchu, láhev zazátkujeme a směs důkladně promícháme (pod zátkou nesmí zůstat vzduchová bublina). Koncentraci kyslíku stanovujeme Alsterbergerovou modifikací Winklerovy metody. Vzorky pro stanovení rozpuštěného kyslíku odebíráme tak dlouho, dokud ve dvou za sebou jdoucích stanoveních nezjistíme stejné koncentrace, tuto poslední hodnotu považujeme za rozpustnost c_s v dané vodě za daných podmínek. Na konci pokusu změříme opět teplotu v nádrži (T_2). Jako teplotu pokusu pak bereme průměrnou teplotu .

Stanovení rozpuštěného kyslíku Alsterbergerovou modifikací Winklerovy metody

Princip:

Kyslík rozpuštěný ve vzorku vody reaguje s hydroxidem manganatým v alkalickém prostředí za vzniku ekvivalentního množství hydroxidu manganitého a manganičitého. Mangan s vyšším oxidačním číslem přechází po okyselení roztoku v přítomnosti jodidu opět na iont manganatý, přičemž oxiduje jodid na ekvivalentní množství jodu. Kyslík se tedy stanovuje nepřímo jako jod.

Činidla:

1. *Síran manganatý* (srážecí roztok I) 380 g $MnSO_4 \cdot H_2O$ se rozpustí v destilované vodě a doplní na 1 litr, není-li roztok čirý zfiltruje
2. *Alkalický roztok jodidu* (srážecí roztok II) 350 g NaOH a 300 g KI se rozpustí v destilované vodě a doplní na 1 litr.
3. *Kyselina sírová zředěná* . 1:1 (1 díl koncentrované kyseliny se za stálého míchání vlije do 1 dílu destilované vody)
4. *Thiosíran sodný* – odměrný roztok 0,01 mol/l 2,5 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$, 0,4 g (NaOH při přípravě se užívá destilovaná voda čerstvě převařená a ochlazená)
5. *Síran železnatý heptahydrát* $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$
6. *Kyselina sírová* cca 1 mol.l⁻¹ , 56 ml koncentrované H_2SO_4 se odměří do 500 ml destilované vody v odměrné baňce o objemu 1 litr po zamíchání a ochlazení se doplní po rysku.
7. *NaOH o koncentraci 1 mol/l*
8. *Škrob, indikátorový roztok* 4g rozpustného bramborového škrobu a 0,2 g kys. salicylové se smísí s asi 50 ml destilované vody. Tato suspenze se vlije za stálého míchání do asi 1 l vroucí destilované vody a krátce povaří. Roztok škrobu se musí

při indikaci jodu zbarvovat čistě modře (nikoliv zeleně nebo fialově). Škrob musí být připravován vždy čerstvý!

Pomůcky

1. *Kyslíkovky*, tj. úzkohrdlé reagenční láhve se speciálně zabroušenou zátkou o objemu cca 100 ml 14 kusů
2. *Dělené pipety* s upraveným (nezúženým) ústím nebo dávkovače
3. *Titrační baňky* 500 ml 4 ks
4. *Vzduchovací motorek*
5. *Frita*
6. *Gumové rukavice*
7. *pH papírky*
8. *Teploměr* do 50°C
9. *Plastová nádoba* o objemu 3 l,
10. *Byreta* o objemu 25 ml

Postup:

Do kyslíkovky zcela naplněné vzorkem se přidá (asi 1 cm pod hladinu) 1 ml roztoku síranu manganatého (srážecí roztok I). Další pipetou se ke vzorku přidají 2 ml srážecího roztoku II (roztok hydroxidu sodného s jodidem draselným). Oba roztoky se přidávají pipetami se seříznutým ústím nebo dávkovači pro malé objemy. Láhev se opět uzavře, a to tak, aby pod zátkou nezůstala vzduchová bublina. Hrdlo se opláchne vodou a obsah se důkladně promíchá obrácením, až vznikne vločkovitá, dobře usaditelná sraženina hydroxidu manganu. Obsahuje-li vzorek kyslík, vznikne rezavě hnědá sraženina hydroxidu manganitého. Vzorky bez kyslíku poskytnou bílou sraženinu hydroxidu manganatého.

Po usazení sraženiny hydroxidů manganu (asi 1/3 kyslíkovky) se kyslíková láhev otevře a pipetou s širším ústím, se pod hladinu přidá krouživým pohybem 1,5 ml zředěné kyseliny sírové (1:1, roztok 3). Kyselina musí být přidána rychle, ale opatrně, aby sraženina neunikla z lahve. Kyslíkovka se opět uzavře, obrácením se obsah promíchá. Když se sraženina úplně rozpustí, ponecháme uzavřenou láhev asi 5 minut stát (pokud možno ve tmě). Potom se obsah kyslíkovky přelije kvantitativně do titrační baňky o objemu 500 ml a kyslíkovka se vypláchne destilovanou vodou a zbytek převede do titrační baňky. Uvolněný jód se titruje 0,01 M odměrným, roztokem thiosíranu sodného do světležlutého zbarvení. Potom se přidá cca 1 až 2 ml škrobového indikátorového roztoku a dotitruje se až se modře obarvený roztok zcela odbarví.

Výpočet:

$$c_m(O_2) = \frac{a \cdot c \cdot M(O_2) \cdot 1000 \cdot f_t}{V_1 - V_2} \quad (4)$$

- kde $c_m(O_2)$ - aktuální koncentrace rozpuštěného kyslíku v čase t (mg/l)
 a - spotřeba odměrného roztoku thiosíranu sodného (ml)
 c - přesná koncentrace odměrného roztoku thiosíranu sodného (mol/l)
 $M(O_2)$ - molekulová hmotnost kyslíku (32 g/l)
 f_t - titrační přepočítávací faktor pro jodometrické stanovení kyslíku (1/4)
 V_1 - objem kyslíkovky (ml)
 V_2 - úhrnný objem činidel přidávaných do kyslíkovky (4,5 ml)

$$\text{rozp. kyslík (\% nasycení)} = \frac{c_1}{c_2} \cdot 100$$

- kde c_1 - stanovená maximální koncentrace kyslíku (mg/l)
 c_2 - rovnovážná koncentrace kyslíku (mg/l), odečtená z tabulky 1 pro teplotu vody naměřenou při odběru vzorku.

Poznámka:

Aktuální koncentrace (titr) thiosíranu sodného 0,01 M:

Aktuální koncentrace tohoto roztoku se stanoví tak, že se do zabroušené Erlenmayerovy baňky nalije asi 100 ml destilované vody, rozpustí se 0,5 g KI, přidá se 5 ml zředěné kyseliny sírové (1 mol/l) a odměří se 5 ml standardního roztoku dichromanu draselného o koncentraci 1/120 mol.l⁻¹. Po promíchání se roztok ponechá po dobu 5 minut v temnu. Po této době se zředí asi na 200 ml a titruje se odměrným roztokem thiosíranu. Jako indikátor se používá 1-2 ml škrobového roztoku. Titr se vypočítá podle vztahu:

$$c_{(B)} = \frac{V_0 \cdot c_{(C)} \cdot f_i}{V_C} \quad (6)$$

- kde $c_{(B)}$ - skutečná látková koncentrace standardního odměrného roztoku
 V_0 - objem odměrného roztoku standardu odměřený pro stanovení (ml)
 $c_{(C)}$ - látková koncentrace roztoku standardu (mol.l⁻¹)
 V_C - objem odměrného roztoku, jehož titr stanovujeme, spotřebovaný při titraci do bodu ekvivalence (ml)
 f_i - přepočítávací titrační faktor pro dané stanovení (=6)

Vyhodnocení výsledků (stanovení oxygenační kapacity v čisté vodě)

Při zpracování výsledků vycházíme z rovnice (1), po integraci

$$-\ln(c_s - c) = K_L a \cdot t + \text{konst} \quad (5)$$

$$\text{konst} = -\ln(c_s - c_0), \quad (6)$$

po dosazení a převedení na dekadické logaritmy dostaneme

$$2,3 \log \frac{c_s - c_0}{c_s - c} = K_L a (t_2 - t_1) \quad (7)$$

V souřadnicích $y = \log \frac{c_s - c_0}{c_s - c}$ a $x = t$, je rovnice (7) rovnicí přímky o směrnici $p = K_L a / 2,3$

$$\text{Celkový koeficient přestupu kyslíku bude } K_L a = 2,3 p \quad (8)$$

Oxygenační kapacitu (OC) vypočítáme podle vzorce (2)

Příklad zpracování výsledků a výpočtu oxygenační kapacity

t (min)	c (mg/l)	$c_s - c$ (mg/l)	$\frac{c_s - c_0}{c_s - c}$	$\log \frac{c_s - c_0}{c_s - c}$
0	2,30	7,00	1,000	0,0000
1	4,00	5,30	1,320	0,1206
2	5,20	4,10	1,707	0,2321
3	6,20	3,10	2,160	0,3345
4	7,10	2,20	3,180	0,5024
5	7,70	1,60	4,170	0,6405
6	8,10	1,20	5,830	0,7657
7	8,35	0,95	7,360	0,8669
8	8,60	0,70	10,000	1,0000
9	8,80	0,50	14,000	1,1461
10	8,90	0,40	17,500	1,2430
11	9,05	0,25	28,000	1,4472
12	9,10	0,20	35,000	1,5441
13	9,15	0,15	41,600	1,6191
14	9,20	0,10	70,000	1,8451

c_s rozpustnost kyslíku za daných podmínek (mg.l^{-1}), tab. 1

c_0 počáteční koncentrace kyslíku (mg.l^{-1}),

c aktuální koncentrace kyslíku v čase t (mg.l^{-1})

Na obr. 1 vynést závislost $c = f(t)$. Na obr. 2 zobrazit závislost $y = \log \frac{c_s - c_0}{c_s - c}$, $x = t$

Odečtená směrnice přímky z obr. 2 je $p = 0,1274$

$$K_L a = 2,30 \cdot 0,1274 = 0,294 \text{ min}^{-1} = 17,6 \text{ h}^{-1}$$

Oxygenační kapacita je pak podle rovnice (2):

$$\text{OC} = 17,6 \cdot 9,3 = 164 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h} = 3,94 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{den}$$

Literatura:

1. Zábranská: Laboratorní metody v technologii vody, VŠCHT Praha 1997, ISBN 80-7080-272-3
2. Horáková J.: Analytika vody, VŠCHT Praha 2000, ISBN 80-7080-391-6
3. Kupec, J.: Cvičení z technologie odpadních vod, 1998. ISBN 80-214-1237-2