

# Poboljšanje rada sustava bistrenja sirove vode akumulacijskog jezera Pakra

KUI – 21/2011  
Prispjelo 1. rujna 2010.  
Prihvaćeno 2. lipnja 2011.

N. Zečević\*

Petrokemija d. d., PC Proizvodnja gnojiva,  
Postrojenje za pripremu, obradu i distribuciju vode,  
44 320 Kutina, Hrvatska

Prvi korak u obradi sirove vode akumulacijskog jezera Pakra za potrebe proizvodnje gnojiva u Petrokemiji d. d. započinje oksidacijom organskih tvari u sirovoj vodi plinovitim klorom,  $\text{Cl}_2$ . Nakon toga slijede tehnološki postupci bistrenja i filtriranja pomoću flokulatora, odnosno pješčanih filtara. Izvedba flokulatora i pješčanih filtara omogućava samo uklanjanje suspendiranih tvari iz sirove vode, bez utjecaja na njezinu ukupnu tvrdoću. Kontrola rada flokulatora te uklanjanje suspendiranih tvari iz sirove vode postiže se dodavanjem vodenih otopina aluminijeva sulfata,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  i organskog polielektrolita odgovarajućih koncentracija. Učinkovitost tehnološkog procesa flokulacije kontrolira se laboratorijskim određivanjem razlike m-alkaliteta na ulazu odnosno izlazu sirove vode iz flokulatora. Optimalna iskustvena vrijednost razlike m-alkaliteta za najučinkovitije bistrenje iznosi  $0,65 \text{ mmol L}^{-1}$  za pH sirove vode između 7,0 i 8,0. Prije obrade izbistrene vode sustavom ionske dekarbonatizacije i demineralizacije, radi zaštite ionskih masa od suviška slobodnog  $\text{Cl}_2$ , dodatno se provodi dodavanje vodene otopine natrijeva bisulfita,  $\text{NaHSO}_3$ , odgovarajuće koncentracije. Kako bi se postiglo optimalno doziranje plinovitog  $\text{Cl}_2$  u sirovu vodu, poboljšao tehnološki proces bistrenja u flokulatoru te optimalno doziranje vodene otopine  $\text{NaHSO}_3$ , predložen je poboljšani sustav kontinuirana mjerenja koncentracija slobodnog  $\text{Cl}_2$  u sirovoj i izbistrenoj vodi te razlike pH na ulazu odnosno izlazu iz flokulatora. Laboratorijskim ispitivanjem pokazano je da prosječna razlika pH od 0,65 do 0,75 na ulazu odnosno izlazu iz flokulatora uz pH sirove vode od 7,0 do 8,0 jednako učinkovito zamjenjuje laboratorijsko određivanje m-alkaliteta. Isto tako pokazana je povratno-uzročna veza između mase doziranog plinovitog  $\text{Cl}_2$  u sirovu vodu, razlike u pH na ulazu i izlazu iz flokulatora te mase doziranog  $\text{NaHSO}_3$ . Predloženim kontinuiranim mjerenjem koncentracije slobodnog  $\text{Cl}_2$  i pH u sirovoj i izbistrenoj vodi postiže se poboljšani i siguran sustav bistrenja sirove vode uz istodobnu godišnju uštedu na plinovitom  $\text{Cl}_2$  od 15 % te na  $\text{NaHSO}_3$  od 50 %.

Ključne riječi: *Sirova voda, flokulator, bistrenje, slobodni  $\text{Cl}_2$ , pH, kontinuirano mjerenje*

## Uvod

Prvi korak u tehnološkom postupku obrade sirove vode za potrebe petrokemijske industrije je oksidacija ukupne organske tvari i drugih tvari u njoj. Za navedenu namjenu uglavnom se provodi kloriranje sirove vode plinovitim  $\text{Cl}_2$  ili spojevima na bazi klora, koji otapanjem u vodi djeluju oksidirajuće. Osim što dolazi do uklanjanja ukupne organske tvari i drugih tvari u sirovoj vodi, čime se postižu potrebni preduvjeti za učinkovitije bistrenje sirove vode u flokulatoru, odvija se i proces uništavanja mikroorganizama i biljne flore. Međutim nekontrolirani tehnološki postupak kloriranja sirove vode uzrokuje povećanje koncentracija otrovnih spojeva trihalometana i haloctenih kiselina<sup>1</sup> uz istodoban negativan utjecaj na daljnju obradu sirove vode ionskim izmjenjivačima.<sup>2,3,4</sup> Naime, masene koncentracije slobodnog  $\text{Cl}_2$  u sirovoj vodi iznad  $\gamma = 0,2 \text{ mg L}^{-1}$  uzrokuju oksidaciju funkcijskih skupina ionskih izmjenjivača, što za posljedicu ima smanjenje kapaciteta ionske izmjene.<sup>5</sup> Zbog toga je potrebno smanjiti koncentraciju slobodnog  $\text{Cl}_2$  prije ionske izmjene. Dekloriranje vode obično se provodi dodatkom vodenih otopina  $\text{NaHSO}_3$  odgovarajućih koncentracija ili se provodi filtriranje vode aktivnim ugljenom.<sup>6</sup>

Nakon tehnološkog postupka kloriranja sirove vode slijede procesi koagulacije i flokulacije pri čemu se uklanjaju preostale grubo i koloidno dispergirane čestice, u posebno izvedenim reaktorima za bistrenje sirove vode uz dodatak koagulanata, odnosno flokulanata. Koagulanti i flokulanti su kemijski spojevi koji omogućavaju učinkovitije uklanjanje grubo i koloidno dispergiranih čestica iz sirove vode uzrokujući destabilizaciju dispergiranih čestica. Destabilizacija grubo i koloidno dispergiranih čestica u sirovoj vodi uzrokuje smanjenje elektro-kinetičkih sila koje nastoje držati čestice međusobno odvojenima. Navedeni procesi uključuju smanjenje površinskih naboja na česticama te stvaranje kompleksnih aglomeracija neutraliziranih čestica koloida koji oblikuju taložne suspenzije. Kontrola dodatka koagulanta, odnosno flokulanata u tehnološkom postupku bistrenja sirove vode putem flokulatora provodi se vizualno te laboratorijskim određivanjem m-alkaliteta sirove vode na ulazu, odnosno izbistrene vode na izlazu iz flokulatora. Na osnovi iskustvenih podataka određuje se optimalna razlika m-alkaliteta između navedenih vrijednosti, koja se onda primjenjuje kao osnova za tehnološko vođenje procesa bistrenja sirove vode. Na navedene procese obrade sirove vode utječu koncentracija organske tvari, koncentracija dodanih kemijskih spojeva, pH, temperatura i zamućenost sirove vode te vrijeme međudjelovanja između dodanih kemijskih

\* Nenad Zečević, dipl. inž.,  
e-pošta: nenad.zecevic@petrokemija.hr

spojeva i onečišćenja u sirovoj vodi.<sup>7</sup> Radi postizanja maksimalne kontrole obrade sirove vode u flokulatoru, a na temelju laboratorijskih ispitivanja kemijskih pokazatelja njezine kvalitete predložen je poboljšani sustav kontinuiranog praćenja bistrenja sirove vode. Predloženi sustav kontinuiranog praćenja bistrenja sirove vode sastoji se od kontinuiranog mjerenja koncentracija slobodnog Cl<sub>2</sub> i pH u sirovoj, odnosno izbistrenoj vodi. Pokazano je da se predloženim sustavom kontinuiranog mjerenja navedenih veličina omogućuje ušteda kemikalija za obradu sirove vode te postizanje učinkovitih uvjeta tehnološkog procesa bistrenja sirove vode bez subjektivnih utjecaja operatera, uz maksimalnu zaštitu ionskih izmjenjivača od suviška dodanog plinovitog Cl<sub>2</sub>.

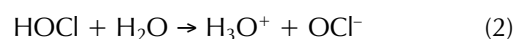
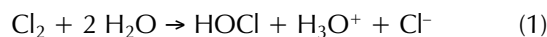
## Eksperimentalni dio

Radi postizanja poboljšano rada sustava za bistrenje sirove vode te određivanja svih potrebnih mjernih veličina za uspostavljanje kontinuiranog praćenja kemijskih pokazatelja sirove i izbistrene vode uzimani su uzorci sirove i izbistrene vode akumulacijskog jezera Pakra. Uzorkovanje sirove i izbistrene vode provodilo se prema standardnoj propisanoj proceduri.<sup>8,9</sup> Određivanje koncentracije slobodnog Cl<sub>2</sub>,<sup>10,11</sup> pH,<sup>12</sup> m-alkalitet, <sup>13,14</sup> ukupne i kalcijeve tvrdoće, <sup>15,16</sup> ukupne organske i suspendirane tvari<sup>17,18</sup> u sirovoj i izbistrenoj vodi također se provodilo prema standardno propisanim procedurama. Kako bi se dobili pouzdani pokazatelji za uspostavljanje kontinuiranog sustava praćenja obrade sirove vode, u obzir su se uzeli rezultati laboratorijskih određivanja 330 uzoraka sirove i izbistrene vode u razdoblju od listopada 2009. do kolovoza 2010. Uzorkovanje se provodilo na mjestima gdje je predviđeno postavljanje uređaja *in situ* za mjerenje koncentracije slobodnog Cl<sub>2</sub> te pH u sirovoj, odnosno izbistrenoj vodi.

Za analizu su primijenjeni dnevni rezultati mjerenja razine vode u akumulacijskom jezeru Pakra od 7:00 h, koje su provele Hrvatske vode. Iz priloženih podataka vidljivo je da se održavanjem razine sirove vode u akumulacijskom jezeru Pakra na planiranoj vrijednosti postiže zadovoljavajuća kvaliteta sirove vode koja se može okarakterizirati kao meka voda<sup>6</sup> sa zadovoljavajućim koncentracijama SiO<sub>2</sub> i Fe. Pokazano je da sirova voda akumulacijskog jezera Pakra, kao polazna sirovina za potrebe petrokemijske industrije, posjeduje vrlo dobru kvalitetu za dobivanje izbistrene i demineralizirane vode. Prvi korak obrade sirove vode započinje dodavanjem plinovitog Cl<sub>2</sub> u sirovu vodu iz posebno izvedenih čeličnih spremnika ukupnog obujma V = 800 L, u kojima se nalazi ukapljeni tehnički Cl<sub>2</sub> pod tlakom od p = 15 bar i temperaturom okoline. Posebno izvedenim sustavom koji se sastoji od vakuumske regulatora, mjerila tlaka, mjerila protoka, dozirnog ventila, grijača te crpki provodi se kloriranje sirove vode ovisno o njezinoj kvaliteti. Dodatkom Cl<sub>2</sub> u sirovu vodu počinje reakcija s otopljenim organskim i anorganskim spojevima u vodi, u sklopu triju vrsta kemijskih reakcija koje uključuju:

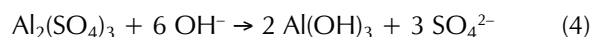
1. ireverzibilne reakcije Cl<sub>2</sub> s Mn, Fe i H<sub>2</sub>S, pri čemu se poboljšava kvaliteta vode bez utjecaja na dezinfekciju
2. reverzibilne reakcije Cl<sub>2</sub> s organskom tvari i NH<sub>3</sub>, pri čemu nastaju trihalometani i ostatni vezani Cl<sub>2</sub> koji posjeduju slaba dezinfekcijska svojstva

3. disocijacija Cl<sub>2</sub> u vodi, pri čemu nastaju učinkoviti dezinficirajući spojevi hipoklorna kiselina i hipokloritni ion prema sljedećem nizu reakcija



Iz navedenog niza reakcija vidljivo je da nastaje atomni kisik koji je snažno dezinfekcijsko sredstvo. Dezinfekcijske značajke Cl<sub>2</sub> u vodi temelje se na oksidirajućoj snazi slobodnih atoma kisika te reakcijama supstitucije klorom u staničnim stijenkama patogenih organizama što uzrokuje njihovu razgradnju.<sup>7</sup> Učinkovitost dezinfekcije određuje se mikrobiološkom kontrolom vode, pri čemu je potrebno osobito voditi računa o optimalnoj pH-vrijednosti. Dezinfekcija vode pomoću Cl<sub>2</sub> učinkovito se provodi u području pH od 5,5 do 7,5.<sup>7</sup> Kako bi se provela učinkovita dezinfekcija i proces bistrenja sirove vode, potrebno je radi svih navedenih razloga dodati odgovarajuću koncentraciju Cl<sub>2</sub>, čime se osigurava njegova dovoljna količina u obliku slobodnog Cl<sub>2</sub>. Potreba za Cl<sub>2</sub> određuje se prema koncentraciji organske tvari u vodi, pH vode, vremenu kontakta i temperaturi.<sup>7</sup> Budući da se na postojećem sustavu dodavanje plinovitog Cl<sub>2</sub> provodi na osnovi laboratorijskih analiza koncentracija slobodnog Cl<sub>2</sub> u sirovoj vodi koje se provode svakih 12 sati obradom rezultata ispitivanja koncentracija slobodnog Cl<sub>2</sub> u sirovoj vodi došlo se do zaključka o neučinkovitosti vođenja procesa kloriranja samo njegovim laboratorijskim određivanjem.

Dodatak plinovitog Cl<sub>2</sub> osim što pozitivno djeluje na dezinfekciju sirove vode isto tako uzrokuje jednim dijelom i njezino bistrenje djelomičnim uklanjanjem organskih i drugih tvari. Bistrenje sirove vode akumulacijskog jezera Pakra provodi se nakon dodatka plinovitog Cl<sub>2</sub> u posebno izvedenom flokulatoru. U flokulatoru se provodi samo bistrenje sirove vode dodatkom vodenih otopina Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O te organskog polielektrolita. Vodena otopina Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O odgovarajuće koncentracije destabilizira zeta-potencijal (ζ) koloidnih čestica u sirovoj vodi, pri čemu nastaje ne-topljivi hidroksid uz smanjenje pH obrađene vode.<sup>18,19,20,21</sup> Mehanizam djelovanja vodene otopine odgovarajuće koncentracije Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O može se opisati sljedećim kemijskim reakcijama:



Proces flokulacije poboljšava se dodatkom vodenih otopina organskog polielektrolita odgovarajućih koncentracija, čiji dodatak uzrokuje aglomeriranje nastalih flokula, odnosno brže taloženje i uklanjanje iz zone bistrenja. Proces bistrenja sirove vode u postojećem flokulatoru nadzire se vizualno te laboratorijskim određivanjem razlike m-alkalitet sirove vode na ulazu, odnosno izbistrene vode na izlazu iz flokulatora svakih 12 sati. Iskustvom se došlo da podatka da se idealno bistrenje sirove vode postiže kada je razlika m-alkalitet između dviju laboratorijski određenih vrijednosti 0,65 mmol L<sup>-1</sup>. U slučaju manje ili veće razlike m-alkalitet provodi se korekcija doziranja vodenih otopina Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O i organskog polielektrolita. Korekcijom obujamskog protoka vodene otopine Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O utječe se na pH sirove, odnosno izbistrene vode, što je

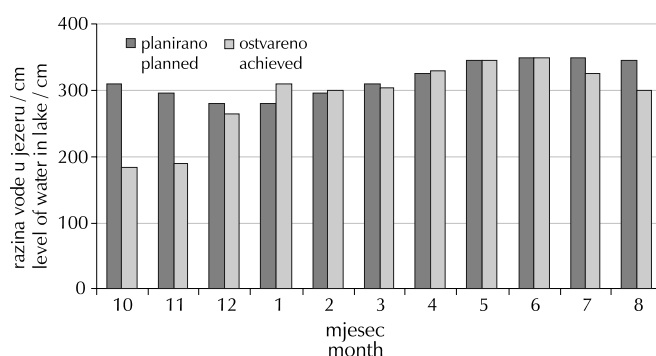
vidljivo iz spomenutih reakcija. Praćenjem rezultata u razdoblju od listopada 2009. do kolovoza 2010., uzimajući u obzir kvalitetu sirove vode navedenu u tablici 1 te masene koncentracije vodenih otopina  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  od  $120 \text{ g L}^{-1}$  i organskog polielektrolita od  $1 \text{ g L}^{-1}$ , došlo se do podatka da se razlika m-alkaliteta može jednako učinkovito zamijeniti razlikom pH sirove, odnosno izbistrene vode na ulazu/izlazu iz flokulatora. Na 330 prosječno ispitanih vrijednosti pH sirove vode na ulazu u flokulator, odnosno izbistrene vode na izlazu iz flokulatora, uzimajući u obzir navedene vrijednosti kvalitete sirove vode te protok doziranog plinovitog  $\text{Cl}_2$ , došlo se do podatka da razlika pH od 0,65 do 0,75 jednako učinkovito zamjenjuje razliku m-alkaliteta od  $0,65 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Predloženi poboljšani kontinuirani sustav praćenja procesa dezinfekcije i bistrenja sirove vode *in situ* sastoji se od dvaju mjerila koncentracija slobodnog  $\text{Cl}_2$  te dvaju pH-metara. Mjerila koncentracija slobodnog  $\text{Cl}_2$  postavila bi se na toku vode ispod mjesta na kojemu se dodaje plinoviti  $\text{Cl}_2$  u sirovu vodu te ispred mjesta dodavanja vodene otopine  $\text{NaHSO}_3$ . Prvo postavljeno mjerilo kaskadno bi se povezalosustavom doziranja plinovitog  $\text{Cl}_2$  u sirovu vodu, dok bi se drugo mjerilo isto tako kaskadno povezalosustavom doziranja vodene otopine  $\text{NaHSO}_3$ . Na navedeni način provodila bi se automatizirana korekcija masenog protoka plinovitog  $\text{Cl}_2$  u sirovu vodu, odnosno obujamskog protoka  $\text{NaHSO}_3$  u izbistrenu vodu na temelju izmjerene vrijednosti koncentracije slobodnog  $\text{Cl}_2$  u sirovoj odnosno izbistrenoj vodi. Prosječna ciljana vrijednost masene koncentracije slobodnog  $\text{Cl}_2$  na prvom mjerilu podesila bi se na vrijednost od  $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ , pri čemu se ne bi smjela prekoračiti vrijednost od  $0,30 \text{ mg L}^{-1}$ , dok bi na drugom mjerilu prosječna ciljana vrijednost iznosila  $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ , pri čemu se ne bi smjela prekoračiti maksimalna vrijednost od  $0,20 \text{ mg L}^{-1}$  slobodnog  $\text{Cl}_2$ . Izmjereni kontinuirani signal izravno bi provodio korekcije masenog protoka plinovitog  $\text{Cl}_2$  u sirovu vodu, odnosno obujamskog protoka vodene otopine  $\text{NaHSO}_3$  u izbistrenu vodu. Isto tako dva kontinuirana mjerila pH *in situ* sirove, odnosno izbistrene vode postavila bi se na ulazu/izlazu iz flokulatora. Razlika izmjerenih vrijednosti bila bi kaskadno povezana sa sustavom doziranja vodenih otopina  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  i organskog polielektrolita. Prosječna ciljana vrijednost razlike dvaju mjerenja pH postavila bi se na 0,70, pri čemu bi dopušteno područje odstupanja bilo  $\pm 0,05$ . U slučaju prekoračenja razlike pH izvan dopuštenog područja izmjereni signal izravno bi utjecao na obujamski protok vodenih otopina  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  i organskog polielektrolita. Predloženi poboljšani kontinuirani sustav praćenja bistrenja sirove vode prikazan je na slici 3 gdje su vidljive sve ostvarene kaskadne veze između izmjerenih signala i sustava doziranja odgovarajućih kemijskih sredstava u pojedinim dijelovima industrijskog procesa. Na navedeni način, ako bi se masena koncentracija slobodnog  $\text{Cl}_2$  u sirovoj vodi prije ulaska u flokulator održavala na prosječnoj vrijednosti od  $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ , a nikad ne bi prelazila  $0,30 \text{ mg L}^{-1}$ , uspjelo bi se uštedjeti 15 % plinovitog  $\text{Cl}_2$  te 50 % vodene otopine  $\text{NaHSO}_3$ .

pH sirove, odnosno izbistrene vode određivan je standardnim pH-metrom MP220K s mjernim područjem pH od 0,00 do 14,00, preciznošću  $\pm 0,01$  te temperaturnom korekcijom.

## Rezultati i rasprava

Akumulacijsko jezero Pakra prostire se na ukupnoj površini od  $2\,724 \text{ km}^2$ , što mu kod kote 108,0 m n. m. omogućuje najveće dopušteno punjenje do razine od 400 cm. U navedenom slučaju jezero može akumulirati obujam vode od oko  $11\,000\,000 \text{ m}^3$ . Kako bi se održavala konstantna kvaliteta sirove vode u akumulacijskom jezeru Pakra, tijekom godine provodi se plan održavanja razine vode u akumulaciji, uz dopušteno odstupanje  $\pm 20 \text{ cm}$ . Za ispunjavanje uvjeta održavanja planske razine vode u akumulacijskom jezeru Pakra upotrebljava se upusna ustava u koritu rijeke Pakre, dovodni kanal Jamarice, ispusna ustava u nasipu akumulacije te vrećasta brana i spojni kanal Pakra–Ilova. Na slici 1 prikazana je usporedba plana i ostvarene prosječne razine sirove vode u akumulacijskom jezeru Pakra, dok su u tablici 1 prikazani statistički pokazatelji kvalitete vode. Razine i kvaliteta sirove vode pratili su se u razdoblju od listopada 2009. do kolovoza 2010. Na slici 2 prikazani su rezultati laboratorijskog određivanja masene koncentracije slobodnog  $\text{Cl}_2$  u sirovoj vodi prije obrade u flokulatoru KSU45101, gdje su prikazani podatci za razdoblje od listopada 2009. do kolovoza 2010., odnosno ukupno 330 ispitanih uzoraka, koji iskazuju 24-satni prosjek. Za učinkovitu dezinfekciju te uklanjanje organskih i drugih tvari, kao pomoć prilikom tehnološkog procesa bistrenja sirove vode, iskustvom se došlo do podatka da se najbolja kvaliteta vode prije tehnološkog postupka bistrenja postiže ukoliko se masena koncentracija slobodnog  $\text{Cl}_2$  u vodi kreće u području od  $0,10$  do  $0,30 \text{ mg L}^{-1}$ .



Slika 1 – Usporedba plana i ostvarene prosječne razine sirove vode u akumulacijskom jezeru Pakra u razdoblju od listopada 2009. do kolovoza 2010.

Fig. 1 – Comparison of planned and achieved average level of raw water in reservoir lake Pakra in the period from October 2009 to August 2010

Isto tako masena koncentracija slobodnog  $\text{Cl}_2$  veća od  $0,20 \text{ mg L}^{-1}$  uzrokuje u daljnjem procesu obrade izbistrene vode na ionskim izmjenjivačima oksidaciju funkcionalnih skupina, odnosno gubitak radnog kapaciteta izmjene iona.<sup>5</sup> Dakle u slučaju prekoračenja koncentracija slobodnog  $\text{Cl}_2$  izvan iskustvenih granica mora se korigirati protok plinovitog  $\text{Cl}_2$ , kako bi se postigla idealna vrijednost uz minimalnu potrošnju kemikalija.

Međutim na slici 2 vidljivo je da na navedeni način korekcija dodavanja plinovitog  $\text{Cl}_2$  u sirovu vodu na temelju 12-satnih laboratorijskih analiza nije najučinkovitiji način vođenja tehnološkog procesa kloriranja sirove vode. Iz prikazanih rezultata vidljivo je da od ukupno 330 ispitanih laboratorijskih

T a b l i c a 1 – Statistički pokazatelji kvalitete sirove vode akumulacijskog jezera Pakra u razdoblju od listopada 2009. do kolovoza 2010.  
T a b l e 1 – Statistical indicators of raw water quality in reservoir lake Pakra in the period from October 2009. to August 2010

| Pokazatelj kvalitete<br>Quality indicator     | Broj uzoraka sirove vode = 330<br>Number of raw water samples = 330 |   |          |              |   |   |  |  |                               |
|---|---|---|----------|--------------|---|---|--|--|-------------------------------|
|   | pH  | m-alkalitet /<br>mmol L <sup>-1</sup><br>m-alkalinity /<br>mmol L <sup>-1</sup> | UT / °dH | CaT /<br>°dH | γ(KMnO <sub>4</sub> ) /<br>mg L <sup>-1</sup> | γ(Cl <sup>-</sup> ) /<br>mg L <sup>-1</sup> | γ(susp. tvar) /<br>mg L <sup>-1</sup><br>γ(susp. matter) /<br>mg L <sup>-1</sup> | γ(SiO <sub>2</sub> ) /<br>mg L <sup>-1</sup> | γ(Fe) /<br>mg L <sup>-1</sup> |
| x <sub>min</sub>                              | 6,7   | 1,5   | 4,4      | 2,8          | 16,1  | 10,0  | 12,8   | 3,2  | 0,79                          |
| x <sub>max</sub>                              | 9,3   | 2,6   | 8,4      | 5,2          | 35,4  | 24,3  | 38,8   | 15,4   | 1,18                          |
| x <sub>prosjeck</sub><br>x <sub>average</sub> | 7,6   | 1,9   | 6,2      | 4,2          | 23,9  | 12,8  | 19,8   | 8,4  | 0,79                          |

skih uzoraka masene koncentracije slobodnog Cl<sub>2</sub>, 91 uzorak, odnosno 27,6 % je izvan gornje iskustvene granice od 0,30 mg L<sup>-1</sup>. Znači da je trećinu vremena promatranog razdoblja doziranje plinovitog Cl<sub>2</sub> bilo nepotrebno, pri čemu se ostvarivao dodatni trošak na potrošnji plinovitog Cl<sub>2</sub> uz potencijalnu opasnost oksidacije funkcionalnih skupina ionskih izmjenjivača. Uzrok navedenoj situaciji je tromost sustava kojem je potrebno dulje razdoblje za smanjenje odnosno povećanje koncentracije slobodnog Cl<sub>2</sub> u sirovoj vodi. U tablici 2 prikazani su rezultati praćenja potrošnje plinovitog Cl<sub>2</sub> u ovisnosti o obujmu obrađene sirove vode s prosječnom kvalitetom prikazanom u tablici 1 za razdoblje od listopada 2009. do kolovoza 2010. Iz navedenih podataka vidljivo je da je kod prosječno ostvarene kvalitete sirove vode za postizanje srednje vrijednosti masene koncentracije slobodnog Cl<sub>2</sub> u sirovoj vodi od 0,23 mg L<sup>-1</sup> potrebno ukupno dozirati 4,54 mg L<sup>-1</sup> plinovitog Cl<sub>2</sub>.

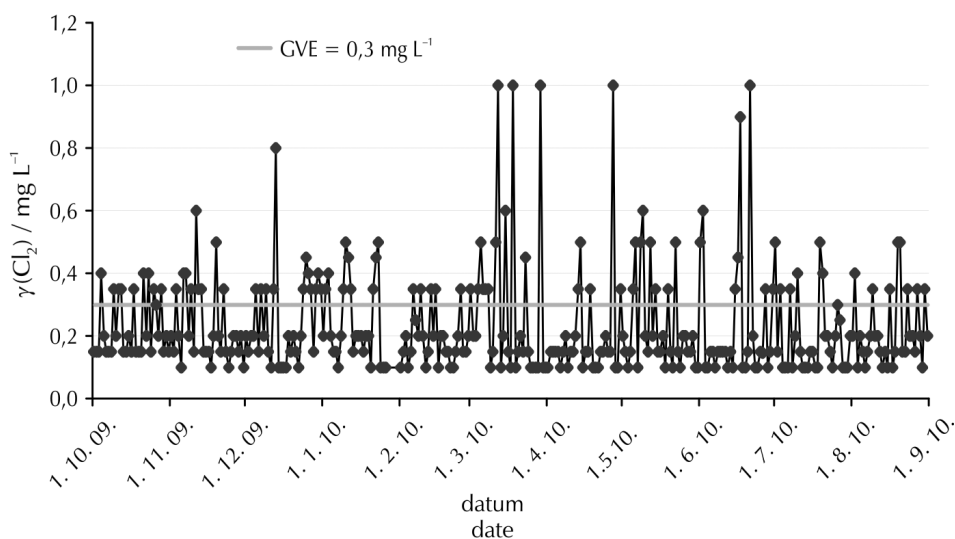
Razlika vrijednosti između masene koncentracije slobodnog Cl<sub>2</sub> i masene koncentracije ukupnog dodanog Cl<sub>2</sub> ukazuje na potrebu za klorom u sirovoj vodi, odnosno masu klora koja je reagirala prema spomenutim trima kemijskim reakcijama.

T a b l i c a 2 – Prosječne masene koncentracije ukupnog, potrebnog i slobodnog Cl<sub>2</sub> u sirovoj vodi akumulacijskog jezera Pakra za razdoblje od listopada 2009. do kolovoza 2010.

T a b l e 2 – Average mass concentration of total, demand, and free Cl<sub>2</sub> in the raw water of reservoir lake Pakra in the period from October 2009 to August 2010

|  |      |
|--|------|
| Q(sirova voda) / m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup><br>Q(raw water) / m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>                                     | 746  |
| q(Cl <sub>2</sub> ) / kg h <sup>-1</sup>   | 3,36 |
| γ(Cl <sub>2</sub> – ukupno) / mg L <sup>-1</sup><br>γ(Cl <sub>2</sub> – total) / mg L <sup>-1</sup>                                  | 4,54 |
| γ <sub>lab</sub> (Cl <sub>2</sub> – slobodan) / mg L <sup>-1</sup><br>γ <sub>lab</sub> (Cl <sub>2</sub> – free) / mg L <sup>-1</sup> | 0,23 |
| Δγ(Cl <sub>2</sub> – potrebno) / mg L <sup>-1</sup><br>Δγ(Cl <sub>2</sub> – demand) / mg L <sup>-1</sup>                             | 4,32 |

Budući da u promatranom razdoblju prosječna koncentracija slobodnog Cl<sub>2</sub> u sirovoj vodi zadovoljava iskustveno postavljene granice te da je ta vrijednost vrlo blizu dopuštene maksimalno preporučene vrijednosti koja uzrokuje oksidaciju funkcionalnih skupina ionskih izmjenjivača, i dalje je



Slika 2 – Prosječni rezultati laboratorijskog određivanja masene koncentracije slobodnog Cl<sub>2</sub> u sirovoj vodi prije obrade na flokulatoru KSU45101 za razdoblje od listopada 2009. do kolovoza 2010.

Fig. 2 – Average results of the laboratory determination of free Cl<sub>2</sub> mass concentration in raw water prior to treatment through reactor KSU45101 in the period from October 2009 to August 2010

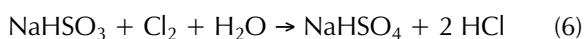
27,6 % ispitanih prosječnih uzoraka izvan iskustvenih vrijednosti. Ako se uzme u obradu navedenih 27,6 % prosječnih uzoraka sirove vode u kojima dolazi do prekoračenja masene koncentracije slobodnog  $\text{Cl}_2$  iznad  $0,30 \text{ mg L}^{-1}$ , dolazi se do podataka prikazanih u tablici 3. Iz podataka u tablici 3 vidljivo je da je od ukupno 91 uzorka, u kojima prosječna masena koncentracija slobodnog klora iznosi  $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ , minimalna vrijednost od  $35 \text{ mg L}^{-1}$  određena u 18 uzoraka, a u 23 uzorka je određena maksimalna koncentracija veća od  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ . Potrebno je spomenuti da najveća masena koncentracija slobodnog klora koja se može odrediti primijenjenom kolorimetrijskom<sup>10,11</sup> metodom iznosi  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Tablica 3** – Statistički pokazatelji prosječnih masenih koncentracija slobodnog  $\text{Cl}_2$  u sirovoj vodi za slučajeve prekoračenja maksimalno iskustvene vrijednosti od  $0,30 \text{ mg L}^{-1}$  za razdoblje od listopada 2009. do kolovoza 2010.

**Table 3** – Statistical indicators of average mass concentration of free  $\text{Cl}_2$  in raw water for exceeding cases of proposed limit value of  $0,30 \text{ mg L}^{-1}$  in the period of October 2009 to August 2010

|   |      | Broj uzoraka<br>sirove vode<br>number of samples<br>of raw water |
|---|------|--|
| $\gamma(\text{Cl}_2 - \text{slobodan})_{\text{prosijek}} / \text{mg L}^{-1}$<br>$\gamma(\text{Cl}_2 - \text{free})_{\text{average}} / \text{mg L}^{-1}$ | 0,50 | 91   |
| $\gamma(\text{Cl}_2 - \text{slobodan})_{\text{max}} / \text{mg L}^{-1}$<br>$\gamma(\text{Cl}_2 - \text{free})_{\text{max}} / \text{mg L}^{-1}$          | 1,0  | 23   |
| $\gamma(\text{Cl}_2 - \text{slobodan})_{\text{min}} / \text{mg L}^{-1}$<br>$\gamma(\text{Cl}_2 - \text{free})_{\text{average}} / \text{mg L}^{-1}$      | 0,35 | 18   |

Kako bi se provela preventivna zaštita funkcionalnih skupina ionskih izmjenjivača u daljnjem procesu obrade izbistrene vode, suvišak slobodnog  $\text{Cl}_2$  u izbistrenoj vodi uklanja se kontinuiranim dodatkom vodene otopine  $\text{NaHSO}_3$  odgovarajuće koncentracije.  $\text{NaHSO}_3$  uklanja slobodni  $\text{Cl}_2$  iz izbistrene vode putem sljedeće kemijske reakcije:<sup>3</sup>



Koncentracija slobodnog  $\text{Cl}_2$  se prije usmjeravanja izbistrene vode na ionski izmjenjivač provjerava svakih 12 sati na procesnom toku ispod mjesta dodavanja vodene otopine  $\text{NaHSO}_3$ . Statističkom obradom 330 prosječnih uzoraka izbistrene vode nakon dodatka vodene otopine  $\text{NaHSO}_3$  dolazi se do podatka da prosječna vrijednost masene koncentracije slobodnog  $\text{Cl}_2$  iznosi manje od  $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ . Pri tome je potrebno naglasiti da niti na jednom ispitanom uzorku nije izmjereno prekoračenje masene koncentracije slobodnog  $\text{Cl}_2$  iznad  $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ . Iz navedenih podataka te podataka o prosječnim vrijednostima navedenim u tablicama 2 i 3 može se zaključiti da je primijenjeni sustav praćenja masenih koncentracija slobodnog  $\text{Cl}_2$  i doziranja plinovitog  $\text{Cl}_2$ , odnosno vodene otopine  $\text{NaHSO}_3$  ograničen s obzirom na tromost sustava.

U tablici 4 prikazane su prosječne vrijednosti pH i m-alkalitet sirove, odnosno izbistrene vode na ulazu/izlazu iz flokulatora, uz prosječnu vrijednost masene koncentracije slobodnog  $\text{Cl}_2$  od  $0,23 \text{ mg L}^{-1}$ . Učinkovita zamjena m-alkalitet razlikom pH je logična iz razloga što se dodatkom

vodenih otopina  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$  neutraliziraju hidrok-sid, karbonat i hidrogenkarbonat, pri čemu dolazi do promjene pH. Titrimetrijskim određivanjem m-alkalitet sirove odnosno izbistrene vode određuju se hidroksid, karbonat i hidrogenkarbonat, što se u slučaju kontinuiranog mjerenja pH-metrom zamjenjuje izravnim očitanjem pH sirove odnosno izbistrene vode.

**Tablica 4** – Prosječni pH i m-alkalitet sirove, odnosno izbistrene vode na ulazu/izlazu iz flokulatora u razdoblju od listopada 2009. do kolovoza 2010.

**Table 4** – Average pH and m-alkalinity values of raw and clarified water at the inlet/outlet of the clarification reactor in the period from October 2009 to August 2010

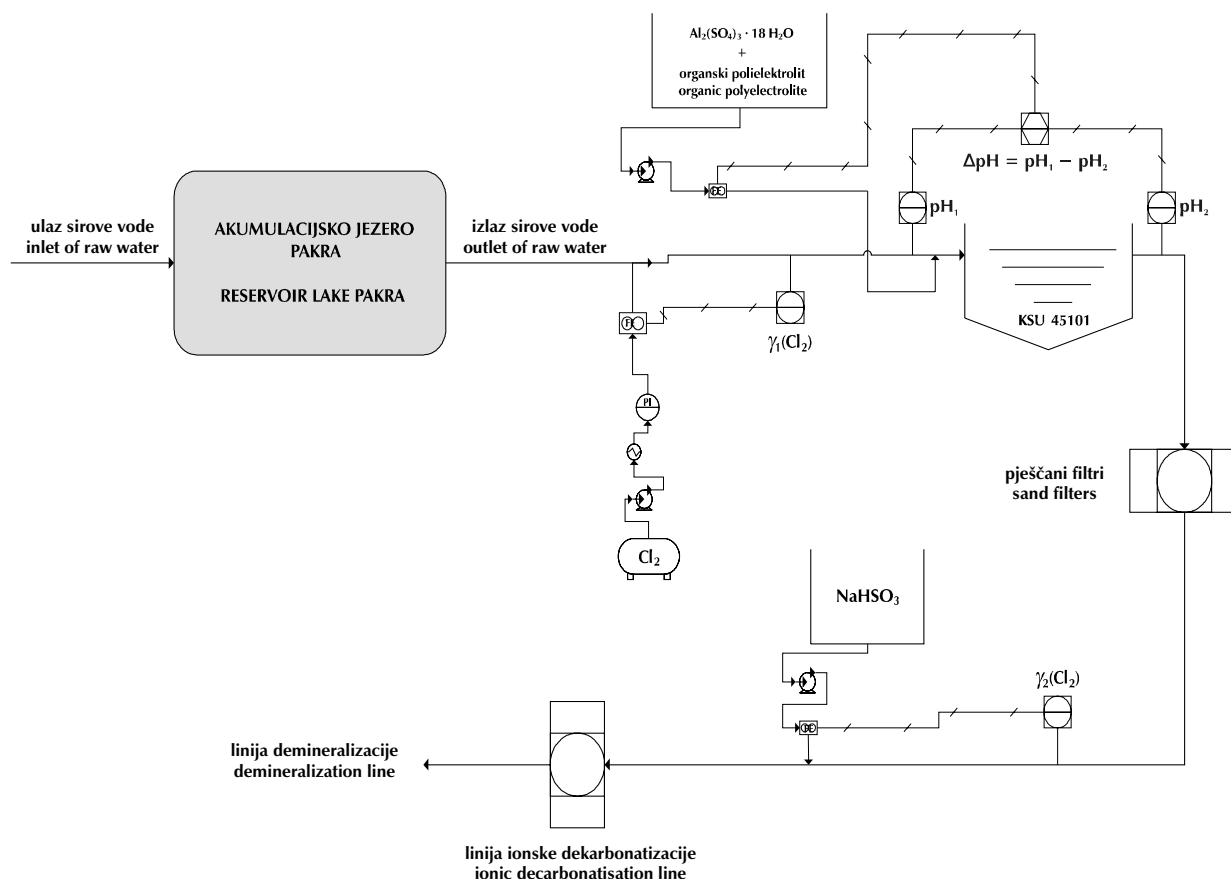
|   | Ulaz sirove<br>vode u<br>KSU45101<br>Inlet of raw<br>water in<br>KSU45101 | Izlaz izbistrene<br>vode iz KSU45101<br>Outlet of clarified<br>water from<br>KSU45101 | Razlika<br>Difference |
|---|---|---|-----------------------|
| pH  | 7,64  | 6,93  | 0,71                  |
| m-alkalitet /<br>$\text{mmol L}^{-1}$<br>m-alkalinity /<br>$\text{mmol L}^{-1}$ | 1,88  | 1,23  | 0,65                  |
| $\gamma(\text{KMnO}_4) / \text{mg L}^{-1}$                                      | 24,00   | 8,76  | 15,24                 |

Na temelju prikazanih laboratorijskih određivanja koncentracija slobodnog  $\text{Cl}_2$ , pH i m-alkalitet u sirovoj i izbistrenoj vodi predložen je poboljšani sustav kontinuiranog praćenja procesa dezinfekcije i bistenja sirove vode koji učinkovito može zamijeniti postojeći sustav. Predloženi poboljšani sustav kontinuiranog praćenja procesa bistenja sirove vode akumulacijskog jezera Pakra za potrebe energetske i proizvodne postrojenja Petrokemije d. d. prikazan je na slici 3.

Ako se uzme u obzir da je planirani utrošak plinovitog  $\text{Cl}_2$   $0,003 \text{ kg m}^{-3}$ , a  $\text{NaHSO}_3$   $0,004 \text{ kg m}^{-3}$  te ako se uzme u obzir da se na godišnjoj razini obradi oko  $6\,500\,000 \text{ m}^3$  sirove vode za potrebe energetske i proizvodne postrojenja Petrokemije d. d., dolazi se do uštede od oko  $3\,000 \text{ kg}$  na plinovitom  $\text{Cl}_2$ , odnosno oko  $13\,000 \text{ kg}$  na  $\text{NaHSO}_3$ . Osim uštede navedenih kemikalija ostvaruje se i učinkovita kontinuirana zaštita ionskih izmjenjivača od eventualne oksidacije funkcionalnih skupina. Kontinuiranim mjerenjem razlike pH na ulazu odnosno izlazu iz flokulatora za bistenje sirove vode dobiva se učinkovit sustav praćenja procesa bistenja sirove vode, koji se do sada oslanjao na vizualnu procjenu operatera te 12-satne laboratorijske analize određivanja m-alkalitet, koje su također pod utjecajem subjektivnog određivanja završne točke titracije na temelju promjene boje indikatora.

## Zaključak

Pokazano je da predloženi poboljšani sustav kontinuiranog procesa praćenja bistenja sirove vode može učinkovito zamijeniti postojeći sustav. Postavljenjem *in situ* kontinuiranih mjerila koncentracija slobodnog  $\text{Cl}_2$  te pH-metara na predložene lokacije omogućila bi se godišnja ušteda na plinovi-



Slika 3 – Procesna shema predloženog poboljšanog kontinuiranog sustava praćenja procesa bistrenja sirove vode akumulacijskog jezera Pakra za potrebe energetskih i proizvodnih postrojenja Petrokemije d. d.

Fig. 3 – Process scheme of proposed improved continuous system of monitoring clarification of the raw water from reservoir lake Pakra for energy and production facilities of Petrokemija d. d.

tom  $\text{Cl}_2$  od 15 %, odnosno na  $\text{NaHSO}_3$  od 50 %. Uz navedene uštede postigao bi se potpuno siguran rad ionskih izmjenjivača i njihova zaštita od eventualne oksidacije funkcionalnih skupina te gubitka radnog kapaciteta izmjene iona. Osim toga, postigao bi se pouzdaniji rad tehnološkog procesa bistrenja sirove vode izbjegavanjem utjecaja operaterova subjektivnog vizualnog određivanja učinkovitosti bistrenja, odnosno laboratorijskog određivanja m-alkaliteta.

- $Q$  – obujamski protok,  $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$   
– volume flow rate,  $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
- $q$  – maseni protok,  $\text{kg h}^{-1}$   
– mass flow rate,  $\text{kg h}^{-1}$
- $\gamma$  – masena koncentracija,  $\text{mg L}^{-1}$   
– mass concentration,  $\text{mg L}^{-1}$
- $V$  – obujam,  $\text{m}^3$   
– volume,  $\text{m}^3$

### Popis simbola List of symbols

- $\text{CaT}$  – kalcijeva tvrdoća,  $^\circ\text{dH}$   
– calcium hardness,  $^\circ\text{dH}$
- $c$  – množinska koncentracija,  $\text{mmol L}^{-1}$   
– amount concentration,  $\text{mmol L}^{-1}$
- $\text{GVE}$  – granična vrijednost emisije  
– emission limit value
- $n. m.$  – nadmorska visina  
– elevation
- $p$  – tlak, bar  
– pressure, bar
- $UT$  – ukupna tvrdoća,  $^\circ\text{dH}$   
– overall hardness,  $^\circ\text{dH}$

### Literatura References

1. S. W. Krasner, M. J. McGuire, J. G. Jacangelo, The occurrence of disinfection by-products in US drinking water, *J. Am. Water Works Assoc.* **81** (1989) 41–53.
2. Z. Song, C. J. William, R. G. J. Edyvean, Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation, *Desalination* **164** (2004) 249–259.
3. P. Jarvis, B. Jefferson, S. A. Parsons, Flocculation characteristics using conventional coagulation for a high doc, low alkalinity surface water source, *Water Research* **40** (2006) 2727–2737.
4. A. Koohestanian, M. Hosseini, Z. Abbasian, The Separation Method for Removing of Colloidal Particles from Raw Water, *Am.-Euras. J. Agric. & Environ. Sci.* **4** (2) (2008) 266–273.

5. V. Korać, Primjena ionskih izmjenjivača, Udruženje za tehnologiju vode, Beograd, 1986., str. 104–105.
6. V. Korać, Tehnologija vode za potrebe industrije, 2. izdanje, Udruženje za tehnologiju vode, Beograd, 1985., str. 63–102.
7. J. R. Brault, Water Treatment Handbook, Vol.1, Degermont, Paris, 1991., str. 131–197.
8. ISO 5667-3:2003, Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples.
9. STP148D-EB, Manual on Industrial Water and Industrial Waste Water, Chapter VI – Sampling and Flow Measurement of Industrial Water and Industrial Waste Water.
10. ASTM 1253-57, Standard Test Methods of Test for Residual Chlorine in Industrial Water.
11. ASTM 1291-57, Standard Test Methods for Chlorine Requirement of Industrial Water and industrial Waste Water.
12. ASTM D1293-99 (2005), Standard Test Methods for pH of Water.
13. ISO 9963-1:1994, Water quality – Determination of alkalinity – Part 1: Determination of Total and Composite alkalinity.
14. ASTM D1067-57T, Tentative Methods of Test for Acidity and Basicity (Alkalinity) in Industrial Water and Industrial Waste Water.
15. ASTM D511-09, Standard Test Methods for Calcium and Magnesium in Water.
16. ISO 6058:1984, Water Quality – Determination of Calcium Content – EDTA titrimetric method.
17. ASTM D1069-58, Standard Methods of Test for Suspended and Dissolved Matter in Industrial Water and Industrial Waste Water.
18. ASTM D1252-58T, Tentative Method of Test for Chemical Oxygen Demand (Dichromate Oxygen Demand) of Industrial Water and Industrial Waste Water.
19. ASTM D1256-59T Tentative Scheme for Analysis of Industrial Water and Industrial Waste Water.
20. E. A. Stern, Theory of the Anharmonic Properties of Solids, *Phys. Rev.* **111** (1958) 786–797.
21. K. J. Hsü, *Physics of Sedimentology*, Springer-Verlag, Berlin, 1986., str. 25–28.

#### SUMMARY

##### Optimization of the Clarification System for Raw Water from the Pakra Reservoir Lake

N. Zečević

The first step in processing raw water from the Pakra lake for use in fertilizer production at Petrokemija is oxidation of total organic carbon matter with gaseous chlorine,  $\text{Cl}_2$ . Thereupon it is clarified and filtered with the help of a clarification reactor and sand filters. Construction of the clarification reactor and process sand filters enables only the removal of the suspended matter from the raw water, without affecting its overall hardness. Process control of the clarification reactor and removal of the suspended matter from the raw water is achieved by adding corresponding mass concentration water solutions of aluminum sulphate,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  and organic polyelectrolyte. The effectiveness of flocculation is carried out by laboratory determination of the m-alkalinity difference between inlet and outlet of raw water from the clarification reactor. For the most effective clarification of raw water, the optimal empirical value of the m-alkalinity difference is  $0.65 \text{ mmol L}^{-1}$  in the pH range of raw water from 7.0 to 8.0. Prior to processing clarified water by ionic decarbonatisation and demineralisation for protection of the ionic exchange resin from excess free  $\text{Cl}_2$ , a corresponding mass concentration of a sodium bisulfite water solution,  $\text{NaHSO}_3$ , is added. An improved system is proposed for continuous measurement of mass concentrations of free  $\text{Cl}_2$  in raw and clarified water, and pH difference value at the inlet and outlet of the clarification reactor. The proposed system can achieve optimal dosage of gaseous  $\text{Cl}_2$  in the raw water, improving the clarification process in the reactor as well as optimal dosage of water solution of  $\text{NaHSO}_3$ . It is shown that the average pH difference from 0.65 to 0.75 at the inlet and outlet of the clarification reactor in the pH range of the raw water from 7.0 to 8.0 is an equally effective replacement for the laboratory determination of m-alkalinity. Also shown is the connection between dosage mass of the gaseous  $\text{Cl}_2$  in the raw water, pH difference value at the inlet and outlet of the clarification reactor and dosage mass of the  $\text{NaHSO}_3$ . The proposed system for the continuous measurement of mass concentration of free  $\text{Cl}_2$  and pH values in the raw and clarified water achieved a better and safer system of processing raw water with annual savings of gaseous  $\text{Cl}_2$  of 15 % and  $\text{NaHSO}_3$  of 50 %.

*Petrokemija d. d., Fertilizer production,  
Facilities for water treatment, 44 320 Kutina, Croatia*

*Received September 1, 2010  
Accepted June 2, 2011*