

Priprava tehnoloških voda različitim taložnim sredstvima

Konjevoda, Andrej

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:818081>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-23**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**PRIPRAVA TEHNOLOŠKIH VODA RAZLIČITIM TALOŽNIM
SREDSTVIMA**

ZAVRŠNI RAD

ANDREJ KONJEVODA

Matični broj: 1152

Split, rujan, 2017

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

**PRIPRAVA TEHNOLOŠKIH VODA RAZLIČITIM TALOŽNIM
SREDSTVIMA**

ZAVRŠNI RAD

ANDREJ KONJEVODA

Matični broj: 1152

Split, rujan, 2017

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATED STUDY IN CHEMICAL ENGINEERING
CHEMICAL ENGINEERING

**PREPARATION OF TECHNOLOGICAL WATERS WITH DIFFERENT
PRECIPITATION CHEMICALS**

BACHELOR THESIS

ANDREJ KONJEVODA

Parent number: 1152

Split, September 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Sveučilišni preddiplomski studij kemijske tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj dana 30. studenog 2016. godine.

Mentor: Doc. dr. sc. Damir Barbir

PRIPRAVA TEHNOLOŠKIH VODA RAZLIČITIM TALOŽNIM SREDSTVIMA

Andrej Konjevoda, 1152

Sažetak: U ovom završnom radu provedena je priprema tehnološke vode različitim taložnim postupcima u laboratorijskom mjerilu. Tijekom eksperimenta korišteni su: vapno na hladno, vapno na toplo, vapno-soda postupak i vapno-lužina postupak.

Učinkovitost dekarbonizacije vapnom na hladno iznosila je 74 %. Svi postupci kemijskog mekšanja vode bili su uspješni. Najmanju učinkovitost mekšanja imao je taložni postupak vapnom na toplo, a učinkovitost mekšanja iznosila je 67 %. Učinkovitost mekšanja vapno-soda postupkom iznosila je 86 %. Konačno, najveću učinkovitost imao je vapno-lužina postupak te je ona iznosila 88 %.

Ključne riječi: taložni postupci, mekšanje vode, dekarbonizacija, tvrdoća vode

Rad sadrži: 34 stranice, 8 slika, 5 tablica, 7 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Pero Dabić – predsjednik
2. Dr. sc. Miće Jakić – član
3. Doc. dr. sc. Damir Barbir – član – mentor

Datum obrane: 29. rujna, 2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 33.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate Study in chemical engineering

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21 from 30th November 2016.

Mentor: PhD Damir Barbir, full prof.

PREPARATION OF TECHNOLOGICAL WATERS WITH DIFFERENT PRECIPITATION CHEMICALS

Andrej Konjevoda, 1152

Abstract: In this bachelor thesis, the preparation of technological water was carried out by various precipitation methods at laboratory scale. During the experiment: lime to cold, lime to warm, lime-soda procedure and lime-alkali procedure were used. The efficiency of decarbonization process with lime to cold was 74 %. All chemical softening procedures were successful. The slightest softening efficiency had the precipitation process lime to warm, and the effectiveness of the softening was 67 %. The efficiency of lime-soda treatment was 86 %. Finally, the highest efficiency had a lime-alkali procedure and the effectiveness of the softening was 88 %.

Key words: precipitation processes, water softening, decarbonisation, hardness of water

Thesis contains: 34 stranice, 8 figures, 5 tables, 7 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|--------------------------------------|--------------|
| 1. Pero Dabić – PhD, assistant prof. | chair person |
| 2. Miće Jakić – PhD, associate prof. | member |
| 3. Damir Barbir – PhD, full prof. | supervisor |

Defence date: September 29 2017

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 33.

Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Damira Barbira u razdoblju od travnja do srpnja 2017. godine.

Zahvaljujem se mentoru, doc. dr. sc. Damiru Barbiru na predloženoj temi, stručnoj pomoći, savjetima i uloženom trudu tijekom izrade ovog završnog rada. Također se zahvaljujem svim nastavnicima i kolegama koji su mi na bilo koji način pomogli tijekom studiranja te pri izradi ovog rada.

Također, veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na nesebičnoj podršci tijekom školovanja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:

- Pripremiti standardne otopine za baždarenje instrumenata za određivanje električne vodljivosti i pH vrijednosti.
- Odrediti kemijske parametre svježe vodovodne vode: pH vrijednost, električnu vodljivost, ukupnu, karbonatnu, kalcijevu i magnezijevu tvrdoću i ukupni alkalitet.
- Provesti pripravu tehnološke vode pomoću vapna (na hladno i toplo), vapno-soda i vapno-lužina postupka.
- Odrediti kemijske parametre omekšane vode nakon taložnih postupaka.
- Na osnovi dobivenih rezultata izračunati učinkovitost taložnih postupaka te zaključiti o uspješnosti mekšanja svježe vodovodne vode.

SAŽETAK

U ovom završnom radu provedena je priprema tehnološke vode različitim taložnim postupcima u laboratorijskom mjerilu. Tijekom eksperimenta korišteni su: vapno na hladno, vapno na toplo, vapno-soda postupak i vapno-lužina postupak.

Učinkovitost dekarbonizacije vapnom na hladno iznosila je 74%. Svi postupci kemijskog mekšanja vode bili su uspješni. Najmanju učinkovitost mekšanja imao je taložni postupak vapnom na toplo, a učinkovitost mekšanja iznosila je 67%. Učinkovitost mekšanja vapno-soda postupkom iznosila je 86%. Konačno, najveću učinkovitost imao je vapno-lužina postupak te je iznosila 88%.

Ključne riječi: taložni postupci, mekšanje vode, dekarbonizacija, tvrdoća vode

SUMMARY

In this bachelor thesis, the preparation of technological water was carried out by various precipitation methods at laboratory scale. During the experiment: lime to cold, lime to warm, lime-soda procedure and lime-alkali procedure were used.

The efficiency of decarbonization process with lime to cold was 74%. All chemical softening procedures were successful. The slightest softening efficiency had the precipitation process lime to warm, and the effectiveness of the softening was 67%. The efficiency of lime-soda treatment was 86%. Finally, the highest efficiency had a lime-alkali procedure and the effectiveness of the softening was 88%.

Key words: precipitation processes, water softening, decarbonisation, hardness of water

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. OSNOVNA FIZIKALNO-KEMIJSKA SVOJSTVA VODE.....	2
1.1.1. Polarnost.....	2
1.1.2. Vodikove veze.....	2
1.1.3. Električna vodljivost	3
1.1.4. pH vrijednost.....	4
1.1.5. Svojstva na temelju ljudskih osjetila.....	4
1.2. ZNAČAJ VODE U INDUSTRIJI I NJENA PRIMJENA	5
1.3. VODA I NJENA ONEČIŠĆENJA	6
1.4. TVRDOĆA VODE	6
1.4.1. Tvrdoća slobodne ugljične kiseline.....	7
1.4.2. Podjela prirodnih voda prema tvrdoći.....	8
1.5. ZAHTJEVI ZA VODE U INDUSTRIJSKIM I ENERGETSKIM POGONIMA.....	9
1.5.1. Zahtjevi za napojne i kotlovene vode	9
1.5.1.1. Tvari koje djeluju korozijski na kotao.....	9
1.5.1.2. Otopljene soli koje stvaraju kamen kotlovac	10
1.5.1.3. Tvari koje mogu ometati mirno ključanje vode	10
1.6. KEMIJSKO MEKŠANJE VODE TALOŽNIM POSTUPCIMA.....	10
1.6.1. Taložna sredstva.....	11
1.6.1.1. Vapno (CaO)	12
1.6.1.2. Bezvodna soda (Na ₂ CO ₃)	12
1.6.1.3. Natrijeva lužina (NaOH)	12
1.6.1.4. Fosfati.....	13
1.6.2. Taložni postupci	13
1.6.2.1. Dekarbonizacija vode vapnom na hladno	13
1.6.2.2. Mekšanje vode vapnom na toplo.....	14
1.6.2.3. Vapno – soda postupak	15
1.6.2.4. Vapno – lužina postupak.....	17
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
2.1. KEMIKALIJE I INDIKATORI	18
2.2. BAŽDARENJE INSTRUMENTATA ZA ODREĐIVANJE SPECIFIČNE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI I pH VRIJEDNOSTI.....	18

2.3. ODREĐIVANJE KEMIJSKIH PARAMETARA SVJEŽE VODOVODNE VODE PRIJE POSTUPAKA MEKŠANJA.....	19
2.3.1. Određivanje karbonatne tvrdoće	19
2.3.2. Određivanje ukupne tvrdoće	20
2.3.3. Određivanje kalcijeve tvrdoće.....	21
2.4. DEKARBONIZACIJA VODE VAPNOM NA HLADNO	22
2.5. MEKŠANJE VODE VAPNOM NA TOPLO.....	24
2.6. MEKŠANJE VODE VAPNO-SODA POSTUPKOM.....	26
2.7. MEKŠANJE VODE VAPNO-LUŽINA POSTUPKOM.....	27
3. REZULTATI I RASPRAVA	29
3.1. VODA PRIJE I POSLIJE DEKARBONIZACIJE VAPNOM NA HLADNO	29
3.2. VODA PRIJE I POSLIJE MEKŠANJA VAPNOM NA TOPLO	30
3.3. VODA PRIJE I POSLIJE OBRADJE VAPNO-SODA POSTUPKOM	31
3.4. VODA PRIJE I POSLIJE OBRADJE VAPNO-LUŽINA POSTUPKOM.....	32
4. ZAKLJUČCI.....	33
5. LITERATURA.....	34

UVOD

Voda je najrasprostranjenija kapljevina na Zemlji i najbolje otapalo za mnogobrojne tvari. Glavni je sastojak živih organizama te je nužna za opstanak života na Zemlji. U industriji također ima veliki značaj zbog dobrih svojstava (visoki toplinski kapacitet, dostupnost i niska cijena) bilo da se koristi kao sirovina u tehnološkom procesu ili kao pogonsko sredstvo u parno energetskim postrojenjima.

Voda u prirodi ima svoj kružni tok između atmosfere i Zemlje zbog čega se ona stalno obnavlja i nisu potrebni nikakvi drugi procesi za njeno dobivanje. Međutim iako se u prirodi nalazi u neograničenim količinama, voda se kao takva najčešće ne može izravno koristiti bilo u svakidašnjem životu ili u industriji. Naime prolazeći kroz atmosferu voda otapa njezine sastojke i tako se onečišćuje zbog čega postaje neupotrebljiva u industrijskim i drugim svrhama.

Problematika vode u tehnološkim procesima postaje sve veća jer prirodne vode postaju sve onečišćenije, a zahtjevi za kakvoćom vode sve zahtjevniji. Svaki tehnološki pogon zahtjeva strogo određeni sastav i kakvoću vode. Zbog toga voda koja se koristi u tehnološkim procesima prije upotrebe mora biti podvrgnuta kemijskoj pripremi kako bi se uklonile sve štetne tvari koje utječu negativno na rad postrojenja.

Jedan od najčešćih problema koji se javlja u takvim postrojenjima je stvaranje čvrstog taloga kamenca koji uzrokuje niz poteškoća i neispravnosti u radu uređaja. Naslage kamenca najčešće dovode do smanjenog protoka, gubitka učinkovitosti i stvaranja korozije na dijelovima uređaja. Kako bi se izbjegle te nepoželjne pojave potrebno je ukloniti soli tvrdoće iz vode prije njezine uporabe u tehnološkom procesu, odnosno provesti mekšanje vode.¹

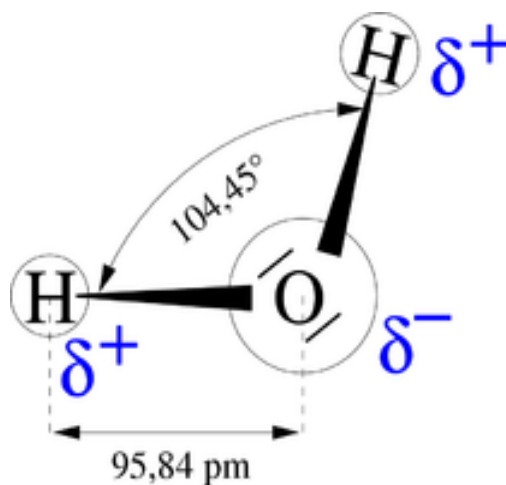
U ovom radu pripravljene su tehnološke vode taložnim postupcima mekšanja: vapnom na hladno i toplo, vapno-soda postupkom i vapno-lužina postupkom. Na osnovi rezultata kemijskih parametara prije i nakon mekšanja izračunata je učinkovitost svakog pojedinog postupka.

1. OPĆI DIO

1.1. OSNOVNA FIZIKALNO-KEMIJSKA SVOJSTVA VODE

1.1.1. Polarnost

Polarnost je glavno svojstvo vode koje uvelike određuje njena druga svojstva. Polarnost proizlazi iz građe molekule vode (slika 1). Molekula vode sastoji se od centralnog atoma kisika povezanog kovalentnim vezama s dvama atomima vodika pod kutem od $104,5^\circ$. Oko centralnog atoma kisika nalaze se 4 elektronska para. 2 elektronska para sudjeluju u kovalentnoj vezi s vodikom, dok su druga dva slobodni elektronski parovi. Atom kisika jače privlači elektrone iz kovalentne veze pa dio molekule oko kisika ima parcijalno negativan električni naboj, dok dio molekule oko vodika ima parcijalno pozitivan električni naboj. Zbog svoje polarnosti molekule vode se mogu međusobno, i s drugim polarnim tvarima povezivati vodikovim vezama te je voda univerzalno otapalo za mnoge tvari.²



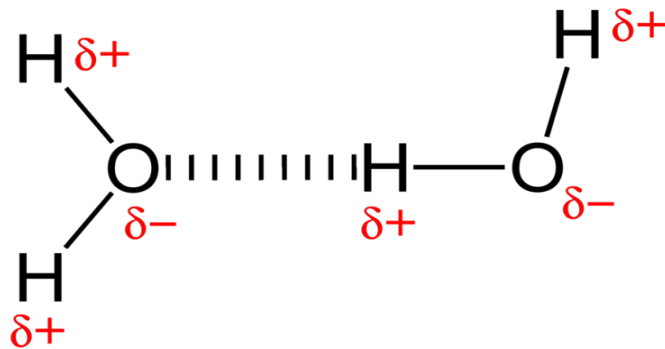
Slika 1. Građa molekule vode

1.1.2. Vodikove veze

Vodikove veze između molekula vode nastaju međusobnim privlačenjem molekula tako da se elektropozitivan atom kisika jedne molekule povezuje s elektronegativnim atomom vodika susjedne molekule vode (slika 2). Prema tome, jedna molekula vode se može povezati s četiri susjedne molekule. Vodikove veze su jače od

drugih međumolekulskih veza. Prema tome, energija potrebna za pucanje vodikove veze i pretvorbu molekula vode u plinovito stanje je veća od energije potrebne za pucanje međumolekulskih veza kod sličnih kemijskih spojeva. Iz toga proizlaze tri značajke vode bitne za industrijsku upotrebu:³

1. Energijski sadržaj vodene pare je vrlo visok zbog čega je ona jako dobar izvor toplinske energije.
2. Voda otpušta ili apsorbira više topline od drugih tvari po jedinici temperature (visoki toplinski kapacitet) zbog čega je ona efikasan medij za prijenos topline.
3. Voda oslobađa mnogo više topline prilikom smrzavanja nego mnogi drugi kemijski spojevi.³



Slika 2. Povezivanje molekula vode vodikovom vezom

1.1.3. Električna vodljivost

Električna vodljivost je svojstvo vode da provodi električnu struju. Čista destilirana voda ne provodi električnu struju jer vrlo slabo ionizira dajući samo 10^{-7} mola H^+ i OH^- iona. Električna vodljivost vode najviše ovisi o sadržaju iona, odnosno o koncentraciji minerala koji su otopljeni u njoj. Električna vodljivost proporcionalna je koncentraciji disociranih minerala u vodi. Zbog toga su otopine većine anorganskih soli dobri vodiči jer se otapaju pri čemu daju pozitivno i negativno nabijene ione koji su nositelji električnog naboja. S druge strane molekule organskih tvari vrlo slabo provode ili uopće ne provode električnu struju jer ne disociraju u vodi i ne stvaraju nositelje

električnog naboja. Električna vodljivost vode varira od 0,054 $\mu\text{S}/\text{cm}$ za demineraliziranu vodu, do 200 – 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ kod uobičajene vode za piće, dok morska voda pokazuje najviše vrijednosti električne vodljivosti (do 50 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$).⁴

1.1.4. pH vrijednost

pH vrijednost se definira kao negativni logaritam koncentracije vodikovih iona u nekoj otopini. Ovisno o koncentraciji vodikovih iona razlikuju se kisele otopine koje imaju višak H^+ iona ($\text{pH} < 7$), lužnate otopine koje imaju manjak H^+ iona ($\text{pH} > 7$) te neutralne otopine gdje je koncentracija vodikovih iona jednaka koncentraciji hidroksidnih iona ($\text{pH} = 7$). Prirodne vode rijetko su neutralne jer sadrže otopljene elektrolite koji narušavaju ravnotežu između H^+ i OH^- iona. Najvažniji kemijski čimbenik koji utječe na pH vode je ugljikov dioksid (CO_2). CO_2 se otapa u vodi pri čemu nastaje karbonatna kiselina (H_2CO_3). Karbonatna kiselina disocira u vodi na H^+ ione koji smanjuju pH vrijednost vode te HCO_3^- ione iz kojih nastaju soli karbonatne kiseline. Soli karbonatne kiseline u otopini disociraju te stvaraju OH^- ione, a rezultat je povećanje pH vrijednosti.

Određivanje pH vrijednosti vode je bitno za definiranje kvalitete vode jer izrazito sniženi ili povišeni pH može biti štetan za uporabu vode. Povišeni pH vode uzrokuje stvaranje naslaga otopljenih tvari u vodovodnim cijevima, gorak okus vode za piće, te otežani postupak dezinfekcije vode. Izrazito sniženi pH vode štetan je jer dovodi do korozije te razarajućeg djelovanja na metale od kojih su izrađeni cjevovodi. pH vrijednost industrijske vode i vode za piće mora biti u granicama od 6,5 do 8.⁴

1.1.5. Svojstva na temelju ljudskih osjetila

Mutnoća vode je optičko svojstvo vode koje uzrokuju raspršene tvari kao što su koloidi, organske i anorganske tvari, mikroorganizmi, mjehurići plinova. Mutnoća smanjuje prodiranje svjetlosti u stupcu vode. Mjeri se turbidimetrom na temelju udjela svjetlosti koji se raspršuje u uzorku vode. Izražava se u NTU jedinicama. Mutnoća vode ispituje se radi određivanja kvalitete vode za piće. Boja vode ukazuje na raspršene (prividna boja) i otopljene tvari (prava boja) u vodi. Određuje se fizički okom ili

spektrometrijskom analizom. Voda za piće te voda za industrijsku uporabu ne smije imati obojenost.

Miris i okus vode najčešće su međusobno povezani, a mogu potjecati od različitih hlapljivih tvari otopljenih ili suspendiranih u vodi. Vode s okusom i mirisom nisu zdravstveno ispravne i ne mogu se koristiti za piće.

Temperatura vode ovisi o temperaturi okoliša i utječe na njena fizikalna, kemijska i biološka svojstva. Najveća dopuštena temperatura vode za piće je 25 °C, a najpovoljnija je 15 °C.⁴

1.2. ZNAČAJ VODE U INDUSTRIJI I NJENA PRIMJENA

Primjena vode u industriji kao i u svakodnevnom životu je vrlo velika. Voda se u industriji upotrebljava kao industrijska sirovina pri izvođenju tehnoloških procesa, kao pogonsko sredstvo u parno-energetskim postrojenjima u smislu napojne i kotlovne vode, kao rashladno sredstvo u tehnološkim procesima, za tehnološku obradu otpadnih voda te za razne druge svrhe.⁵

Važnost uporabe vode u industriji se može vidjeti iz nekih primjera. Npr. pivovare za proizvodnju 1 L piva trebaju 5-8 L sirove vode. Tekstilna industrija po 1 kg obrađene vune treba 1000 L vode. Nadalje, željezare i koksare su veliki potrošači rashladne vode. Npr., u jednoj većoj koksari potroši se oko 2400 m³ vode po danu.⁵

Da bi se voda mogla upotrijebiti za sve te navedene svrhe bez štetnih posljedica na uređaje ili konačan proizvod, ona mora imati određeni sastav s obzirom na količinu otopljenih soli. To znači da svaki potrošač vode u industriji mora pripremiti vodu potrebne kvalitete za određenu namjenu. Na taj način održava kvalitetu svog konačnog proizvoda i uklanja štetne tvari koje mogu negativno utjecati na rad uređaja.⁵

1.3. VODA I NJENA ONEČIŠĆENJA

Prirodna voda prolazeći kroz atmosferu i Zemlju otapa njihove sastojke i tako se neprestano onečišćuje. Stupanj i vrsta onečišćenja ovise o sastavu medija kroz koje prolazi. Zbog toga u prirodi ne postoji kemijski čista voda. Osim topljivih soli i plinova prirodna voda može sadržavati i djelomično topljiva i netopljiva onečišćenja. Ovisno o dimenzijama, onečišćenja se u sirovoj vodi dijele na:

- grubo dispergirana
- koloidno dispergirana
- molekulska i ionska onečišćenja.

Grubo dispergirana onečišćenja imaju veličinu čestica iznad 10^{-7} m te se iz vode uklanjaju fizikalnim metodama filtracije i sedimentacije.

Koloidno dispergirana onečišćenja imaju veličinu čestica od 10^{-9} do 10^{-7} m. To su npr. gline, masti i čestice ulja. S vodom čine stabilne koloidne disperzije. Za njihovo uklanjanje koriste se procesi koagulacije i flokulacije, filtracija, membranski postupci i uanprijeđeni oksidacijski procesi.

Molekulska i ionska onečišćenja sadrže čestice reda veličine molekula i iona tj. od 10^{-11} do 10^{-9} m. To su otopljene soli, kiseline, lužine i plinovi. Iz vode se uklanjaju fizikalno-kemijskim postupcima kao što su: taložni postupci s kemikalijama, ionska izmjena i membranski postupci.¹

1.4. TVRDOĆA VODE

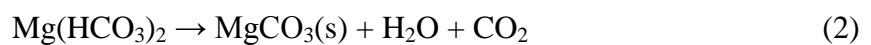
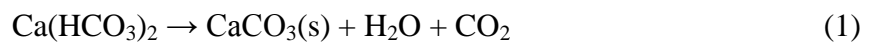
Tvrdoća vode predstavlja sadržaj otopljenih soli u vodi, odnosno stupanj onečišćenja vode otopljenim solima. Najčešće se u praksi izražava u njemačkim stupnjevima. Jedan njemački stupanj ima ona voda koja u volumenu od 1 m^3 sadrži toliko otopljenih soli koliko odgovara iznosu od 10 g CaO. Tvrdoću vode čine otopljene kalcijeve i magnezijeve soli. Sam pojam tvrdoće je nastao jer se isparavanjem vode u kotlu ove soli talože i tako stvaraju kamenac. S obzirom na vrstu otopljenih soli razlikuju se različite vrste tvrdoće vode. To su: karbonatna tvrdoća, nekarbonatna tvrdoća, ukupna tvrdoća, prolazna tvrdoća, stalna tvrdoća, bazna tvrdoća, anionska tvrdoća, tvrdoća koja pripada slobodnom CO_2 i anionima silikatne kiseline.

Ukupnu tvrdoću (UK) čine sve kalcijeve i magnezijeve soli sadržane u vodi.

Karbonatnu tvrdoću (KT) čine u vodi otopljeni Ca^{2+} i Mg^{2+} karbonati i hidrogenkarbonati.

Nekarbonatnu tvrdoću (NT) čine preostale kalcijeve i magnezijeve soli, tj. sulfati, kloridi, nitrati i silikati, a izračunava se kao razlika ukupne i karbonatne tvrdoće.

Prolaznu tvrdoću sačinjavaju kalcijevi i magnezijevi hidrogenkarbonati koji zagrijavanjem pri (90-100) °C prelaze u teško topljive karbonate i ugljičnu kiselinu prema reakcijama:



Ostale Ca^{2+} i Mg^{2+} soli koje i nakon zagrijavanja ostaju otopljene u vodi čine stalnu tvrdoću vode.

Budući da je količina CaCO_3 i MgCO_3 u vodi zbog njihove slabe topljivosti vrlo mala, njihova tvrdoća odgovara stalnoj tvrdoći.

Anionsku tvrdoću predstavljaju svi anioni jakih kiselina (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-).

Baznu tvrdoću čine svi kationi prisutni u vodi, a izračunava se kao zbroj karbonatne i anionske tvrdoće.

Također u praksi se upotrebljavaju i pojmovi kalcijeva, magnezijeva i ostatna tvrdoća.

Kalcijevu (CaT) i magnezijevu (MgT) tvrdoću predstavljaju sve soli kalcija odnosno magnezija otopljene u vodi.

Ostatna tvrdoća (OT) je izraz za ukupnu tvrdoću koja je zaostala nakon mekšanja vode.¹

1.4.1. Tvrdoća slobodne ugljične kiseline

Sve prirodne vode sadrže određenu količinu ugljične kiseline koja može biti prisutna u vezanoj ili slobodnoj formi. U vezanom obliku nalazi se uglavnom u obliku hidrogenkarbonata, dok je mali dio potpuno vezan u obliku teško topljivih CaCO_3 i MgCO_3 . U slobodnom obliku može biti prisutna kao pripadni CO_2 i agresivni CO_2 .

Pripadni ili ravnotežni CO₂ je potreban za održavanje hidrogenkarbonata u topivom obliku. Preostali slobodni CO₂ naziva se agresivni CO₂ jer ima sposobnost da otapa novu količinu CaCO₃ dok se ne uspostavi ravnoteža što povećava sadržaj hidrogenkarbonata. Agresivna ugljična kiselina djeluje razarajuće na metale pogotovo zajedno sa slobodnim kisikom uz znatno sniženje pH otopine što pospješuje elektrokemijsku koroziju. Količina agresivne CO₂ ovisna je o količini hidrogenkarbonata u vodi. Zbog toga tvrda voda unatoč visokom udjelu tvrdoće slobodnog CO₂, ne mora djelovati agresivno, dok kod meke vode čak i mala količina CO₂ može biti agresivna. Količinu ugljične kiseline i njezino ponašanje u vodi potrebno je znati radi boljeg razumijevanja otapanja i izlučivanja karbonata u vodi. Naime zagrijavanjem vode koja sadrži hidrogenkarbonate dolazi do izdvajanja slobodnog CO₂ i vezanog CO₂ uslijed čega se talože teško topljivi karbonati. Također količinu ugljične kiseline je potrebno poznavati i kod procesa dekarbonizacije vode pomoću vapna jer je poznato da je voda zasićena s CO₂ bolje otapalo za vapno nego kemijski čista voda.⁶

Sadržaj slobodne ugljične kiseline se računa prema izrazu:

$$\text{CO}_2(\text{slob.}), 22^\circ\text{C} = \text{UT} \cdot \text{KT}^2 / 66 \quad (3)$$

gdje je:

CO₂ (slob.), 22°C – slobodna ugljična kiselina pri 22° C, mg/L

UT – ukupna tvrdoća sirove vode, mg/L

KT – karbonatna tvrdoća sirove vode, mg/L

66 – ukupna ugljična kiselina u vodi ravnotežnog stanja, mg/L.

1.4.2. Podjela prirodnih voda prema tvrdoći

Prirodne vode se prema njemačkom stupnju tvrdoće (°nj) dijele na:¹

- veoma meke vode (0 – 4)
- meke vode (5 – 8)
- srednje meke vode (9 – 12)
- srednje tvrde vode (13 – 18)
- tvrde vode (19 – 30)
- veoma tvrde vode (preko 30).

1.5. ZAHTJEVI ZA VODE U INDUSTRIJSKIM I ENERGETSKIM POGONIMA

Primjena vode u tehnološkim procesima kao i u energetskim pogonima danas zahtijeva strogo određeni kemijski sastav vode te vođenje kontrole i pripreme svih tokova vode u proizvodnji. Posebne uvjete primjene zahtijevaju napojne i kotlovne vode kako bi proizvedena para bila što čistija.⁵

1.5.1. Zahtjevi za napojne i kotlovne vode

Ove vode moraju biti bistre, bezbojne i slobodne od lebdećih tvari te ne smiju sadržavati otopljenih soli iznad dopuštenih graničnih vrijednosti. Za sigurnost i ekonomičnost pogona voda mora odgovarati trima općim zahtjevima, a to su da:⁵

- 1) ne smiju sadržavati tvari koje djeluju korozijski na kotao
- 2) ne smiju sadržavati otopljene soli koje stvaraju kamen kotlovac
- 3) otopljene soli u vodi ne smiju ometati mirno ključanje vode.

1.5.1.1. Tvari koje djeluju korozijski na kotao

Tvari koje djeluju korozijski na kotao su: kiseline, slobodni kisik, CO_2 , MgCl_2 , CaCl_2 , masti, ulja itd. Kiseline najčešće napadaju kotlovni lim, a slobodni kisik nagriza konstrukciju kotla. Sadržaj kisika treba održavati ispod 0,02 mg/L uz pH veći od 8. Također sadržaj CO_2 treba održavati što nižim jer jedan njegov dio djeluje agresivno na metale te ih razara. Prema svrsi za koju se upotrebljava vodena para određuje se dozvoljeni sadržaj CO_2 . U modernim vodocijvnim kotlovima sadržaj CO_2 iznosi ispod 5 mg/L. MgCl_2 i CaCl_2 su opasni jer na višim temperaturama disociraju u vodi i nastaje klorovodična kiselina. Masti i ulja su opasni jer njihovim toplinskim raspadanjem mogu nastati produkti koji mogu dovesti do korozije. Čak i destilati ako se upotrebljavaju kao napojne vode djeluju korozijski jer se disocirani OH^- ioni vežu na željezo kotla te stvaraju zaštitni sloj $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Uslijed toga povećava se koncentracija H^+ iona, odnosno smanjuje se pH vrijednost. Da bi se korozija spriječila ili svela na minimum potrebno je da napojna voda ima određenu količinu alkalijских tvari, odnosno da se održava pH vrijednost od 9 do 9,5.⁶

1.5.1.2. Otopljene soli koje stvaraju kamen kotlovac

Kamen kotlovac (kamenac) nastaje taloženjem soli čija topljivost u vodi opada s porastom temperature, a to su najčešće silikati, karbonati i sulfati kalcija i magnezija. Soli čija topljivost raste s porastom temperature kao što su kloridi i nitrati ne stvaraju kamenac. Nastajanje kamena kotlovca je nepoželjno zbog negativnih posljedica koje uzrokuju. Naime, nakupljeni kamenac na ogrjevnoj ili rashladnoj strani ima nisku toplinsku vodljivost te tako djeluje kao izolator koji sprječava prijelaz topline kroz stjenke na vodu. Kod izmjenjivača topline to snizuje toplinski ili rashladni učinak dok kod generatora uzrokuje povećanje potrošnje goriva te lokalno pregrijavanje stijenki kotla. Pregrijavanje uzrokuje naglo vrenje vode te povećani tlak u kotlu što može izazvati pucanje cijevi na pregrijanim mjestima uz eksploziju. Zato je najviše opasan čisti silikatni kamenac koji ima malu toplinsku vodljivost od $0,8 \text{ kJ/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$. Također, taloženjem kamenca narušava se hidraulički režim rada. Povećavaju se otpori strujanju vode i smanjuje količina protoka što može dovesti do začepljenja vodnih prolaza. Za sprječavanje nastajanja kamena kotlovca na stjenkama kotla potrebno je osigurati: odgovarajući sastav napojne vode, dovoljno vrijeme otapanja istaloženih soli, razvoj malih mjehurića vode i intenzivnu cirkulaciju vode u kotlu.⁶

1.5.1.3. Tvari koje mogu ometati mirno ključanje vode

Tvari koje ometaju mirno ključanje vode najčešće su: organske tvari, natrijeva lužina i trinatrijev fosfat. Ukoliko su prisutni u vodi u koncentracijama većim od dozvoljenih stvaraju mulj i uzrokuju pjenjenje vode. Uslijed naglog pada tlaka dovode do intenzivnog isparavanja kotlovne vode. Pri tome se u kotlu stvara nečista para sa štetnim posljedicama.⁶

1.6. KEMIJSKO MEKŠANJE VODE TALOŽNIM POSTUPCIMA

Voda se nikada ne može izravno koristiti već ju je za određenu namjenu potrebno prethodno pripremiti. Tehnološka priprema vode vrši se različitim fizikalnim i kemijskim postupcima kao što su: bistrenje, kemijsko mekšanje, demineralizacija pomoću ionskih izmjenjivača, desalinizacija, dezinfekcija itd.⁶

Za uklanjanje soli tvrdoće vode koriste se taložni postupci mekšanja. Oni se temelje na pretvorbi topljivih soli tvrdoće kalcija i magnezija u netopljive taloge CaCO_3 i Mg(OH)_2 pomoću taložnih sredstava. Tako nastali talozi se uklanjaju iz vode dekantacijom i filtracijom.

Prema učinku procesa mekšanja razlikuje se:

- djelomično mekšanje (dekarbonizacija vapnom) kod kojeg se talože samo Ca^{2+} soli te djelomično Mg^{2+} soli karbonatne tvrdoće vode. Omekšana voda ima oko 3 °nj i sadrži još cijelu ostatnu tvrdoću. Upotrebljava se u rashladne svrhe u industriji ili kao prvi stupanj kemijskog mekšanja vode.
- potpuno mekšanje kod kojeg se talože Ca^{2+} i Mg^{2+} soli karbonatne i ostatne tvrdoće, tj. što potpunije smanjenje ukupne tvrdoće.

Uvjeti za što potpunije odvijanje ovih postupaka su sljedeći:

- što veća koncentracija iona,
- što veća brzina gibanja iona, što se pospješuje povišenjem temperature i miješanjem,
- dovoljno dugo vrijeme kontakta reaktanata i
- da topljivost nastalog taloga bude što manja i da se talog što potpunije i brže odstrani.

Čak i uz najpovoljnije uvjete odvijanja ovih procesa taložnim postupcima mekšanja ne može se potpuno ukloniti tvrdoća. Najniži iznos tvrdoće vode koji se može dobiti je od 0,3 do 0,5 °nj.⁶

1.6.1. Taložna sredstva

Kao taložna sredstva najčešće se upotrebljavaju: vapno (CaO), soda (Na_2CO_3), natrijeva lužina (NaOH), te soli fosforne kiseline. Izbor taložnog sredstva ovisi o topljivosti nastalog taloga, cijeni sredstva te načinu rukovanja. Taložna sredstva se mogu upotrebljavati pojedinačno ili u kombinaciji ovisno o tome koji se učinak mekšanja želi postići.⁶

1.6.1.1. Vapno (CaO)

Vapno je jeftino i lako dostupno taložno sredstvo. Upotrebljava se u obliku zasićene vode vapnenice ili razmuljeno u obliku vapnenog mlijeka. Za uređaje manjeg kapaciteta koristi se voda vapnenica zbog slabe i polagane topljivosti vapna, dok se za uređaje većeg kapaciteta koristi vapneno mlijeko. Vapno se primjenjuje za taloženje soli karbonatne tvrdoće u procesima dekarbonizacije na hladno i toplo pri čemu reakcije teku u točno stehiometrijskim odnosima. Uz sniženje soli karbonatne tvrdoće snižava i sadržaj organskih nečistoća te taloži željezo i sve mehaničke nečistoće. Zasićenje vode vapnenice se provodi na hladno jer se zbog negativnog koeficijenta topljivosti vapno lakše otapa u hladnoj vodi. Proces zasićenja traje oko 3 sata. Osim u procesima dekarbonizacije vapno se upotrebljava i u kombinaciji s nekim drugim taložnim sredstvom kao prvi stupanj kemijskog mekšanja prije potpunog uklanjanja tvrdoće vode.⁶

1.6.1.2. Bezvodna soda (Na₂CO₃)

Soda se u praksi najčešće upotrebljava nakon dekarbonizacije vode s vapnom. Reagira sa solima Ca-nekarbonatne tvrdoće (CaCl₂, CaSO₄, Ca(NO₃)₂) koje nastaju reakcijom vapna s Mg solima nekarbonatne tvrdoće. Ne reagira sa solima karbonatne tvrdoće ni s magnezijevim solima. Ima slabu aktivnost pa se dodaje u velikom suvišku uz rad na povišenoj temperaturi (80-85) °C. Nedostatak sode je što se u kotlovnoj vodi raspada na NaOH i CO₂ koji odlazi s parom i snižava pH vrijednost kondenzata. Kao posljedica toga dolazi dolazi do korozije kondenzacijskih cjevovoda i pumpi.⁶

1.6.1.3. Natrijeva lužina (NaOH)

NaOH se upotrebljava za uklanjanje cjelokupne karbonatne i magnezijeve tvrdoće. Ima vrlo veliku kemijsku aktivnost te daje dobar učinak mekšanja uz povišenu temperaturu i manji suvišak. Nedostatak joj je visoka cijena zbog čega joj je ograničena upotreba. Koristi se izravno ili u kombinaciji s vapnom za vode čiji je zbroj karbonatne i magnezijeve tvrdoće nešto veći od nekarbonatne tvrdoće. Također koristi se kao prethodna kemikalija kod mekšanja fosfatima.⁶

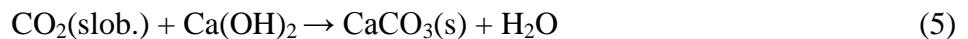
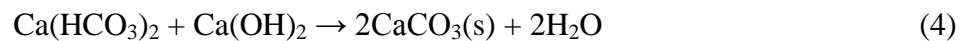
1.6.1.4. Fosfati

S fosfatima se uklanjaju sve soli koje čine tvrdoću vode. Budući da su fosfati skupa kemikalija upotrebljavaju se isključivo za uklanjanje ostatne tvrdoće nakon mekšanja nekom od drugih metoda, a samostalno samo za veoma meke vode. Primjenjuje se u malom suvišku pri čemu višak fosfata u kotlovnoj vodi sprječava taloženje kamenca i služi kao djelomična zaštita od korozije. Međutim, veće količine fosfata u vodi mogu dovesti do pjenjenja vode i onečišćenja pare, a time i do vodenog udara u turbini.⁶

1.6.2. Taložni postupci

1.6.2.1. Dekarbonizacija vode vapnom na hladno

U ovom procesu vapno reagira sa solima kalcijeve karbonatne tvrdoće i slobodnom ugljičnom kiselinom pri čemu nastaje netopljivi talog CaCO_3 i voda prema reakcijama:



Ove reakcije teku u točno stehiometrijskim odnosima pri čemu se teorijski dodatak vapna računa prema sljedećem izrazu:

$$m(\text{CaO}) = 10 (T_{\text{CO}_2(\text{slob.})} + \text{KT}) \quad (6)$$

gdje je: $m(\text{CaO})$ – teorijski dodatak vapna izražen u mg CaO/L svježe vode

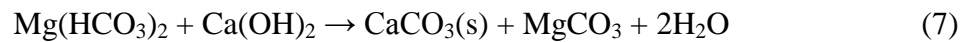
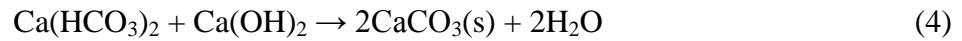
$T_{\text{CO}_2(\text{slob.})}$ – tvrdoća slobodne ugljične kiseline, °nj

KT – karbonatna tvrdoća, °nj

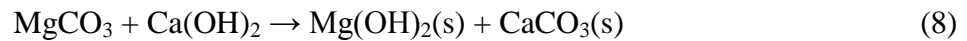
Ovim procesom se dobiva voda kvalitete od 2 do 3°nj.⁷

1.6.2.2. Mekšanje vode vapnom na toplo

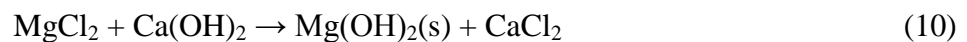
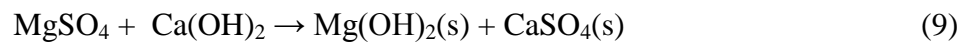
Postupak se provodi pri temperaturi od 80 °C pri čemu vapno reagira s cjelokupnom karbonatnom tvrdoćom te sa solima magnezijeve tvrdoće prema reakcijama 4 i 8.



Kalcijeva tvrdoća se potpuno uklanja u obliku netopljivog taloga CaCO_3 , a nastali MgCO_3 je topljiv u vodi pa dalje reagira s vapnom stvarajući netopljivi talog $\text{Mg}(\text{OH})_2$ prema reakciji:



Magnezijeva nekarbonatna tvrdoća prevodi se u kalcijevu nekarbonatnu tvrdoću prema reakcijama:



Za razliku od dekarbonizacije na hladno gdje se dio vapna troši na uklanjanje tvrdoće slobodnog CO_2 , kod ovog postupka nema potrošnje vapna na slobodni CO_2 jer se on desorbira zagrijavanjem. Također brže su reakcije, bolje taloženje te lakše filtriranje u odnosu na dekarbonizaciju vapnom na hladno. Kod mekšanja vode vapnom na toplo, vapno se dodaje u suvišku i računa se prema izrazu 11:

$$m(\text{CaO}) = 10 (\text{KT} + \text{MgT}) + 20 \text{ mg/L} \quad (11)$$

gdje je: $m(\text{CaO})$ – teorijski dodatak vapna, g CaO/m^3 sirove vode

KT - karbonatna tvrdoća, °nj

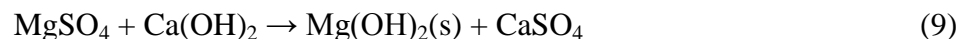
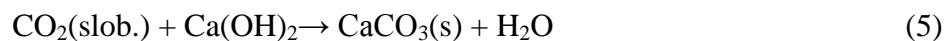
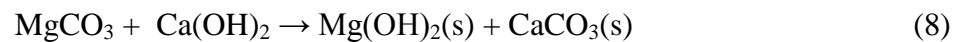
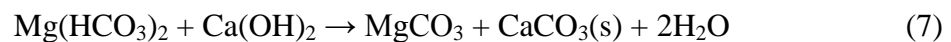
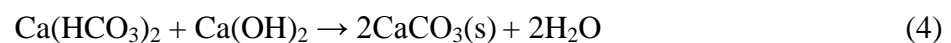
MgT – magnezijeva tvrdoća, °nj

20 mg/L – višak vapna

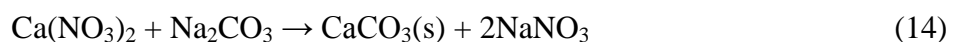
Ukoliko se proces mekšanja vapnom na toplo provodi kao završna faza mekšanja vode ili kao prva faza pripreme vode prije ionske izmjene onda se vapno dodaje bez suviška, u točno ekvivalentnoj količini.⁷

1.6.2.3. Vapno – soda postupak

Budući da kod procesa dekarbonizacije vapno ne uklanja nekarbonatnu tvrdoću potrebno je uvesti neko drugo taložno sredstvo koje će reagirati sa solima nekarbonatne tvrdoće. U tu svrhu koristi se soda. Vapno – soda postupak spada među najstarije postupke potpunog mekšanja vode. Primjenjuje se uglavnom za one vode koje imaju visoku karbonatnu i nekarbonatnu tvrdoću, a nisku magnezijevu tvrdoću. Brzina i učinkovitost ovog postupka ovisi o temperaturi pri kojoj se izvodi kemijska reakcija koja mora biti 80 °C zbog slabe aktivnosti sode. Također soda se dodaje u suvišku. Soli karbonatne tvrdoće, Mg-tvrdoće te tvrdoće od CO₂(slob.) reagiraju i talože se s vapnom (Ca(OH)₂) prema reakcijama :



Soda (Na₂CO₃) reagira sa solima ostatne nekarbonatne tvrdoće i taloži ih prema reakcijama:



Vapno-soda postupak ima nekoliko nedostataka. Soda ima slabu aktivnost i hidrolitički se raspada što znatno ovisi o tlaku. Zbog toga se ona mora dodavati u suvišku. Potrebna količina sode izračunava se prema sljedećem izrazu:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 18,9 \cdot \text{NT} + 100 \text{ mg/L} \quad (15)$$

gdje je: $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – teorijski dodatak sode, mg/L

NT – nekarbonatna tvrdoća, °nj

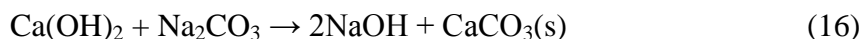
18,9 – ekvivalent tvrdoće jer je $1^\circ\text{nj} = 18.9 \text{ g Na}_2\text{CO}_3/\text{m}^3$ sirove vode

100 mg/L – suvišak sode

Iz reakcija mekšanja vidljivo je da se mekšanjem sa sodom ne smanjuje količina omekšanih soli već se stvara ekvivalentna količina neutralnih soli. Zbog velikog suviška dodane sode, u omekšanoj vodi nastaje mnogo alkalnih soli. To povisuje toplinske gubitke u energetske pogonima zbog visokog postotka odmuljivanja.

Vapno se također dodaje u suvišku. Potrebna količina vapna se računa kao i kod mekšanja vode vapnom na toplo, tj. prema izrazu 12.

Višak vapna je potreban da se smanji produkt topljivosti CaCO_3 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Nadalje, vapno djeluje kaustifirajuće na sodu u drugom dijelu mekšanja pri čemu nastaje natrijeva lužina prema reakciji:



Nastala NaOH taloži ujedno Mg soli.

Suvišak vapna povećava negativne posljedice ovog postupka u vidu velikog postotka odmuljivanja, visokih pogonskih troškova te postignute minimalne tvrdoće uz najpovoljnije uvjete od 0.5 do 1 °nj.

Još jedna loša strana ovog postupka je teškoća prilagođavanja uređaja u slučaju promjene tvrdoće sirove vode jer učinkovito mekšanje zahtjeva ekvivalentnu promjenu dodatka taložnih sredstava. To je osobito važno ako se reakcije odvijaju u istom reakcijskom prostoru.⁷

1.6.2.4. Vapno – lužina postupak

Ovaj postupak se upotrebljava za mekšanje voda s visokom karbonatnom i magnezijevom tvrdoćom te srednje visokom nekarbonatnom tvrdoćom. Osnovni uvjet je da KT bude veća od NT.

Potrebna količina lužine računa se prema sljedećoj jednadžbi:

$$m(\text{NaOH}) = 14,3 (\text{KT} + \text{MgT}) + 20 \text{ mg/L} \quad (17)$$

gdje je: $m(\text{NaOH})$ – teorijski dodatak natrijeve lužine, mg/L

14,3 – ekvivalent tvrdoće

KT – karbonatna tvrdoća, °nj

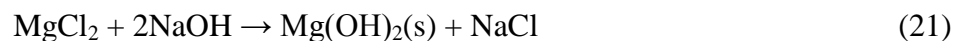
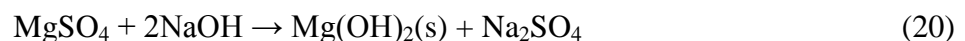
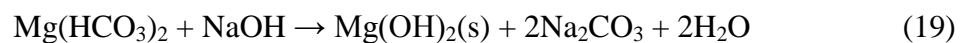
MgT – magnezijeva tvrdoća, °nj

20 mg/L – suvišak lužine

Vapno se dodaje u suvišku. Potrebna količina vapna se računa kao i kod procesa mekšanja vapnom na toplo, tj. prema izrazu 12.

Natrijeva lužina taloži soli karbonatne tvrdoće i magnezijeve soli nekarbonatne tvrdoće koje su zaostale nakon mekšanja vapnom. Pri tome u reakcijama sa solima karbonatne tvrdoće nastaje ekvivalentna količina sode. Nastala soda zatim dalje reagira s nekarbonatnom tvrdoćom.

Reakcije mekšanja s lužinom su sljedeće:



Nastala soda dalje reagira sa solima Ca-nekarbonatne tvrdoće i taloži soli ostatne tvrdoće prema reakcijama 12, 13 i 14.

Ovim postupkom omekšana voda ima tvrdoću od 0.5 do 1°nj.⁷

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. KEMIKALIJE I INDIKATORI

U eksperimentalnom dijelu završnog rada korištene su kemikalije prikazane u tablici 1:

Tablica 1. Kemikalije korištene u eksperimentalnom dijelu završnog rada

Kemikalija	Molekulska formula	Proizvođač
Kalcijev hidroksid p.a.	Ca(OH) ₂	Kemika d.d. Zagreb
Natrijev karbonat p.a.	Na ₂ CO ₃	T.T.T. d.o.o. Sveta nedjelja
Natrijev hidroksid p.a.	NaOH	T.T.T. d.o.o. Sveta nedjelja

Pri određivanju tvrdoća vode kao indikatori su korišteni metilorange i mureksid.

2.2. BAŽDARENJE INSTRUMENATA ZA ODREĐIVANJE SPECIFIČNE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI I pH VRIJEDNOSTI

Za mjerenje pH vrijednosti i električne vodljivosti korišten je digitalni uređaj marke SCHOTT Gerate Gmbh (handylab pH/LF12). Baždarenje pH-metra vršilo se s 2 pufer otopine (pH = 4 i pH = 7) pri temperaturi od 24,4 °C (slika 3). Baždarenje konduktometra vršilo se s 0,01 mol/L KCl-a. Konstanta ćelije je iznosila 0,465 cm⁻¹.



Slika 3. Baždarenje uređaja za mjerenje pH vrijednosti i specifične električne provodnosti

2.3. ODREĐIVANJE KEMIJSKIH PARAMETARA SVJEŽE VODOVODNE VODE PRIJE POSTUPAKA MEKŠANJA

Svježoj vodovodnoj vodi određeni su sljedeći kemijski parametri: pH vrijednost, električna vodljivost, ukupna, karbonatna, kalcijeva i magnezijeva tvrdoća te ukupni alkalitet.

2.3.1. Određivanje karbonatne tvrdoće

Karbonatna tvrdoća određuje se titracijom 100 cm³ vode s 0,1 mol/dm³ HCl uz indikator metilorange i to do prijelaza iz žute u narančastu boju (slika 4).



Slika 4. Prijelaz boje kod određivanja karbonatne tvrdoće iz žute u narančastu

Izračunava se primjenom izraza 22:

$$KT = 2,8 \cdot V(\text{HCl}) \quad (22)$$

gdje je:

KT- karbonatna tvrdoća, °nj

2,8 – faktor koji proizlazi iz reakcije između soli karbonatne tvrdoće i HCl, a povezano s definicijom stupnja tvrdoće

V(HCl) – utrošak HCl-a ($c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$) za titraciju uzorka, cm³

$$V_1(\text{HCl}) = 4,15\text{mL}$$

$$V_2(\text{HCl}) = 4,1\text{mL}$$

$$V_3(\text{HCl}) = 4,0\text{mL}$$

$$V_{SR}(\text{HCl}) = V_1 + V_2 + V_3/3 = 4,08\text{mL}$$

$$KT = 2,8 \cdot 4,08\text{mL} = 11,42^{\circ}\text{nj}$$

2.3.2. Određivanje ukupne tvrdoće

Ukupna tvrdoća se određuje titracijom s otopinom EDTA ($\gamma = 6,647 \text{ g/dm}^3$) tako da se u 100 cm^3 uzorka doda 1 cm^3 koncentriranog NH_4OH i 1 pufer tableta te titrira s EDTA do prijelaza iz crvenkaste u zelenu boju. (slika 5).

Ako je otopina EDTA pripravljena otapanjem $6,647 \text{ g}$ EDTA u 1 dm^3 vode, onda 1 cm^3 utrošene EDTA za titraciju odgovara točno 1°nj ukupne tvrdoće.

Tada je:

$$UT = V(\text{EDTA}) = ^{\circ}\text{nj} \quad (23)$$



Slika 5. Prijelaz boje kod određivanja ukupne tvrdoće iz crvene u zelenu

$$V_1(EDTA) = 11,8\text{mL}$$

$$V_2(EDTA) = 11,8\text{mL}$$

$$V_3(EDTA) = 11,8\text{mL}$$

$$V(EDTA) = 11,8\text{mL}$$

$$UT = 11,8^{\circ}\text{nj}$$

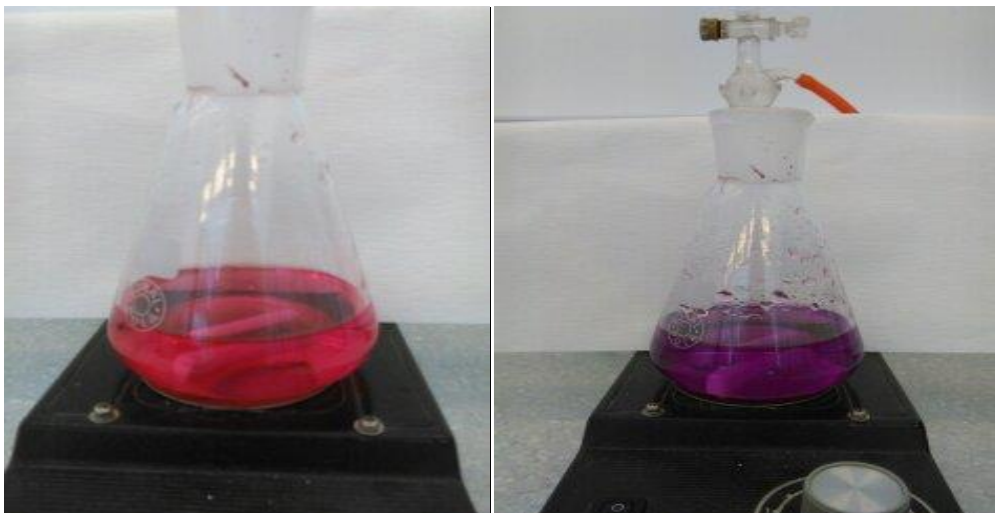
2.3.3. Određivanje kalcijeve tvrdoće

Kalcijeva tvrdoća određuje se titracijom s EDTA uz indikator mureksid do prijelaza boje na sljedeći način. 100 mL uzorka vode prenese se pipetom u tikvicu, doda 2 mL 30 % - tne NaOH i špatula indikatora mureksida. Zatim se uzorak titrira s otopinom EDTA do prijelaza boje iz crvene u ljubičastu (slika 6).

Udio kalcija izražava se u mg CaO/L, a računa se prema sljedećem izrazu:

$$CaO\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) = \frac{V(EDTA) \cdot c(EDTA)}{V(\text{uzorka})} \cdot M_r(CaO) \cdot 1000 \quad (24)$$

$$CaT = \frac{CaO\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)}{10} \text{ (}^{\circ}\text{nj)} \quad (25)$$



Slika 6. Prijelaz boje kod određivanja kalcijeve tvrdoće iz crvene u ljubičastu

$$V_1(EDTA) = 1,9 \text{ mL}$$

$$V_2(EDTA) = 1,9 \text{ mL}$$

$$V(EDTA) = 1,9 \text{ mL}$$

$$CaO = (1,9 \text{ mL} \cdot 0,1/100\text{mL}) \cdot 56 \cdot 1000 = 106,4 \text{ mg/L}$$

$$CaT = CaO/10 = 10,64 \text{ °nj}$$

2.4. DEKARBONIZACIJA VODE VAPNOM NA HLADNO

Teorijska količina vapna koju je potrebno dodati za dekarbonizaciju računa se prema sljedećim izrazima:

$$CaO = 10(T_{CO_2(sl.)} + KT) \text{ mg/L} \quad (26)$$

$$T_{CO_2(sl)} = \frac{UT \cdot KT^2}{66} \cdot \frac{M(CaO)}{M(CO_2)} \cdot \frac{1}{10} \quad (27)$$

Dobiveni iznos vapna potrebno je pomnožiti s 2 jer se radi s dvije litre svježe vodovodne vode. Budući da se koristi gašeno vapno ($Ca(OH)_2$) taj dobiveni iznos vapna potrebno je preračunati u količinu gašenog vapna uzimajući u obzir stehiometrijski odnos molarnih masa $Ca(OH)_2$ i CaO . Potrebna količina gašenog vapna se izvaže i doda u 2L vodovodne vode te miješa na magnetskoj miješalici 2 sata. Nakon dva sata miješanja isključi se miješalica i profiltrira otopinu kroz filter papir plave vrpce kako bi se uklonio nastali kalcijev karbonat. Vršiti se vakuum filtracija pomoću Büchnerovog lijevka i vakuum pumpe Santorius (slika 7).



Slika 7. Vakuum filtracija pomoću Büchnerovog lijevka i vakuum pumpe

Nakon filtracije odrede se kemijski parametri dekarbonizirane vode. Zatim se izračuna učinkovitost dekarbonizacije prema izrazu 28:

$$UD = 100 - \left(\frac{KT_{ostatna}}{KT_{polazna}} \cdot 100 \right) \quad (28)$$

$$T_{CO_2} = UT \cdot KT^2 / 66 \cdot M(CaO) / M(CO_2) \cdot \frac{1}{10}$$

$$T_{CO_2} = 11,8 \cdot 11,42^2 / 66 \cdot 56 / 44 \cdot \frac{1}{10}$$

$$T_{CO_2} = 2,97 \text{ } ^\circ nj$$

$$CaO = 10(2,97 + 11,42) + \frac{20 \text{ mg}}{L}$$

$$CaO = 163,9 \text{ mg/L}$$

$$V(\text{svježe vodovodne vode}) = 2L$$

$$CaO = 163,9 \cdot 2 = 327,8 \text{ mg}$$

$$n(Ca(OH)_2) : n(CaO) = 1 : 1$$

$$n(Ca(OH)_2) = n(CaO)$$

$$n(Ca(OH)_2) = 0,3278 \text{ g} / 56 \text{ g/mol} = 5,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(Ca(OH)_2) = 5,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 74 \text{ g/mol} = 0,4329 \text{ g}$$

KARBONATNA TVRDOĆA

$$V_1(HCl) = 1,1 \text{ mL}$$

$$V_2(HCl) = 1,05 \text{ mL}$$

$$V_{sr}(HCl) = 1,075 \text{ mL}$$

$$KT = 2,8 \cdot 1,075 = 3,01 \text{ } ^\circ nj$$

UKUPNA TVRDOĆA

$$V_1(EDTA) = 0,9 \text{ mL}$$

$$V_2(EDTA) = 0,9 \text{ mL}$$

$$UT = 0,9 \cdot 5,6 = 5,04 \text{ } ^\circ nj$$

KALCIJEVA TVRDOĆA

$$V_1(EDTA) = 0,5 \text{ mL}$$

$$V_2(EDTA) = 0,4 \text{ mL}$$

$$V_{sr} = 0,45 \text{ mL}$$

$$CaO = 0,45 \cdot 0,1/100 \cdot 56 \cdot 1000 = 25,2 \text{ mg/L}$$

$$CaT = 2,52 \text{ }^\circ nj$$

MAGNEZIJEVA TVRDOĆA

$$MgT = UT - CaT = 2,52 \text{ }^\circ nj$$

UČINKOVITOST DEKARBONIZACIJE

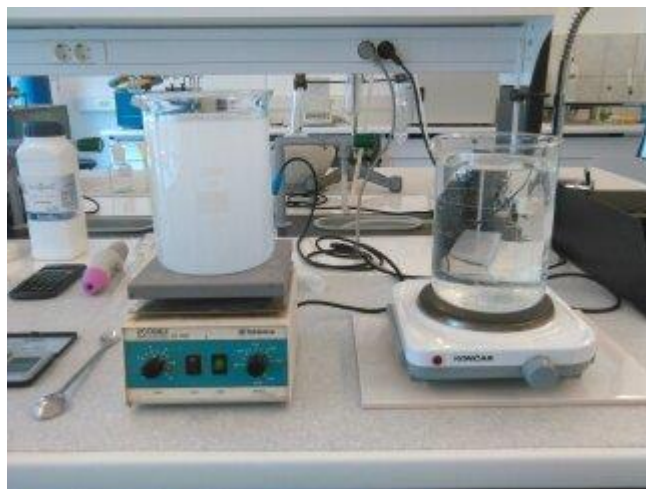
$$UD = 100 - \left(\frac{3,01 \text{ }^\circ nj}{11,42 \text{ }^\circ nj} \cdot 100 \right) = 74 \%$$

2.5. MEKŠANJE VODE VAPNOM NA TOPLO

2 litre svježe vodovodne vode zagrije se na 80°C i zatim doda potrebna količina vapna. Teorijski potrebna količina vapna računa se prema izrazu 29:

$$CaO (100\%) = 10 (KT + MgT) + 20 \text{ mg/L} \quad (29)$$

Nakon dva sata miješanja profiltrira se otopina te u dobivenom filtratu odrede kemijski parametri i izračuna učinkovitost procesa mekšanja. Na slici 8 prikazani su postupci mekšanja vode vapnom na hladno i vapnom na toplo.



Slika 8. Mekšanje vode vapnom na hladno (lijeva čaša) i vapnom na toplo (desna čaša)

$$CaO(100\%) = 10(KT + MgT) + 20 \text{ mg/L}$$

$$CaO(100\%) = 10(11,42 + 1,16) + 20 \text{ mg/L} = 145,8 \text{ mg/L}$$

$$V(\text{svježe vodovodne vode}) = 2L$$

$$CaO(100\%) = 145,8 \cdot 2 = 291,6 \text{ mg}$$

$$n(CaO) = 0,2916 \text{ g} / 56 \text{ g/mol} = 5,207 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(Ca(OH)_2) = 5,207 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(Ca(OH)_2) = 5,207 \cdot 10^{-3} \cdot 74 \text{ gmol}^{-1} = 0,385 \text{ g}$$

KARBONATNA TVRDOĆA

$$V_1(HCl) = 0,6 \text{ mL}$$

$$V_2(HCl) = 0,5 \text{ mL}$$

$$V_{sr}(HCl) = 0,55 \text{ mL}$$

$$KT = 2,8 \cdot 0,55 = 1,54 \text{ °nj}$$

UKUPNA TVRDOĆA

$$V_1(EDTA) = 0,7 \text{ mL}$$

$$V_2(EDTA) = 0,7 \text{ mL}$$

$$UT = 0,7 \cdot 5,6 = 3,92 \text{ °nj}$$

KALCIJEVA TVRDOĆA

$$V_1(EDTA) = 0,3 \text{ mL}$$

$$V_2(EDTA) = 0,3 \text{ mL}$$

$$CaO = 0,3 \cdot 0,1/100 \cdot 56 \cdot 1000 = 16,8 \text{ mg/L}$$

$$CaT = 1,68 \text{ °nj}$$

MAGNEZIJEVA TVRDOĆA

$$MgT = UT - CaT = 2,24 \text{ °nj}$$

UČINKOVITOST MEKŠANJA

$$UM = 100 - \left(\frac{3,92 \text{ } ^\circ nj}{11,8 \text{ } ^\circ nj} \cdot 100 \right) = 67 \%$$

2.6. MEKŠANJE VODE VAPNO-SODA POSTUPKOM

Prethodno izračunata potrebna količina vapna (izraz 29) doda se u 2 L vodovodne vode te stavi na zagrijavanje uz miješanje magnetskim miješalom. Dok se smjesa vapna i vode zagrijava pripravi se 5% - tna otopina sode (Na_2CO_3) tako što se 50 g sode otopi u 1000 mL destilirane vode. Kad se smjesa vapna i vode zagrije na $80 \text{ } ^\circ\text{C}$ u tu smjesu doda se potrebna količina sode. Teorijski potrebna količina sode izračuna se prema izrazu 30:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 (100\%) = 18,9NT + 100 \text{ mg/L} \quad (30)$$

Nakon dodatka potrebne količine sode reakcija se provodi pola sata pri $80 \text{ } ^\circ\text{C}$ uz intenzivno miješanje. Nakon toga se otopinu ohladi do sobne temperature te profiltrira. Zatim se u filtratu odrede kemijski parametri.

$$NT = UT - KT = 3,92 \text{ } ^\circ nj - 1,54 \text{ } ^\circ nj = 2,38 \text{ } ^\circ nj$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 (100\%) = 18,9NT + 100 \text{ mg/L}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 (100\%) = 144,982 \cdot 2 = 289,964 \text{ mg}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 (5\%) = 20 \cdot 289,84 = 5796,8 \text{ mg}$$

KARBONATNA TVRDOĆA

$$V_1(\text{HCl}) = 2,8 \text{ mL}$$

$$V_2(\text{HCl}) = 2,8 \text{ mL}$$

$$KT = 2,8 \cdot 2,8 \text{ mL} = 7,84 \text{ } ^\circ nj$$

UKUPNA TVRDOĆA

$$V_1(\text{EDTA}) = 0,3 \text{ mL}$$

$$V_2(\text{EDTA}) = 0,3 \text{ mL}$$

$$UT = 0,3 \text{ mL} \cdot 5,6 = 1,68 \text{ } ^\circ nj$$

KALCIJEVA TVRDOĆA

$$CaT = 0$$

MAGNEZIJEVA TVRDOĆA

$$MgT = UT - CaT = 1,68 \text{ } ^\circ nj$$

UČINKOVITOST MEKŠANJA

$$UM = 100 - \left(\frac{1,68 \text{ } ^\circ nj}{11,8 \text{ } ^\circ nj} \cdot 100 \right) = 86 \%$$

2.7. MEKŠANJE VODE VAPNO-LUŽINA POSTUPKOM

Prethodno izračunata potrebna količina vapna (izraz 29) doda se u 2 L vodovodne vode te stavi na zagrijavanje uz miješanje magnetskim miješalom. Za vrijeme dok se smjesa vapna i vode zagrijava pripravi se 5%-tna otopina natrijeve lužine (NaOH) tako što se u tikvici pomiješa 5 g natrijevog hidroksida i 100 mL vode. Kad se smjesa vapna i vode zagrije na 80 °C u tu smjesu doda se potrebnu količinu natrijeve lužine. Teorijski potrebnu količinu 100%-tne natrijeve lužine izračuna se prema izrazu 41:

$$NaOH(100\%) = 14,3(KT + MgT) + 20 \text{ mg/L} \quad (31)$$

Nakon dodatka potrebne količine lužine reakcija se provodi sat vremena uz intenzivno miješanje. Nakon toga se otopinu ohladi do sobne temperature i profiltrira. Zatim se u filtratu odrede kemijski parametri.

$$NaOH(100\%) = 14,3(1,54 + 2,24) + 20 \text{ mg/L}$$

$$NaOH(100\%) = 148,108 \text{ mg}$$

$$NaOH(5\%) = 20 \cdot 148,108 = 2962,16 \text{ mg} = 2,962 \text{ g}$$

KARBONATNA TVRDOĆA

$$V_1(HCl) = 2,5 \text{ mL}$$

$$V_2(HCl) = 2,4 \text{ mL}$$

$$V_{sr}(HCl) = 2,45 \text{ mL}$$

$$KT = 2,8 \cdot 2,45 = 6,86 \text{ } ^\circ nj$$

UKUPNA TVRDOĆA

$$V_1(EDTA) = 0,3 \text{ mL}$$

$$V_2(EDTA) = 0,2 \text{ mL}$$

$$V_{sr}(EDTA) = 0,25 \text{ mL}$$

$$UT = 0,25 \text{ mL} \cdot 5,6 = 1,4 \text{ } ^\circ nj$$

KALCIJEVA TVRDOĆA

$$CaT = 0$$

MAGNEZIJEVA TVRDOĆA

$$MgT = UT - CaT = 1,4 \text{ } ^\circ nj$$

UČINKOVITOST MEKŠANJA

$$UM = 100 - \left(\frac{1,4 \text{ } ^\circ nj}{11,8 \text{ } ^\circ nj} \cdot 100 \right) = 88 \%$$

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. VODA PRIJE I POSLIJE DEKARBONIZACIJE VAPNOM NA HLADNO

U tablici 2 prikazani su kemijski parametri vode prije i poslije dekarbonizacije vapnom na hladno:

Tablica 2. Kemijski parametri vode prije i poslije dekarbonizacije vapnom na hladno

Kemijski parametri	Svježa vodovodna voda	Dekarbonizirana voda
pH	7,13	10,64
Specifična električna provodnost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	423,0	264,0
KT ($^{\circ}\text{nj}$)	11,42	3,01
UT ($^{\circ}\text{nj}$)	11,80	5,04
CaT ($^{\circ}\text{nj}$)	10,64	2,52
Učinkovitost dekarbonizacije (%)	74 %	

Iz prikaza rezultata za proces dekarbonizacije vapnom na hladno (tablica 2) može se uočiti da je karbonatna tvrdoća svježe vodovodne vode iznosila 11,42 $^{\circ}\text{nj}$, a nakon procesa dekarbonizacije ona je smanjena na 3,01 $^{\circ}\text{nj}$. Ukupna tvrdoća svježe vodovodne vode iznosila je 11,80 $^{\circ}\text{nj}$, a nakon procesa dekarbonizacije ona je smanjena na 5,04 $^{\circ}\text{nj}$. Kalcijeva tvrdoća svježe vodovodne vode iznosila je 10,64 $^{\circ}\text{nj}$, a procesom dekarbonizacije ona je smanjena na 2,52 $^{\circ}\text{nj}$. pH vrijednost je povećana s vrijednosti 7,13 prije dekarbonizacije na vrijednost 10,64 nakon dekarbonizacije zbog dodavanja gašenog vapna u suvišku. Specifična električna provodnost je smanjena s 423,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ svježe vodovodne vode na 264,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dekarbonizirane vode. Uklanjanjem istaloženih karbonata došlo je do smanjenja specifične električne provodnosti zbog uklanjanja iona kalcija koji značajno utječu na specifičnu električnu provodnost. Učinkovitost dekarbonizacije vapnom na hladno iznosila je 74 %.

3.2. VODA PRIJE I POSLIJE MEKŠANJA VAPNOM NA TOPLO

U tablici 3 prikazani su kemijski parametri vode prije i poslije mekšanja vapnom na toplo:

Tablica 3. Kemijski parametri vode prije i poslije mekšanja vapnom na toplo

Kemijski parametri	Svježa vodovodna voda	Voda poslije mekšanja vapnom na toplo
pH	7,13	10,04
Specifična električna provodnost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	423,0	147,5
UT ($^{\circ}\text{nj}$)	11,80	3,92
CaT ($^{\circ}\text{nj}$)	10,64	1,68
Učinkovitost mekšanja (%)	67 %	

Iz prikaza rezultata za proces mekšanja vode vapnom na toplo (tablica 3) može se uočiti da je ukupna tvrdoća smanjena s vrijednosti 11,80 $^{\circ}\text{nj}$ svježe vodovodne vode na vrijednost 3,92 $^{\circ}\text{nj}$ omekšane vode. Kalcijeva tvrdoća svježe vodovodne vode iznosila je 10,64 $^{\circ}\text{nj}$, a nakon procesa mekšanja vapnom na toplo smanjena je na vrijednost 1,68 $^{\circ}\text{nj}$. pH vrijednost vode prije procesa mekšanja iznosila je 7,13, a nakon procesa mekšanja povećana je na 10,04 zbog dodatka gašenog vapna u suvišku. Specifična električna provodnost vode smanjena je s vrijednosti 423,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ svježe vodovodne vode na vrijednost 147,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ omekšane vode uslijed uklanjanja iona kalcija i magnezija koji značajno utječu na specifičnu električnu provodnost. Učinkovitost mekšanja vapnom na toplo iznosila je 67 %.

3.3. VODA PRIJE I POSLIJE OBRADJE VAPNO-SODA POSTUPKOM

U tablici 4 prikazani su kemijski parametri vode prije i poslije mekšanja vapno-soda postupkom:

Tablica 4. Kemijski parametri vode prije i poslije mekšanja vapno-soda postupkom

Kemijski parametri	Svježa vodovodna voda	Voda poslije mekšanja vapnom i sodom
pH	7,13	10,04
Specifična električna provodnost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	423,0	407,0
UT ($^{\circ}\text{nj}$)	11,80	1,68
CaT ($^{\circ}\text{nj}$)	10,64	0
Učinkovitost mekšanja (%)	86 %	

Iz prikaza rezultata za proces mekšanja vapno-soda postupkom (tablica 4) uočava se da je ukupna tvrdoća vode smanjena s vrijednosti 11,80 $^{\circ}\text{nj}$ na vrijednost 1,68 $^{\circ}\text{nj}$. Kalcijeva tvrdoća svježe vodovodne vode mekšanjem vapno-soda postupkom u potpunosti je uklonjena. pH vrijednost je povećana s vrijednosti 7,13 na vrijednost 10,04 zbog dodatka gašenog vapna i sode u suvišku. Specifična električna provodnost je smanjena s vrijednosti 423,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na vrijednost 407,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Smanjenje specifične električne provodnosti je mnogo manje u odnosu na prethodna dva postupka jer se mekšanjem vode sa sodom ne smanjuje količina omekšanih soli već se stvara ekvivalentna količina alkalijskih soli koji održavaju visoku specifičnu električnu provodnost. Učinkovitost mekšanja vapno-soda postupkom iznosila je 86 %.

3.4. VODA PRIJE I POSLIJE OBRADJE VAPNO-LUŽINA POSTUPKOM

U tablici 5 prikazani su kemijski parametri vode prije i poslije mekšanja vapno-lužina postupkom:

Tablica 5. Kemijski parametri vode prije i poslije mekšanja vapno-lužina postupkom

Kemijski parametri	Svježa vodovodna voda	Voda poslije mekšanja vapnom i lužinom
pH	7,13	10,45
Specifična električna provodnost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	423,0	418,0
UT ($^{\circ}\text{nj}$)	11,80	1,40
CaT ($^{\circ}\text{nj}$)	10,64	0
Učinkovitost mekšanja (%)	88 %	

Iz prikaza rezultata za proces mekšanja vapno-lužina postupkom (tablica 5) uočava se da je ukupna tvrdoća vode smanjena s vrijednosti 11,80 $^{\circ}\text{nj}$ na vrijednost 1,40 $^{\circ}\text{nj}$. Kalcijeva tvrdoća svježe vodovodne vode mekšanjem vapno-lužina postupkom u potpunosti je uklonjena. pH vrijednost je povećana s 7,13 na vrijednost 10,45 zbog dodatka gašenog vapna i natrijeve lužine u suvišku. Specifična električna provodnost je smanjena s vrijednosti 423,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na vrijednost 418,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Smanjenje specifične električne provodnosti je mnogo manje u odnosu na mekšanje vode vapnom na hladno i toplo jer reakcijom soli karbonatne tvrdoće s lužinom nastaje ekvivalentna količina sode. Nastala soda zatim taloži soli ostatne tvrdoće pri čemu nastaje ekvivalentna količina alkalijskih soli koji održavaju visoku specifičnu električnu provodnost. Učinkovitost mekšanja vapno-lužina postupkom iznosila je 88 %.

4. ZAKLJUČCI

Nakon provedenih tehnoloških postupaka dekarbonizacije i mekšanja vode u laboratoriju može se zaključiti:

- Postupak dekarbonizacije vode vapnom na hladno bio je uspješan, a učinkovitost postupka iznosila je 74 %.
- Postupkom mekšanja vode vapnom na toplo uklonjena je cjelokupna karbonatna tvrdoća te magnezijeva nekarbonatna tvrdoća, a učinkovitost mekšanja iznosila je 67 %.
- Vapno-soda postupkom mekšanja vode ne smanjuje se količina omekšanih soli već se stvara ekvivalentna količina neutralnih soli. Učinkovitost mekšanja ovim postupkom iznosila je 86 %.
- Vapno-lužina postupak mekšanja vode bio je najuspješniji postupak s učinkovitosti mekšanja od 88 %.

5. LITERATURA

1. *P. Krolo, P. Dabić, D. Barbir*, Praktikum iz tehnoloških procesa anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, (2014.), str. 190.
2. https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/Voda_kao_tvar.pdf, (14.09.2017.)
3. *D. J. Flynn*, The Nalco Water Handbook, Third Edition, McGraw-Hill, New York (2009.).
4. <https://water.usgs.gov/edu/waterproperties.html>, (14.09.2017.)
5. *R. Krstulović*, Tehnološki procesi anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, (1986.), str. 69, 89.
6. *J. Zelić*, Praktikum iz procesa anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, (2013.), str. 8, 13, 14,16, 17, 18.
7. *D. Barbir*, Vježbe iz pripreve tehnoloških voda, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, (2016.).