

ODREĐIVANJE I SMANJIVANJE NEČISTOĆA I TOPLJIVIH KISELINA U RIJECI SAVI KOD ZAGREBA

ZORA ŠLJIVARIĆ, M. KRAINER i Z. BOBAN

Tehnološki fakultet, Laboratorij za tehnologiju vode i goriva, Zagreb

Sava je kod Zagreba onečišćena uglavnom otpadnim vodama od separacije i pranja ugljena. Ona sadržava znatne količine organskih nečistoća i huminskih kiselina koje su velika smetnja u prehrambenoj industriji, zatim u kemizmu kotlovske vode i pri radu s ionskim izmjenjivačima. U razdoblju od 13. 9. do 18. 10. 1971. vodostaj Save bio je izrazito nizak (oko —150 cm) što je rezultiralo visokim sadržajem organskih nečistoća i povećanom količinom huminskih kiselina. Praćenjem količine huminskih kiselina i potroška $KMnO_4$ u nefiltriranoj i filtriranoj vodi, te u vodi nakon primjene pojedinih ionskih izmjenjivača uočujemo da izmjenjivači uklanjaju iz vode znatan dio organske tvari i huminskih kiselina. Ispitivanja su vršena na čehoslovačkim izmjenjivačima Ostion KS, Wofatit SBR te Ostion SC, zatim na Lewatitima S-100, M-500, M-600 i mađarskom Varionu AT-400. Učinci odstranjivanja u vodi topljivih huminskih kiselina i organskih tvari znatni su sa Wofatitom SBR i Lewatitom M-600, a još uspješnije odstranjivanje pokazuju makroporozni jako bazični Varion AT-400 i adsorpcijski Ostion SC. No ova se dva posljednja prilično brzo iscrpljuju.

Zbog sve naglijeg razvoja industrije treba za normalan rad sve veće količine vode. No isto tako ta industrija ugrožava sama sebe, tj. svojim otpadnim vodama sve više onečišćuje prirodne vodotoke i smanjuje količinu čiste vode za svoje potrebe. Danas praktično ni jedna površinska voda nije izravno za upotrebu.

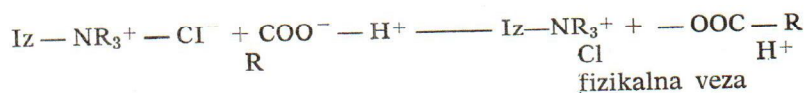
Grad Zagreb, koji leži na Savi, ne može iskorištavati njenu sirovu riječnu vodu jer je ona praktički neupotrebljiva. Onečišćenje Save kod Zagreba izazivaju ugljenokopi smješteni uglavnom uzvodno od Zagreba, koji svoje otpadne vode od separacije i pranja ugljena otpuštaju u Savu, te tvornice celuloze i papira u Krškom. Tako su pretežno u vodi Save sadržane čestice sitnog ugljena, glinenog mulja uz huminske kiseline i vidljive čestice celuloze.

Danas je u modernoj industriji nezamisliva priprema vode bez ionskih izmjenjivača, no baš se kod njih pokazalo određeno negativno djelovanje huminskih kiselina. Tako je zamijećeno da je nakon jedanaest mjeseci rada u jednom pogonu za demineralizaciju vode izmjenjivaču »Bayer Lewatit MIH« pao kapacitet za 52,2% (tj. od 0,82 val/l na 0,39 val/l, a voda koja je ulazila u ionski izmjenjivač sadržavala je 1,8 mg/l huminskih kiselina (5).

Prisutnost organskih topljivih tvari za pripremu kvalitetne demineralizirane vode u svakom je slučaju nepoželjna. Izmjenjivači s gustim umreženjem i malim porama imaju visok kapacitet za male anorganske ione i neprikladni su za izmjenu s većim, osobito organskim ionima. Rezultat je da voda nema željenu kvalitetu, a s druge strane se kapacitet ionskog izmjenjivača smanjuje ovisno o količini vezane organske tvari.

Djelovanje u vodi topljivih huminskih kiselina na ionske izmjenjivače i njihovo vezivanje na njih sustavno se ispituje tek posljednjih dvadeset godina. Najveći je napredak učinjen sintezom makroporoznih izmjenjivača kojih je kostur načinjen tako da su im pore određenog promjera kako bi velike molekule mogle ući u njih, a one se ujedno prilikom regeneracije lako odstranjuju.

Samo vezivanje huminskih kiselina na izmjenjivač može ići preko kemijske veze, koja nastaje pri pravoj izmjeni iona ili preko fizikalne veze (2).



Velika molekularna težina huminskih kiselina (oko 1000) uvjetuje djelomično fizikalno vezanje, a djelomična disocijacija opet kemijsko vezanje. Hoće li doći do vezanja organske tvari na smolu izmjenjivača ovisi o odnosu veličina organske čestice i veličine pora izmjenjivača. Čestice veće od pora izmjenjivača mogu se vezati samo na površini izmjenjivača, gdje se nalazi relativno malen broj aktivnih grupa, dok čestice koje su manje ili jednake veličini pora prodiru u unutrašnjost izmjenjivača. Reguliranjem veličine pora prilikom sinteze makroporoznih izmjenjivača može se odrediti područje njihove primjene (2).

EKSPERIMENTALNI RAD

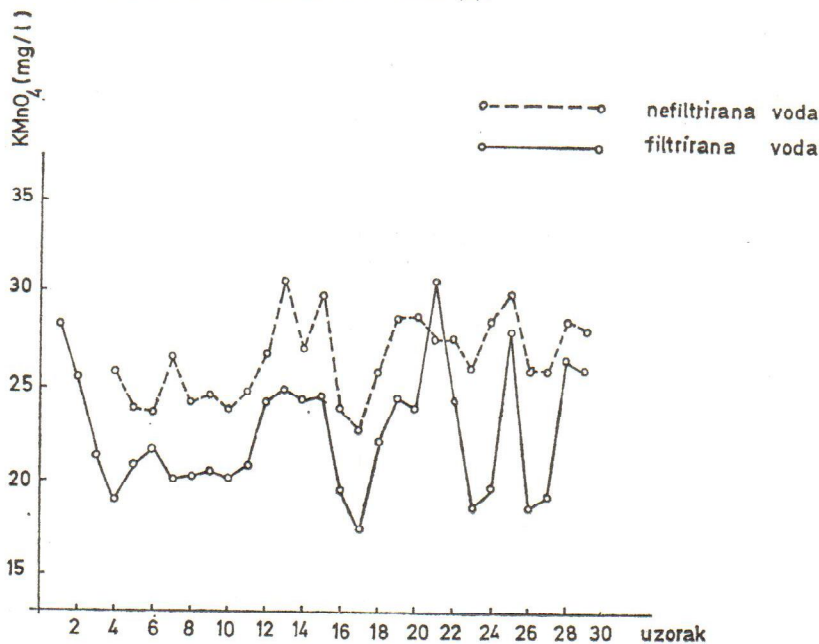
Ispitivanja koja želimo prikazati obavljena su u dva različita razdoblja i s različitim tipovima izmjenjivača. Prvi je period od 12. III do 16. IV 1969. godine sa srednje visokim vodostajem Save, a drugi od 13. IX do 18. X 1971. s veoma niskim vodostajem. Uzorci su uzimani kod starog kol-

nog mosta na Savi, uz obalu u struji vode, svakog dana osim nedjelje ujutro oko 8 sati.

Podaci za vodostaj Save kod Zagreba dobiveni su od Hidrometeorološkog zavoda Hrvatske. Jedan se dio uzorka filtrirao, a u nefiltriranom dijelu određivan je samo potrošak KMnO_4 . U filtriranoj vodi određivao se potrošak KMnO_9 i huminske kiseline, a uz to i tvrdoće. Jedan dio filtrirane vode propuštao se preko vrlo kiselog izmjenjivača (Bayer Lewatit S-100) i u toj se vodi, oslobođenoj teških metala određivao potrošak KMnO_9 i u vodi topljive huminske kiseline. Voda iza »Lewatita S-100« propuštala se zatim preko »Lewatita M-600« iza kojeg je također određen potrošak KMnO_4 i u vodi topljive huminske kiseline (ovo se odnosi na razdoblje od 12. III do 16. IV 1969. godine).

U razdoblju od 13. IX do 18. X 1971. godine radili smo s češoslovačkim izmjenjivačima tipa »Ostion« (Spolek pro chemickou a Hutny výrobu) i to propuštajući filtriranu vodu najprije preko jako kiselog »Ostion KS«, a iza njega zasebno preko jako bazičnog »Vofatita SBR« i adsorpcijskog izmjenjivača »Ostion SC«. Iza svake kolone određivan je potrošak KMnO_4 i u vodi topljive huminske kiseline.

Potrošak KMnO_4 određivao se prema standardnim metodama, a u vodi topljive huminske kiseline određivane su spektrofotometrijskom metodom po Fuchs-Kohleru na spektrofotometru »Unicam« Sp-500 kod 300 nm u kremenim kivetama od 20 mm (1).

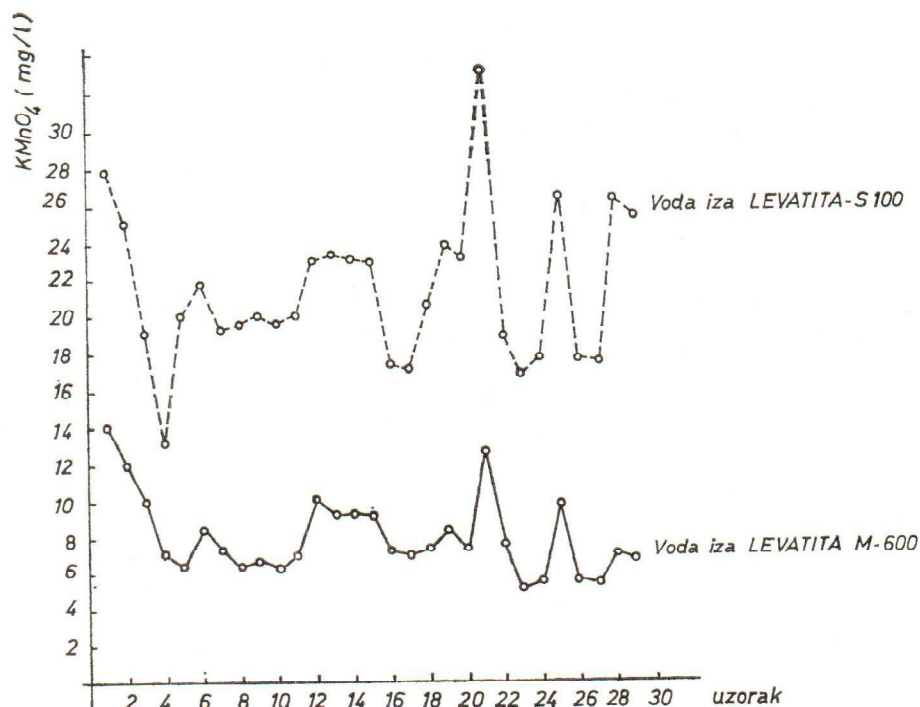


Sl. 1. Dijagram kretanja vrijednosti potroška KMnO_4 u uzorcima nefiltrirane i filtrirane savske vode u vremenu od 12. III. do 16. IV. 1969. godine

Uzorci Savske vode, uzeti kod kolnog mosta, bili su uglavnom mrko sive boje, mirisa na mulj i organskih tvari koje se raspadaju, u kojima su plutale krupno dispergirane čestice poput sluzavih niti (celuloza).

Rezultati rada prikazani su grafički na slikama od 1 do 6.

Slike 1, 2 i 3 odnose se na prvo razdoblje dakle od 12. III do 16. IV 1969. godine, kada se je vodostaj Save kretao od -10 do $+169$ cm.

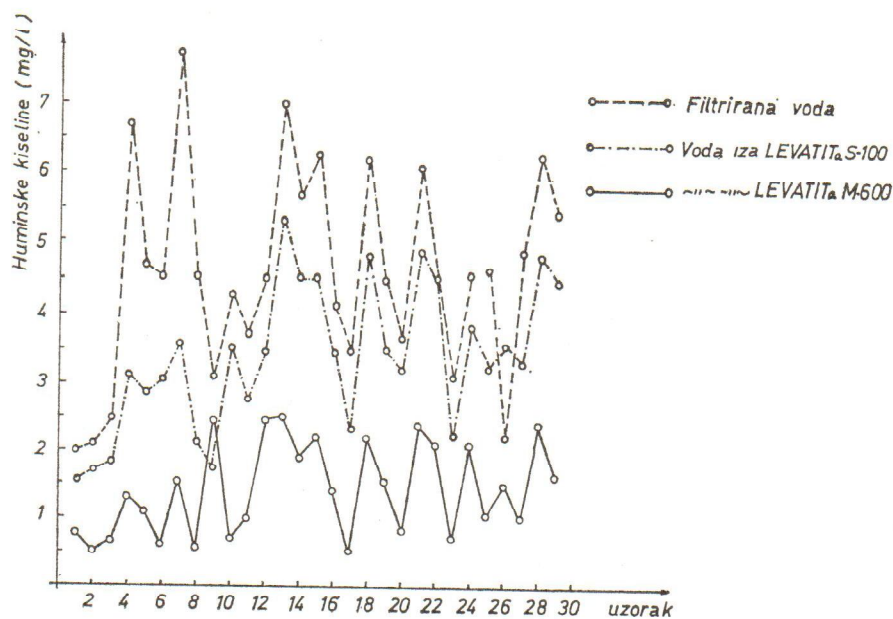


Sl. 2. Dijagram kretanja vrijednosti potroška $KMnO_4$ u uzorcima savske vode iz »Lewatita« S-100 i M-600 u vremenu od 12. III. do 16. IV. 1969. godine

Slike 4, 5. i 6. odnose se na drugo razdoblje od 13. IX do 18. X 1971. godine, kada je vodostaj Save bio izrazito nizak i kretao se od -90 do -166 cm. U tom razdoblju potrošak $KMnO_9$ povisio se u nefiltriranoj vodi gotovo šest puta.

U vezi s potroškom $KMnO_4$ primijećeno je da on raste od sredine prema kraju tjedna s time da bi u ponedjeljak bio najmanji. Smatramo da je uzrok toj pojavi okolnost što industrijske otpadne vode iz Slovenije do Zagreba dolaze tijekom 2—3 dana. Prekid rada subotom i nedjeljom rezultira početkom tjedna padom potrošnje $KMnO_4$.

Količina huminskih kiselina smanjuje se na »Lewatitu S-100«, no znatnije smanjenje izaziva »Lewatit M-600«.

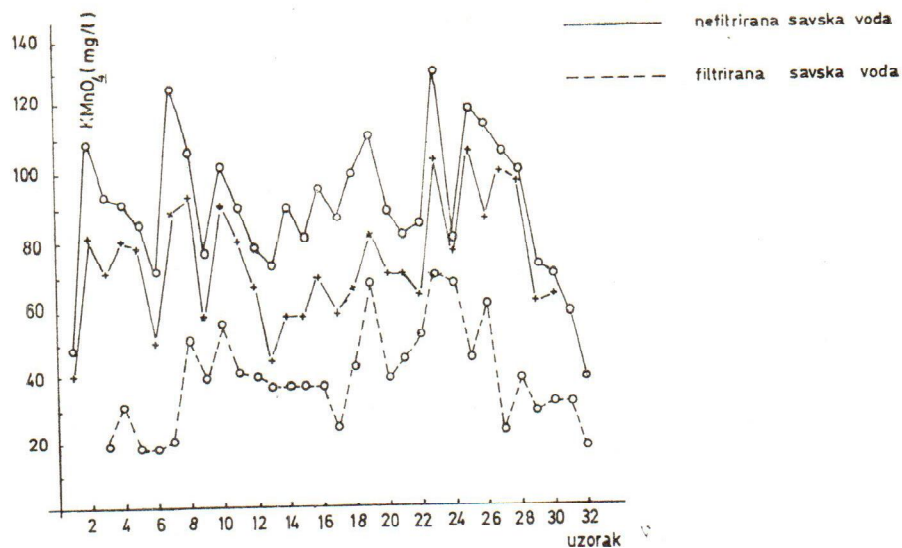


Sl. 3. Dijagram kretanja vrijednosti količine huminskih kiselina u uzorcima filtrirane savske vode i vode iza kationskog izmjenjivača »Lewatita« M-600 u vremenu od 12. III. do 16. IV. 1969. godine

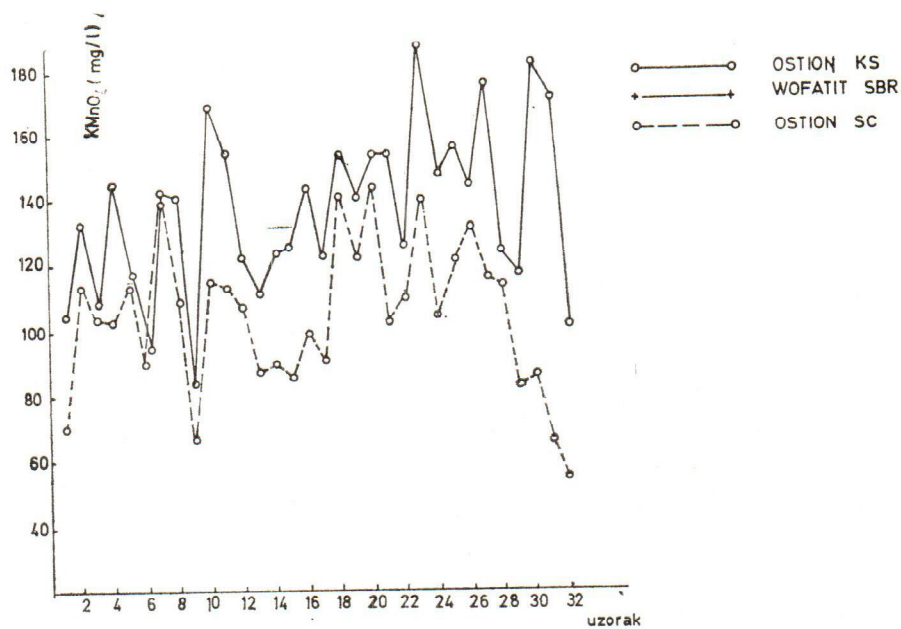
Učinci odstranjivanja u vodi topljivih huminskih kiselina i organskih tvari znatni su s pomoću jako bazičnog anionskog izmjenjivača »Wofatita SBR«, a još su znatniji nakon adsorpcijskog izmjenjivača »Ostiona SC«. Zbog velike količine u vodi topljivih organskih tvari i huminskih kiselina »Ostion KS« i »Ostion CS« prilično su se brzo iscrpli, pa su morali biti regenerirani.

Ovim određivanjima došli smo do zaključka da promjena visine vodostaja u pojedinim razdobljima izaziva povećanje potroška KMnO_4 . Smatramo da tada dolazi do podizanja taloga s korita rijeke, a vjerojatno i ispiranja obala. Nepravilnosti pak u razlikama za potrošak KMnO_4 u filtriranoj i nefiltriranoj vodi tumačimo time da je zapravo za tako veliku rijeku praktički nemoguće dobiti tipični srednji uzorak.

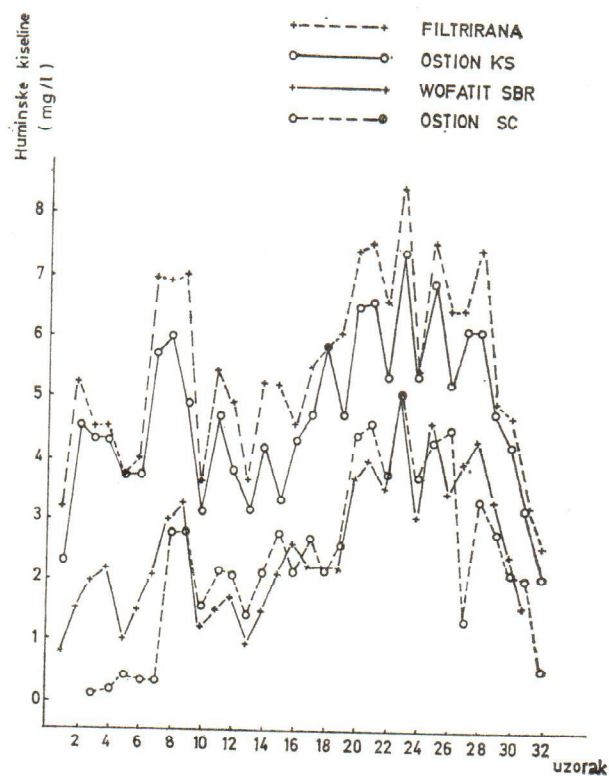
Ne može se, međutim, zaključiti da je kretanje vrijednosti potroška KMnO_4 u pravilnoj proporciji s količinom u vodi topljivih huminskih kiselina. Prilično proporcionalno smanjenje potroška KMnO_4 nakon prolaza vode kroz ionske izmjenjivače, može uslijediti i zbog toga što se mogu apsorbirati na izmjenjivač eventualno i druge organske, a osobito koloidne tvari.



Sl. 4. Dijagram kretanja vrijednosti potroška $KMnO_4$ u uzorcima nefiltrirane i filtrirane savske vode u vremenu od 13. IX. do 18. X. 1971. godine



Sl. 5. Dijagram kretanja vrijednosti potroška $KMnO_4$ u uzorcima savske vode iza izmjenjivača Ostion KS, Wofatit SBR i Ostion SC u vremenu od 13. IX. do 18. X. 1971. godine



Sl. 6. Dijagram kretanja vrijednosti količine huminskih kiselina u uzorcima filtrirane savske vode i vode iz izmjenjivača Ostion KS, Wofatit SBR i Ostion SC u vremenu od 13. IX. do 18. X. 1971. godine

Literatura

1. Fusch, W., Kohler, E.: Mitt. Ver. Grosskesselbetr., 37 (1957) 107
2. Yong, de G. J.: Vom Wasser, 26 (1959) 258.
3. Martinola, F., Richter, A.: Vom Wasser, 37 (1970) 256.
4. Berg, H.: Mitt. Ver. Grosskesselbetr., 49 (1969) 132.
5. Kurapkat, H.: Mitt. Ver. Grosskesselbetr., 40 (1960) 242.

*Summary***DETERMINATION OF ORGANIC IMPURITIES AND SOLUBLE HUMINIC ACIDS IN THE RIVER SAVA, NEAR ZAGREB**

The river Sava, near Zagreb, is polluted chiefly with waste waters originating from the separation and washing of coal. It contains considerable quantities of organic impurities and huminic acids which represent a grave obstacle in food industry, in the chemism of boiler water and in operation with ion exchangers.

During the period from 13th September to 18th October 1971, the water level of the river Sava was very low (about —150 cm.). The result of this was a high content of organic impurities and increased quantity of huminic acids. When examining the quantity of huminic acids and the KMnO_4 consumption both in filtered and non-filtered water as well as in water after the use of various ion exchangers, it was found that ion exchangers remove from water a considerable part of organic substances and huminic acids. The examinations were carried out by means of Czechoslovakian exchangers Ostion KS, Wofatit SBR and Ostion SC, furthermore on the Levatites S-100, M-500 and M-600, as well as on Hungarian Varion AT-400. The effects of the elimination of water soluble huminic acids and organic substances were considerable on Wofatit SBR and Levatit M-600, but even greater elimination effects were obtained with the highly basic Varion AT-400 and adsorptive Ostion SC. The two last mentioned ion exchangers however become very rapidly exhausted.

*Laboratory of Water and Fuel Technology,
Faculty of Technology, Zagreb*