Mekšanje prirodne izvorske i vodovodne vode kemijskim taloženjem pomoću vapna, natrijeve lužine i fosfatne soli

Alviž, Eugen

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:314183

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

MEKŠANJE PRIRODNE IZVORSKE I VODOVODNE VODE KEMIJSKIM TALOŽENJEM POMOĆU VAPNA, NATRIJEVE LUŽINE I FOSFATNE SOLI

ZAVRŠNI RAD

EUGEN ALVIŽ

Matični broj: 1159

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

MEKŠANJE PRIRODNE IZVORSKE I VODOVODNE VODE KEMIJSKIM TALOŽENJEM POMOĆU VAPNA, NATRIJEVE LUŽINE I FOSFATNE SOLI

ZAVRŠNI RAD

EUGEN ALVIŽ

Matični broj: 1159

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TEHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

CHEMICAL SOFTENING OF NATURAL SPRING AND TAP WATER WITH LIME, SODIUM HYDROXIDE AND PHOSPHATE SALT

BACHELOR THESIS

EUGEN ALVIŽ

Parent number: 1159

Split, September 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 30. studenog 2016. godine.

Mentor: prof. dr. sc. Pero Dabić

Pomoć pri izradi: /

MEKŠANJE PRIRODNE IZVORSKE I VODOVODNE VODE KEMIJSKIM TALOŽENJEM POMOĆU VAPNA, NATRIJEVE LUŽINE I FOSFATNE SOLI

Eugen Alviž, 1159

Sažetak:

Prije i nakon izvođenja procesa mekšanja odrede se osnovni parametri uzorka kao što su provodnost, pH vrijednost te tvrdoće vode (KT, UT, MgT, CaT). U radu je provedeno mekšanje izvorske vode iz rijeke Jadro i splitske vodovodne vode postupcima kemijskog taloženja pomoću vode vapnenice, natrijeva hidroksida i kalijeva dihidrogen fosfata. Mekšanje je provedeno na hladno i pri 80 °C. Primjenom natrijeva hidroksida i kalijeva dihidrogen fosfata mekšanje je provedeno uz prethodnu dekarbonizaciju i bez nje. Uspješnost dekarbonizacije je bila zadovoljavajuća na hladno i na toplo, dok je primjenom fosfatne soli, mekšanje uspješno samo na toplo nakon dekarbonizacije. Mekšanje vode uz natrijev hidroksid bilo je uspješno i na hladno i na toplo.

Ključne riječi: mekšanje vode, izvorska voda, vodovodna voda, tvrdoća vode

Rad sadrži: 32 stranice, 8 slika, 13 tablica, 10 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Vanja Martinac - predsjednik
2. doc. dr. sc. Damir Barbir - član
3. prof. dr. sc. Pero Dabić - mentor

Datum obrane: 29. 09. 2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Undergraduate Study of Chemical Tehnology

Scientific area: Tehnical science

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21 (30th November 2016.)

Mentor:. Pero Dabić, Ph. D., full prof.

Technical assistance: /

CHEMICAL SOFTENING OF NATURAL SPRING AND TAP WATER WITH LIME, SODIUM HYDROXIDE AND PHOSPHATE SALT

Eugen Alviž, 1159

Abstract:

Before and after softening it is necessary to determine basic parameters of water such as pH, water hardness, electrical conductivity. In this thesis chemical softening with lime, sodium hydroxide and potassium dihydrogen phosphate was apllied on spring water from river Jadro and water from Split's water supply sistem. Softening was done at room temperature and at 80 °C. Process of softening with sodium hydroxide and potassium dihydrogen phosphate was done with and without previous decarbonisation. Efficacy of decarbonisation, at room temperature and 80 °C with lime, was satisfactory. Although, only at 80 °C, after decarbonisation with lime, softening with potassium dihydrogen phosphate was satisfactory. Softening with sodium hydroxide was successfully at room temperature and 80 °C.

Keywords: water softening, spring water, tap water, water hardness

Thesis contains: 32 pages, 8 figures, 13 tables, 10 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Vanja Martinac, Ph. D., full prof. – chair person
2. Damir Barbir, Ph. D., assist. prof. – member
3. Pero Dabić, Ph. D., full prof. – supervisor

Defence date: September 29th 2017.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Pere Dabića, u razdoblju od srpnja do rujna 2017. godine.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Uzorcima izvorske i vodovodne vode odrediti osnovne kemijske parametre: pH vrijednost, specifičnu električnu provodnost, karbonatnu, ukupnu, kalcijevu i magnezijevu tvrdoću.

Izvršiti dekarbonizaciju izvorske i vodovodne vode pri sobnoj temperaturi i pri 80 °C. Nakon dekarbonizacije odrediti karbonatnu, ukupnu, kalcijevu i magnezijevu tvrdoću te pH vrijednost, specifičnu električnu provodnost.

Dekarbonizirane izvorske i vodovodne vode na hladno i toplo dodatno mekšati s 5% natrijevim hidroksidom te odrediti kemijske parametre.

Dekarbonizirane izvorske i vodovodne vode na hladno i toplo dodatno mekšati s fosfatima te odrediti kemijske parametre.

Izvorsku i vodovodnu vodu mekšati bez prethodne dekarbonizacije s natrijevom lužinom te fosfatom pri sobnoj temperaturi i pri 80 °C.

Dobivene vrijednosti karbonatnih i ukupnih tvrdoća te ostalih određivanih parametara prikazati tabelarno, usporediti vrijednosti dobivene različitim postupcima i donijeti valjane zaključke o uspješnosti mekšanja vode.

SAŽETAK

Prije i nakon izvođenja procesa mekšanja odrede se osnovni parametri uzorka kao što su provodnost, pH vrijednost te tvrdoće vode (KT, UT, MgT, CaT). U radu je provedeno mekšanje izvorske vode iz rijeke Jadro i splitske vodovodne vode postupcima kemijskog taloženja pomoću vode vapnenice, natrijeva hidroksida i kalijeva dihidrogen fosfata. Mekšanje je provedeno na hladno i pri 80 °C. Primjenom natrijeva hidroksida i kalijeva dihidrogen fosfata mekšanje je provedeno uz prethodnu dekarbonizaciju i bez nje. Uspješnost dekarbonizacije je bila zadovoljavajuća na hladno i na toplo, dok je primjenom fosfatne soli, mekšanje uspješno samo na toplo nakon dekarbonizacije. Mekšanje vode uz natrijev hidroksid bilo je uspješno i na hladno i na toplo.

Ključne riječi: mekšanje vode, izvorska voda, vodovodna voda, tvrdoća vode

SUMMARY

Before and after softening it is necessary to determine basic parameters of water such as pH, water hardness, electrical conductivity. In this thesis chemical softening with lime, sodium hydroxide and potassium dihydrogen phosphate was apllied on spring water from river Jadro and water from Split's water supply sistem. Softening was done at room temperature and at 80 °C. Process of softening with sodium hydroxide and potassium dihydrogen phosphate was done with and without previous decarbonisation. Efficacy of decarbonisation, at room temperature and 80 °C with lime, was satisfactory. Although, only at 80 °C, after decarbonisation with lime, softening with potassium dihydrogen phosphate was satisfactory. Softening with sodium hydroxide was successfully at room temperature and 80 °C.

Keywords: water softening, spring water, tap water, water hardness

Zahvaljujem se osoblju Zavoda za anorgansku tehnologiju, Kemijsko tehnološkog fakulteta u Splitu na velikoj pomoći pri izradi ovog završnog rada. Posebno se zahvaljujem prof. dr. sc. Peri Dabiću na strpljenju.

Zahvaljujem se svojoj obitelji koja mi je osigurala studiranje u drugome gradu te što su bili uz mene kad mi je bilo najpotrebnije.

Hvala Vam.

SADRŽAJ

UVOD 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. OSNOVNE FIZIKALNO-KEMIJSKE ZNAČAJKE VODE 2
1.1.1. pH vrijednost 2
1.1.2. Specifična električna provodnost 2
1.1.3. Kemijska potrošnja kisika (KPK) 3
1.1.4. Biokemijska potrošnja kisika (BPK_5) 3
1.1.5. Parametri na temelju ljudskih osjetila 3
1.2. PRIMJESE U VODI 4
1.2.1. Disperzije u vodi 4
1.2.2. Otopljeni plinovi u vodi 5
1.2.3. Mikrobiološke i biološke primjese u vodi 5
1.2.4. Anorganske soli u vodi 5
1.3. Tvrdoća vode 7
1.3.1. Usporedba pojedinih stupnjeva tvrdoće i otopljene soli 7
1.3.2. Podjela tvrdoća vode 8
1.4. PROCESI MEKŠANJA VODE 9
1.4.1. Procesi mekšanja vode kemijskim taloženjem 10
1.4.1.1. Mekšanje vode vapnom na hladno i toplo 10
1.4.1.2. Mekšanje vode sodom 11
1.4.1.3. Mekšanje vode pomoću natrijeva hidroksida 12
1.4.1.4. Mekšanje vode pomoću fosfatnih soli 13
1.5. ZAHTJEVI ZA PRIPREMU INDUSTRIJSKIH VODA 14
1.6. ZAHTJEVI ZA PRIPREMU PITKIH VODA 15
2. EKSPERIMENTALNI DIO 16
2.1. PRIMJENJENE KEMIKALIJE 16

2.2. PRIPREMA OTOPINA 16
2.2.1. Priprema 5%-tne otopine NaOH 16
2.2.2. Priprema 5%-tne otopine KH_2PO_4 16
2.2.3. Priprema standarnde 0,1 M otopine HCl 16
2.2.4. Priprema standardne 0,018 M otopine EDTA 16
2.2.5. Priprema standardne 0,1 M otopine EDTA 17
2.2.6. Priprema zasićene vode vapnenice 17
2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA I APARATURA 17
2.3.1. Određivanje osnovnih značajki vode 17
2.3.2. Mekšanje uzoraka kemijskim taloženjem na toplo i hladno (NaOH, vapno, fosfatna sol) 20
2.3.2. Mekšanje uzoraka kemijskim taloženjem na toplo i hladno (NaOH, vapno, fosfatna sol) 20
3. REZULTATI I RASPRAVA 25
3.1. PARAMETRI OMEKŠANE VODE VAPNOM NA TOPLO I HLADNO 25
3.2. PARAMETRI PRIRODNE IZVORSKE I VODOVODNE VODE OMEKŠANE S NaOH I KH_2PO_4 BEZ PRETHODNE DEKARBONIZACIJE 26
3.3. PARAMETRI PRIRODNE IZVORSKE I VODOVODNE VODE OMEKŠANE S NaOH I KH_2PO_4 UZ PRETHODNU DEKARBONIZACIJU NA TOPLO 28
3.4. PARAMETRI PRIRODNE IZVORSKE I VODOVODNE VODE OMEKŠANE S NaOH I KH_2PO_4 UZ PRETHODNU DEKARBONIZACIJU NA HLADNO 29
4. ZAKLJUČCI 31
5. LITERATURA 32

UVOD

Voda zauzima tri četvrtine Zemlje te je život bez vode nezamisliv. Ona je ta koja svoj značaj ima, kako u svakidašnjem životu, tako i u industriji. U prirodi se nalaze ogromne količine neobrađene vode koja se kao takva ne može koristiti u industriji. Zato se takva voda mora podvrgavati raznim stupnjevima obrade, bilo fizikalnim ili kemijskim, kako bi zadovoljila uvjete korištenja kao tehnološka voda ili kao pogonsko sredstvo.[1]

Poznavanje zakonitosti stvaranja voda u prirodi veoma je važno, da bi se mogle objasniti mnoge pojave što se tiče promjena kemijskog sastava, koje se mogu uočiti pri istraživanju voda kroz dulje razdoblje. U prirodi nema čiste vode, jer voda, već pri nastajanju iz vodene pare, otapa različite plinove i krute čestice, koje se nalaze u zraku.[2]

Sastav voda u prirodi najviše ovisi o sastavu litosfere i o rasprostanjenosti elemenata koji se otapaju iz tla, kroz koje voda prolazi. Iako to najviše vrijedi za izvorske vode, sastav vodovodne vode ovisi i o zadnjem stupnju obrade-dezinfekciji. Dezinfekcija podrazumijeva korištenje spojeva klora koji nakon procesa naknadno ostaju u malim količinama u vodi te tako mijenjaju sastav same vode.

Voda je jedna od nezamjenjivih sirovina u industriji. Najviše se koristi u termoenergetskim postrojenjima zbog svojih svojstava visokog toplinskog kapaciteta, niske cijene te lake dostupnosti. Problem sirove vode je u karbonatnoj tvrdoći koju čine magnezijevi i kalcijevi karbonati i hidrogenkarbonati. Pri povišenim radnim temperaturama postrojenja dolazi do taloženja tih soli na grijaće plohe što predstavlja problem kako za sigurnost samog postrojenja tako i za ekonomičnost. Zbog toga se sve ulazne sirove vode podvrgavaju mekšanju, tj. uklanjanju karbonatne i ukupne tvrdoće vode.

1. OPĆI DIO

1.1. OSNOVNE FIZIKALNO-KEMIJSKE ZNAČAJKE VODE

Za procjenu kvalitete vode i izbor prikladne tehnike pročišćavanja nužno je odrediti osnovne fizikalno-kemijske značajke vode i to: pH vrijednost, specifičnu električnu provodnost, kemijsku i biokemijsku potrošnju kisika, miris, okus, boju i druge.

1.1.1. pH vrijednost

Slobodna koncentracija vodikovih iona je glavni uzročnik kiselih, lužnatih ili neutralnih svojstava vodenih otopina. U praksi je veoma važno znati utjecaj temperature na promjenu pH vrijednosti vode. Problem nastaje pri visokim temperaturama gdje je stupanj disocijacije molekule vode sve veći pa je onda u takvim slučajevima voda agresivna za pojedina postrojenja i uređaje. Prirodne vode rijetko imaju pH vrijednost 7 zbog soli koje hidroliziraju te narušavaju ravnotežu između H^+ i OH^- iona. U kiselim sredinama koncentracija vodikovih iona je veća (pH < 7), a u bazičnim je manja (pH > 7). pH vrijednost u prirodnim vodama ovisi o fizikalno-kemijskim i biološkim čimbenicima. Od kemijskih čimbenika najvažniji su ugljikov dioksid (CO_2) koji otapanjem u vodi daje ugljičnu kiselinu. Razlaganjem ugljične kiseline nastaju H^+ i HCO_3^- ioni. Dok vodikovi ioni smanjuju pH vrijednost, soli karbonatne kiseline, karbonati i bikarbonati, u otopini se razlažu i stvaraju hidroksilne OH^- ione, a rezultat je povećanje pH vrijednosti vode.

Održavanje pH vrijednosti u određenim granicama važno je za pravilno odvijanje željenih kemijskih reakcija.

pH vrijednost se tijekom godine znatno mijenja. Također se može mijenjati dnevno što uvelike ovisi o flori mjesta gdje se voda nalazi. pH vrijednost industrijske ili pitke vode treba biti u granicama od 6,5 do 8.

1.1.2. Specifična električna provodnost

Specifična električna provodnost je sposobnost vode da provodi električnu struju. Iako H^+ i OH^- ioni dobro provode struju, čista destilirana voda ne provodi električnu struju jer ionizira jako slabo dajući samo 10^{-7} mola vodikovih i hidroksilnih iona. Može se zaključiti

da provodnost ovisi o koncentraciji otopljenih iona, njihovoj pokretljivosti te o valenciji iona i temperaturi same vode. Otopine većine anorganskih spojeva relativno su dobri vodiči jer se otapaju dajući pozitivne i negativne ione koji su nositelji električnog naboja. Nasuprot tome, molekule organskih spojeva, ne otapaju se u vodenoj otopini, ne stvaraju električne ione te ne provode električnu struju. Vrijednost specifične električne provodnosti voda za piće s izvora ili iz domaćinstva iznosi približno oko 420 μS/cm.

1.1.3. Kemijska potrošnja kisika (KPK)

Kemijskom potrošnjom kisika određuje se sadržaj organskih (biorazgradljivih i bionerazgradljivih) i anorganskih tvari, u vodi, koje su podložne oksidaciji s jakim oksidansom (npr. bikromatom ili permanganatom). Izražava se u mg O_2 po 1 L vode.

1.1.4. Biokemijska potrošnja kisika (BPK_5)

Biokemijska potrošnja kisika predstavlja količinu kisika potrebnu za biološku razgradnju organskih tvari djelovanjem mikroorganizama pri 20 °C i trajanju od 5 dana. Izražava se u mg O_2 po 1 L vode.

1.1.5. Parametri na temelju ljudskih osjetila

Mutnoća nastaje od raspršenih tvari, posebice koloida, mikroorganizama, mjehurića plinova i smanjuje mogućnost prodiranja svjetlosti u stupcu vode. Služi za određivanje kakvoće vode za piće. Turbidimetar služi za mjerenje mutnoće na temelju udjela svjetlosti koja se apsorbira ili raspršuje u uzorku vode. Izražava se u NTU jedinicama (engl. NTU - *Nephelometric Turbidity Unit*).

Boja nastaje od raspršenih i otopljenih tvari. Obojenost često ukazuje i na vrstu otopljene tvari te takve vode nisu upotrebljive kako u kućanstvima tako i u industriji.

Miris i okus vode često su međusobno povezani, a nastaju kao posljedica raspada organske tvari, proizvodnje živih organizama (algi), industrijskih otpadnih tvari (fenoli, naftni proizvodi), otopljenih plinova (H_2S, NH_3) i otopljenih soli. Vode s okusom i mirisom nisu zdravstveno ispravne i neprikladne su za piće.

Temperatura vode u prirodi ovisi o temperaturi okoliša i jako utječe na njena fizikalna, kemijska i biološka svojstva. Mjeri se termometrima i izražava kao °C ili K.[3]

1.2. PRIMJESE U VODI

Primjese u vodi povezane su s kišnicom, vodostajem, podzemnim tokovima, biološkom aktivnosti u zemlji te ljudskim faktorom. Mnogo primjesa se može naći u vodi zbog toga što je voda, zbog svoje dielektrične konstante, iznimno otapalo. Tvari kao što su soli, šećeri, kiseline i lužine su vrlo topljive u vodi kao i neki plinovi. Ostali spojevi koji reagiraju s molekulama vode mogu formirati slabe lužine ili kiseline (CO_2, NH_3). Organski spojevi otapaju se u vodi, ovisno o svojstvima molekule, u velikoj mjeri. Prisutnost polarnih organskih tvari može otopiti male količine nepolarnih organskih tvari. Biološki procesi mogu ili povećati ili smanjiti topljivost organskih i anorganskih tvari u vodi.

Voda može sadržavati mnoge tvari, žive i ne žive, inertne ili reaktivne.

Vrsta primjese i njegova koncentracija ovisi o vrsti vode. Prvi korak u pročišćavanju vode, bilo da je to pitka voda ili voda za industrijsku primjenu, je kako razumjeti različite primjese koje se mogu naći u samoj vodi.[1]

1.2.1. Disperzije u vodi

Onečišćenja koja voda može sadržavati u sebi, mogu se podijeliti na:

- netopljiva
- djelomično topljiva
- topljiva.

S obzirom na dimenzije pojavnosti ona se dijele na:

- grubo dispergirana ($>10^{-7}$ m)
- koloidno dispergirana (10^{-9}-10^{-7} m)
- molekulna i ionska onečišćenja (10^{-11}-10^{-9} m).[3]

Grubo dispergirana onečišćenja u vodi mogu lebdjeti, tonuti ili plivati te se uklanjaju fizikalnim metodama filtriranja. Koloidno dispegirana onečišćenja se uklanjaju adsorpcijom i flokulacijom.

U molekulna i ionska onečišćenja spadaju različite soli, baze ili plinovi te se iz vode uklanjaju fizikalno-kemijskim postupcima. To su najčešće kemijsko-taložni postupci, postupci s ionskim izmjenjivačima te termički procesi.[4]

1.2.2. Otopljeni plinovi u vodi

U vodi se nalaze razni otopljeni plinovi kao što su kisik, ugljikov(IV) oksid, oksidi dušika i sumpora. Biološki procesi, priroda plina, temperatura vode te tlak plina utječu na topljivost plinova, npr. alge mogu utjecati na pH vrijednost koristeći CO_2. Povećanjem temperature iz vode može se ukloniti CO_2 što se i radi prilikom mekšanja. Nedostatak kisika može dovesti do aseptičnih uvjeta nekog vodenog sustava gdje će prevladavati sumporni spojevi, kao što je sumporovodik, zbog djelovanja anaerobnih bakterija. Sumporovodik je jedan od najkorozivnijih plinova te je nepoželjan u industriji.

1.2.3. Mikrobiološke i biološke primjese u vodi

Voda, kao izvor života, je dom mnogim organizmima kako velikim tako i malim. Općenito, mikroorganizmi se smatraju velikim problemom u pitkim i industrijskim vodama. Mikrobiološke analize se provode u cilju analiziranja mnogobrojnih vrsta mikroorganizama te postoji mnogo metoda za njihovo identificiranje. Najčešća je metoda razrijeđivanja, gdje se bakterija iz vode uzgaja na posebnoj vrsti agara koji sadrži nutrijente specifične za određene vrste bakterija. Bakterije, gljivice i plijesni se mogu odrediti metodom razrijeđivanja dok se alge, željezo deponirajuće bakterije, te protozoe mogu indentificirati preko mikroskopa. Gljivice i plijesni negativno utječu na produkte raznih industrija (papirna, tekstilna), te također ometaju procese flokulacije i sedimentacije pročišćavanja vode. Zdrava voda većinom sadrži veće oblike života, kao što su ribe, školjke i druge.[1]

1.2.4. Anorganske soli u vodi

Ukupno otopljene tvari ili TDS (engl. *Total Dissolved Solids*) su u vodi otopljene anorganske soli. Mjerna jedinica je miligram na litru (mg/L). Glavninu soli čine kationi kalcija, magnezija, natrija i kalija te anioni karbonata, hidrogenkarbonata, klorida, sulfata i nitrata.

Ukupno otopljene tvari u vodi potječu, kako od prirodnih izvora tako i od onečišćenja. Na vrijednost ukupno otopljenih tvari mogu utjecati i miješanje morske vode sa slatkom (boćata voda), a i soli upotrebljene za odleđivanje cesta. Neki sastojci ukupno otopljenih tvari kao što su kloridi, sulfati, magnezij, kalcij i karbonati utječu na koroziju ili na stvaranje nakupina na vododistribucijskim sustavima (kamenac). Visoke razine TDS (> 500 mg/L) dovode do pojačanog oblaganja u vodovodnim cijevima, kotlovima, grijačima vode i ostalim kućnim pomagalima, kao što su kotlići i glačala na paru, te u industrijskim postrojenjima i uređajima. Posljedica takvog taloženja je skraćenje životnog vijeka gore navedenih uređaja i značajni gubitci energije.

Voda s izuzetno niskim koncentracijama ukupno otopljenih tvari može biti također neprihvatljiva, zbog svog neukusnog, bljutavog okusa. Utvrđeno je da se koncentracija TDS u zalihama voda, koja potječe iz prirodnih izvora, može mijenjati od 30 mg/L do gotovo 6000 mg/L, što ovisi o topljivosti minerala u različitim geološkim razdobljima.[3]

Tablica 1. Okus vode temeljen na količini ukupno otopljenih tvari u vodi (TDS)[5]

Ukusnost vode	***TDS (mg/L)***
Odlična	< 300
Dobra	300-600
Dovoljna	600-900
Loša	900-1200
Neprihvatljiva	> 1200

1.3. Tvrdoća vode

Pojam "tvrdoće" vode proistekao je iz spoznaje da otopljene Ca^{2+} i Mg^{2+} soli u kotlovskim vodama prilikom isparavanja vode i stvaranja pare, stvaraju tzv. "kamenac" ili "kamen kotlovac", koji je uzrokom niza poteškoća i neispravnosti rada kotlovskih postrojenja.

"Kamenac" ili "kamen kotlovac" stvaraju soli čija topljivost u vodi opada s porastom temperature (silikati, karbonati i sulfati). Soli čija topljivost raste s porastom temperature ne stvaraju kamenac (kloridi, nitrati). Također, prema ovoj definiciji stvaranja kamenca, natrijeve i druge alkalijske soli ne čine tvrdoću vode.

Stvaranje kamenca prikazano je jednadžbom:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_{3(s)} + HCO_3^- + H^+ \quad (1)$$

1.3.1. Usporedba pojedinih stupnjeva tvrdoće i otopljene soli

U praksi se najčešće koristi njemački stupanj tvrdoće. Po definiciji, "*jedan njemački stupanj tvrdoće", 1 °nj, ima ona voda koja u volumenu od 1 m^3 sadrži toliko otopljenih soli koliko odgovara iznosu od 10 g CaO odnosno, ako u volumenu 1 dm^3 sadrži toliko otopljenih soli koliko odgovara iznosu od 10 mg CaO.*

Ostali stupnjevi tvrdoće definirani su kao što je prikazano u tablici 2.

Tablica 2. Odnosi različitih stupnjeva tvrdoće [6]

	1 °nj	***1 °fr****	***1 °e****
1 °nj	1,00	1,79	1,25
1 °fr	0,56	1,00	0,70
1 °e	0,80	1,43	1,00

*°fr – francuski stupanj; °e – engleski stupanj

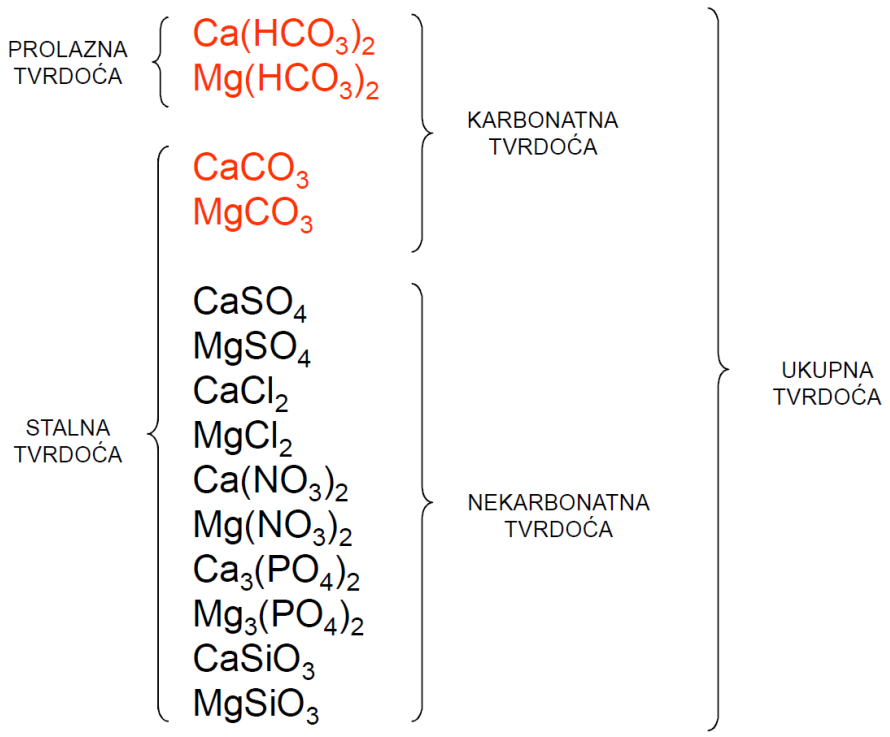
Podjela vode prema vrijednosti određenog stupnja njemačkog prikazana je u tablici 3.

Tablica 3. Podjela vode prema tvrdoći [7]

VEOMA MEKE VODE	0 – 4 °nj
MEKE VODE	5 – 8 °nj
SREDNJE MEKE VODE	9 – 12 °nj
SREDNJE TVRDE VODE	13 – 18 °nj
TVRDE VODE	19 – 30 °nj
VEOMA TVRDE VODE	>30 °nj

1.3.2. Podjela tvrdoća vode

S obzirom stvaraju li otopljene soli kamenac ili ne razlikuje se više različitih vrsta tvrdoća vode kao što su: karbonatna tvrdoća, nekarbonatna tvrdoća, ukupna tvrdoća, bazna tvrdoća, anionska tvrdoća, ukupna anionska tvrdoća, tvrdoća koja pripada slobodnom CO_2 i anionima silikatne kiseline. Povezanost pojedinih tvrdoća vode te Ca^{2+} i Mg^{2+} soli prikazana je na slici 1.



Slika 1. Pregled Ca^{2+} i Mg^{2+} soli koje se mogu naći otopljene u vodi, a predstavljaju pojedine vrste tvrdoća vode [4]

Karbonatnu tvrdoću sačinjavaju Ca^{2+} i Mg^{2+} karbonati i hidrogenkarbonati, dok nekarbonatnu tvrdoću sačinjavaju ostale Ca^{2+} i Mg^{2+} soli kao što su sulfati, kloridi, nitrati i silikati. Karbonatna tvrdoća može biti stalna i prolazna.

Prolaznu tvrdoću sačinjavaju Ca^{2+} i Mg^{2+} hidrogenkarbonati, koji zagrijavanjem prelaze u teško topljive karbonate i ugljičnu kiselinu prema reakciji (1), tj.

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_{3(s)} + HCO_3^- + H^+$$

te reakciji: $Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_{3(s)} + HCO_3^- + H^+$ (2)

Ostale Ca^{2+} i Mg^{2+} soli koje i nakon zagrijavanja ostaju otopljene u vodi predstavljaju stalnu tvrdoću vode.

Ukupnu tvrdoću vode čine sve u vodi otopljene Ca^{2+} i Mg^{2+} soli što se jasno može vidjeti sa slike 1.

Osim navedenih tvrdoća vrijedi još spomenuti kalcijevu (sve kalcijeve soli), magnezijevu (sve magnezijeve soli), baznu tvrdoću koju čine svi kationi prisutni u vodi te ostatnu tvrdoću koja zaostaje nakon mekšanja vode.

1.4. PROCESI MEKŠANJA VODE

Voda koja se koristi u industriji je najčešće vodovodna voda, koja je obrađena u postrojenjima za pripremu vode za piće. Takva voda ima tvrdoću oko 12 °nj i prije njene upotrebe u industriji potrebno je provesti smanjenje ili potpuno uklanjanje tvrdoće postupcima mekšanja ili demineralizacijom vode.

Postupci smanjenja koncentracije ili potpunog uklanjanja kalcijevih i magnezijevih soli nazivaju se postupcima mekšanja vode.

Postupci mekšanja vode mogu se podijeliti na:

- procese mekšanja vode kemijskim taloženjem
- procese mekšanja i demineralizacije vode ionskim izmjenjivačima.

1.4.1. Procesi mekšanja vode kemijskim taloženjem

Kemijskim taloženjem se iz vode uklanjaju kalcijevi i magnezijevi ioni u obliku netopljivih soli $CaCO_3$ i $Mg(OH)_2$, dodatkom taložnih sredstava. Nastali teško topljivi talozi uklanjaju se iz vode postupcima sedimentacije i filtracije.

Kao taložna sredstva najčešće se upotrebljavaju: kalcijev hidroksid (hidratizirano vapno), natrijev karbonat (soda), natrijev hidroksid i soli fosfatne kiseline. Koje će se od ovih kemikalija upotrijebiti, ovisi prvenstveno o sastavu vode i njenoj primjeni, te o ekonomičnosti pojedinog postupka. Kako se ovim taložnim sredstvima uklanja karbonatna tvrdoća oni se još nazivaju postupci dekarbonizacije.

1.4.1.1. Mekšanje vode vapnom na hladno i toplo

Dekarbonizacija na hladno je postupak mekšanja vode uz hidratizirano vapno, koje se priprema kao zasićena voda vapnenica ili vapneno mlijeko (suspenzija vode i vapna) sa sadržajem CaO od 25-40 g/L kao taložnog sredstva. Ono reagira s kalcijevim solima karbonatne tvrdoće i slobodnim ugljikovim dioksidom prema sljedećim jednadžbama: [8]

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2\ CaCO_{3\,(s)} + 2\ H_2O \quad (3)$$

$$CO_2\ \text{slob.} + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_{3\,(s)} + H_2O \quad (4)$$

Prilikom dodatka hidratiziranog vapna u postupku hladne dekarbonizacije u proračun se uzima karbonatna tvrdoća (KT) te tvrdoća koja pripada slobodnom CO_2 (T_{CO2}) odnosno ugljičnoj kiselini prema sljedećem izrazu:

$$m(CaO) = 10 \cdot (T_{CO2} + KT)\ mg/L \quad (5)$$

$$T_{CO_2} = \frac{UT \cdot KT^2}{66} \cdot \frac{M(CaO)}{M(CO_2)} \cdot \frac{1}{10} \quad (6)$$

Mekšanjem na toplo (80 °C) vapno reagira s cjelokupnom karbonatnom i sa solima magnezijeve nekarbonatne tvrdoće prema sljedećim reakcijama:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2\ CaCO_{3\,(s)} + 2\ H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_{3\,(s)} + MgCO_3 + 2\ H_2O \quad (7)$$

$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_{2\,(s)} + CaCO_{3\,(s)} \quad (8)$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_{2\,(s)} + CaSO_4 \quad (9)$$

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_{2\,(s)} + CaCl_2 \quad (10)$$

Kako se kod mekšanja na toplo CO_2 otplinjava, teorijski dodatka vapna se temelji na karbonatnoj (KT) te cjelokupnoj magnezijevoj tvrdoći (MgT) prema izrazu:

$$CaO\ (100\%) = 10 \cdot (KT + MgT)\ mg/L\ sirove\ vode \quad (11)$$

Mekšanje na toplo ima prednosti u odnosu na hladnu dekarbonizaciju. Osim već spomenutog CO_2 na koji se ne troši vapno te se uklanja i cjelokupna magnezijeva tvrdoća, zbog povišene temperature reakcije su brže, taloženje je bolje te se sam talog lakše filtrira.

Proces dekarbonizacije (na toplo i hladno) može se kontrolirati preko pH vrijednosti. Ako je pH manji od 10,2 dodano je premalo vapna, ako je iznad 10,2 vapna pak ima previše. Izmjerena vrijednost od 10,2 govori da je dodana teorijski potrebna količina vapna. Nakon određivanja svih navedenih parametara prije i nakon postupka mekšanja vapnom može se odrediti učinkovitost provedenog procesa prema izrazu:

$$UD = 100 - \left(\frac{KT_{ostatna}}{KT_{polazna}} \cdot 100\right)(\%) \quad (12)$$

1.4.1.2. Mekšanje vode sodom

Kako je već kod procesa dekarbonizacije vapnom bilo prikazano, vapno ne uklanja nekarbonatnu tvrdoću. Stoga se za uklanjanje nekarbonatne tvrdoće mora uvesti neko drugo taložno sredstvo koje će reagirati sa solima nekarbonatne tvrdoće (sulfati, kloridi).

Za ovu svrhu koristi se kalcinirana soda. Inače, soda je slabo aktivna i dobro djeluje tek pri temperaturi iznad 80 ^oC i u suvišku. Soda taloži kalcijev sulfat, odnosno soli kalcijeve nekarbonatne tvrdoće dok ne reagira sa solima karbonatne tvrdoće ni s magnezijevim solima. Ovaj kombinirani postupak spada među najstarije postupke mekšanja i ograničen je za niskotlačne kotlove (do 15 bara). Primjenjuje se većinom za sve one vode koje imaju visoku karbonatnu tvrdoću.

Nekarbonatna tvrdoća sa sodom reagira prema reakcijama:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_{3\,(s)} + Na_2SO_4 \quad (13)$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_{3\,(s)} + 2\ NaCl \quad (14)$$

Kako se iz prikazanih reakcija vidi, mekšanjem sa sodom ne smanjuje se količina otopljenih soli u omekšanoj vodi, već se stvara ekvivalentna količina neutralnih soli. Nadalje, nedostatak sode je i što se hidrolitički raspada i to znatno u ovisnosti o tlaku.

Ovaj postupak zahtjeva suvišak taložnog sredstva te omekšana voda sadrži mnoge alkalne soli što znatno povisuje toplinske gubitke u energetskim pogonima zbog visokog postotka odmuljivanja kotlovne vode. Druga loša strana ovog postupka je u teškoćama prilagođavanja uređaja u slučaju promjena tvrdoće sirove vode, jer dobar ishod mekšanja zahtijeva i ekvivalentnu promjenu dodatka taložnih sredstava. Ovo je naročito važno ako se reakcija odvija u istom reakcijskom prostoru.[9]

Teorijski dodatak sode se računa prema izrazu:

$$Na_2CO_3\,(100\%) = 18{,}9 \cdot NT + 100\ \text{mg/L sirove vode} \qquad (15)$$

1.4.1.3. Mekšanje vode pomoću natrijeva hidroksida

Ovaj se postupak primjenjuje u slučajevima kada sirova voda ima približno jednaki odnos karbonatne tvrdoće, CO_2 i nekarbonatne tvrdoće. Tijekom reakcije lužine s karbonatnom tvrdoćom i slobodnom ugljičnom kiselinom nastaje soda, koja reagira s ekvivalentnom količinom nekarbonatne tvrdoće.

Reakcije mekšanja s lužinom (na toplo pri 80 °C):

$$Ca(HCO_3)_2 + 2\ NaOH \rightarrow CaCO_{3\,(s)} + 2\ H_2O + Na_2CO_3 \qquad (16)$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 4\ NaOH \rightarrow Mg(OH)_{2\,(s)} + 2\ H_2O + 2\ Na_2CO_3 \qquad (17)$$

$$CO_2 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \qquad (18)$$

Reakcije nekarbonatne tvrdoće vode pomoću ekvivalentne količine sode te MgT s lužinom prikazane su reakcijama:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_{3\,(s)} + Na_2SO_4$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_{3\,(s)} + 2\ NaCl$$

$$MgSO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Mg(OH)_{2\,(s)} + Na_2SO_4 \qquad (19)$$

$$MgCl_2 + 2\ NaOH \rightarrow Mg(OH)_{2\,(s)} + 2\ NaCl \qquad (20)$$

Iz prikazanih reakcija može se zaključiti da je natrijeva lužina pogodna za direktno mekšanje sirove vode (kada je KT:NT~1:1 ili KT za 4-6 ºnj veća od NT) odnosno za mekšanje prethodno dekarbonizirane vode s visokom MgT te u slučajevima kada je KT + MgT = NT.

Natrijev hidroksid kemijski je aktivan i potreban je manji suvišak. Na ovaj način, jednim taložnim sredstvom uklanjaju se dvije tvrdoće. Omekšana voda bi trebala imati tvrdoću oko 0,5-1,0 ºnj. U kotlovnim vodama, NaOH mora se nalaziti u određenoj količini kako zbog alkaliteta, tako i zbog vezivanja silikatne kiseline u topljivi Na_2SiO_3.

Teorijski dodatak za 100%-tnu otopinu NaOH računa se na sljedeći način:

$$NaOH\ (100\%) = 14{,}3 \cdot (KT + MgT) + 20\ mg/L\ sirove\ vode \quad (21)$$

1.4.1.4. Mekšanje vode pomoću fosfatnih soli

Pomoću ovog postupka odstranjuju se sve soli koje čine tvrdoću vode. Obično se ovaj postupak upotrebljava u kombinaciji s drugim metodama, dok se sam koristi za vode s malom tvrdoćom. Soli fosfatne kiseline, obično u obliku $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$, talože sve kalcijeve i magnezijeve soli u obliku teško topljivih fosfata. Velika prednost ovih soli proizlazi iz male zaostale tvrdoće (< 0,3 ºnj) uz mali višak i kratko vrijeme reakcije (15 minuta) te nema hidrolitičkog raspadanja.

Osim trinatrijevog fosfata dolazi u obzir i dinatrijev fosfat (Na_2HPO_4) i mononatrijev fosfat (NaH_2PO_4). No ove dvije soli daju i suvišak alkalija u omekšanoj vodi. Mekšanje vode s Na_3PO_4 prikazano je na sljedećim reakcijama:

- uklanjanje karbonatne tvrdoće

$$3\ Ca(HCO_3)_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_{2\,(s)} + 6\ NaHCO_3 \quad (22)$$

$$3\ Mg(HCO_3)_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_{2\,(s)} + 6\ NaHCO_3 \quad (23)$$

- taloženje nekarbonatne tvrdoće

$$3\ (Mg)CaSO_4 + 2\ Na_3PO_4 \rightarrow (Mg_3)Ca_3(PO_4)_{2\,(s)} + 3\ Na_2SO_4 \quad (24)$$

$$3\ (Ca)MgCl_2 + 2\ Na_3PO_4 \rightarrow (Ca_3)Mg_3(PO_4)_{2\,(s)} + 6\ NaCl \quad (25)$$

Trifosfate treba dodati bistroj vodi, tj. nakon odstranjivanja svih muteži osobito kalcijevog karbonata, jer se inače povećava utrošak fosfata kao i lužnatost omekšane vode. O odnosu molekulske formule soli fosfata i CaO ovisi teorijski dodatak otopine fosfata prilikom mekšanja. Tako će npr. za KH_2PO_4 teorijski dodatak za 100%-tnu otopinu iznositi:

$$KH_2PO_4\,(100\%) = 16{,}2 \cdot (UT) + 2\ \text{mg/L sirove vode} \qquad (26)$$

Upotreba trifosfata se svugdje preporuča kao zadnje sredstvo bilo kojeg načina mekšanja vode. Zbog visoke cijene ove kemikalije ne koristi se za samostalnu pripremu vode. Za kotlovne vode trifosfat se pokazao kao dobro taložno sredstvo, jer sprječava nastajanje kamenca, ali u suvišku može stvarati tzv "fosfatni mulj". Nadalje, održava slabu lužnatost kotlovne vode, a kako su nastali talozi kalcijevog i magnezijevog fosfata amorfni, povlače za sobom i silikatnu kiselinu.[9]

1.5. ZAHTJEVI ZA PRIPREMU INDUSTRIJSKIH VODA

Problematika voda u tehnološkim procesima s razvojem industrijalizacije postaje sve važnija, jer prirodne vode postaju sve onečišćenije, a zahtjevi za kakvoćom vode sve zahtjevniji. Svaki tehnološki odnosno energetski pogon, zahtjeva strogo određeni sastav i kakvoću vode te pridržavanje propisa za vođenjem kontrole i pripreme svih voda i njihovih tokova u proizvodnji.

Vode koje se koriste u paroenergetskim postrojenjima, moraju biti bistre, bezbojne i slobodne od lebdećih tvari, a otopljenih soli ne smiju sadržavati iznad određenih vrijednosti koje su određene uvjetima rada postrojenja. Sadržaj plinova, posebno kisika i CO_2 (ugljične kiseline) u njima je također ograničen. Ne smiju sadržavati ulja te ione bakra i željeza.

Kotlovne vode moraju biti vrlo čiste kako bi proizvedena para bila što čistija. Da se spriječi korozija, alkalitet kotlovne vode mora biti zadovoljen, a isto tako sadržaj ukupno otopljenih soli u vodi određen je i ograničen uvjetima rada paroenergetskog postrojenja. Posebno ograničenje postavlja se na fosfatne ione i SiO_2.

1.6. ZAHTJEVI ZA PRIPREMU PITKIH VODA

Sve vode koje su kategorizirane kao industrijske ili kao vode za piće moraju proći niz fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa obrade najviše radi faktora zdravlja te radi očuvanja sustava vodoopskrbe. Navedenim procesima uklanjaju se čestice reda veličine 1 mm (suspenzije) do 10^{-10} m (otopljene čestice). Jedan od važnih postupaka obrade vode, koji je proteklo desetljeće dobio na važnosti, je dezinfekcija klorom. Tim postupkom se uništava i smanjuje broj nepoželjnih patogena, ali također se uklanjaju ioni željeza i mangana (zbog oksidacijskog svojstva klora) te se umanjuju neugodni mirisi. Dezinfekcija klorom spada u kemijsku obradu gdje se klor i njegovi spojevi upotrebljavaju kao sredstva za dezinfekciju vode, bilo da se radi o dezinfekciji manjih količina vode u domaćinstvu ili u industriji, pa do dezinfekcije velikih količina vode u sustavima vodoopskrbe. Najčešći spojevi koje se upotrebljavaju na bazi klora su elementarni klor (Cl_2), klor dioksid (ClO_2), kalcijev i natrijev hipoklorit (NaOCl, $Ca(OCl)_2$), kalcijev klorid hipoklorit. Svi spojevi na bazi klora su jako toksični, jer sa organskim spojevima (NH_3) tvore kancerogne komponente te je zabrinutost oko njegovog korištenja sve veća.

Kada se klor ili njegovi spojevi dodaju u vodu, dio klora najprije reagira s tvarima prisutnim u vodi (amonijak, dušikovi spojevi). Klor koji reagira s tvarima prisutnim u vodi naziva se vezani klor i nije dostupan za dezinfekciju, a preostali dio koji je raspoloživ za dezinfekciju naziva se slobodni (rezidualni) klor. Koncentracije rezidualnog klora iznose 0,3 mg/L pri normalnim uvjetima te ako ga ima u vodi naznaka je da je proces dobro izvršen i štiti vodu od naknade kontaminacije. [10]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIMJENJENE KEMIKALIJE

Za pripravu otopina koje su bile potrebne za eksperiment korištene su sljedeće kemikalije:

- Natrijev hidroksid (NaOH), p.a. "T.T.T". Sveta Nedelja, Hrvatska
- Kalijev dihidrogen fosfat (KH_2PO_4), p.a. "Kemika" Zagreb
- Klorovodična kiselina (HCl), p.a. "BDH Prolabo" Engleska
- Kompleksal III ($C_{10}H_{16}N_2O_8$ x $2H_2O$), p.a. "T.T.T." Sveta Nedelja
- Demineralizirana voda, pH = 6,00, specifična električna provodnost, K = 4 μS/cm

2.2. PRIPREMA OTOPINA

2.2.1. Priprema 5%-tne otopine NaOH

Otopina natrijevog hidroksida, koncentracije 1,25 M, pripravljena je otapanjem 50,0192 g NaOH (natrijevog hidroksida), u demineraliziranoj vodi razrijeđenjem na konačni volumen od 1 L.

2.2.2. Priprema 5%-tne otopine KH_2PO_4

Otopina kalijevog dihidrogen fosfata, koncentracije 0,37 M, pripravljena je otapanjem 50,0049 g KH_2PO_4 (natrijevog hidroksida), u demineraliziranoj vodi razrijeđenjem na konačni volumen od 1 L.

2.2.3. Priprema standarnde 0,1 M otopine HCl

Standardna otopina klorovodične kisline, koncentracije 0,1 M, pripravljena dodavanjem 7,3 mL koncetrirane klorovodične kiseline u odmjernu tikvicu te je potom razrijeđena demineraliziranom vodom do 1 L.

2.2.4. Priprema standardne 0,018 M otopine EDTA

Otopina EDTA, koncentracije 0,018 M, pripravljena je otapanjem 6,647 g EDTA u 1 L demineralizirane vode.

2.2.5. Priprema standardne 0,1 M otopine EDTA

Otopina EDTA, koncentracije 0,1 M, pripravljena je otapanjem 37,224 g EDTA u 1 L demineralizirane vode.

2.2.6. Priprema zasićene vode vapnenice

Zasićena voda vapnenica, koncentracije 0,021 M, pripremljena je u laboratoriju Zavoda za anorgansku tehnologiju, otapanjem CaO u demineraliziranoj vodi.

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA I APARATURA

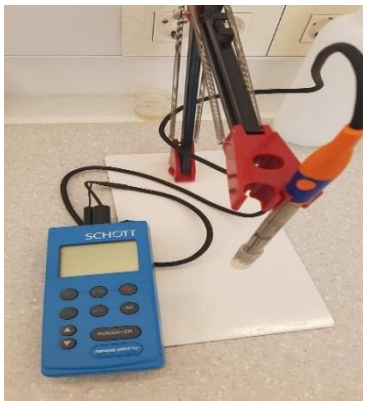
2.3.1. Određivanje osnovnih značajki vode

U radu su korištena 2 uzorka vode: voda iz splitskog vodovoda i voda koja potječe s izvora rijeke Jadro blizu Solina.

Tablica 4. Značajke uzoraka voda korištenih u eksperimentu

	VODOVODNA VODA	**IZVORSKA VODA**
pH	7,28	8,01
Specifična električna provodnost (μScm^{-1})	438	431
KT (°nj)	11,48	10,78
UT (°nj)	13,44	12,58
CaT (°nj)	10,64	10,64
MgT (°nj)	2,8	1,94

Prije samog mjerenja pH vrijednosti i specifične električne provodnosti potrebno je provesti kalibraciju mjernih instrumenata. Kalibracija pH-metra se provodi pomoću dvije pufer otopine pH vrijednosti 7 i 4. Kalibracija konduktometra se provodi otopinom točno poznate provodnosti 1413 µS/cm. Korišten je pH-metar marke Schott Gerate GmbH (handylab pH/LF12) iz Njemačke te konduktometar Mettler-Toledo AG (S230) iz Švicarske.



Slika 2. pH-metar s elektrodom



Slika 3. Konduktometar s elektrodom

Karbonatna tvrdoća određivana je titracijom 100 mL uzorka izvorske vode s 0,1 M klorovodičnom kiselinom uz indikator metiloranž do prijelaza boje iz žute u narančastu.

Primjer proračuna: $V_1(HCl) = 3{,}8$ mL; $V_2(HCl) = 3{,}9$ mL; $V_{sr}(HCl) = 3{,}85$ mL

$$KT = 2{,}8 \cdot V_{sr}(HCl) \rightarrow KT = 2{,}8 \cdot 3{,}85 \text{ mL} = 10{,}78 \text{ °nj}$$

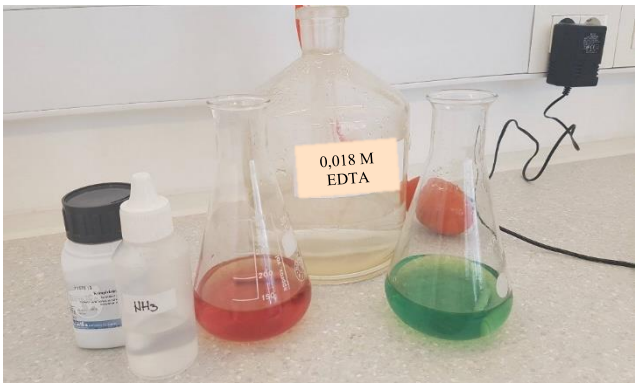


Slika 4. Određivanje karbonatne tvrdoće titracijom uzorka izvorske vode s otopinom klorovodične kiseline uz indikator metiloranž do prijelaza boje iz žute u narančastu

Titracijom 100 mL uzorka izvorske vode, s 0,018 M EDTA uz pufer tabletu te koncentrirani amonijak, se određuje ukupna tvrdoća vode.

Primjer proračuna: $V_{EDTA,1} = 12{,}56$ mL; $V_{EDTA,2} = 12{,}60$ mL; $V_{EDTA,SR} = 12{,}58$ mL

$$UT = V_{EDTA,SR} = \text{°nj} = 12{,}58 \text{ °nj}$$



Slika 5. Određivanje ukupne tvrdoće titracijom uzorka izvorske vode s otopinom 0,018 M EDTA uz koncetrirani amonijak i pufer tabletu do prijelaza boje iz crvenkaste u zelenu

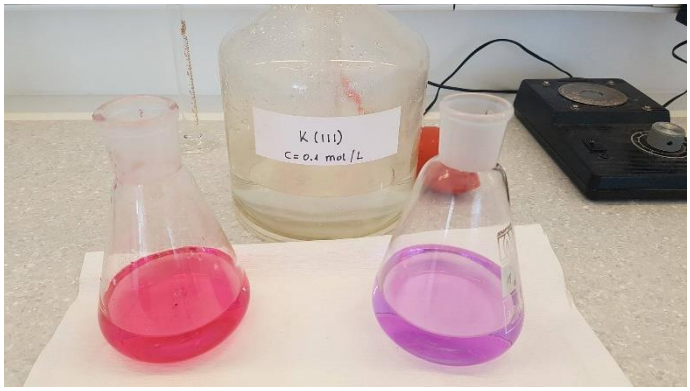
Za određivanje magnezijeve tvrdoće (MgT) potrebno je prethodno odrediti kalcijevu tvrdoću (CaT). CaT se određuje titracijom 100 mL uzorka izvorske vode s otopinom EDTA uz dodatak 30%-tne otopine NaOH i indikator mureksid. Titrira se do promjene boje iz roze do ljubičaste.

Primjer proračuna: $V_{EDTA,1}$ = 1,9 mL; $V_{EDTA,2}$ = 1,9 mL; $V_{EDTA,SR}$ = 1,9 mL

$$\mathrm{CaO(mg/L)} = \frac{\mathrm{V(EDTA)} \cdot \mathrm{c(EDTA)}}{\mathrm{V(uzorka)}} \cdot \mathrm{M_r(CaO)} \cdot 1000 =$$

$$= \frac{1{,}9\ \mathrm{mL} \cdot 0{,}1\ \mathrm{M}}{100\ \mathrm{mL}} \cdot 56\mathrm{g/mol} \cdot 1000 = 106{,}4\ \mathrm{mg/L}$$

$$\mathrm{CaT} = \frac{\mathrm{CaO(mg/L)}}{10} = \frac{106{,}4\ \mathrm{mg/L}}{10} = 10{,}64\ °\mathrm{nj}$$



Slika 6. Određivanje kalcijeve tvrdoće titracijom 100 mL uzorka izvorske vode s 0,1 M EDTA uz 30%-tni NaOH i indikator mureksid do promjene boje iz roze u ljubičastu

Magnezijeva tvrdoća se izračuna iz razlike ukupne (UT) i kalcijeve tvrdoće (CaT).

Primjer proračuna: UT = 12,58 °nj; CaT = 10,64 °nj

MgT = UT – CaT = 1,94 °nj

2.3.2. Mekšanje uzoraka kemijskim taloženjem na toplo i hladno (NaOH, vapno, fosfatna sol)

Tablica 5. Provedba mekšanja izvorske i vodovodne vode

	IZVORSKA VODA	**VODOVODNA VODA**
Bez prethodne dekarbonizacije	Mekšanje na hladno s NaOH	
	Mekšanje na toplo s NaOH	
	Mekšanje na hladno s KH_2PO_4	
	Mekšanje na toplo s KH_2PO_4	
Sa prethodnom dekarbonizaijom pomoću zasićene vode vapnenice na TOPLO	Mekšanje na hladno s NaOH	
	Mekšanje na toplo s NaOH	
	Mekšanje na hladno s KH_2PO_4	
	Mekšanje na toplo s KH_2PO_4	
Sa prethodnom dekarbonizacijom pomoću zasićene vode vapnenice na HLADNO	Mekšanje na hladno s NaOH	
	Mekšanje na toplo s NaOH	
	Mekšanje na hladno s KH_2PO_4	
	Mekšanje na toplo s KH_2PO_4	

U radu se također koristio sljedeći pribor:

- keramički Büchner lijevak promjera 10 cm s bocom sisaljkom od 1 L

- vakuum pumpa Sartorius Stedim (boitech) iz Njemačke

- pribor za titriranje se sastojao od: staklenih trbušastih pipeta od 100 mL, graduiranih pipeta od 5 mL podjele 0,1 mL, graduiranih bireta od 50 mL podjele 0,1 mL, Erlenmeyerovih tikvica od 250 mL.

Mekšanje pomoću NaOH na toplo i hladno se provodi u čaši od 2 L uz teorijski dodatak 5%-tne otopine NaOH. Postupak se provodi jedan sat na magnetnoj miješalici. Jedina razlika između postupka na toplo i hladno je to što se temperatura kod toplog postupka mora održavati na 80 °C. Nakon jednog sata mekšanja uzorak se stavi na hlađenje te se filtrira kroz Bücherov lijevak pomoću vakuum pumpe (Sartorius stedim). Prilikom filtracije se koristi filter papir plava vrpca za koloidne taloge. Nakon filtracije filtrat se odvaja radi određivanja pH vrijednosti, provodnosti te ostatne tvrdoće.

Primjer proračuna za dodatak 5%-tne otopine NaOH za mekšanje 2 L uzoroka izvorske vode:

KT = 10,78 °nj; UT = 12,58 °nj; CaT = 10,64 °nj

MgT = UT – CaT = 12,58 – 10,64 = 1,94 °nj

NaOH (100%) = 14,3 · (KT + MgT) + 20 mg / L sirove vode

= 14,3 · (10,78 + 1,94) + 20 =

= 201,9 mg/L sirove vode

Kako je u radu korištena 5%-tna otopina NaOH te 2 L uzorka vode cijeli izraz je potrebno pomnožiti s 40.

NaOH (5%) = 201,9 · 40 mg/2 L sirove vode → 8076 mg/2 L približno jednako 8,076 mL 5%-tne otopine NaOH.

Kod mekšanja pomoću fosfatne soli, na hladno i na toplo, postupak je u potpunosti isti kao i kod postupka s NaOH osim što postupak mekšanja traje 15 minuta, a ne sat vremena.

Primjer proračuna za dodatak 5%-tne otopine KH_2PO_4 za mekšanje 2 L uzorka izvorske vode:

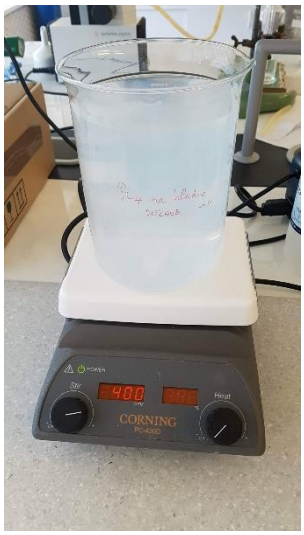
UT = 12,58 °nj

KH_2PO_4 (100%) = 16,2 · (UT) + 2 mg/L sirove vode

= 16,2 · 12,58 + 2 = 205,8 mg/L sirove vode

Kako je u radu korištena 5%-tna otopina te 2 L uzorka vode cijeli izraz je potrebno pomnožiti s 40.

KH_2PO_4 (5%) = 205,8 · 40 mg/2 L sirove vode → 8,232 mg/2 L približno jednako 8,232 mL 5%-tne otopine KH_2PO_4



Slika 7. Miješanje otopine fosfatne soli i izvorske vode na magnetnoj miješalici

Dekarbonizacija na hladno je jednostavan postupak gdje su svi postupci procesa isti kao i kod mekšanja s NaOH i KH_2PO_4. Mekšanje se provodi na magnetnoj miješalici sat vremena, a nakon toga se otopina filtrira te se uzima filtrat za određivanje kemijskih parametara u omekšanoj vodi. Prije početka procesa izračuna se volumen zasićene vode vapnenice (z.v.v.) na sljedeći način:

Primjer izračuna volumena zasićene vode vapnenice za dekarbonizaciju na hladno vodovodne vode:

UT = 13,44 °nj; KT = 11,48 °nj; M(CaO) = 56 g/mol; M(CO_2) = 44 g/mol

$$T_{CO2} = \frac{UT \cdot KT^2}{66} \cdot \frac{M(CaO)}{M(CO_2)} \cdot 0{,}1 =$$

$$= \frac{13{,}44 \cdot 11{,}48^2}{66} \cdot \frac{56\ g/mol}{44\ g/mol} \cdot 0{,}1 = 3{,}42\ °nj$$

CaO (100%) = 10 · (T_{CO2} + KT) mg/L =

= 10 · (3,42 + 11,48) mg/L =

= 167 mg/L

Koncentracija zasićene vode vapnenice (c_2) se određuje titracijom 10 mL (V_2) z.v.v. otopinom klorovodične kiseline koncentracije 0,1 M (c_1), uz fenolftalein kao indikator.

$V_1(HCl) = 4{,}2$ mL

$c_1 \cdot V_1(HCl) = c_2 \cdot V_2 \rightarrow c_2 = (c_1 \cdot V_1) / 2V_2 =$

$= (0{,}1\ M \cdot 4{,}2\ mL) / (2 \cdot 10\ mL)$

$= 0{,}021\ M$

$n(CaO) = m(CaO) / M(CaO) =$

$= 0{,}167\ g / 56\ g/mol = 2{,}98 \cdot 10^{-3}\ mol = n(Ca(OH)_2)$

Za mekšanje 2 L uzorka vode potrebno je 2n CaO $\rightarrow c_{z.v.v.} = 2n(CaO) / V_{z.v.v.}$

$V_{z.v.v.} = 2n(CaO)/c_{z.v.v.} =$

$= (2 \cdot 2{,}98 \cdot 10^{-3}\ M) / 0{,}021\ M =$

$= 0{,}2838$ L

Mekšanje na toplo se provodi pri 80 °C što je jedina razlika s obzirom na postupak u procesu kod dekarbonizacije na hladno. Nakon mekšanja na magnetnoj miješalici slijedi hlađenje pa filtracija (aparatura filtracije prikazana je na slici 8). Također je i drukčiji izračun potrebnog volumena z.v.v. Prilikom mekšanja zasićenom vodom vapnenicom na toplo u proračun se uzimaju karbonatna i magnezijeva tvrdoća.

Primjer izračuna volumena zasićene vode vapnenice za dekarbonizaciju (mekšanje) 4 L uzorka vodovodne vode na toplo:

KT = 11,48 °nj; MgT = 2,8 °nj

$CaO\ (100\%) = 10 \cdot (KT + MgT) + 20\ mg/L =$

$= 10 \cdot (11{,}48 + 2{,}8) = 145{,}8\ mg/L$

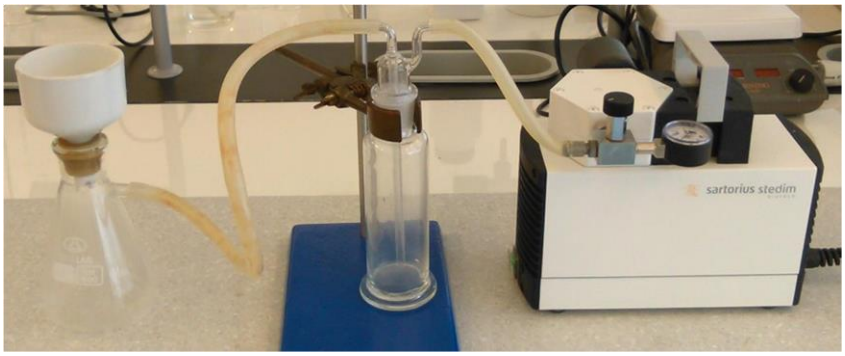
$n(CaO) = m(CaO) / M(CaO) = 0{,}1458\ g / 56\ g/mol = 2{,}6 \cdot 10^{-3}\ mol$

Za mekšanje 4 L vode potrebno je 4n CaO $\rightarrow c_{z.v.v.} = 4n(CaO)/V_{z.v.v.}$

$V_{z.v.v.} = 4n(CaO)/c_{z.v.v.} =$

$= 4 \cdot 2{,}6 \cdot 10^{-3}\ mol / 0{,}021\ M =$

$= 0{,}495$ L



Slika 8. Aparatura za filtraciju otopina nakon mekšanja i dekarbonizacije

3. REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati mekšanja i dekarbonizacije prikazani su u tablicama 6 - 13.

3.1. PARAMETRI OMEKŠANE VODE VAPNOM NA TOPLO I HLADNO

Tablica 6. Parametri vodovodne vode poslije dekarbonizacije na hladno i toplo

VODOVODNA VODA	**DEKARBONIZACIJA NA HLADNO**	**DEKARBONIZACIJA NA TOPLO**
pH	10,64	10,05
Specifična električna provodnost (μScm^{-1})	264	232
KT (°nj)	3,78	2,52
UT (°nj)	4	3,75
CaT (°nj)	3,78	2,8
MgT (°nj)	0,22	0,95

Tablica 7. Parametri izvorske vode poslije dekarbonizacije na hladno i toplo

IZVORSKA VODA	**DEKARBONIZACIJA NA HLADNO**	**DEKARBONIZACIJA NA TOPLO**
pH	10,80	10,38
Specifična električna provodnost (μScm^{-1})	343	244
KT (°nj)	4,06	3,45
UT (°nj)	5,15	3,65
CaT (°nj)	3,92	3,2
MgT (°nj)	1,23	0,37

Iz tablice 6 vidi se da je proces dekarbonizacije bio uspješan što pokazuju vrijednosti pojedinih tvrdoća vode. Iz tvrdoća se može izračunati kako je uspješnost dekarbonizacija na hladno kod vodovodne vode iznosila 67% dok je na toplo uspješnost mekšanja (UM) iznosila 70%. Iako su otopine dosta lužnate električna vodljivost se smanjila što je rezultat taloženja elektrolita, u obliku teško topljivih taloga (soli), vapnom te je još jedan pokazatelj uspješnosti dekarbonizacije, tj. mekšanja prirodne izvorske i vodovodne vode.

Nadalje, iz pH vrijednosti se saznaje da li je u uzorak dodano previše ili premalo vapna (z.v.v.). Iz priloženog se može reći da su pH vrijednosti približno jednake 10,2 što je znak da je količina vapna bila u malom suvišku. To je također vidljivo iz rezultata u tablici 7. Obje pH vrijednosti zadovoljavaju približnu vrijednost od 10,2. Dekarbonizacija na hladno izvorske vode provedena je sa 62%-tnom uspješnosti s obzirom na ostala tri slučaja dekarbonizacije odnosno mekšanja. Uspješnost mekšanja na toplo izvorske vode iznosi 64,5%.

3.1. PARAMETRI PRIRODNE IZVORSKE I VODOVODNE VODE OMEKŠANE S NaOH I KH_2PO_4 BEZ PRETHODNE DEKARBONIZACIJE

Tablica 8. Parametri omekšane vodovodne vode na toplo i hladno s NaOH i KH_2PO_4 bez prethodne dekarbonizacije

VODOVODNA VODA	**NaOH TOPLO**	**NaOH HLADNO**	**KH_2PO_4 TOPLO**	**KH_2PO_4 HLADNO**
pH	10,4	10,44	6,81	7,12
Specifična električna provodnost (μScm^{-1})	590	573	350	565
UT (°nj)	1,12	2,24	5,60	12,1
CaT (°nj)	0,9	1,96	3,7	2,8
MgT (°nj)	0,22	0,28	1,9	9,3

Tablica 9. Parametri omekšane izvorske vode na toplo i hladno s NaOH i KH_2PO_4 bez prethodne dekarbonizacije

IZVORSKA VODA	**NaOH TOPLO**	**NaOH HLADNO**	**KH_2PO_4 TOPLO**	**KH_2PO_4 HLADNO**
pH	10,44	10,53	7,43	7,16
Specifična električna provodnost (μScm^{-1})	626	638	340	533
UT (°nj)	1,7	3,36	3,625	11,5
CaT (°nj)	0,9	1,68	2,24	3,36
MgT (°nj)	0,8	1,68	1,385	8,14

U tablicama 8. i 9. najuočljiviji su podatci koji se tiču električne vodljivosti fosfatne soli na toplo te karbonatne tvrdoće kod mekšanja natrijevim hidroksidom. Može se zaključiti da je fosfatna sol puno reaktivnija pri povišenoj temperaturi (80 °C) procesa nego što je pri sobnoj temperaturi. pH vode kod mekšanja natrijevim hidroksidom poprima visoke vrijednosti radi suviška NaOH, tako da nema smisla određivanje karbonatne tvrdoće jer bi se HCl pri titraciji tvrdoća trošio na neutralizaciju NaOH. Na ovaj način je onemogućeno točno određivanje karbonatne tvrdoće. UT je smanjenja na svega par njemačkih stupnjeva (1,7 °nj, 3,36 °nj).

3.2. PARAMETRI PRIRODNE IZVORSKE I VODOVODNE VODE OMEKŠANE S NaOH I KH_2PO_4 UZ PRETHODNU DEKARBONIZACIJU NA TOPLO

Tablica 10. Parametri omekšane vodovodne vode na toplo i hladno s NaOH i KH_2PO_4 uz prethodnu dekarbonizaciju na toplo

VODOVODNA VODA	**NaOH TOPLO**	**NaOH HLADNO**	**KH_2PO_4 TOPLO**	**KH_2PO_4 HLADNO**
pH	10,77	10,78	8,05	7,95
Specifična električna provodnost (μScm^{-1})	410	432	193	215
UT (°nj)	1,3	2,55	2,15	3,1
CaT (°nj)	0,9	1,9	1,4	1,96
MgT (°nj)	0,4	0,65	0,75	1,14

Tablica 11. Parametri omekšane izvorske vode na toplo i hladno s NaOH i KH_2PO_4 uz prethodnu dekarbonizaciju na toplo

IZVORSKA VODA	**NaOH TOPLO**	**NaOH HLADNO**	**KH_2PO_4 TOPLO**	**KH_2PO_4 HLADNO**
pH	10,47	10,73	7,96	7,92
Specifična električna provodnost (μScm^{-1})	360	472	181,3	227
UT (°nj)	1,7	3,25	1,4	3,2
CaT (°nj)	0,7	2,85	0,9	1,85
MgT (°nj)	1	0,40	0,5	1,35

Rezultati u tablici 10 i 11 ukazuju na poboljšanje učinkovitosti KH_2PO_4 uz prethodno mekšanje vode vapnom. Povezani postupak mekšanja koji se sastojao od mekšanja vode vapnom, a zatim s navedenim sredstvom puno je učinkovitije od samog mekšanja vapnom ili samog mekšanja pomoću KH_2PO_4. Koliko je zapravo bolji povezani postupak mekšanja pokazuje i stupac u 10. i 11. tablici kod mekšanja na hladno s KH_2PO_4 koji je bio gotovo pa inaktivan kad se koristio bez prethodnog mekšanja vapnom.

Iako su vrijednosti električne provodnosti te KT povišene kod postupka s NaOH, to je ponovo posljedica dodavanja NaOH u suvišku što se odražava na vrijednosti KT prilikom titracije s HCl-om gdje se onda NaOH neutralizira i daje prividno krivu vrijednost.

3.3. PARAMETRI PRIRODNE IZVORSKE I VODOVODNE VODE OMEKŠANE S NaOH I KH_2PO_4 UZ PRETHODNU DEKARBONIZACIJU NA HLADNO

Tablica 12. Parametri omekšane vodovodne vode na toplo i hladno s NaOH i KH_2PO_4 uz prethodnu dekarbonizaciju na hladno

VODOVODNA VODA	**NaOH TOPLO**	**NaOH HLADNO**	**KH_2PO_4 TOPLO**	**KH_2PO_4 HLADNO**
pH	10,85	11,02	9,7	9,11
Specifična električna provodnost (μScm^{-1})	496	501	173	183,1
UT (°nj)	2	4,4	1,7	2,125
CaT (°nj)	2,52	4,76	1,12	1,68
MgT (°nj)	0	0	0,58	0,445

Tablica 13. Mekšanje izvorske vode s NaOH i KH_2PO_4 (na toplo i hladno) uz prethodnu dekarbonizaciju na hladno

IZVORSKA VODA	**NaOH TOPLO**	**NaOH HLADNO**	**KH_2PO_4 TOPLO**	**KH_2PO_4 HLADNO**
pH	10,78	10,90	8,21	8,00
Specifična električna provodnost (μScm^{-1})	478	604	210	227
UT (°nj)	1	3,05	2,3	2,25
CaT (°nj)	0,84	2,36	0,98	1
MgT (°nj)	0,16	0,69	1,32	1,25

Tablice 12 i 13 pokazuju jako slične rezultate kao i prethodne tablice 10. i 11. Iako ovdje postaje vidljivo koliko temperatura ima utjecaj na kemijske reakcije u procesu pa čak i na one jednostavnije kao što je mekšanje vode pomoću jednostavnih soli.

Iz rezultata je vidljivo da na učinkovitost NaOH više utječe temperatura nego prethodna dekarbonizacija, dok pri mekšanju vode s KH_2PO_4 temperatura i prethodna dekarbonizacija igraju veliku ulogu na učinkovitost mekšanja.

4. ZAKLJUČCI

Na osnovu provedenih analiza vodovodne i izvorske vode može se zaključiti:

- Voda iz splitskog vodovoda i izvorska voda iz Jadra spadaju u vode srednje tvrdoće.
- Uspješnost dekarbonizacije vodovodne vode je 67%, a izvorske 62%. Uspješnost mekšanja vode pomoću vode vapnenice na toplo za vodovodnu vodu iznosi 70%, a za izvorsku 65%.
- Mekšanje vode s NaOH na hladno i na toplo za vodovodnu i izvorsku vodu dodatno smanjuje ukupnu tvrdoću vode. Uspješnost mekšanja je bolja pri povišenoj temperaturi od 80 °C.
- Mekšanje vode, vodovodne i izvorske, bez prethodne dekarbonizacije pomoću KH_2PO_4 nije pogodno te tvrdoća nije značajno smanjena. Mekšanje vode nakon dekarbonizacije i na hladno i na toplo spušta tvrdoću vode ispod 2 °nj.

5. LITERATURA

1. D. J. Flynn, The Nalco Water Handbook, 3rd Ed., McGraw-Hill, New York, 2009.

2. N. Štambuk-Giljanović, Vode Dalmacije, Nastavni zavod za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije, Split, 2006.

3. https://hr.wikipedia.org/wiki/Kakvo%C4%87a_vode , (02. rujan 2017.)

4. P. Krolo, P. Dabić D. Barbir, Praktikum iz tehnoloških procesa anorganske industrije, KTF Split, Split, 2014.

5. https://hr.wikipedia.org/wiki/Ukupne_otopljene_tvari, (02. rujan 2017.)

6. https://en.wikipedia.org/wiki/Hard_water#Hard.2Fsoft_classification, (05. rujan 2017.)

7. https://hr.wikipedia.org/wiki/Tvrdo%C4%87a_vode, (05. rujan 2017.)

8. R. Krstulović, Tehnološki procesi anorganske industrije, KTF Split, Split, 1986.

9. D. Barbir, Vježbe iz priprave tehnoloških voda, KTF Split, Split, 2016.

10. N. P. Cheremisinoff, Handbook of Water and Wastewater Treatament Technologies, Butterworth-Heinmann, USA, 2002.