

ISPITIVANJE UTICAJA PRIMJENJENE METODE NA UČINKOVITOST DEKARBONIZACIJE VODE

THE EXAMINATION OF THE APPLIED METHOD INFLUENCE ON WATER DECARBONISATION EFFICIENCY

Doc.dr.sc. Ilhan Bušatlić
Doc.dr.sc. Asim Ibrahimagić

Amna Karić, dipl.ing.hemije
Azra Smajić, dipl.ing.hemije

Fakultet za metalurgiju i materijale u Zenici

REZIME

Tematika koja je obrađena u ovom diplomskom radu odnosi se na ispitivanje uticaja primjenjene metode na učinkovitost dekarbonizacije vode. U teoretskom dijelu je objašnjena tvrdoća vode kao njen bitan hemijski parametar, kao i najčešće korišteni postupci omekšavanja i dekarbonizacije vode: dekarbonizacija vode krečom na toplo i termička dekarbonizacija. U praktičnom dijelu su objašnjeni postupci provođenja dekarbonizacije krečom na toplo i termičke dekarbonizacije, te su objašnjeni postupci ispitivanja ukupne tvrdoće, udjela kalcija i magnezija. Zatim je dat tabelarni pregled dobijenih rezultata i uporedba učinkovitosti dekarbonizacije krečom na toplo i termičke dekarbonizacije.

Ključne riječi: voda, tvrdoća, dekarbonizacija

SUMMARY

The topic that is processed in this work refers to the examination of applied method influence on water decarbonisation efficiency. Water hardness as its important chemical parameter, as well as the most common used methods of water softening and decarbonization: warm water decarbonisation with calx and thermal decarbonisation are described in the theoretical part. Procedures for warm water decarbonisation with calx and thermal decarbonisation are described in the practical part, and the procedures of examination of total hardness, the calcium nad magnesium content are also explained. Then the tabelar view of the obtained results and the comparasion of the efficinecy for warm water decarbonisation with calx and thermal decarbonisation has been given.

Key words: water, hardness, decarbonisation

1. UVOD

Tvrdoću vode čine viševalentni metalni katijoni kao što su katijoni kalcijuma, magnezijuma, željeza, mangana i stroncijuma. Navedeni katijoni se pojavljuju u prirodnim vodama kao posljedica kontakta vode sa sedimentom i otapanjem navedenih katijona. Na stepen rastvaranja utiče prisutni ugljen-dioksid koji nastaje bakterijskom aktivnosti u sedimentu i vodi ili apsorpcijom iz atmosfere. Nastala ugljena kiselina potpomaže rastvaranje katijona, a samim tim i povećanje tvrdoće vode.

Kao mjera tvrdoće vode koristi se stepen, a u praksi se koriste pojmovi:

- ukupna tvrdoća (UT) koju čine sve kalcijeve i magnezijeve soli (vezane u vidu bikarbonata, karbonata, sulfata, hlorida, nitrata i silikata),
- karbonatna tvrdoća (KT) koju čine svi kalcijevi i magnezijevi bikarbonati i karbonati,
- nekarbonatna tvrdoća (NT) koju čine kalcijeve i magnezijeve soli sulfati, hloridi, nitrati i silikati
- kalcijeva tvrdoća (CaT) koju čine sve kalcijeve soli rastvorljive u vodi
- magnezijeva tvrdoća (MgT) koju čine sve magnezijeve soli rastvorljive u vodi
- anijonska tvrdoća (AT) je zbir hlorida, sulfata, i nitrata, odnosno anijona mineralnih kiselina
- bazna tvrdoća (BT) je zbir karbonatne i anijonske tvrdoće [1]

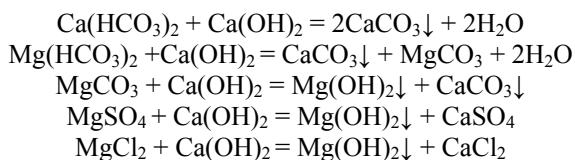
Tvrdoća vode se izražava u mg CaCO₃dm³ vode ili u stepenima (njemačkim, francuskim i engleskim).

2. POSTUPCI OMEKŠAVANJA I DEKARBONIZACIJE VODE

Omekšavanje vode predstavlja uklanjanje ukupne tvrdoće, odnosno uklanjanje svih otopljenih kalcijevih i magnezijevih jona. Voda se nakon obrade naziva omekšana voda (UT=0). Omekšavanje vode izvodi se primjenom dva osnovna postupka: hemijsko omekšavanje vode i omekšavanje vode primjenom neutralne jonske izmjene. Omekšavanje vode provodi se kod pripreme vode za industrijsku upotrebu, u pripremi rashladne ili napojne vode, te u prehrambenoj industriji u proizvodnji piva i bezalkoholnih pića. Dekarbonizacija vode se provodi kao prva faza omekšavanja vode prije demineralizacije pomoću jonsko-izmjenjivačkih smola, a predstavlja djelomično omekšavanje vode, odnosno uklanjanje soli karbonatne tvrdoće [Ca(HCO₃)₂ i Mg(HCO₃)₂]. Dekarbonizacija se može provesti termičkom obradom vode, doziranjem kreča u vrućem ili hladnom, te kiselinom ili slabo kiselim jonskim izmjenjivačem u cilju pripreme vode kod proizvodnje piva i bezalkoholnih pića, te u pripremi napojnih ili rashladnih voda.

2.1. Dekarbonizacija vode krečom na toplo

Ovaj postupak se koristi za djelimično omekšavanje voda, koje imaju visoku karbonatnu tvrdoću, i dosta mehaničkih onečišćenja u sebi. Postupak se vodi na temperaturi od 80°C. Prednosti dekarbonizacije vode krečom na toplo, u odnosu na dekarbonizaciju vode krečom na hladno su: nema potrošnje kreča na slobodni CO₂ jer se desorbira zagrijavanjem, reakcije su brze, efekat taloženja je bolji, a i filtriranje lakše. Kreč se može koristiti kao krečna voda ili kao krečno mlijeko sa sadržajem CaO od 25-40 g/l. Kod ovog postupka izdvaja se cjelokupna karbonatna tvrdoća i magnezijeva tvrdoća prema reakcijama [3]:



Prilikom rada na toplo MgCO₃ je nerastvoran, a taloženje Mg(OH)₂ je praktično kvantitativno, tako da višak kreča nije potreban. U nekim slučajevima se dekarbonizacijom vode krečom na toplo dobija voda željenog kvaliteta s obzirom na njenu dalju upotrebu, tj. ova dekarbonizacija predstavlja završnu fazu pripreme vode. Međutim, češći je slučaj da ona čini samo prvu fazu pripreme vode za dalje omekšavanje hemijskim putem ili jonskom izmjenom.

Postupak dekarbonizacije vode krečom na toplo

U polaznom uzorku se odrede slijedeći hemijski parametri: pH vrijednost, elektrovodljivost, ukupna tvrdoća, kalcijeva i magnezijeva tvrdoća, te ukupni alkalitet. Zatim se 1000 ml uzorka

zagrije u čaši do 80°C i doda potrebna količina Ca(OH)₂. Potrebna količina Ca(OH)₂ se može odrediti tek nakon određivanja hemijskih parametara.

Uzorak se nakon dodavanja Ca(OH)₂ polako zagrijava do blizine vrenja, te ohladi i filtrira. U filtratu se odrede parametri kao i u početnom uzorku, te se na osnovu navedenih parametara izračuna učinkovitost dekarbonizacije.

2.2. Termička dekarbonizacija

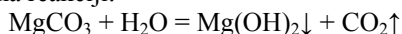
Termičkom dekarbonizacijom se iz vode uklanjaju samo soli KT i slobodna ugljična kiselina, zagrijavanjem na temperaturu iznad 75-80°C na atmosferskom ili povišenom pritisku, prema reakciji:



Do pomjeranja ravnoteže udesno dolazi zbog desorpcije CO₂ izazvane povišenjem temperature.

Da bi izdvajanje CO₂ bilo što potpunije, potrebno je intenzivno miješanje vode koja se dekarbonizuje, naročito ako se koristi samo zagrijavanje, a ne i ključanje vode. Ovo je razlog zašto se često u laboratoriji, termičkom dekarbonizacijom vode dobiju bolji rezultati nego u praksi. Zagrijavanjem vode do temperature ključanja, CO₂ se može potpuno odstraniti. Na taj način se značajno smanjuje CaKT, ali ne i MgKT jer nastaje MgCO₃, koji se inače dobro ratsvara. Ovim postupkom nije moguće ni potpuno uklanjanje CaKT, zbog toga što nastali CaCO₃ nije apsolutno nerastvoran. Ako je u vodi prisutan Mg(HCO₃)₂ njegovo izdvajanje se odvija u dva stepena:

- prvo se obrazuje relativno dobro rastvoran MgCO₃ po reakciji:
$$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = \text{MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- dužim zagrijavanjem vode na tački ključanja MgCO₃ hidrolizira i prelazi u teško rastvoran Mg(OH)₂ prema reakciji:



Postupak termičke dekarbonizacije

U polaznom uzorku se odrede slijedeći parametri: pH vrijednost, elektrovodljivost, ukupna tvrdoća, kalcijeva i magnezijeva tvrdoća, te ukupni alkalitet. Zatim se 1000 ml uzorka zagrijava do vrenja, te se isti zagrijava još 10 do 15 minuta pri čemu topivi bikarbonati prelaze u netopive karbonate. Uzorak se nakon zagrijavanja ohladi i filtrira, nakon čega se u filtratu odrede parametri kao i u početnom uzorku, te se na osnovu navedenih parametara izračuna učinkovitost dekarbonizacije. Karbonatna tvrdoća (koristi se za proračun učinkovitosti dekarbonizacije) se računa prema izrazu [2]: $KT = A_T \times 2,8$ (° nj) , gdje je A_T – ukupni alkalitet.

3. REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA

3.1. Određivanje ukupne tvrdoće uzoraka vode iz rijeke Bosne i Babine rijeke

Određivanje ukupne tvrdoće titracijom uz EDTA i eriohrom-crno T kao indikator, jedan je od najtačnijih i najbržih postupaka. EDTA ima sposobnost da vezuje Ca²⁺ i Mg²⁺ jone u kompleksna jedinjenja što znači da prestaju da postoje kao slobodni joni. Na ovaj način odredi se ukupna količina Ca²⁺ i Mg²⁺ jona u uzorku vode.

Postupak se provodi na slijedeći način: 100 ml uzorka vode se prenese pipetom u Erlenmayerovu tikvicu od 500 ml, doda se 2 ml otopine pufera (54 g amonijevog hlorida (NH₄Cl) otopiti u 200 ml destilovane vode, dodati 350ml koncentrovane otopine amonijaka i dopuniti vodom do 1000 ml), 4 kapi indikatorske otopine ili “na vrhu noža“ praškastog indikatora (eriohrom-crno T), te se odmah titriše sa 0,01 M otopinom EDTA do promjene

boje iz vinskocrvene u plavu boju. Ako voda ne sadrži magnezijeve soli, prije titracije potrebno je dodati malo magnezijevog kompleksonata u prahu, da bi se bolje uočila promjena boje. Ukupna tvrdoća vode izražava se u njemačkim stepenima i računa se iz slijedeće jednačine [2]:

$$UT = 0,56 \cdot V [\text{nj}]$$

Tabela 1. Ukupna tvrdoća : RIJEKA BOSNA

Parametar	Prije dekarbonizacije	Nakon dekarbonizacije krečom na toplo	Nakon termičke dekarbonizacije
V _{EDTA} 0,01 M (ml)	23,20	8,00	13,20
UT (nj ^o)	12,99	4,48	7,39

Tabela 2. Ukupna tvrdoća: BABINA RIJEKA

Parametar	Prije dekarbonizacije	Nakon dekarbonizacije krečom na toplo	Nakon termičke dekarbonizacije
V _{EDTA} 0,01 M (ml)	19,80	5,00	7,80
UT (nj ^o)	11,09	2,80	4,37

3.2. Određivanje sadržaja kalcija

Udio kalcija u vodi može se odrediti titracijom s EDTA uz indikator mureksid-K, a postupak se provodi na slijedeći način: 100 ml uzorka vode se prenese pipetom u tikvicu, doda se 1 ml otopine pufera (otopiti 80 g natrijevog hidroksida (NaOH) u odmjernoj tikvici od 1000 ml destilovanom vodom i dopuniti do oznake), i “na vrhu noža” indikatora (mureksid-K). Zatim se titriše sa 0,01 M otopinom EDTA do promjene boje iz crvene u purpurnu. Titracija se provodi nakon 5 minuta od dodavanja puferne otopine. Udio kalcija izražava se u mgCaO/l, a računa se iz slijedeće jednačine [2]:

$$CaO \text{ mg/l} = \frac{560 \cdot V_{EDTA}}{ml_{uzorka}}$$

Tabela 3. Određivanje kalcija: RIJEKA BOSNA

Parametar	Prije dekarbonizacije	Nakon dekarbonizacije krečom na toplo	Nakon termičke dekarbonizacije
V _{EDTA} 0,01 M (ml)	11,40	5,60	9,00
CaO (mg/l)	63,84	31,36	50,40

Tabela 4. Određivanje kalcija: BABINA RIJEKA

Parametar	Prije dekarbonizacije	Nakon dekarbonizacije krečom na toplo	Nakon termičke dekarbonizacije
V _{EDTA} 0,01 M (ml)	9,80	3,00	5,80
CaO (mg/l)	54,88	16,80	32,48

3.3. Određivanje sadržaja magnezija

Udio magnezija određuje se računski, tako da se od ukupne tvrdoće, izražene u njemačkim stepenima oduzme udio kalcija izražen u njemačkim stepenima, te se razlika pomnoži s 10 MgO/CaO = 7,19

Tabela 5. Određivanje magnezija

Uzorak	MgO (mg/l) prije dekarbonizacije	MgO (mg/l) nakon dekarbonizacije krečom na toplo	MgO (mg/l) nakon termičke dekarbonizacije
RIJEKA BOSNA	47,49	9,66	16,89
BABINA RIJEKA	40,28	8,05	8,07

4. UČINKOVITOST DEKARBONIZACIJE I DISKUSIJA REZULTATA

Nakon određivanja svih potrebnih parametara (pH vrijednosti, elektrovodljivosti, alkaliteta, ukupne tvrdoće te udjela kalcija i magnezija) prije i nakon provođenja postupaka dekarbonizacije, može se odrediti učinkovitost za svaki urađeni postupak dekarbonizacije.

Radi boljeg pregleda najvažniji parametri su navedeni u tabelama, a učinkovitosti postupaka dekarbonizacije su izračunati na osnovu jednačine [2]:

$$\text{učinkovitost dekarbonizacije} = 100 - \left(\frac{HT_{\text{dekarb}}}{HT_{\text{polazno}}} \times 100 \right) , \%$$

4.1. Učinkovitost dekarbonizacije krečom na toplo

Tabela 6. Učinkovitost dekarbonizacije krečom na toplo: RIJEKA BOSNA

Parametar	Jedinica	Početna vrijednost	Vrijednost nakon dekarbonizacije krečom na toplo
pH vrijednost	/	7,92	9,64
Elektrovodljivost	μS/cm	504	261
Ukupna tvrdoća	°nj	12,99	4,48
Ukupni alkalitet	mmol/l	4,20	0,90
Karbonatna tvrdoća	°nj	11,76	2,52
UČINKOVITOST DEKARBONIZACIJE: 78,57 %			

Tabela 7. Učinkovitost dekarbonizacije krečom na toplo: BABINA RIJEKA

Parametar	Jedinica	Početna vrijednost	Vrijednost nakon dekarbonizacije krečom na toplo
pH vrijednost	/	8,80	10,53
Elektrovodljivost	μS/cm	403	137
Ukupna tvrdoća	°nj	11,09	2,80
Ukupni alkalitet	mmol/l	3,80	0,80
Karbonatna tvrdoća	°nj	10,64	2,24
UČINKOVITOST DEKARBONIZACIJE: 78,95 %			

Na osnovu prikazanih rezultata u tabelama 6. i 7. može se vidjeti da se pH vrijednost povećava kod oba uzorka, a razlog tome je neizreagovani Ca(OH)₂ koji se dodaje kod ovog postupka dekarbonizacije. Elektrovodljivost se smanjuje kod oba uzorka, zbog manjeg sadržaja jona (bikarbonata), koji provode struju, a koji su uklonjeni postupkom dekarbonizacije. Ukupna tvrdoća, ukupni alkalitet kao i karbonatna tvrdoća se znatno smanjuju, što je i bio cilj ovog postupka.

4.2. Učinkovitost termičke dekarbonizacije

Tabela 8. Učinkovitost termičke dekarbonizacije: RIJEKA BOSNA

Parametar	Jedinica	Početna vrijednost	Vrijednost nakon termičke dekarbonizacije
pH vrijednost	/	7,92	7,82
Elektrovodljivost	μS/cm	504	326
Ukupna tvrdoća	°nj	12,99	7,39
Ukupni alkalitet	mmol/l	4,20	1,80
Karbonatna tvrdoća	°nj	11,76	5,04
UČINKOVITOST DEKARBONIZACIJE: 57,14 %			

Tabela 9. Učinkovitost termičke dekarbonizacije: BABINA RIJEKA

Parametar	Jedinica	Početna vrijednost	Vrijednost nakon termičke dekarbonizacije
pH vrijednost	/	8,80	8,58
Elektrovodljivost	μS/cm	403	275
Ukupna tvrdoća	°nj	11,09	4,37
Ukupni alkalitet	mmol/l	3,80	1,50
Karbonatna tvrdoća	°nj	10,64	4,20
UČINKOVITOST DEKARBONIZACIJE: 60,53 %			

Kao što vidimo iz gornjih tabela, pH vrijednost se nakon termičke dekarbonizacije smanjuje, što je posljedica uklanjanja karbonata i bikarbonata. Elektrovodljivost se kod oba uzorka smanjuje, kao i ukupna tvrdoća, ukupni alkalitet i karbonatna tvrdoća, ali ne toliko kao kod dekarbonizacije krečom na toplo.

5. ZAKLJUČAK

Izvođenjem eksperimenata pokazalo se da je učinkovitost dekarbonizacije veća kod dekarbonizacije krečom na toplo nego kod termičke dekarbonizacije.

Učinkovitost dekarbonizacije krečom na toplo za dva obrađena uzorka (rijeka Bosna i Babina rijeka) u prosjeku iznosi 78,76 %, dok učinkovitost termičke dekarbonizacije za iste uzorke u prosjeku iznosi 58,83 %.

Dakle, hemijski postupak dekarbonizacije uz doziranje kreča se pokazao kao efikasniji način pripreme vode za industrijsku upotrebu, u odnosu na termičku obradu vode.

6. LITERATURA

- [1] Đuković, J., Đukić, B., Lazić, D., Marsenić, M.: Tehnologija vode, Tehnološki fakultet Zvornik, Beograd, 2000.
- [2] Kuleš, M., Habuda-Stanić, M.: Kondicioniranje voda, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2009.
- [3] Rukavina, V.S., Damjanović, D., TEHNOLOGIJA VODE I TEHNOLOGIJA NAPOJNE VODE, Beograd, 1984