

ISTRAŽIVANJE KARAKTERISTIKA PROCESA NEUTRALIZACIJE KISELIH OTPADNIH VODA VAPNENIM MULJEM

Sabina Begić¹, Vladan Mičić², Zoran Petrović², Selma Tuzlak¹
sabina.begic@untz.ba

¹Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet, 75000 Tuzla, BiH

²Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, 75400 Zvornik, Republika Srpska, BiH

Izvod

Vapneni mulj koji nastaje u industrijskim procesima mešanja vode predstavlja značajno okolinsko i ekonomsko opterećenje, obzirom na sve strožije domaće i međunarodne propise koji se odnose na upravljanje otpadnim tokovima. Visok sadržaj kalcijum karbonata u navedenom materijalu otvara mogućnost njegove primjene u procesima neutralizacije kiselih otpadnih voda. U ovom radu vršeno je istraživanje karakteristika procesa neutralizacije kiselosti vode u uslovima različitih početnih pH vrijednosti i režima strujanja, primjenom vapnenih muljeva koji su generisani tretmanom slanih i slatkih voda. Rezultati istraživanja pokazali su da početna pH vrijednost vode, i prisustvo NaCl imaju značajan uticaj na topivost kalcijum karbonata u procesu neutralizacije, dok je ispitivani režim strujanja (brzina mešanja magnetne mešalice) imao neznatan uticaj.

Ključne riječi: vapneni mulj, neutralizacija kisele vode, kalcijum karbonat.

1. UVOD

Snžavanje tvrdoće vode predstavlja jedan od glavnih uslova kvalitetne pripreme vode, kako bi se ovaj visokovrijedni resurs mogao koristiti kao sirovina ili pomoćno sredstvo u različitim industrijskim procesima i proizvodima. Naširoko primijenjen industrijski postupak snžavanja tvrdoće sastoji se u dodavanju odgovarajućih hemikalija, kao što su kalcijum hidroksid ili natrijum karbonat [1], koje reaguju sa rastvorenim solima u vodi i talože ih na dno uređaja u kojima se vrši tretman pomenute sirovine. Nastali taložni sloj periodično se ispušta sa dna uređaja u vidu vapnenog mulja i predstavlja otpadni industrijski tok.

Količina otpadnog mulja koja nastaje mekšanjem vode ovisi, kako o sadržaju rastvorenih soli koje je potrebno ukloniti iz sirove vode raspoloživog izvorišta, tako i o proizvodnom kapacitetu posmatranog postrojenja, odnosno zahtijevanim količinama omekšane vode za primjenu u datoj industriji.

Obzirom da čvrsta faza otpadnog efluenta ima visok sadržaj kalcijum karbonata i pH vrijednost iznad 9, odlaganje vapnenog mulja predstavlja posebnu problematiku jer bi direktno ispuštanje pomenutog materijala u prirodni vodotok narušilo ekološku ravnotežu recipijenta. Rezultati objavljenih istraživanja i studija izvodljivosti upućuju na mogućnost korišćenja obezvodnjenog vapnenog mulja u neutralizaciji kiselih otpadnih voda [2, 3], obzirom na visok sadržaj kalcijum karbonata [4] kao osnovnog neutralizacionog reaktiva. Radovi u kojima su istraživani faktori topivosti kalcijum karbonata navode da je brzina njegove rastvorljivosti u velikoj zavisnosti od pH vrednosti sredine u kojoj se vrši rastvaranje [5, 6], te da se ista povećava u prisustvu NaCl. Uzimajući u obzir varijabilnost sastava i porekla vapnenih muljeva, nužno je ispitati eventualne razlike u njihovoj reaktivnosti kao neutralizacionih agenasa u procesima neutralizacije kiselih voda i utvrditi uticaj hidrodinamike na efikasnost procesa.

U ovom radu, vršeno je istraživanje uticaja različitih početnih pH vrednosti kisele vode i hidrodinamike na efikasnost procesa neutralizacije primenom različitih vapnenih muljeva, generisanih mekšanjem slanih i slatkih voda.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Za eksperimentalno istraživanje u ovom radu korišćeni su vapneni muljevi, uzorkovani na izlaznim tokovima procesa tretmana vode u četiri različita industrijska objekta:

- 1.Solana d.d., Tuzla (mulj nastao tretmanom podzemne slane vode izvorišta Tetima);
- 2.Sisecam Soda d.o.o., Lukavac (muljevi generisani tretmanom podzemne slane vode izvorišta Tetima i površinske vode jezera Modrac);
- 3.Koksno hemijski kombinat, d.d., Lukavac (mulj generisan tretmanom površinske vode jezera Modrac);
- 4.Rudnik i termoelektrana Ugljevik (mulj nastao tretmanom površinske vode rijeke Janja).

Uzorci vapnenih muljeva su obezvodnjeni na Bihnerovom levku, a zatim sušeni u sušnici na 105 °C do sadržaja vlage 1-1,5 %. Osušeni talozi su usitnjeni i prosijani na vibracionim sitima, da se dobiju uzorci veličina čestica od 0,1-0,5 mm. Pripremljeni uzorci su volumetrijskom metodom analizirani na sadržaj kalcijum karbonata i magnezijum hidroksida, metodom po Mohru na sadržaj NaCl, a pH vrijednost je određena otapanjem 10 gr uzorka u 50 ml destilovane vode.

Mešanjem hlorovodonične kiseline i destilovane vode pripremljeni su uzorci kisele vode početnih pH vrednosti 2 i 4.

Eksperimentalno istraživanje uslova neutralizacije vršeno je šaržnom metodom rada. Efikasnost neutralizacije kisele vode vapnenim talozima u zavisnosti od različitih početnih vrednosti pH sredine ispitivana je dodavanjem različitih količina uzoraka taloga u otvorene staklene čaše sa po 200 ml vodenog rastvora hlorovodonične kiseline određenih pH vrednosti (2; 4), uz mešanje rastvora magnetnom mešalicom brzinom od 100, 200 i 300 o/min u trajanju od jedne minute. Očitavanje promena pH vrednosti vodenih rastvora vršeno je korišćenjem pH metra (OAKTON pH/CON 510 series).

U cilju ispitivanja uticaja režima strujanja na promenu kiselosti vode pri dodavanju određenih količina vapnenog mulja izvršeno je određivanje Rejnoldsovog broja. Rejnoldsov broj je određen prema izrazu:

$$\text{Re} = \frac{n_s \cdot d_m^2 \cdot \rho}{\mu} \quad (1)$$

gde je:

n_s – brzina mešanja, min^{-1}

d_m – prečnik mešala, m

ρ – gustina, kg/m^3

μ – dinamička viskoznost, Ns/m^2

3. REZULTATI I DISKUSIJA

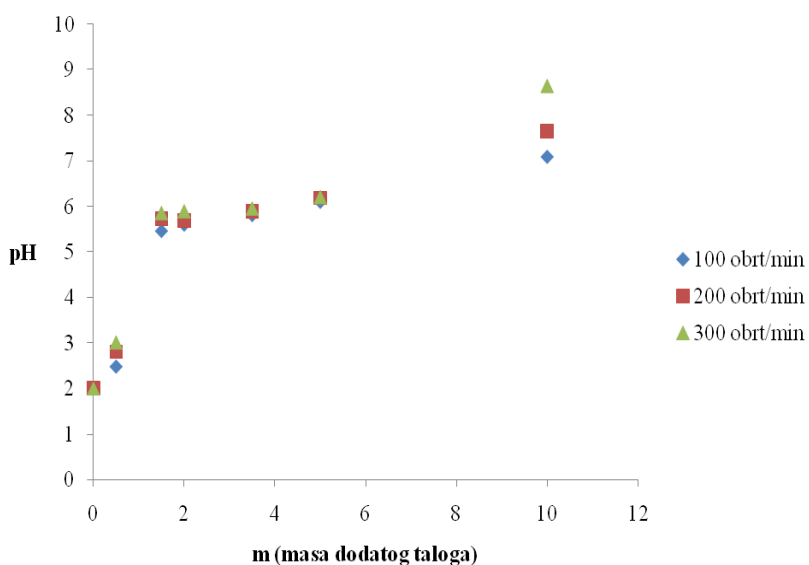
Rezultati analiza obezvodnjenih i osušenih uzoraka vapnenih muljeva prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Osnovne karakteristike obezvodnjenih i osušenih uzoraka vapnenog mulja

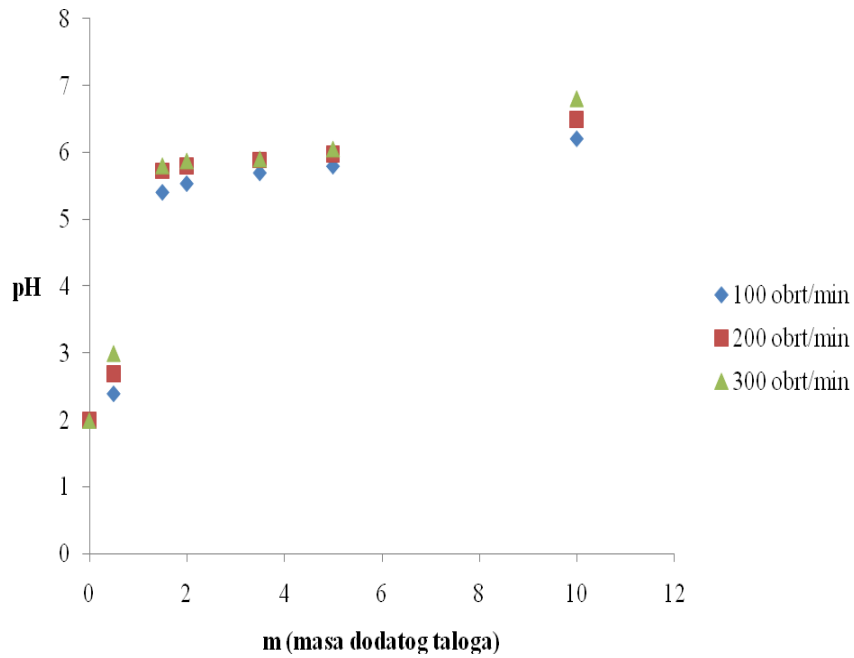
Naziv uzorka	Objekat uzorkovanja	CaCO ₃ %	Mg(OH) ₂ %	NaCl %	pH
Solana	Solana, Tuzla	71,25	6	19,1	10,02
Soda slana	Sisecam Soda, Lukavac	72,5	2,92	9,28	10,24
Soda slatka	Sisecam Soda, Lukavac	86,25	5,11	0,3	9,53
Koksara	Koksno-hemijski kombinat, Lukavac	80	4,37	0,28	9,04
Ugljevik	Rudnik i termoelektrana Ugljevik	81,25	5,83	0,34	9,31

Rezultati analiza obezvodnjenih i osušenih uzoraka vapnenih muljeva (tabela 1) pokazuju variranje sadržaja CaCO_3 , od 71,25% za uzorak Solana, do 86,25% u uzorku Soda slatka, te se uočava da muljevi dobiveni mekšanjem slane vode (Solana i Soda slana) imaju znatno viši sadržaj NaCl u poređenju sa onima koji nastaju tretmanom slatkih voda. Svi analizirani uzorci otapanjem u destilovanoj vodi daju pH vrednost iznad 9 (9,04 – 10,24).

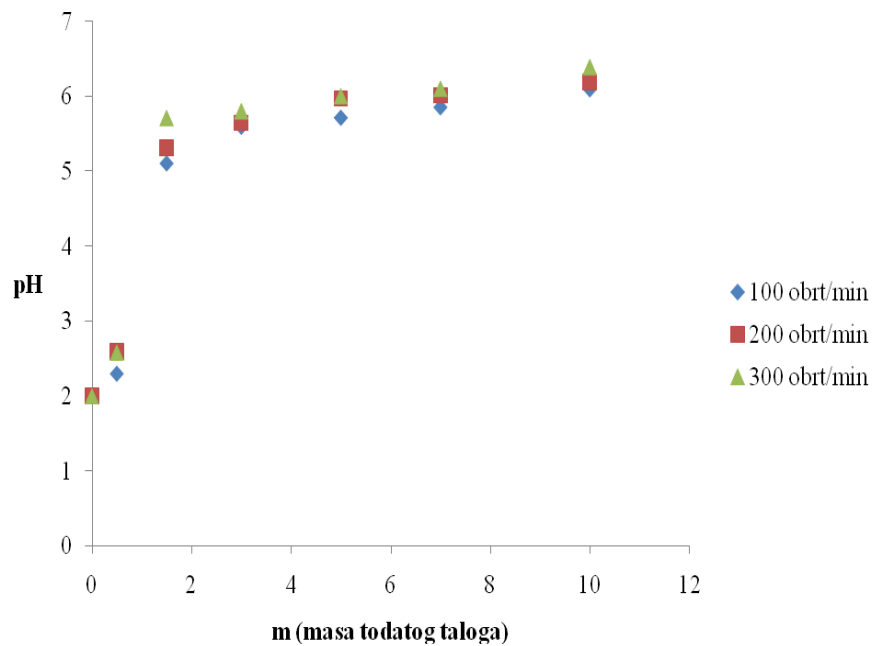
Ispitivanje promene kiselosti vode početne vrednosti $\text{pH} = 2$ nakon njene neutralizacije vapnenim talozima u zavisnosti od vrednosti Rejnoldsovog broja nakon vremena mešanja od 1 minut, vršeno je na temperaturi 23°C . Rezultati su prikazani na slikama: 1, 2, 3, 4 i 5.



Slika 1. Uticaj promene pH vrednosti uzoraka od mase taloga Solana pri različitim režimima strujanja (Re)

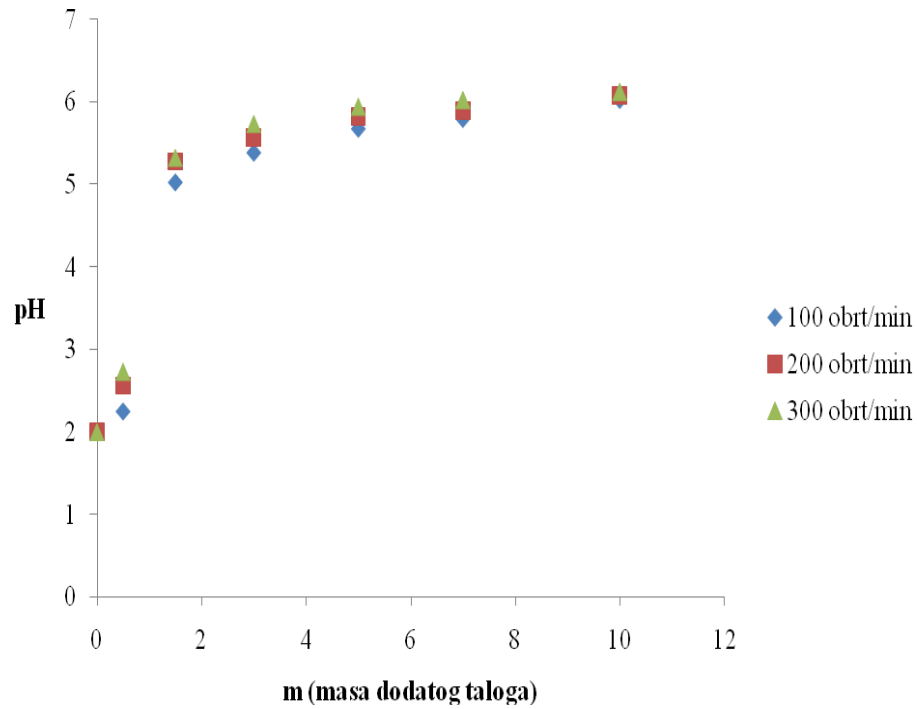


Slika 2. Uticaj promene pH vrednosti uzoraka od mase taloga Soda slana pri različitim režimima strujanja (Re)

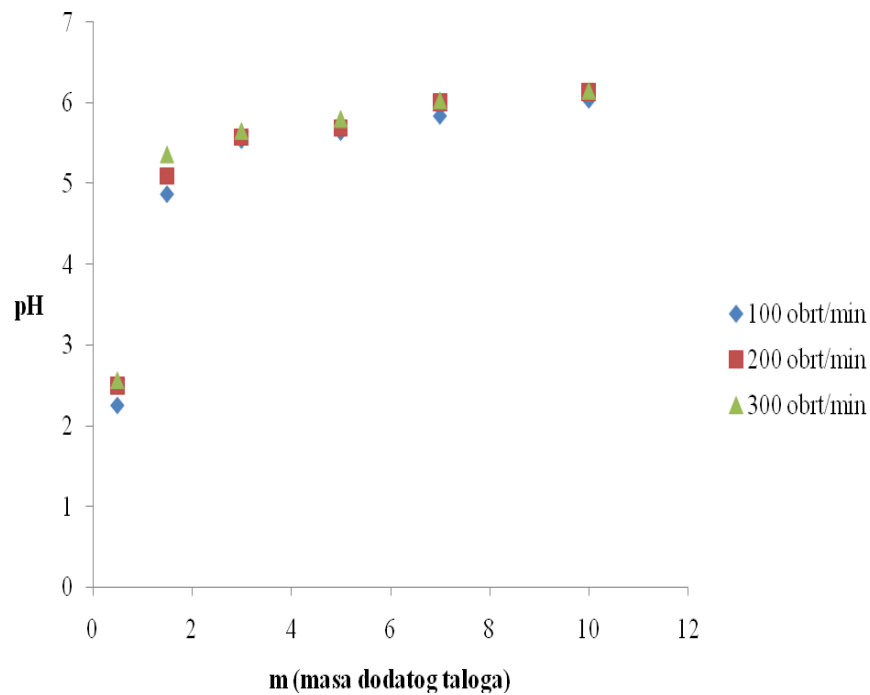


Slika 3. Uticaj promene pH vrednosti uzoraka od mase taloga Soda slatka pri različitim režimima strujanja (Re)

S. Begić, V. Mičić, Z. Petrović, S. Tuzlak



Slika 4. Uticaj promene pH vrednosti uzoraka od mase taloga Koksara pri različitim režimima strujanja (Re)



Slika 5. Uticaj promene pH vrednosti uzoraka od mase taloga Ugljevik pri različitim režimima strujanja (Re)

U procesima neutralizacije kisele vode početnih pH vrednosti 2 svi vapneni talozi (slani i slatkovodni) pokazuju pad efikasnosti neutralizacije nakon postizanja pH vrednosti sredine 5,5.

Rezultati fitovanja kiselosti vode izražene preko pH vrednosti tokom dodavanja vapnenih taloga pri datim uslovima dati su u tabeli 2.

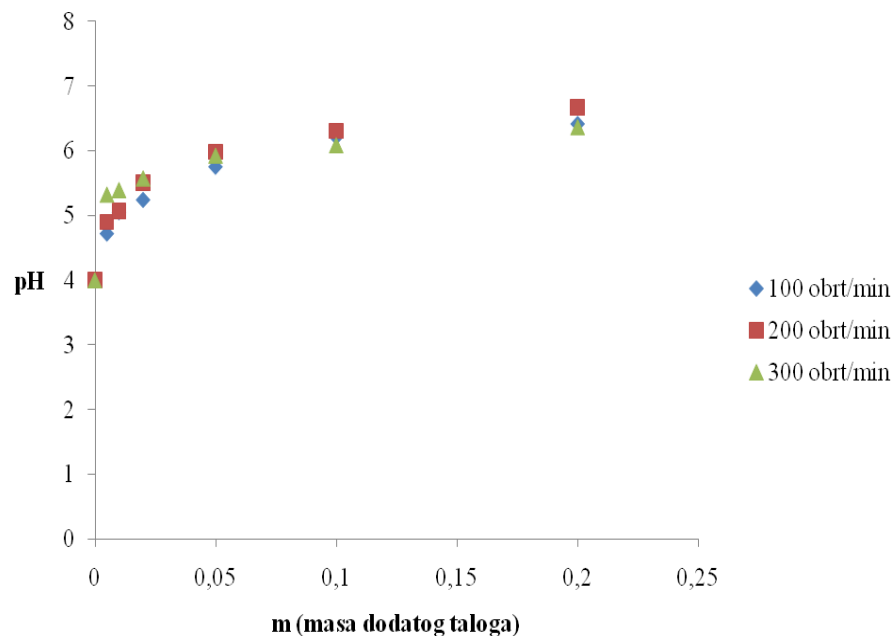
Tabela 2. Jednačine za izračunavanje pH vrednosti kisele vode u zavisnosti od mase dodatog vapnenog taloga za date vrednosti Reynoldsa

Re	Zavisnost pH od mase dodatog vapnenog taloga	Koeficijent korelacije, r
Talog Solana		
$2,15 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 0,036\text{m}^3 - 0,604\text{m}^2 + 2,947\text{m} + 1,753$	0,979
$4,3 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 0,039\text{m}^3 - 0,646\text{m}^2 + 3,053\text{m} + 1,872$	0,982
$6,46 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 0,045\text{m}^3 - 0,709\text{m}^2 + 3,215\text{m} + 1,926$	0,987
Talog Soda slana		
$2,15 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 0,036\text{m}^3 - 0,620\text{m}^2 + 2,966\text{m} + 1,716$	0,974
$4,3 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 0,041\text{m}^3 - 0,682\text{m}^2 + 3,177\text{m} + 1,807$	0,977
$6,46 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 0,042\text{m}^3 - 0,69\text{m}^2 + 3,173\text{m} + 1,927$	0,982
Talog Soda slatka		
$2,15 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 0,022\text{m}^3 - 0,411\text{m}^2 + 2,346\text{m} + 1,81$	0,974
$4,3 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 0,022\text{m}^3 - 0,415\text{m}^2 + 2,379\text{m} + 1,935$	0,977
$6,46 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 0,025\text{m}^3 - 0,471\text{m}^2 + 2,587\text{m} + 1,930$	0,965
Talog Koksara		
$2,15 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 0,020\text{m}^3 - 0,383\text{m}^2 + 2,226\text{m} + 1,814$	0,972
$4,3 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 0,022\text{m}^3 - 0,414\text{m}^2 + 2,346\text{m} + 1,929$	0,975
$6,46 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 0,022\text{m}^3 - 0,420\text{m}^2 + 2,387\text{m} + 1,982$	0,980
Ugljevik		
$2,15 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 0,020\text{m}^3 - 0,380\text{m}^2 + 2,231\text{m} + 1,789$	0,978
$4,3 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 0,020\text{m}^3 - 0,385\text{m}^2 + 2,243\text{m} + 1,914$	0,977
$6,46 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 0,022\text{m}^3 - 0,416\text{m}^2 + 2,367\text{m} + 1,938$	0,971

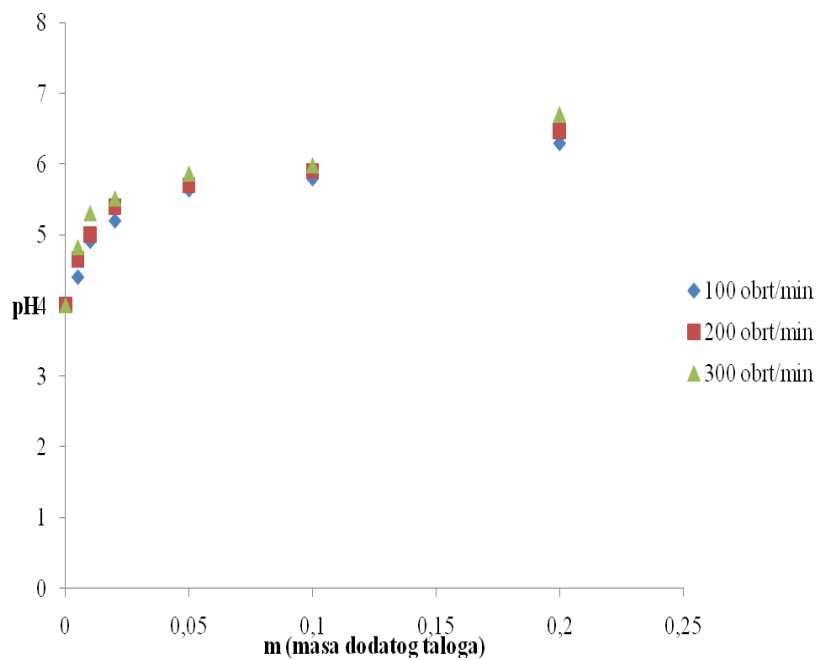
Na osnovu vrednosti koeficijenata korelacije prikazanih tabelom 2., a koji su iznosili od 0,965 – 0,987 zaključeno je da su postignute jako dobre korelacije između ispitivanih veličina (kiselosti vode i mase dodatog vapnenog taloga). Najbolja korelacija postignuta je primenom vapnenog taloga Solana a najslabija primenom vapnenog taloga Soda slatka.

Rezultati istraživanja neutralizacije kisele vode početne vrednosti pH=4 pri istim uslovima strujanja i primenom istih vapnenih taloga su prikazani na slikama: 6, 7, 8, 9, 10 i u tabeli 3.

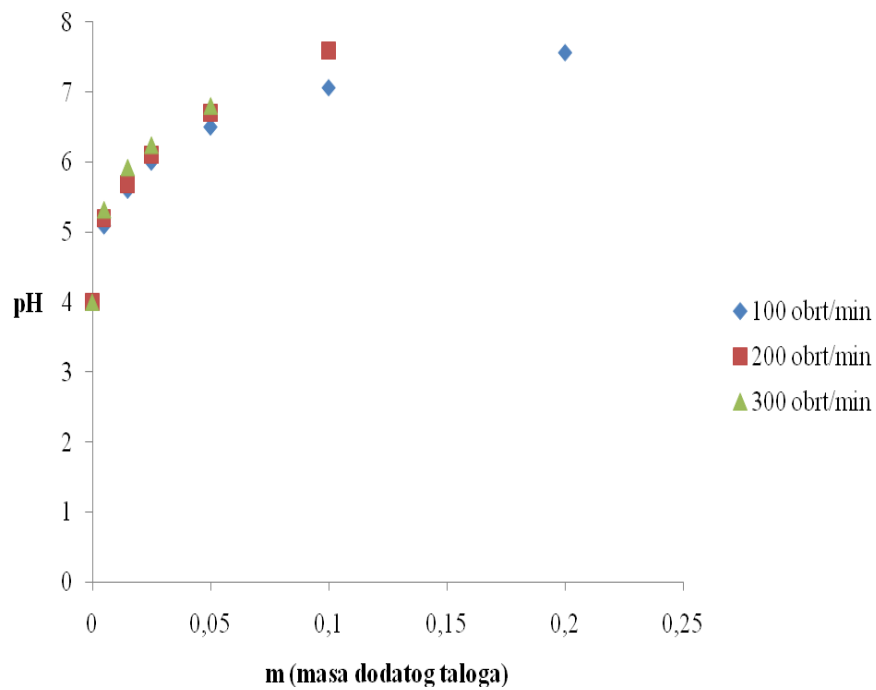
Kao i u slučaju neutralizacije uzoraka kisele vode početne pH vrednosti 2, svi vapneni talozi (slani i slatkovodni) pokazuju pad efikasnosti neutralizacije uzoraka kisele vode početne pH vrednosti 4, nakon postizanja pH sredine 5,5.



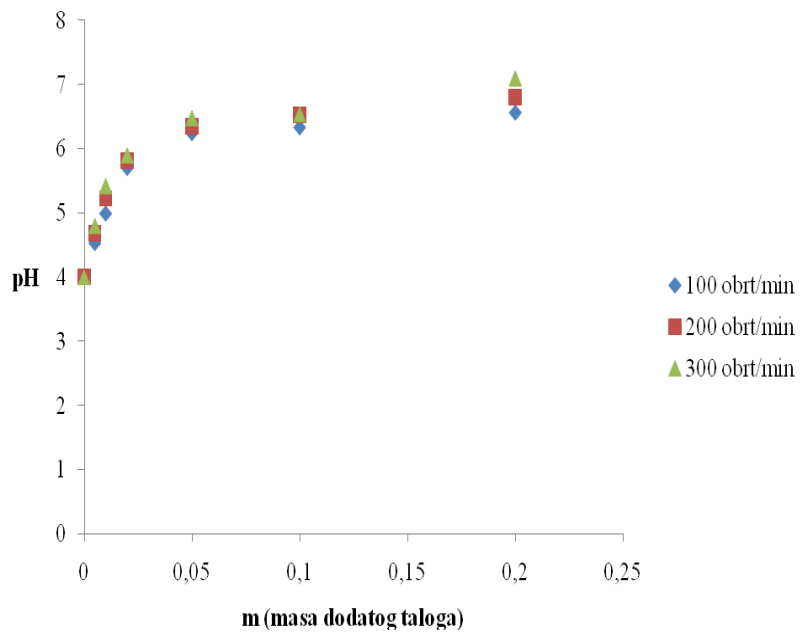
Slika 6. Uticaj promene pH vrednosti uzoraka od mase taloga Solana pri različitim režimima strujanja (Re)



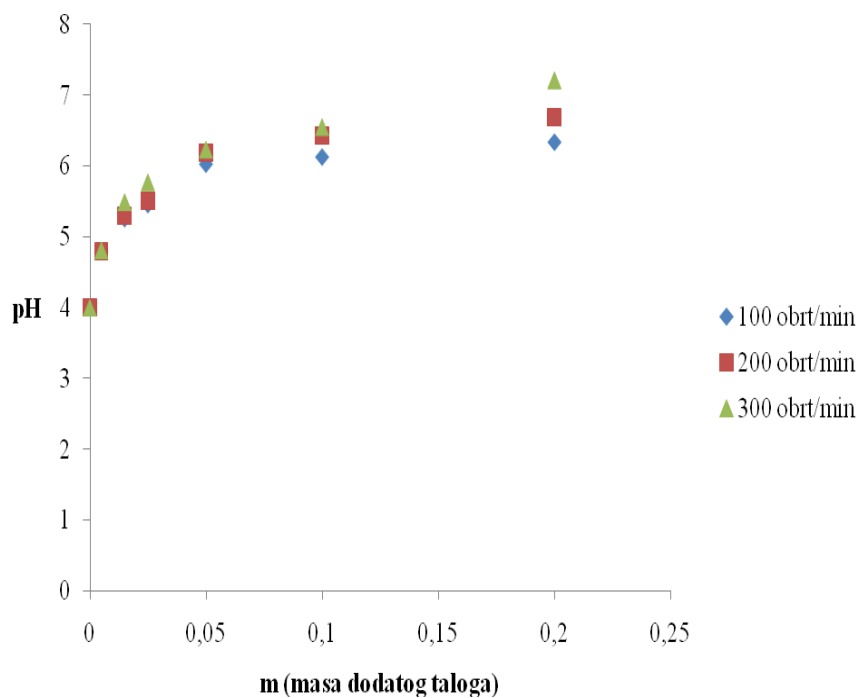
Slika 7. Uticaj promene pH vrednosti uzoraka od mase taloga Soda slana pri različitim režimima strujanja (Re)



Slika 8. Uticaj promene pH vrednosti uzoraka od mase taloga Soda slatka pri različitim režimima strujanja (Re)



Slika 9. Uticaj promene pH vrednosti uzoraka od mase taloga Koksara pri različitim režimima strujanja (Re)



Slika 10. Uticaj promene pH vrednosti uzoraka od mase taloga Ugljevik pri različitim režimima strujanja (Re)

Rezultati fitovanja kiselosti vode čija je početna kiselost bila $pH=4$ tokom dodavanja vapnenih taloga pri datim uslovima dati su u tabeli 3.

Tabela 3. Jednačine za izračunavanje pH vrednosti kisele vode u zavisnosti od mase dodatog vapnenog taloga za date vrednosti Reynoldsa

Re	Zavisnost pH od mase dodatog vapnenog taloga	Koeficijent korelacije, r
Talag solana		
$2,15 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 1349\text{m}^3 - 483,3\text{m}^2 + 53,18\text{m} + 4,315$	0,974
$4,3 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 1927\text{m}^3 - 650,8\text{m}^2 + 64,77\text{m} + 4,347$	0,974
$6,46 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 2048\text{m}^3 - 666,1\text{m}^2 + 60,24\text{m} + 4,580$	0,896
Talag soda slana		
$2,15 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 1910\text{m}^3 - 625,1\text{m}^2 + 59,34\text{m} + 4,157$	0,985
$4,3 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 2036\text{m}^3 - 656,6\text{m}^2 + 60,89\text{m} + 4,270$	0,975
$6,46 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 2366\text{m}^3 - 745,6\text{m}^2 + 66,11\text{m} + 4,376$	0,960
Talag soda slatka		
$2,15 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 2165\text{m}^3 - 750,2\text{m}^2 + 79,29\text{m} + 4,389$	0,979
$4,3 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 13213\text{m}^3 - 2275\text{m}^2 + 129\text{m} + 4,244$	0,985
$6,46 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 11025\text{m}^3 - 9418\text{m}^2 + 249,4\text{m} + 4,095$	0,990
Talag Koksara		
$2,15 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 2679\text{m}^3 - 895,4\text{m}^2 + 84,02\text{m} + 4,144$	0,989
$4,3 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 2708\text{m}^3 - 904,2\text{m}^2 + 85,29\text{m} + 4,248$	0,983
$6,46 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 3109\text{m}^3 - 1007\text{m}^2 + 91,16\text{m} + 4,311$	0,980
Ugljevik		
$2,15 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 2016\text{m}^3 - 684,8\text{m}^2 + 66,74\text{m} + 4,250$	0,981
$4,3 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 1923\text{m}^3 - 669,7\text{m}^2 + 69,23\text{m} + 4,247$	0,986
$6,46 \cdot 10^5$	$\text{pH} = 2348\text{m}^3 - 778\text{m}^2 + 76,36\text{m} + 4,278$	0,984

Na osnovu vrednosti koeficijenta korelacije prikazanih tabelom 3., a koje su iznosile od 0,960 – 0,989 uočeno je da su takođe postignute jako dobre korelacije između ispitivanih veličina (kiselosti vode i količine dodatog vapnenog taloga). Jedino u slučaju neutralizacije kisele vode vapnenim talogom Solana, pri brzini obrtaja magnetne mešalice $n = 300$ obrt/min ($\text{Re} = 6,46 \cdot 10^5$) dobijena je nezadovoljavajuća vrednost koeficijenta korelacije ($r = 0,896$). Najbolja korelacija postignuta je primenom vapnenog taloga Koksara a najslabija primenom vapnenog taloga Soda slana.

Dobijeni rezultati su ukazali na neznatan uticaj režima strujanja na promenu kiselosti vode tokom njene neutralizacije sa ispitivanim uzorcima vapnenih taloga, bez obzira na početnu kiselost vode.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenih eksperimentalnih istraživanja i dostupnih teoretskih saznanja može se zaključiti da je otpadni vapneni mulj, koji nastaje mekšanjem vode u industriji, moguće koristiti u postupcima obrade kiselih otpadnih voda, sa aspekta njegove efikasnosti u neutralizaciji pH vrednosti. Radi lakše manipulacije i doziranja vapnenog mulja kao alternativnog neutralizacionog sredstva, isti je potrebno prethodno obezvodniti i osušiti.

Efikasnost neutralizacije vode slatkovodnim talozima direktno je ovisna o udelu CaCO_3 u njima, na način da veći udio povećava efikasnost taloga. Poređenjem efikasnosti slanah i slatkovodnih vapnenih taloga može se zaključiti da sadržaj NaCl u talozima povoljno utiče na brzinu rastvorljivosti kalcijum karbonata taloga u vodi i time uvećava njihovu efikasnost u procesu neutralizacije.

Rezultati neutralizacije kisele vode početnih pH vrijednosti 2 i 4 prilikom doziranja svakog pojedinog uzorka vapnenog mulja pokazuju pad efikasnosti neutralizacije nakon postizanja pH vrednosti sredine 5,5. Navedeno ukazuje na mogućnost relativno dobre kontrole procesa, što znači da bi u slučaju „predoziranja“ vode vapnenim talogom rizik za nagle promene pH vrijednosti vode i prekoračenje dozvoljenih vrednosti bio sveden na minimum. Radi obezbeđenja efikasnosti reakcije kalcijum karbonata iz vapnenih taloga sa kiselinama otpadne vode, pri čemu dolazi do njihove neutralizacije, potrebno je obezbediti adekvatno mešanje čvrstog materijala sa tekućom fazom. Brzina mešanja sistema vapneni talog – kiselina nema značajniji uticaj na efikasnost procesa neutralizacije kiselih voda. U svim slučajevima radilo se o turbulentnom režimu strujanja sa jako visokim vrednostima Reynoldsovog broja koje su se kretale od $2,15 \cdot 10^5$ do $6,46 \cdot 10^5$. U procesima neutralizacije kiselih voda početnih vrednosti $\text{pH}=2$ i $\text{pH}=4$ sa vapnenim muljevima dobijene su visoke korelacije između kiselosti vode i količine dodatog vapnenog mulja (0,960 – 0,989). Neznatno bolja korelacija je dobijena kod manje kisele početne vode.

LITERATURA

- [1] M. Che, T. J. Logan, S. J. Traina, J. M. Bigham, Properties of water treatment lime sludges and their effectiveness as agricultural limestone substitutes, *J. Water Poll. Control*, 60(1988), pp.674-680.
- [2] J. H. Van Leeuwen, D. J. White, R. J. Baker, C. Jones, Reuse of water treatment residuals from lime softening, Part I: Applications for the reuse of lime sludge from water softening, *Land Contamination & Reclamation*, 18(2010) pp.393-415.

- [3] H. Van Leeuwen, D. J. White, R. J. Baker, *Reuse of Lime Sludge from Water Softening and coal combustion byproducts*, Department of Civil, Construction and Environmental Engineering, Iowa State University, 2004, pp.12-13.
- [4] S. D. Lin, C. D. Green, *Wastes from water treatment plants: literature review, results of an Illinois survey and effects of alum sludge application to cropland*, Illinois Department of Energy and Natural Resources, 1987, pp.8-9.
- [5] K. Dewi, J. Draxler, Limestone dissolution in FGD scrubbers, *13th World Clean Air and Environmental Protection Congress*, London, 2004, pp.3-4
- [6] B. Coto, C. Martosa, J. L. Pena, R. Rodriguez, G. Pastora, Effects in the solubility of CaCO_3 : Experimental study and model description, *Fluid Phase Equilibria* 324(2012), pp.1-7.

RESEARCH OF CHARACTERISTICS OF PROCESS NEUTRALIZATION OF ACID WASTEWATER BY LIME SLUDGE

Sabina Begić¹, Vladan Mičić², Zoran Petrović², Selma Tuzlak¹
sabina.begic@untz.ba

¹University of Tuzla, Faculty of Technology, 75000 Tuzla, B&H

²University of East Sarajevo, Faculty of Technology, 75400 Zvornik, Republic of Srpska, B&H

Abstract

Lime sludge which is generated in the industrial processes of water softening is a significant environmental and economic burden, due to increasingly stringent of national and international regulations relating to the management of waste streams. The high content of calcium carbonate in this material opens the possibility of its application in the processes of acidic waste water neutralization. In this paper, a research of characteristics of the process of neutralizing the acidity of water in terms of different initial pH value and flow regime, applying lime sludges which are generated in treatment of salt and fresh water, was conducted. Results of research showed that the initial pH value of water and the presence of NaCl have a significant effect on the solubility of calcium carbonate in the process of neutralization, while the examined flow regime (mixing speed of magnetic stirrer) had a negligible impact.

Key words: *lime sludge, acid water neutralization, calcium carbonate.*