

# USE OF AGENTS IN THE TREATMENT OF INDUSTRIAL WATER

## PRIMJENA SREDSTAVA U OBRADI INDUSTRIJSKE VODE

SEBASTIJANOVIC, Slavko; BALICEVIC, Pavo & TRBOJEVIC, Nikola

**Abstract:** *This paper shows the importance of water quality in power plants. Some advantages and disadvantages of using chlorine and chlorine dioxide in the preparation of feed water, along with recommendations related to normative and legal aspects, that are accepted in developed European countries are also presented.*

**Key words:** *Water Preparation, Chlorine, Concentration*

**Sažetak:** *U radu se ukazuje na važnost kvalitete pogonskih voda u industrijskim postrojenjima. Navedene su prednosti i nedostaci korištenja klora ili klor-dioksida kod pripreme napojne vode, sa preporukama vezanim za normativne i zakonske aspekte, koje su prihvaćene u razvijenim evropskim zemljama.*

**Ključne riječi:** *Priprema vode, Klor, Koncentracija*



**Authors' data:** Slavko **Sebastijanović**, dr.sc., Slav. Brod, slavko.sebastijanovic@sb.t-com.hr; Pavo **Baličević**, dr.sc., Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek, pavo.balicevic@pfos.hr; Nikola **Trbojević**, dr.sc., Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, nikola.trbojevic@vuka.hr

## 1. Uvod

Intenzitet i oblik industrijskog razvoja adekvatno je praćen razvojem energetske postrojenja, u čemu vodena para predstavlja osnovni medij transfera energije. Specifični uslovi porasta industrijske proizvodnje, uz povećanje troškova skoro svih vrsta goriva i ostalih energetske izvora, doveli su do zahtjeva za povećanjem efikasnosti u energetskoj proizvodnji, posebno kod generatora pare u termoenergetskim postrojenjima. Pored nastojanja da se poboljšaju konstrukcije generatora pare i pomoćne opreme, mnogo pažnje poklanja se što većem iskorištenju "otpadne topline", uz što je moguće veći povrat kondenzata. Istražuju se i razvijaju procesi pripreme napojne vode, obrade kondenzata, termičke pripreme, kondicioniranje rashladne vode, pripreme sirove vode, a posebno obrada otpadne vode i dimnih plinova. Može se reći da razvoj termoenergetskih postrojenja u velikoj mjeri zavisi o razvoju tehnoloških postupaka pripreme i obrade pogonske vode. Onečišćenja vode mogu biti grube disperzije, koloidne otopljene tvari (huminske tvari, ulja, masti) i prave otopljene tvari (soli, kiseline, lužine, plinovi). Procesni analize definirani su normama, od uzorkovanja do kemijskih, fizikalnih i bioloških pokazatelja kvalitete vode te matematičke obrade rezultata.

Industrijske otpadne vode imaju značajan utjecaj na stanje okoline, pogoršavajući kvalitet prirodnih vodnih tokova. Površinske vode mogu sadržavati veće količine soli, organskih onečišćivača i raspršenih čestica, a temperatura im se mijenja prema godišnjem dobu. Podzemne vode imaju ustaljenu temperaturu, a mogu sadržavati željezo, kalcij i magnezij u većoj koncentraciji.

Radi smanjenja potrošnje prirodne vode u industriji se primjenjuje ponovna upotreba vode (Dokumentacija firme LA-TOP, Ohlsdorf, Austrija) uz povećanje sadržaja soli (za različitu namjenu) i kruženje vode (za istu namjenu). Voda za industrijsku namjenu obrađuje se uklanjanjem željeza i mangana, omekšavanjem, demineralizacijom i deionizacijom i odsoljavanjem. Uklanjanje željeza (Fe) i mangana (Mn) obavlja se prevođenjem njihovih iona u netopljive spojeve. Topljivost Fe i Mn u prirodnoj vodi ovisi o vrijednosti pH i o koncentraciji hidrogena karbonata. Podzemne vode s malo željeza dovoljno je aerirati radi povećanja pH, a male količine Mn obavlja se cjeđiljkama pod tlakom kroz ispunu pijeska. Za oksidaciju Mn u većim koncentracijama potrebno je da pH bude veća od 9,5.

## 2. Priprema vode u termoenergetskim pogonima

Sirova prirodna voda nikad se ne upotrebljava direktno u termoenergetskim pogonima (posebno u parnim kotlovima) jer sadrži mehaničke nečistoće, otopljene soli i plinove. Napojna voda za termoenergetska postrojenja mora imati takva svojstva da bude sigurna i ekonomična proizvodnja tehnički čiste vodene pare, da se na ogrevnim površinama u dodiru s vodom ili parom ne taloži kotlovski kamenac i da se ne pojavljuje korozija u sistemu u kome se nalaze voda i para.

Voda koja se koristi u kotlovskoj tehnici nije kemijski potpuno čista jer sadrži, nekada i u najmanjim količinama, soli, materije koje stvaraju kamenac i materije koje izazivaju koroziju. Ove se materije dalje prenose u vodenu paru u čvrstom, tečnom ili

plinovitom stanju, a njihova se količina kreće i do 10 mg/kg kondenzata (Cappeline, et. al., 1987). Ove materije ne utiču ni u kom pogledu na fizičke odnosno termodinamičke veličine stanja pare, ali u eksploatacionom ili konstruktivnom pogledu mogu pri izvjesnim okolnostima imati značajnog nepovoljnog utjecaja. U tom smislu propisana su svojstva napojne vode i vode u kotlu zavisno o vrsti kotla i parametrima pare. Opće prihvaćene su preporuke Udruženja vlasnika velikih kotlova u Njemačkoj, prema kojima napojna voda za vodocijevne kotlove treba imati karakteristike koje su tablično definirane ovisno o vrsti i veličini kotla.

### *2.1 Vrste, sastav i utjecaj pogonske vode na rad postrojenja*

Sistem i stupanj složenosti tehnološkog postupka pripreme vode za generatore pare ovisi o nizu faktora od kojih među najvažnije ulaze kvalitet sirove vode, kapacitet proizvodnje pare, tražene kvalitete pare, pritiska i temperature pare, vrsta goriva, tip generatora pare, količina povratnog kondenzata, pogonskih uslovi i drugo.

Napori usmjereni u povećanje efikasnosti i povećanja kapaciteta doveli su do niza poboljšanja u konstrukciji parnih kotlova, pa su današnje generacije kotlova osjetljive u pogledu opasnosti stvaranja depozita na unutrašnjosti kotlovskih cijevi. Prema tome oni zahtijevaju daleko bolju kvalitetu napojne vode. Posebno je to prisutno kod generatora pare velikih termoelektrana gdje se, u cilju što bolje efikasnosti, grade generatori pare nadkritičnih pritisaka. Ovdje ne postoji potreba ugradnje bubnja, a građeni su kao protočni kotlovi bez recirkulacije. U cilju sprečavanja stvaranja naslaga u cijevima ovakvih kotlova napojna voda mora biti visoke kvalitete.

Kod proizvodnje pare najveća čistoća potrebna je kod pogona turbina, što se često podudara sa zahtjevima kod visokotlačnih kotlova. Stvaranje naslaga na lopaticama povećava otpor strujanja, a kao posljedica javlja se poremećaj ravnoteže i pojava vibracija. Kakos u te naslage na lopaticama posljedica odnošenja soli parom ili korozionih pojava, to znači da napojna kotlovska voda ne smije biti takvog sastava.

### *2.2 Priprema napojne i rashladne vode i kondenzata*

Gubici vode u cirkulacionom sistemu visokotlačnih blokova iznose 1,5 - 2%, a nadoknađuju se dodatnom napojnom vodom (Sebastijanovic & Petrovic, 1990) dobivenom procesom potpune demineralizacije sirove vode. Ovo se kod visokotlačnih blokova u trajnom pogonu obavlja pomoću ionskih izmjenjivača i posebnih tehnoloških postupaka demineralizacije.

Među modernije postupke spadaju postupci s lebdećim slojem ionske mase, sa minimalnim utroškom kemikalija i vlastite potrošnje. U tom ciklusu pripreme vode veliki značaj ima termička priprema (otplinjavanje) napojne vode. Problemi rashladne vode vezani su na svođenje korozionih procesa na minimum (odgovarajućim sastavom), kako ne bi došlo do oštećenja kondenzatorskih cijevi i održavanje odgovarajućeg sastava rashladne vode u tim granicama da prolaskom kroz kondenzatorske cijevi ne uzrokuju stvaranje taloga bilo koje vrste, a koji kao posledicu imaju smanjenje kapaciteta kondenzatora, odnosno snage TE-bloka. Zbog potreba velike količine rashladne vode kod velikih blokova, složeni su problemi osiguranja stalne kvalitete rashladne vode.

### 2.3 Obrada sirove i otpadne vode

Veći termoenergetski objekti, zbog velike potrošnje a i zbog lokacije, uglavnom su vezani na posebne izvore sirovih voda, a ne na gradsku vodovodnu mrežu. Posebnim uređajima gdje se uglavnom primjenjuju taložni postupci koagulacije (zagusnuće) i flokulacije (pahuljičenje), uz filtraciju, pripremaju se potrebne količine vode za demineralizaciju, te za pripremu dodatne rashladne vode.

U novije vrijeme sve veći značaj pridaje se zaštiti okoline, što se prije svega odnosi na smanjenje opterećenja atmosfere i vodotoka otpadnim tvarima. Poseban problem predstavljaju otpadne vode iz industrijskih a i iz termoenergetskih postrojenja, gdje se u osnovi sve veća pažnja usmjerava na obradu dimnih plinova. Kod termoenergetskih blokova javljaju se jako opterećene otpadne vode od pranja predgrijača zraka, a kod blokova sa uređajima za odsumporavanje treba obraditi (istina manje količine) otpadnih voda od pranja dimnih plinova.

## 3. Dezinfekcija vode

Dezinfekcija vode osnovni je proces obrade vode, kojim se patogeni mikroorganizmi uništavaju ili inaktiviraju, za razliku od procesa sterilizacije kod kojeg se potpuno uništavaju svi mikroorganizmi (bakterije, amebe, alge, spore i virusi).

Za razliku od primjene klora, klor-dioksid je kao topiv plin relativno hlapiv, što donosi gubitke kod skladištenja bez pretlaka. Hlapivost mu omogućuje da dopre i do nepristupačnih mjesta u raznim strojevima i prenese dezinfekcioni potencijal do površine koja nije direktno potopljena nego je samo navlažena (Strelar, 1987). Zbog svog "kiselog" nastanka (kiselina-klorit postupak), djeluje klor-dioksid protiv povišenja pH vrijednosti, a time smanjuje opasnost stvaranja kamenca (Mustapic & Ruzinski, 1989). U svakom slučaju potrebno je osigurati posebnu pH regulaciju cirkulacionih sistema, čime se osigurava zaštita od korozije i stvaranja kamenca. Supstance sadržane u kloriranoj vodi i vodi tretiranoj klor-dioksidom, ponašaju se različito. Klor reagira sa amonijakom dajući kloramine, koji su u bazenima za kupanje uzročnici tipičnog mirisa i iritiranja sluznice. Njihovo formiranje smanjuje dezinfekcijski potencijal, a njihova destrukcija povećava potrošnju klora. Klor-dioksid ne reagira sa amonijakom.

Prema saznanjima iz domaćih i stranih publikacija, klor-dioksid ima veoma široku tendenciju ka oksidacionim reakcijama u kojima se on reducira do klorita. Supstitucije ili adicije u kojima sudjeluje klor (trihalometani, kloramini, klorfenoli i dr.) kod klor-dioksida su praktički zanemarive

## 4. Praćenje koncentracije klora, klor-dioksida i ozona

Kod analitičkog utvrđivanja koncentracije klora, klor-dioksida i ozona pojavljuje se srodnost tih spojeva jer se njihova koncentracija mjeri DPD tabletama (njemačka standardna metoda). Jedina slabost ove metode je loša selektivnost, budući da crvena boja reagensa može biti izazvana ne samo djelovanjem klora ili klor-dioksida, nego i ozona, manganovog dioksida, vodikovog peroksida, broma, joda, a u slučaju prisustva teških metala, i otopljenog kisika. Zato se može reći da u slučaju mjerenja

koncentracije klora, klor-dioksida i ozona sa DPD-1 tabletom (u istom uzorku) čak i fotometrom je čista lutrija. Određivanje koncentracije moguće je samo kada se zna koji oksidant sadrži voda.

Ako je klor-dioksid proizveden u klor-klorit postupku, stvari se komplikuju zbog prisustva suviška i klora i klor-dioksida (koji praktično konkurišu u reakciji sa PDP). U tom slučaju utvrđivanje koncentracije treba provesti odvojeno, a ako je u vodi prisutan i amonijak, potrebno je odrediti vezani klor. Isto vrijedi i za "amperometrijsku" metodu koja se najčešće upotrebljava za nadzor i regulaciju potrebnog suviška sredstva za dezinfekciju. Izmjerena koncentracija klora i klor-dioksida su u direktnoj zavisnosti o molekularnoj masi obaju plinova (1:1,9) pa je osjetljivost ove elektrode dva puta veća. Kod zatvorenih ćelija su elektrode odvojene od uzorka specijalnom membranom pa je ponašanje drugačije. Odgovarajućom konstrukcijom može se utjecaj klora ovisno o pH vrijednosti neutralisati na manje od 5%, što je posebno važno kod uređaja za klor-dioksid (klor-klorit postupak). gdje se radi sa suviškom klora. Taj problem ne postoji kod postupka HCl-klorit.

## 5. Normativni i zakonski aspekti i zaključak

Za ispravan i besprijekoran rad neophodni su sigurnosni uslovi u vezi sa sistemima, lokacijama i pogonskim osobljem. Tako na primjer uređaji čiji je rad zasnovan na postupku solna kiselina-klorit, mogu biti smješteni i u radnim sobama, što u slučaju plinskih klorinatora nije dozvoljeno (Eksploataciona dokumentacija pripreme vode Rafinerije Brod). Nadelje, klorni sistemi mogu raditi (ali i testirati se) samo pod vođenjem stručnog osoblja, čak i onda ako je u pitanju jednostavni natrijev hipoklorit. Generatori klor-dioksida koji se upotrebljavaju za dezinfekciju pitke vode podliježu posebnim propisima. Noviji njemački propisi ograničavaju upotrebu klora i klor-dioksida u smislu da se ne mogu koristiti kao oksidanti.

Na kraju se može zaključiti da kod kemijskih tvari sličnog imena i sličnog spektra primjene postoje znatne razlike. Isto tako postoji niz metoda za dezinfekciju vode, ali ni jedna od njih nije univerzalna. To vrijedi i za klor-dioksid kao alternativu kloru, koji u velikom broju slučajeva donosi prednosti, ali nije rješenje za sve probleme.

## 6. Literatura

Cappelle G.A. (1987). Principles of Industrial Water Treatment, Drew Boonton, New Jersey.

Eksploataciona dokumentacija firme LA-TOP GesmbH, Ohlsdorf, Austria

Mustapic, M. & Ruzinski, N. (1989). Tehnološki postupci pripreme pogonskih voda u termoenergetskim pogonima, *Zbornik radova, str. 65-68*, FSB Zagreb

Sebastijanovic, S. & Petrovic, D. (1990). *Sagorijevanje uglja u fluidiziranom sloju*, Savjetovanje o razvoju "Titovih rudnika uglja", *Referati i saopštenja 219-226*, Tuzla.

Strelar, I.(1987). Rezultati mjerenja parametara domaćih kotlova, Jugoinspekt Zagreb *Tehnička dokumentacija Kemijske pripreme vode, Rafinerija nafte Brod*