

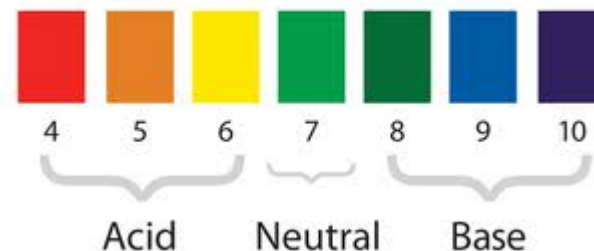
Podešavanje pH vrednosti
u prečišćavanju otpadnih voda



pH

Sadržaj predavanja

Universal Indicator pH Color Chart



- Značaj održavanja optimalne pH vrednosti
- Primeri -značaj pH vrednosti
- Neutralizacija
- Podela neutralizacija prema neutralizacionom sredstvu
- Langelierov indeks zasićenja
- Indeks stabilnosti, Riznerov indeks, RI
- Kriterijum za stvaranje kamenca i agresivnosti vode prema RI indeksu
- Jednačine
- Zadaci

Značaj održavanja optimalne pH vrednosti

- Efikasnost određenog procesa zavisi od pH vrednosti vode, održavanje ili podešavanje pH na određenu vrednost utiče na odigravanja procesa i na uslove u vodi.
- Održavanjem pH vrednosti čuvaju se delovi opreme, bazeni i kanali u kojima se odigravaju procesi prečišćavanja.

Primeri- značaj pH vrednosti

- Povećanje kiselosti otpadne vode može razoriti beton koji je konstrukcioni materijal procesnih bazena
- Bazna sredina može zaustaviti biološke procese koji se odigravaju tokom prečišćavanja
- Regulacija pH direktno utiče na:
 - pojavu kamenca u postrojenjima
 - povećanje korozije koja smanjuje radni vek postrojenja

Neutralizacija

- U toku procesa prečišćavanja može se promeniti pH vrednost pa je potrebno (ako voda iz postrojenja ima visoku ili nisku vrednost pH) neutralisati vodu pre ispuštanja u prirodni recipijent.
- Neutralizacija je značajna i neophodna faza obrade. Podrazumeva određena ulaganja usled utroška neutralizacionog sredstva, pa je potrebno naći ravnotežu između ekonomskog i efikasnog aspekta određenog rešenja.

Potreba za neutralizacijom

- Kad voda sadrži visoku koncentraciju H^+ ili OH^- jona neutralizacija može biti jedina faza obrade; neophodna je zbog propisanih graničnih vrednosti za dozvoljeni opseg pH vrednosti
- Kad voda sadrži određene загаđivače neutralizacijom se podešava pH vrednost i priprema voda za odgovarajući postupak uklanjanja загаđivača iz vode (određena pH pogoduje daljim fizičkim i fizičko-hemijskim procesima)

Podela neutralizacije prema neutralizacionom sredstvu:

- kiselih i alkalnih otpadnih voda
- krečom, krečnjakom ili krečnim mlekom
- ugljen-dioksidom ili dimnim gasovima
- jakim bazom ili kiselinom
- jonskom izmenom

Langelierov indeks zasićenja

Tendencija ka nastajanju kalcijum-karbonatnih slojeva može se prikazati i izračunati preko Langelierovog saturacionog indeksa (LSI):

$$LSI = pH - pH_s$$

Kriterijumi tvrdoće za LSI :

LSI > 0 voda je prezasićena kalcijum-karbonatom i može doći do stvaranja naslaga

LSI < 0 voda je nezasićena kalcijum-karbonatom i ima tendenciju ka razgradnji postojećeg zaštitnog sloja $CaCO_3$ u cevima i opremi

LSI = 0 voda je neutralna, ne stvara naslage i ne nagriza naslage kamenca

Korišćenjem LSI indeksa najpouzdanije je definisati moguće prisustvo ili odsustvo kalcijum-karbonatnih naslaga u vodi.

Indeks stabilnosti, Riznerov indeks, RI

U industriji se primenjuje alternativni indeks stabilnosti, odnosno stepena agresivnosti vode koji je predložio Rizner, RI:

$$RI = 2 \text{ pH}_s - \text{pH}$$

- pH -merena pH vrednost u uzorku
- pH_s -pH zasićenja kalcijum-karbonatom

Kriterijum za stvaranje kamenca i agresivnosti vode prema RI indeksu

- $RI < 5,5$ nastaje velike naslage kamenca
- $5,5 < RI < 6,2$ nastaje kamenac u određenoj količini
- $6,2 < RI < 6,8$ nema kamenca
- $6,8 < RI < 8,5$ voda je hemijski agresivna i izaziva koroziju
- $RI > 8,5$ voda je hemijski veoma agresivna

Jednačine

- Vrednost pHs zasićenja
- Koeficijent aktivnosti, γ
- Jonska jačina, I

Vrednost pHs zasićenja računa se korišćenjem sledećeg izraza:

$$pHs = \frac{-\log \left\{ K_{a2} \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot [Ca^{2+}] \cdot \gamma_{HCO_3^-} \cdot [HCO_3^-] \right\}}{K_{sp}}$$

- K_{a2} -ravnotežna konstanta za disocijaciju bikarbonata, $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$
- $\gamma_{Ca^{2+}}$ -koeficijent aktivnosti kalcijum jona
- $[Ca^{2+}]$ -koncentracija kalcijum-jona, mol/dm³
- $\gamma_{HCO_3^-}$ -koeficijent aktivnosti bikarbonat jona
- $[HCO_3^-]$ -koncentracija bikarbonat-jona, mol/dm³
- K_{sp} -proizvod rastvorljivosti za $CaCO_3$

Koeficijent aktivnosti računa se primenom sledeće jednačine:

$$\log \gamma = \frac{0,5 \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Jonska jačina, I , korišćenjem jednačine:

$$I = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot \text{TDS}$$

- Z -naelektrisanje jonskih vrsta
- I -jonska jačina
- TDS-ukupna koncentracija rastvorenih soli u vodi

Vrednost pHs zasićenja, u opsegu pH od 6,5 do 9,0 izračunava se prema jednačini:

$$\text{pHs} = \text{pK}_{a2} - \text{pK}_{sp} + \text{p}[\text{Ca}^{2+}] + \text{p}[\text{HCO}_3^-] - \log \gamma_{\text{Ca}^{2+}} - \log \gamma_{\text{HCO}_3^-}$$

pK_{a2} -negativni logaritam konstante disocijacije bikarbonat-jona

pK_{sp} -negativni logaritam proizvoda rastvorljivosti kalcijum-karbonata

$\text{p}[\text{Ca}^{2+}]$ -negativan logaritam koncentracije kalcijum-jona

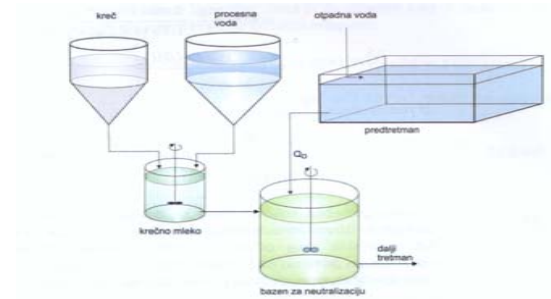
$\text{p}[\text{HCO}_3^-]$ -negativan logaritam koncentracija bikarbonat-jona

Tabela 1.

Vrednosti K_{a1} K_{a2} i K_{sp} u funkciji temperature

Temperatura	Ravnotežna konstanta		
°C	$K_{a1} \cdot 10^7$	$K_{a2} \cdot 10^{11}$	$K_{sp} \cdot 10^9$
5	3,020	2,754	8,128
10	3,467	3,236	7,080
15	3,802	3,715	6,02
20	4,169	4,169	5,248
25	4,467	4,477	4,571
40	5,012	6,026	3,090

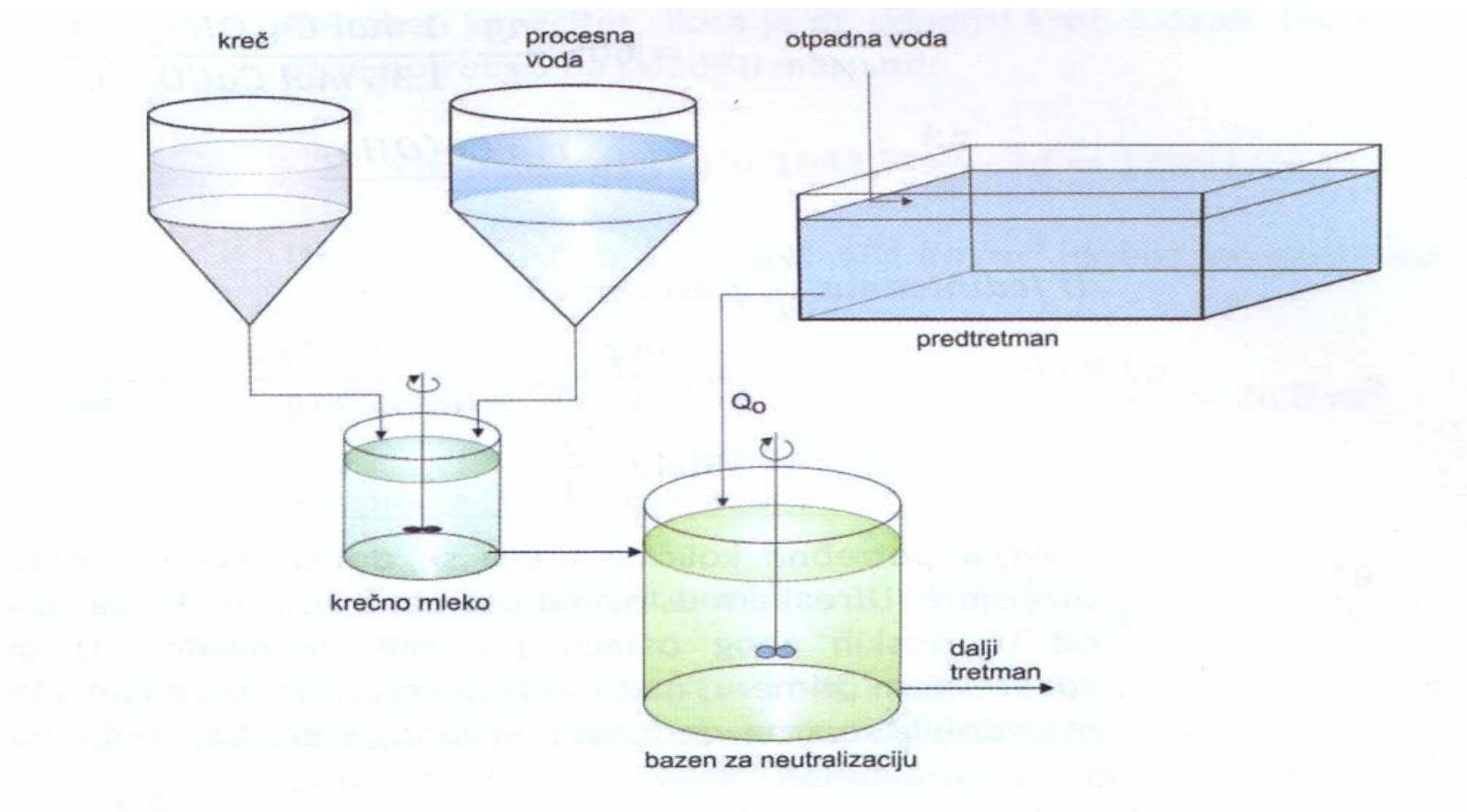
Zadatak 1



Projektovati bazen za neutralizaciju sa vremenom zadržavanja od 20 min, kao i kompletan sistem za neutralizaciju industrijske otpadne vode, predstavljen na slici 1.

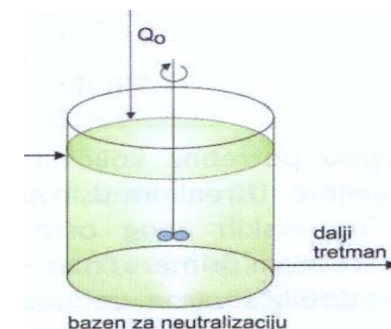
Otpadna voda ima sledeće karakteristike:

- protok $124 \text{ m}^3/\text{h}$,
- pH 3,5
- aciditet $605 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$
- sulfati 1300 mg /L
- suspendovane materije 65 mg /L



Slika 1. Sistem za neutralizaciju industrijske otpadne vode

Rešenje



Neutralizacioni bazen

Vreme zadržavanja je 20 minuta, a pretpostavlja se da je dubina vode u bazenu za neutralizaciju 1,52 m, pa se može izračunati:

$$\text{Zapremina} = 124 \frac{m^3}{h} \cdot \frac{h}{60 \text{ min}} \cdot 20 \text{ min} = 41,3 m^3$$

$$\text{Površina} = \frac{41,3 m^3}{1,52 m} = 27,2 m^2$$

Bazen za neutralizaciju može biti pravougaonog, kvadratnog ili kružnog poprečnog preseka. Za kvadratni bazen svaka stranica je $\sqrt{27,2} = 5,2$ m.

Teorijski potrebna količina kreča:

Količina potrebnog kreča biće izračunata na osnovu aciditeta vode.

Pretpostavljajući da je efikasnost kreča 70 % dobija se potrebna količina:

Teorijska dnevna potrebna količina kreča:

$$= 605 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{74 M_{\text{Ca(OH)}_2}}{100 M_{\text{CaCO}_3}} = 447,7 \cdot \frac{1}{0,7} = 640 \frac{\text{mg Ca(OH)}_2}{\text{L}}$$

U kg/dan potrebna količina je:

$$= 640 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 124 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{10^{-6}}{\text{mg}} \cdot \frac{\text{L}}{10^{-3} \text{m}^3} \cdot \frac{24 \text{h}}{\text{d}} = 1904,6 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$$

Stvarna količina kreča dobija se eksperimentalno.

U realnim uslovima potrebne količine kreča su veće od teorijskih zbog ostalih prisutnih hemikalija. U ovom primeru na teorijsku vrednost dodaje se 15 % za određivanje stvarne vrednosti potrebnog kreča:

Stvarna količina kreča = $1904,6 \text{ kg/dan} \cdot 1,15 = 2190,3 \text{ kg /dan}$

Najčešći oblici kreča koji se koriste u industriji su kalcijum oksid, hidratisani kreč i krečnjak.

Najširu primenu ima kalcijum oksid, pa će utrošak kalcijum oksida biti:

$$= 2190,3 \frac{\text{kg}}{\text{dan}} \cdot \frac{56 \text{ g negasenog kreca}}{74 \text{ g hidratisanog kreca}} = 1657,5 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$$

Stvarna zahtevana količina kalcijum oksida zavisiće od efikasnosti postupka gašenja kreča. Pretpostavlja se da je efikasnost gašenja kreča 90 % pa se dobija:

Stvarna količina CaO = $1657,5 \text{ kg /dan} \cdot 1 / 0,9 = 1841,7 \text{ kg /dan}$

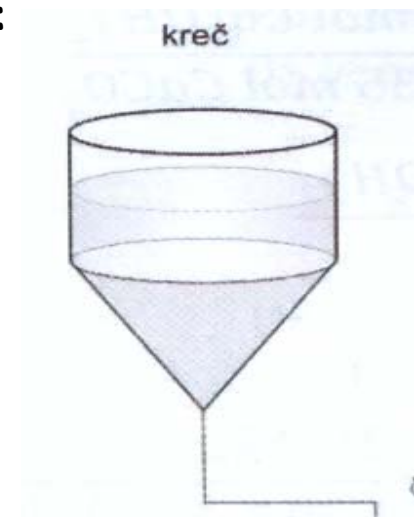
Određivanje zapremine silosa za kreč

Potreban kapacitet silosa je da skladišti kreč 7 dana, tako da je potrebno skladištiti masu od:

$$\text{Kapacitet silosa} = 1841,7 \frac{\text{kg}}{\text{dan}} \cdot 7 \text{ dana} = 12891,9 \text{ kg}$$

Ako je gustina kreča 481 kg/m^3 potrebna zapremina silosa je:

$$\text{Zapremina silosa} = \frac{12891,9 \text{ kg}}{481 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 26,8 \text{ m}^3$$



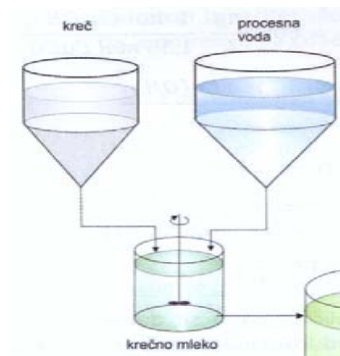
Napajanje krečnim mlekom

$$\text{Časovni protok kreča} = 1841,7 \frac{\text{kg}}{\text{d}} \frac{\text{d}}{24 \text{ h}} = 76,7 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

U realnim sistemima zahteva se 10-15 % krečne kaše; u ovom zadatku uzima se 15 %. Za određivanje zapremine krečnog mleka i potrebne količine vode laboratorijski se mora odrediti specifična težina krečnog mleka.

Specifična težina mulja je 1,05 a gustina 1055 kg/m³ od koje 15 % predstavlja kreč.

$$\text{Protok krečnog mleka} = 76,7 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot \frac{1}{1055 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \cdot \frac{1 \text{ kg krečne kase}}{0,15 \text{ kg CaO}} = 0,48 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$



Ako je vreme zadržavanja 30 min zapremina rezervoara za pripremu krečnog mleka je: $= 0,48 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot 0,5 \text{ h} = 0,24 \text{ m}^3$

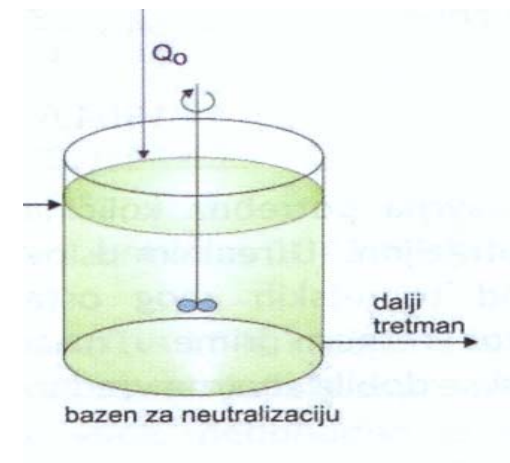
Ako se koristi rezervoar cilindričnog oblika kod koga su prečnik i visina jednaki, dobija se $D=H=0,67 \text{ m}$

Rezervoar za mešanje

Ukoliko se usvoji da je vreme zadržavanja 3 min, dobija se:

$$\text{Zapremina} = \frac{3}{60} h \cdot \left[124 \frac{m^3}{h} + 0,48 \frac{m^3}{h} \right] = 6,2 m^3$$

Ako je rezervoar za mešanje cilindričnog oblika kod koga su prečnik i visina jednaki dobija se da je $D=H=2$ m.



Zadatak 2.

Proceniti potencijal formiranja slojeva kamenca na 20 °C korišćenjem LSI i RI indeksa za otpadnu vodu koja ima sledeće karakteristike:

Parametar	Koncentracija	
	g/m ³	mol/L
Ca ²⁺	5	0,125 · 10 ⁻³
HCO ₃ ⁻	10	0,164 · 10 ⁻³
TDS	20	
pH	7,7	

Rešenje

1. Potrebno je odrediti jonsku jačinu otpadne vode korišćenjem jednačine:

$$I = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot \text{TDS} = I = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot 20 = I = 50 \cdot 10^{-5}$$

2. Potrebno je izračunati koeficijent aktivnosti kalcijum i bikarbonat jona primenom jednačine:

$$\log \gamma_{Ca^{2+}} = \frac{0,5 \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{50 \cdot 10^{-5}}}{1 + \sqrt{50 \cdot 10^{-5}}} = -0,0437$$

$$\gamma_{Ca^{2+}} = 0,903$$

Za bikarbonat jone:

$$\log \gamma_{HCO_3^-} = \frac{0,5 \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{50 \cdot 10^{-5}}}{1 + \sqrt{50 \cdot 10^{-5}}} = -0,0109$$

$$\gamma_{HCO_3^-} = 0,975$$

3. Određivanje pH vrednosti pri zasićenju, pHs, određuje se iz jednačine:

$$\begin{aligned} pHs &= \frac{-\log \left\{ K_{a2} \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot [Ca^{2+}] \cdot \gamma_{HCO_3^-} \cdot [HCO_3^-] \right\}}{K_{sp}} \\ &= \frac{-\log \left\{ 4,169 \cdot 10^{-11} \cdot 0,903 \cdot 0,125 \cdot 10^{-3} \cdot 0,975 \cdot 0,164 \cdot 10^{-3} \right\}}{5,25 \cdot 10^{-9}} \\ &= -\log(1,43 \cdot 10^{-10}) \\ &= 9,48 \end{aligned}$$

Vrednosti LSI i RI indeksa određuje se prema jednačinama:

1) Langelierov indeks, LSI:

$$LSI = pH - pH_s = 7,7 - 9,84 = -2,14$$

LSI < 0 - voda je nezasićena kalcijum karbonatom i ne dolazi do stvaranja kamenca na zidovima bazena, ali voda ima tendenciju ka skidanju slojeva zaštitnog sloja kamenca u cevima i delovima opreme koji su u kontaktu sa vodom

2) Riznerov indeks, RI:

$$RI = 2 \cdot pH_s - pH = 2 \cdot 9,84 - 7,7 = 11,98$$

RI > 8,5 - voda je hemijski veoma agresivna