

ISPITIVANJE UTICAJA VRSTE I KOLIČINE DODATOG SREDSTVA NA PROCES KOAGULACIJE VODE

THE EXAMINATION OF KIND AND QUANTITY INFLUENCE OF ADDED MEDIUM ON WATER COAGULATION PROCESS

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 radu odnosi se na ispitivanje uticaja vrste i količine dodatog sredstva na proces koagulacije. U teoretskom dijelu su navedene osnovne karakteristike vode, njena rasprostranjenost i upotreba. Opisane su i osnovne karakteristike vode za piće kao i vrste procesa bistrjenja vode. U saglasnosti sa nazivom rada najviše pažnje je posvećenu opisu postupka koagulacije. U okviru tog postupka su objašnjeni koloidno disperzni sistemi, zatim su definisani procesi koagulacije i flokulacije, te je prikazan postupak njihovog odvijanja. U praktičnom dijelu je opisan cilj i tok eksperimenta, zatim je objašnjen postupak provođenja JAR-testa kao i postupci ispitivanja slijedećih parametara: pH vrijednosti, elektroprovodljivosti i utroška kalijum permanganata, te je dat tabelarni pregled dobijenih rezultata i uporedba učinkovitosti koagulacije pri korištenju različitih količina dvije vrste koagulanata: aluminijum sulfata i željezo (III) hlorida.

Ključne riječi: voda, flokulacija, koagulacija, JAR test

SUMMARY

The topic that is processed in this work refers to the examination of kind and quantity influence of added coagulant on water coagulation process. The basic characteristics of water, its distribution and usage are described in the theoretical part. The basic characteristics of drinking water and different kinds of water purification processes are described also. Accordingly to the title of the work the most attention is given to the description of water coagulation process. Within this procedure colloids and colloidal systems are explained, then the definition of coagulation and flocculation process is given and the mechanisms of performing these processes are shown. The goal and the workflow of the experiment are described in the practical part, then the procedure of performing the JAR test and the procedures of examination of the following parameters: pH value, electroconductivity and consumption of potassium permanganate are also explained. The tabelar view of the obtained results and the comparasion of the coagulation efficiency while using two kinds of coagulants: aluminium sulphate and iron(III) chloride or ferric chloride has been given.

Key words: water, flocculation, coagulation, Jar test

1. UVOD

Voda je kolijevka živoga svijeta, izvor njegovog postanka i opstanka. Voda za piće je posebno značajna i mora zadovoljavati kriterije propisane Zakonom o vodama za piće. Većina prirodnih voda ne zadovoljava kriterije. Zbog toga se one, zavisno od njihovih karakteristika, podvrgavaju raznim postupcima kondicioniranja od kojih su najčešći slijedeći: bistrenje, filtriranje, uklanjanje kiselina, deferizacija, demanganizacija, dezinfekcija i kontrola.[1]

Voda može sadržavati različite vrste onečišćenja. Uklanjanje suspendovanih čestica iz vode, koje uslovljavaju njenu mutnoću, predstavlja proces bistrenja vode, koji se može obaviti na nekoliko načina, a najčešće primjenjivani proces je proces koagulacije i flokulacije.

2. KOAGULACIJA I FLOKULACIJA

2.1. Proces koagulacije i flokulacije

Koagulacija i flokulacija su postupci bistrenja vode hemijskim putem. Njihov zadatak je, da se iz vode prije svega eliminišu koloidno dispergovana onečišćenja, od kojih ponajčešće potiču boja i mutnoća vode. Ova onečišćenja se veoma teško sama od sebe talože pa se zbog toga ne mogu lako i brzo ukloniti mehaničkim putem. Koloidni sistemi su dosta stabilni, zbog toga što dispergovane čestice posjeduju istoimeno naelektrisanje, odnosno među njima vladaju odbojne sile, što utiče na brzinu njihovog taloženja[4]. Supstance koje čine mutnoću vode, tj. suspendovane čestice i koloidno rastvorena jedinjenja su u vodi na pH oko 7 najčešće naelektrisane negativno. Ukoliko se u vodu unesu supstance sa suprotno naelektrisanim centrima, koje na sebe elektrostatički privlače negativno naelektrisane čestice iz vode, nastaju krupne pahuljice, koje se mogu istaložiti znatno većom brzinom nego prvobitno prisutne supstance u vodi. Pod pojmom koagulacija se obično podrazumijeva sama neutralizacija naelektrisanja elektrostatičkim privlačenjem suprotno naelektrisanih čestica koje izaziva njihovo ukрупnjavanje. Zadatak postupka koagulacije je da stabilne koloidne sisteme destabilizuje dodatkom pozitivno naelektrisanih koagulanata. Pojam flokulacije podrazumijeva kontakt makromolekula flokulacionog sredstva sa većim brojem čestica, odnosno vezivanje pojedinačnih čestica, za više suprotno naelektrisanih mjesta flokulacionog sredstva, pri čemu se javlja tzv. molekulska premošćavanje. Flokulacija je proces okupljanja "koaguliranih" čestica da bi se stvorile veće nakupine ili flokule. Oštre granice između ove dvije pojave nema, jer i same koagulisane čestice mogu dalje da djeluju flokulaciono. [2]

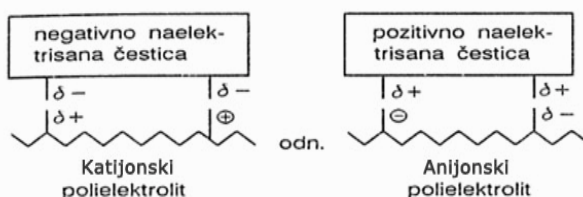
2.2. Sredstva za koagulaciju

Uloga koagulant je kao prvo, da neutrališe negativno naelektrisane čestice, a potom da ih na sebe adsorbira stvarajući tako uslove za njihovo brže taloženje. Pri procesu koagulacije u vodu se dodaju koagulanti koji u vodi hidrolizuju i povezuju sitne čestice koloida stvarajući pahuljast talog podesan za taloženje i filtriranje. U prvu grupu sredstava za koagulaciju se ubrajaju različita jedinjenja aluminijuma i željeza. Suština njihovog djelovanja počiva na činjenici da u vodi grade flokule $\text{Al}(\text{OH})_3$, odnosno $\text{Fe}(\text{OH})_3$, koje, strukturno posmatrano, na molekulskom nivou predstavljaju tetraedre što se može vidjeti na slijedećoj slici:



Slika 1. Struktura molekula aluminijum-hidroksida i feri-hidroksida [2]

Centralni atom Al, odnosno Fe, u težnji da kompletira broj elektrona u spoljašnjoj ljusci svog elektronskog omotača na 8, privlači k sebi elektronske parove koji čine kovalentnu vezu između kiseonika i vodonika hidroksilnih grupa. Uslijed toga, u centru molekula se javlja višak negativnog naelektrisanja δ^- , dok na rogljevima, tj. na hidroksilnim grupama zaostaje višak pozitivnog naelektrisanja δ^+ , kao što je na slici iznad prikazano. Ovo pozitivno naelektrisanje omogućava elektrostatičko privlačenje između flokula $\text{Al}(\text{OH})_3$, odnosno $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i negativno naelektrisanih čestica iz vode, što izaziva njihovu koagulaciju i zatim lakše taloženje. Druga grupa sredstava obuhvata polielektrolite, koji su u suštini polimeri lančaste strukture, sa bočnim lancima na čijim se krajevima javlja naelektrisanje (pozitivno, ili negativno), koje može biti jače ili slabije izraženo, pri čemu može predstavljati čak i potpuno jonizovane grupe. Na slijedećoj slici su prikazani polielektroliti:



Slika 2. Mehanizam djelovanja polielektrolita [2]

S obzirom da su čestice koje čine mutnoću vode najčešće naelektrisane negativno koagulant se dijele na: primarni koagulant koji su naelektrisani pozitivno (katijonski koagulant), sekundarni ili pomoćni koagulant koji su naelektrisani negativno (anijonski koagulant), nejonski ili neutralni koagulant. Rastvorne soli aluminijuma i željeza koje u vodi grade nerastvorne hidrokside se koriste isključivo kao primarni koagulant. Polielektroliti mogu biti i primarna i pomoćna sredstva za koagulaciono bistrenje vode. [2]

3. CILJ I TOK PROVOĐENJA EKSPERIMENTA

Cilj izvođenja eksperimenta je ispitivanje uticaja vrste i količine dodatog sredstva na proces koagulacije vode. Izvođenje eksperimenta i dobivanje konačnih rezultata izvršeno je pomoću JAR-testa. Uzorak vode koji je korišten za provođenje eksperimenta je Babina rijeka, a mjesto uzorkovanja je tok Babine rijeke iznad vodozahvata Kasapovići, JP "VIK". Pri provođenju JAR-testa korištene su različite količine dvije vrste koagulanata: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i FeCl_3 .

3.1. JAR-test

Potrebna količina sredstva za koagulaciju obavezno se određuje u laboratoriju JAR-testom. Izbor optimalne vrste i količine koagulanata za svaku vodu može se izvršiti samo na osnovu eksperimentalnih ispitivanja izvršenih u laboratoriju. Vrijeme potrebno za koagulaciju vode ovisi o kvaliteti vode, sadržaju koloidnih čestica, pH vrijednosti i količini dodatog koagulanata.

3.1.1. Postupak provođenja JAR-testa

U sirovjoj vodi odrede se slijedeći parametri: pH, elektroprovodljivost i utrošak KMnO_4 . U četiri čaše se ulije po 1000 ml uzorka vode, te doda po 5, 10, 15 i 20 ml 1% otopine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Prije dodatka $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ potrebno je podesiti pH uzorka vode (5,5 do 7,0). Vršiti se intezivno miješanje 2 do 3 min, a zatim lagano 10 do 15 min. Nakon miješanja uzorak se ostavi da stoji 1h da bi došlo do odvijanja potpune koagulacije i da bi se talozi slegli. Zatim se vrši filtracija, a u filtratu se određuju: pH, elektroprovodljivost i utrošak KMnO_4 . Izvođenju JAR-testa pri korištenju FeCl_3 kao koagulanata pristupa se na isti način kao kod $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Razlika je što pH uzorka prije dodatka FeCl_3 treba biti u rasponu od 5 do 6 i nakon miješanja uzorak se ostavi da stoji 30 min. Učinkovitost koagulacije se računa iz jednadžbe (1): [3]

$$\text{Učinkovitost koagulacije} = \frac{V_1 - V_2}{V_1} * 100 \quad \dots (1)$$

V_1 = volumen 0,002 M KMnO_4 utrošen za titraciju polaznog uzorka,

V_2 = volumen 0,002 M KMnO_4 utrošen za titraciju uzorka nakon obrade koagulacijom.

3.1.2. Određivanje pH vrijednosti

pH vrijednost je mjera relativnog alkaliteta ili aciditeta vode i definiše se kao negativan logaritam koncentracije vodonikovih jona. Voda za piće bi trebala reagovati neutralno do slabo alkalno jer kisele vode su agresivne, dok alkalne vode stvaraju talog. Kod voda za piće dozvoljava se pH vrijednost od 6,5 do 9,5. Pri izvođenju JAR-testa potrebno je odrediti pH vrijednost polaznog uzorka i pH filtrata nakon procesa bistrenja vode. U oba slučaja, prije mjerenja pH, potrebno je izvršiti kalibraciju uređaja puferom poznate pH vrijednosti. Zatim, elektrodu treba pažljivo isprati destilovanom vodom, a potom uzorkom. Uroniti elektrodu u uzorak i lagano vrtjeti čašu oko elektrode. Sistem se treba stabilizovati prije početka očitavanja, a mjerenje se treba obaviti najmanje dva puta. Između mjerenja elektrode treba držati u destilovanoj vodi. pH se može brzo mijenjati kao rezultat hemijskih, fizikalnih ili bioloških reakcija u uzorku vode, te određivanje treba obaviti što prije, najkasnije 24 sata nakon uzimanja uzorka.

3.1.3. Određivanje elektroprovodljivosti

Električna provodljivost je sposobnost nekog rastvora da provodi električnu struju. Elektroliti se rastvaraju u vodi i razlažu na ekvivalentne količine pozitivnih i negativnih jona, a proces razlaganja naziva se jonizacija, a joni su nosioci električne provodljivosti rastvora. Prilikom izvođenja JAR-testa potrebno je odrediti vrijednost elektroprovodljivosti polaznog uzorka i vrijednost elektroprovodljivosti filtrata nakon procesa bistrenja vode. Elektroprovodljivost se određuje pomoću konduktometra, koji se sastoji iz sonde za direktno mjerenje provodljivosti. U oba slučaja, određivanje elektroprovodljivosti provodi se uranjanjem elektrode u uzorak vode i očitavanjem dobivene vrijednosti sa skale instrumenta. Rezultat se izražava u $\mu\text{S}/\text{cm}$.

3.1.4. Određivanje utroška kalijum-permanganata (KMnO_4)

Direktno određivanje sadržaja organskih materija u vodi je nemoguće. Utrošak KMnO_4 pri standardnim uvjetima analize predstavlja mjerilo sadržaja organskih tvari u vodi. Voda koja sadrži organske tvari ljudskog, životinjskog, biljnog ili industrijskog porijekla, utrošit će određenu količinu KMnO_4 za njihovu oksidaciju koja ovisi o količini organskih tvari u vodi, ali i njihove hemijske strukture. Pri izvođenju JAR-testa potrebno je odrediti utrošak KMnO_4 polaznog uzorka i filtrata nakon procesa bistrenja vode, te na osnovu tih vrijednosti odredi se učinkovitost koagulacije. Određivanje utroška KMnO_4 se provodi tako što se u Erlenmayerovu tikvicu od 300 ml odmjeri 100 ml uzorka vode, 5 ml razrijeđene H_2SO_4 (1:3) i doda se nekoliko staklenih kuglica. Tikvica se poklopi sahatnim staklom i zagrijava do vrenja, a zatim se otopini doda iz birete 15 ml 0,002 KMnO_4 i nastavi se sa zagrijavanjem tačno 10 min (od početka ponovnog vrenja). Otopina treba da vrije lagano i ujednačeno. Nakon 10 min tikvicu skinuti i odmah u vruću otopinu dodati iz birete 15 ml 0,005 M oksalne kiseline i dalje zagrijavati do potpunog obezbojenja. Zatim otopinu titrisati s 0,002 M KMnO_4 do pojave slabo ružičaste boje koja je postojana 30 s i zapisati volumen utrošenog KMnO_4 . Rezultat se izražava u mg/l utrošenog KMnO_4 , a određuje se prema jednadžbi:

$$P.P. = \frac{316,08 \cdot C}{V} \text{ mg/l } \text{KMnO}_4 \quad \dots(2)$$

C - volumen 0,002 M kalijum-permanganata koji je utrošen za titraciju, ml
 V - volumen uzorka, ml.

4. PRIKAZ I DISKUSIJA REZULTATA DOBIVENIH PROVOĐENJEM JAR-TESTA

Tabela 1. Rezultati JAR-testa uz korištenje aluminijum-sulfata kao koagulanta

Uzorak (sirova voda)			Filtrat			
parametar	jedinica	početna vrijednost	Nakon procesa koagulacije			
			5 ml	10 ml	15 ml	20 ml
pH vrijednost		7,93	6,17	5,69	5,58	5,51
elektroprovodljivost	μS/cm	382	420	427	438	450
V (KMnO ₄)	ml	4,87	4,0	3,8	3,5	3,1
P.P.(utrošak KMnO ₄ mg/l)	mg/l	15,39	12,64	12,01	11,06	9,79
Učinkovitost koagulacije	%		17,86	21,97	28,13	36,34

(Napomena: prije dodatka koagulanta za svaki uzorak je podešen pH jer se Al(OH)₃ taloži pri pH od 5,5 -7; pH je za svaki uzorak podešen na oko pH = 6,45 , zatim je dodavan Al₂(SO₄)₃)

Uočava se da dolazi do smanjivanja pH vrijednosti nakon procesa bistrenja vode dodatkom određenih količina Al₂(SO₄)₃. Dodatkom Al₂(SO₄)₃ u vodu on podliježe hidrolizi uslijed čega se oslobađa H₂SO₄ koja uslovljava da rastvor reaguje kiselo. Dodavanjem većih količina Al₂(SO₄)₃ nastaju veće količine H₂SO₄ pri čemu dolazi do jačeg snižavanja pH. Ukoliko voda sadrži odgovarajuće količine bikarbonata, koji vezuju vodonikove jone nastale disocijacijom H₂SO₄ nastat će slabo disosovana ugljena kiselina, koja se raspada, zahvaljujući čemu se pH održava u zahtijevanim granicama, pa je moguće taloženje stabilnih flokula Al(OH)₃. Ukoliko količina raspoloživih bikarbonata u vodi nije dovoljna za vezivanje oslobođene H₂SO₄ i održavanje potrebnog pH istovremeno sa dodatkom Al₂(SO₄)₃ se moraju dozirati i odgovarajuće količine jedinjenja koja vezuju vodonikove jone. Prema tome, u ispitivanom uzorku vode, hidrolizom dodatog Al₂(SO₄)₃, oslobađale su se količine H₂SO₄ koje su veće od količine prisutnih bikarbonata u uzorku, te samo dio vodonikovih jona je vezan za bikarbonate, a ostatak je prouzrokovao smanjivanje pH ispitivanog uzorka. Sa smanjivanjem pH ispitivanog uzorka nakon procesa bistrenja vode dodatkom određenih količina Al₂(SO₄)₃ elektroprovodljivost istog uzorka raste, jer sa povećanjem kiselosti vode dolazi do porasta elektroprovodljivosti zbog visoke ekvivalentne vodljivosti vodonikovih jona.

Nakon procesa bistrenja vode dodatkom određenih količina Al₂(SO₄)₃ dolazi do smanjivanja utroška KMnO₄, a shodno tome i permanganatnog broja. Dodavanjem većih količina Al₂(SO₄)₃ utrošak KMnO₄ se smanjuje, jer zahvaljujući većoj količini prisutnog Al₂(SO₄)₃ omogućeno je vezivanje veće količine koloidno disperznih onečišćenja u vodi i suzbijanje sila odbijanja koje djeluju među njima. Shodno prethodno napisanom također dodatkom većih količina aluminijum-sulfata dolazi i do povećavanja učinkovitosti koagulacije. (slika 3.)

Tabela 2. Rezultati JAR-testa uz korištenje željezo(III)-hlorida kao koagulanta

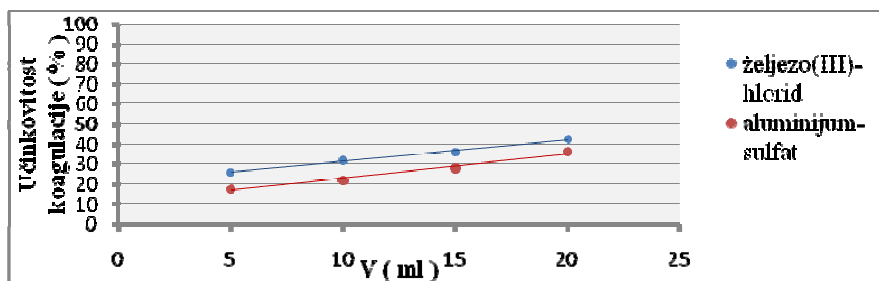
Uzorak (sirova voda)			Filtrat			
parametar	jedinica	početna vrijednost	Nakon procesa koagulacije			
			5 ml	10 ml	15 ml	20 ml
pH vrijednost		7,93	5,46	5,38	5,21	5,13
elektroprovodljivost	μS/cm	382	436	470	490	513
V (KMnO ₄)	ml	4,87	3,6	3,3	3,1	2,8
P.P.(utrošak KMnO ₄ mg/l)	mg/l	15,39	11,37	10,43	9,79	8,85
Učinkovitost koagulacije	%		26,08	32,24	36,34	42,51

(Napomena: prije dodatka koagulanta za svaki uzorak je podešen pH jer se Fe(OH)₃ taloži pri pH od 5-6 ; pH je za svaki uzorak podešen na oko pH = 5,59 , pa zatim je dodavan FeCl₃)

Uočava se da dolazi do smanjivanja pH nakon bistrenja vode dodatkom određenih količina FeCl_3 . Dodatkom FeCl_3 u vodu on podliježe hidrolizi, te se oslobađa HCl koja uslovljava da rastvor reaguje kiselo. Dodavanjem većih količina FeCl_3 nastaju veće količine HCl pri čemu dolazi do jačeg snižavanja pH. U ispitivanom uzorku, hidrolizom dodatog FeCl_3 oslobađale su se količine HCl koje su veće od količine prisutnih bikarbonata, te je samo dio vodonikovih jona vezan za bikarbonate, a ostatak je prouzrokovao smanjivanje pH ispitivanog uzorka. Sa smanjivanjem pH elektrovodljivost uzorka vode raste, jer sa povećavanjem kiselosti vode dolazi do porasta elektrovodljivosti zbog visoke ekvivalentne vodljivosti vodonikovih jona. Nakon bistrenja vode dodatkom određenih količina FeCl_3 dolazi do smanjivanja utroška KMnO_4 , odnosno permanganatnog broja. Dodavanjem većih količina FeCl_3 utrošak KMnO_4 se smanjuje, jer veća količina prisutnog FeCl_3 omogućava vezivanje veće količine koloidno disperznih onečišćenja u vodi i suzbijanje sila odbijanja koje djeluju među njima. Također dodatkom većih količina FeCl_3 dolazi i do povećavanja učinkovitosti koagulacije. (slika 5)

5. ZAKLJUČAK

Kondicioniranje vode podrazumijeva korištenje različitih procesa kojima se uklanja neki nedostatak sirove vode. Uspješnost procesa obrade voda često je direktno ovisna o uspješnosti koagulacije. Efikasnost koagulacije zavisi od odabira pogodnog koagulanta i njegove koncentracije, vremena kontakta s onečišćenjima, pH vrijednosti i postizanja brzog i potpunog miješanja dodate hemikalije s vodom. Na izbor pogodnog koagulanta utiče priroda vode koja se prerađuje, ekonomski uslovi i mogućnosti snadbijevanja. Najčešće se upotrebljavaju FeCl_3 i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Na osnovu rezultata koji su dobiveni provođenjem JAR-testa uz korištenje različitih količina dvije vrste koagulanata, zaključuje se da sa povećavanjem dodate količine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kao koagulanta i FeCl_3 dolazi do povećavanja učinkovitosti koagulacije (slika 3).



Slika 3. Zavisnost učinkovitosti koagulacije od količine i vrste dodatog koagulanta

Nakon izvođenja ovog eksperimenta kao neznatno bolje koagulaciono sredstvo pokazao se FeCl_3 . Ovaj rezultat se opravdava činjenicom da su flokule $\text{Fe}(\text{OH})_3$ teže od flokula $\text{Al}(\text{OH})_3$, pa je bistrenje vode upotrebom FeCl_3 brže, i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se taloži u širem području pH. (4-14).

6. LITERATURA

- [1] Đuković, J., Đukić, B., Lazić, D., Marsenić, M., TEHNOLOGIJA VODE, Tehnološki fakultet Zvornik, Beograd, 2000.
- [2] Gaćeša, S., Klašnja, M., TEHNOLOGIJA VODE I OTPADNIH VODA, Beograd, 1994.
- [3] Kuleš, M., Habuda-Stanić, M., KONDICIONIRANJE VODA, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2009.
- [4] Popović, Z., HEMIJA I TEHNOLOGIJA VODE, Univerzitet u Banjaluci, Banjaluka, 2001.