

# Tvrdoća vode

---

**Pršić, Sara**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:156841>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-24**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Sara Pršić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Sara Pršić

Tvrdoća vode

ZAVRŠNI RAD

Voditelj:

izv.prof.dr.sc. Anita Štrkalj

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof.dr.sc. Damir Hršak – predsjednik

izv.prof.dr.sc. Anita Štrkalj – član

izv.prof.dr.sc. Ivan Brnardić – član

prof.dr.sc. Zoran Glavaš – zamjenski član

Sisak, rujan 2019.

*Zahvaljujem se na strpljenju, vodstvu, utrošenom vremenu i trudu, svoj ustupljenoj literaturi i svim savjetima svojoj mentorici izv.prof.dr.sc. Aniti Štrkalj.*

*Želim se zahvaliti svojim roditeljima i obitelji na svoj pruženoj podršci, strpljenju i vjeri u mene.*

# TVRDOĆA VODE

## **Sažetak**

Tvrdoća vode u prirodi je uzrokovana otapanjem kalcijevih i magnezijevih soli. Voda koja dopire do pojedinih dijelova Zemlje se razlikuje, te je vrlo važno konstantno kontrolirati njezinu tvrdoću kako bi do potrošača dolazila sukladno propisanim vrijednostima. Tvrda voda stvara probleme u industriji kao i u domaćinstvu jer može izazvati materijalne štete, usporiti industrijske procese ili ih u potpunosti onemogućiti. U ovom radu dan je pregled osnovne podjele tvrdoće vode i procesa omekšavanja. Tvrdoća vode se otklanja omekšavanjem koje se provodi potpuno ili djelomično, u toplim ili hladnim uvjetima. Otklanjanje tvrde vode iz industrije se može provesti dodatkom tvari za omekšavanje, ali i pomoću ionskih izmjenjivača.

***Ključne riječi:*** tvrda voda, tipovi tvrdoće vode, omekšavanje, tvari za omekšavanje, ionska izmjena

# **WATER HARDNESS**

## **Abstract**

Hard water is caused by dissolution of calcium and magnesium salts. Water that reaches certain parts of Earth is different. It is important to always control water hardness, so it could reach the consumer in recommended values. Hard water causes problems in industry but as well in households. It can cause material damage, slow down industrial process or stop it all together. In this work it is given the overview of basic water hardness types and ways to soften it. Hard water softens partially or completely in warm or cold environment. Hard water removal in industry can be conducted with softening substances or ion exchanger.

Key words: Hard water, types of hard water, softening, softening substances, ion exchange

# SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆENITO O VODI	2
3. TVRDOĆE VODE	5
3.1 Mjere za tvrdoću vode	7
4. POSTUPCI OMEKŠAVANJA VODE	8
4.1 Kalcijev hidroksid	9
4.2 Natrijev karbonat	10
4.3 Natrijev hidroksid	10
4.4 Fosfati	10
5. UPOTREBA VODE U INDUSTRIJI	11
5.1 Metalurška industrija	11
5.2 Tekstilna industrija	12
5.3 Industrija pića	12
6. OMEKŠAVANJE VODE ZA INDUSTRIJSKE POTREBE	13
6.1 Omekšavanje vode taložnim sredstvima	13
6.2 Ionski izmjenjivači	13
7. ZAKLJUČAK	17
8. LITERATURA	18
Životopis	19

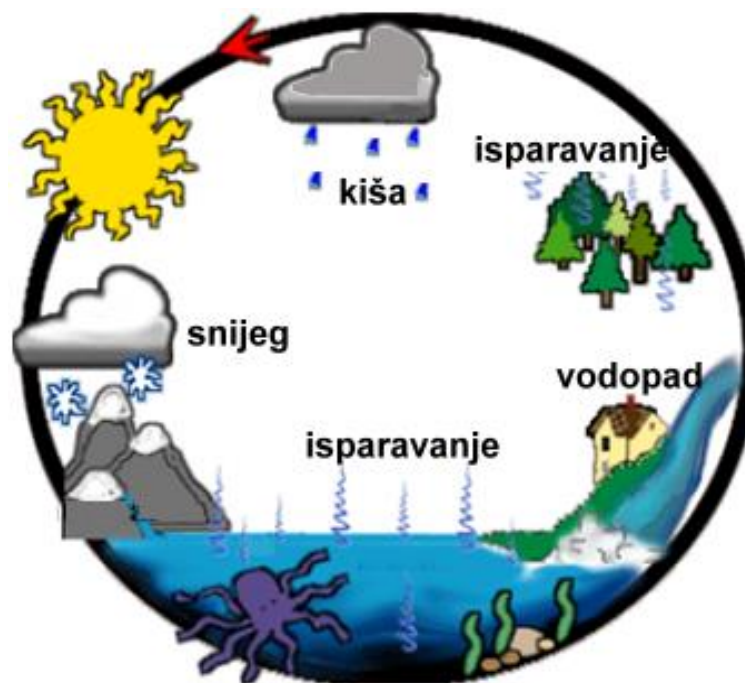
# 1.UVOD

Voda je jedan od najvažnijih uvjeta života u današnjem svijetu. Sav biljni i životinjski svijet je nezamisliv bez nje. Ovisno o izvorima, u vodi su prisutne različite primjese. Tako voda koja prolazi kroz razne minerale postaje njima obogaćena. Kalcit i dolomit obogaćuju vodu s kalcijem i magnezijem. Takva se voda naziva tvrda voda. Poznato je nekoliko tipova tvrdoće: karbonatna, nekarbonatna i ukupna tvrdoća. Kada se ustanovi vrsta tvrdoće provodi se proces omekšavanja odnosno dekarbonizacije koji je djelomičan ili potpun. Budući da se voda koristi i u industriji često ju prije upotrebe treba obraditi (omekšati) tako da se smanji ili u potpunosti ukloni tvrdoća. Tvrda voda je nepoželjna u industriji jer se stvara tzv. kamenac koji uništava opremu i nanosi materijalnu štetu, a osim toga spojevi iz tvrde vode mogu reagirati s tvarima koje se nalaze u proizvodnom procesu te prouzročiti gubitke u proizvodnji. Omekšavanje vode u industriji se može provoditi na razne načine. Neke industrije ovaj problem rješavaju samo zagrijavanjem vode, a neke koriste kemijske tvari za omekšavanje. Proces ionske izmjene je najčešći proces uklanjanja tvrdoće jer je jednostavan, brz i ekonomski isplativ. Također voda koja dopire do potrošača mora biti u dozvoljenim granicama onečišćenja, jer kako čini štetu u industriji čini i u domaćinstvima.



## 2. OPĆENITO O VODI

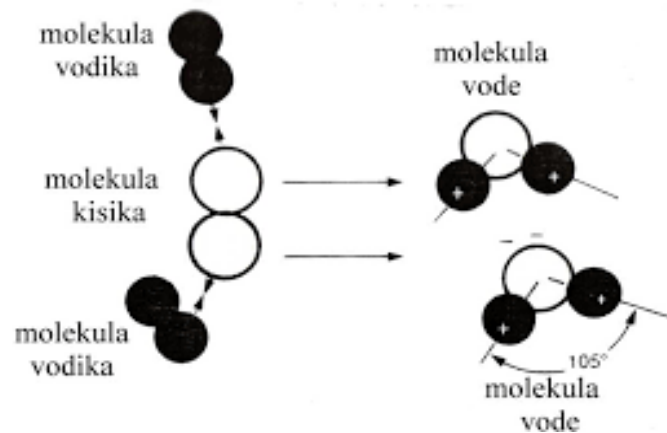
Voda se neprekidno kreće po površini Zemlje. Na taj način također utječe i regulira klimu. Svojim kretanjem osigurava ishranu polovice svjetske populacije koja se upravo oslanjanja na ribolov. Stalno isparavanje i kondenziranje vode čini „Hidrološki ciklus“ slika(1), te tako tijekom godine sa Zemljine površine pod utjecajem sunčeve topline ispari 577.000 km<sup>3</sup>, što predstavlja oko 60 % ukupne biološke vode koja kruži u svim svojim oblicima: slobodna atmosferska, biološka, ona koja je kemijski i fizički vezna u zemljinoj kori i omotaču jezgre.



Slika 1. Prikaz hidrolóškog ciklusa [1]

Voda iz svjetskih oceana se jednom obnavlja u prosjeku svakih 2.320 godina, riječna voda svakih 16 dana, a biološka svakih nekoliko sati. Voda u prirodi gotovo nikada nije u potpuno čistom stanju. Prolazi kroz zemlju i stijene te taloženjem na sebe prikuplja različite vrste otopljenih i suspendiranih zagađivača koji mogu utjecati na kemijski sastav vode i načine njezine upotrebe. Voda mora proći razna ispitivanja prije njezine dostave potrošačima. Takva voda mora biti tretirana, što bi značilo da je u dozvoljenim granicama boje, mutnoće, okusa, mirisa, teških metala i organskih tvari. Također mora biti niske tvrdoće, nekorozivna i bez mogućnosti stvaranja pjene [2].

Iz formule vode H<sub>2</sub>O vidljiva je njezina kompozicija i molekularna masa. Dva atoma vodika su međusobno smještena pod kutom od 105 ° nasuprot atomu kisika, što ju čini asimetričnom. Molekula vode je pozitivno nabijena na strani vodika, a na strani kisika negativno te se zbog tog naziva dipolarnom molekulom. Na taj način dolazi do spajanja molekula, dakle vodik jedne molekule privlači kisik druge molekule. Na slici 2 prikazano je spajanje vodika i kisika u molekulu vode.



Slika 2. Spajanje vodika i kisika u molekulu vode [3]

Vodena para upravo zbog toga posjeduje veliku energiju i tako postaje koristan medij za prijenos energije, koji se kao takav koriste u industrijskim postrojenjima, zgradama i ostalim stambenim prostorima. Ne koristi se samo kao medij za grijanje već i kao medij hlađenja, jer svakom promjenom temperature, ona apsorbira ili daje višak topline [2].

Voda u krutom ili zamrznutom obliku se manje koristi u usporedbi sa svojim tekućim ili plinovitim stanjem. Kristalna struktura vode uzrokuje širenje leda, tako da je gustoća manja od tekućine u kojoj se nalazi. Ako se molekule ne bi ponašale na ovaj način, jezera bi se ledila od dna prema vrhu te život u njima ne bi bio moguć [4].

Voda također ima sposobnost površinske napetosti, što se najlakše može prikazati „plivanjem“ igle na površini vode. Ova sposobnost je objašnjena preko načina vezanja vodika. Zbog ove sposobnosti voda omogućava život biljkama i životinjama koje uzimaju vodu preko korijenja i tkiva [5].

Alkalnost uzrokuju magnezijev i kalcijev hidrogen karbonat, tako da se alkalnost može izjednačiti s karbonatnom tvrdoćom [2].

Provodljivost vode u njezinom prirodnom stanju ovisi u sadržaju otopljenih minerala. Što ih je više otopljeno to je provodljivost veća, što može uzrokovati nekoliko stvari. Što je

veća provodljivost veća je mogućnost vode da djeluje kao korozivni medij. Veća provodljivost znači smanjenje ioniziranih minerala u vodi, ioni su zbijeniji i mogućnost sudaranja je veća. To smanjuje aktivnost i povećava topljivost kalcijevog karbonata i drugih slabo topljivih tvari [2].

Viskoznost vode je jedna od važnijih svojstava vode tijekom njezine obrade. Viskoznost je mjerilo unutarnjeg trenja, tj. slojeva molekula koji se kreću jedan preko drugog. Povećanjem temperature, unutrašnje trenje pada. Zahvaljujući tome, soli i plinovi se lakše rasprostiru kroz zagrijanu vodu i pospješuju kemijsku obradu vode i proces taloženja postaje brži i bolji [2].

pH određuje kiselo ili bazno stanje vode. Kisele tvari se razlažu na ione vodika ( $H^+$ ), a bazni se razlažu na ione hidroksida ( $OH^-$ ), odnosno pH vrijednost izražava aktivnost iona vodika. Skala pH se kreće od 0 što označava ekstremnu kiselost do 14 što označava ekstremne bazne uvijete, a vrijednost od  $pH=7$  smatra se neutralnom. Stoga se može zaključiti da je smanjenje pH vrijednosti jednako povećanju koncentracije iona vodika. Prirodna voda primjerice ima manju pH vrijednost i iznosi od 5,5 do 6,0. Većina mekih voda ima pH vrijednost između 6,0 i 7,0, a vode s vrijednostima ispod 7,0 obično sadržavaju ugljični dioksid i druge kisele sastojke [2].

Tvrdoća vode je svojstvo poznato još od davne prošlosti i to kroz uporabu vode u domaćinstvima za pranje rublja. Tvrde vode su zahtijevale puno više sapuna za proizvodnju sapunice i pjene, te su ljudi bili prisiljeni sakupljati kišnicu. Sapun je bio jedan od prvih pokazatelja koji je kemičarima ukazao na tvrdoću vode, te su težili pronalasku rješenja za ovaj problem, koristeći upravo sapun. Tvrdoću vode opisuju količine kalcija i magnezija u vodi [6].

Razina zagađenosti vode mjeri se sadržajem zagađivača u milijunu iste jedinice vode (ppm). Voda koja nije kemijski čista u principu je zagađena te je tako vrlo važno definirati nivo zagađenosti vode koji nije štetan za život, misleći i na floru i faunu [2]. Jedna od bitnih stvari je zaštita vode od zagađenosti. Kao osnovni zagađivači mogu se izdvojiti industrijski pogoni i tehnološki procesi koji za vrijeme proizvodnje ispuštaju tehnološku vodu u vodotoke te ih na taj način zagađuju štetnim tvarima bez njihove prvobitne obrade i redukcije istih u dozvoljene granice. Kemijska sredstva koja se koriste u poljoprivredi poput pesticida, herbicida i umjetnih gnojiva koriste se često bez dovoljne kontrole te dopijevaju u rijeke i potoke. Gradski odvodi su jedni od osnovnih zagađivača. Za sprječavanje ovakvih zagađenja potrebno je provesti plan sanacija otpadnih voda i dovesti

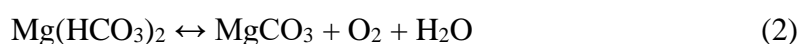
svako zagađenje u dozvoljene propisane granice, te bi također bilo poželjno provoditi češću analizu takvih voda [2].

### 3.TVRDOĆA VODE

Glavni izvori tvrdoće vode u prirodi su polivalentni ioni iz sedimentnih stijena. Kalcij i magnezij su dva glavna iona prisutna u većini sedimentnih stijena, najčešće vapnenac, kalcit i dolomit [7]. Stoga se tvrdoća vode i klasificira u odnosu na sadržaj kalcijevih i/ili magnezijevih soli. Osnovna podjela tvrdoće vode je na ukupnu, karbonatnu i nekarbonatnu tvrdoću.

**Ukupnu tvrdoću (UT)** sačinjavaju sve u vodi topive kalcijeve i magnezijeve soli, ali i one koje su vezane na ugljičnu kiselinu u obliku bikarbonata i karbonata, kao i one, koje su vezane na sumpornu, solnu i dušičnu kiselinu [8].

**Karbonatnu tvrdoću (KT)** čine svi kalcijevi i magnezijevi bikarbonati i karbonati. Zagrijavanjem vode na temperaturi od 90-100 °C, u vodi se raspadaju svi topljivi kalcijevi i magnezijevi bikarbonati na teško topive karbonate i slobodnu ugljičnu kiselinu prema sljedećim reakcijama (1 i 2):



Iz toga dolazi naziv za karbonatnu tvrdoću, prolazna tvrdoća, odnosno ona koja se može ukloniti zagrijavanjem.

Pojam prolazne tvrdoće nije adekvatan budući da su kalcijevi i magnezijevi bikarbonati topljivi u vodi i kod sobne temperature ako se nalaze u prisustvu ugljične kiseline. Zagrijavanjem vode se samo izlučuju teško topljivi karbonati i to ne kvantitativno [8].

**Nekarbonatnu tvrdoću (NT)** predstavljaju ostale kalcijeve i magnezijeve soli, a njih čine sulfati, kloridi, nitrati i silikati. Ona se izračunava obično iz razlike tj.  $\text{NT} = \text{UI} - \text{KT}$  [8].

U tablici 1 prikazan je pregled kalcijevih i magnezijevih soli koje se mogu naći otopljene u vodi.

Tablica 1. Pregled kalcijevih i magnezijevih soli koje se mogu naći otopljene u vodi [8]

VRSTA TVRDOĆE	SOLI
Karbonatna tvrdoća	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
	$\text{CaCO}_3$
	$\text{MgCO}_3$
Nekarbonatna tvrdoća	$\text{CaSO}_4$
	$\text{MgSO}_4$
	$\text{CaCl}_2$
	$\text{MgCl}_2$
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$
	$\text{CaSiO}_3$
$\text{MgSiO}_3$	

**Ostatna tvrdoća (OT)** je pojam koji se koristi za svu ostalu tvrdoću. Ona ostaje u vodi nakon procesa omekšavanja vode kemijskim taložnim sredstvima.

Modernizacijom pripreme vode pomoću ionskih izmjenjivača, uvedena su dva nova pojma tvrdoće vode: anionska i bazna tvrdoća vode [8].

Anionska tvrdoća (AT) je zbroj aniona klorida ( $\text{Cl}^-$ ), sulfata ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) i nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ). Izražava se u ekvivalentnoj količini mg/L CaO, bez obzira na koje su katione vezani spomenuti anioni [8].

Bazna tvrdoća (BT) je zbroj karbonatne tvrdoće, alkalijevih bikarbonata (ABK) i anionske tvrdoće :

$$\text{BT} = \text{KT} + \text{ABK} + \text{AT} \quad (3)$$

### 3.1 Mjere za tvrdoću vode

Tvrdoća je uzrokovana od strane spojeva kalcija i magnezija i različitih drugih elemenata.

Generalna raspodjela klasifikacije voda je:

- 0 do 60 mg/L kalcijeva karbonata je klasificiran kao meka voda;
- 61 do 120 mg/L kalcijeva karbonata kao srednje tvrda;
- 121mg/L kalcijeva karbonata kao tvrda;
- više od 180 mg/L kalcijeva karbonata kao jako tvrda.

Podzemne vode su obično tvrde vode jer se voda kreće kroz zemlju, često je u kontaktu sa stijenama te pritom razgrađuje male količine minerala. Korištenje tvrde vode u industriji stvara veliki problem te se ona prije upotrebe mora omekšati što predstavlja znatan financijski izdatak. Korištenje tvrde vode može nanijeti veliku štetu na opremi [9].

Tvrdoća vode se izražava u mg/L CaCO<sub>3</sub>, ali i u mg/L CaO, odnosno preko njemačkih, francuskih i engleskih stupnjeva tvrdoće [10]:

- 1 njemački stupanj tvrdoće = 10 mg CaO u 1 litri vode,
- 1 francuski stupanj tvrdoće = 10 mg CaCO<sub>3</sub> u 1 litri vode,
- 1 engleski stupanj tvrdoće = 10 mg CaCO<sub>3</sub> u 0,7 litara vode.

U praksi se najčešće tvrdoća vode izražava preko njemačkih stupnjeva tvrdoće (°nj). U tablici 2 prikazan je odnos tvrdoće vode i °nj.

Tablica 2. Odnos tvrdoće vode i °nj [10]

TIP VODE	mg/L CaCO <sub>3</sub>	NJEMAČKI STUPNJEVI, °nj
Meka	< 71,4	<4
Lagano tvrda	71,4-142,8	4-8
Umjerenno tvrda	142,8-321,4	8-18
Tvrda	321,4-535,7	18-30
Jako tvrda	<535,7	<30

U tablici 3 prikazan je pregled tvrdoće vode u nekim hrvatskim gradovima.

Tablica 3. Pregled tvrdoće vode u nekim hrvatskim gradovima [10]

GRAD	TVRDOĆA	
	mg CaCO <sub>3</sub> /L	°nj
ZAGREB	670	366
SPLIT	203	11,4
OSIJEK	294,6	16,5
DUBROVNIK	215	12
RIJEKA	125,5	7
PETRINJA	183	10,2
SISAK	205	11,2

## 4. POSTUPCI OMEKŠAVANJA VODE

Omekšavanje vode je izuzetno važan postupak posebno za industriju. Na ovaj način se uklanjaju soli koje čine tvrdoću vode i samim time umanjuju štete koje mogu nastati upotrebom tvrde vode. Kalcijevi i magnezijevi ioni u tvrdoj vodi stvaraju kamenac, a on se nakuplja u cijevima, ventilima, spremnicima i sl. Kamenac nakupljen u cijevima smanjuje protok vode i može uzrokovati savijanje cijev. Osim toga smanjuje brzinu protoka smanjujući tlak, te se nakon nekog vremena cijevi mogu u potpunosti začeptiti [8].

Na slici 3 prikazana je cijev u kojoj se nalazi nataložen kamenac nastao uslijed upotrebe tvrde vode.



Slika 3. Cijev s nataloženim kamencem [11]

Omekšavanje odnosno dekarbonizacija vode se provodi djelomično ili potpuno. Ako se uklanjaju samo soli koje čine karbonatnu tvrdoću, provodi se djelomično omekšavanje vode. Ovaj proces se može provesti u toplim ili u hladnim uvjetima. Često je djelomično omekšavanje dio tehnoloških procesa nekih industrija gdje predstavlja pripremu rashladne vode. Ovakav tip omekšavanja vode se rijetko koristi jer troši puno energije tijekom zagrijavanja iako se smatra najjednostavnijim načinom otklanjanja prolazne tvrdoće vode. Za ovaj proces omekšavanja voda se samo zagrijava bez dodatka kemijskih sredstava [5].

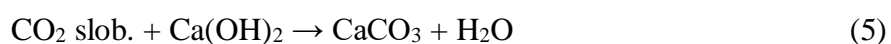
U slučaju kada se iz vode žele ukloniti soli koje čine ukupnu tvrdoću provodi se potpuno omekšavanje vode. Ovaj postupak se obično provodi dodatkom kemijskih sredstava. Miješanje vode s kemikalijama ima niz loših strana, ako je omekšavanje vode ovisno o sastavu vode, suvišku kemikalija, vremenu i temperaturi reakcije [8].

Ovisno o sastavu vode kao taložna sredstva upotrebljavaju se sljedeća kemijska sredstva [8]:

- kalcijev hidroksid (vapno),
- natrijev karbonat (soda),
- lužina,
- soli fosforne kiseline.

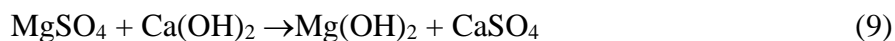
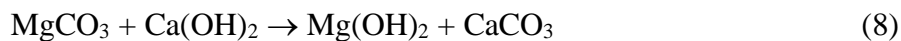
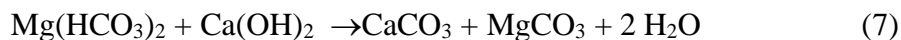
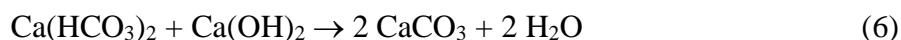
## 4.1 Kalcijev hidroksid

Kalcijev hidroksid, odnosno vapno upotrebljava se kao zasićena vapnena voda ili vapneno mlijeko. Koeficijent topivosti vapna je negativan, što znači da se lakše topi kod niskih temperatura (1,25 g/L na 25 °C). Kod viših temperatura potrebna je primjena uređaja za dekarbonizaciju s vapnenom vodom ograničenog kapaciteta do max. 50 t/h. U hladnim uvjetima vapno reagira s kalcijevim solima karbonatne tvrdoće i slobodnom ugljikovom kiselinom prema jednadžbama (4 i 5) [8]:





Pri temperaturama iznad 80 °C vapno reagira sa solima koje čine karbonatnu tvrdoću, ali i sa solima magnezijeve nekarbonatne tvrdoće prema sljedećim jednadžbama (6-10) [8]:



## 4.2 Natrijev karbonat

Natrijev karbonat se upotrebljava kao tzv. kalcinirana soda bez kristalne vode. Koristi se za potpuno omekšavanje vode. Taj postupak se provodi nakon dodatka vapna ili lužine. Natrijev karbonat reagira samo s preostalim solima nekarbonatne tvrdoće te s  $\text{CaCl}_2$  i  $\text{CaSO}_4$ , koji nastaju reakcijom vapna s magnezijevim solima nekarbonatne tvrdoće. Rijetko kad se sam natrijev karbonat koristi za omekšavanje vode jer ne reagira s karbonatnom tvrdoćom i slobodnom ugljičnom kiselinom [8].

## 4.3 Natrijev hidroksid

Obično se kao lužina u postupku omekšavanja koristi  $\text{NaOH}$  koji se još trivijalno naziva kaustična soda. Lužina je skuplja od natrij karbonata, ali je aktivnija. Kod potpunog omekšavanja vode samo s lužinom, ona se dodaje u vrućim uvjetima, te oslobođeni  $\text{CO}_2$  ne sudjeluje u reakciji. Voda u tom slučaju omekšava samo s lužinom. Trajanje ove reakcije iznosi pola sata [8].

## 4.4 Fosfati

Omekšavanje vode do sad spomenutim taložnim sredstvima, daje najbolje rezultate uz dodatak sredstava u suvišku kod temperature omekšavanja iznad 80 °C. Uvođenjem natrijevog fosfata u tehnologiju obrađivanja vode uvidio se veliki pomak kod omekšavanja vode pomoću taložnih sredstava. No omekšavanje fosfatima je vrlo skup postupak i upotrebljava se samo za uklanjanje ostataka tvrdoće iz vode za napajanje nakon omekšavanja vode s taložnim sredstvima.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  brzo i potpuno reagira sa solima

preostale karbonatne i nekarbonatne tvrdoće, pri čemu se taloži  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  i  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . Za direktno omekšavanje netretirane vode se rijetko kada upotrebljava ne samo zato jer je skup nego i zbog činjenice da u reakciji sa solima karbonatne tvrdoće stvara  $\text{NaHCO}_3$ , koji se dalje u kotlu raspada u  $\text{NaOH}$  i otpušta slobodnu ugljičnu kiselinu prema reakciji (11):



Zbog toga se direktno omekšavanje obavlja samo u slučajevima kada je netretirana voda vrlo mekana odnosno s niskom karbonatnom tvrdoćom.

Napojna voda mora biti dobro otplinjena prije dodavanja amonijevog fosfata, jer u protivnome amonijak u prisustvu kisika može korozivno djelovati na bakrene i mesingane dijelove armature. Dodatkom fosfata može se postići tvrdoća vode od 0,1-0,3 °nj, a velik suvišak fosfata može imati i štetne posljedice. Kod napojnih voda iznad 0,3 °nj može doći do potpunog taloženja fosfatnog mulja u napojnom rezervoaru. Danas se najviše upotrebljavaju metapolifosfati kao npr. natrijheksa-metafosfat, kalij-metafosfat, natrij-tripolifosfat, heksanatrij-tetra-polifosfat [8].

## 5. UPOTREBA VODE U INDUSTRIJI

Tvrda voda uvelike utječe na industriju, a može se reći da u svakoj industrijskoj primjeni treba koristiti obrađenu vodu, a ne tvrdu.

### 5.1. Metalurška industrija

Taljenjem uložka u elektrolučnoj peći za proizvodnju čelika dobiva se talina određenog kemijskog sastava i temperature oko 1650 °C. Proces se nastavlja kontinuiranim lijevanjem pri čemu se rastaljeni čelik ispušta iz livnog lonca, prolazi kroz razdjelnik i ulijeva u vodom hlađeni bakreni kristalizator (ili više njih) gdje dolazi do djelomičnog skrućivanja čelika. Bakreni katalizator je tako toplinski najopterećeniji dio uređaja za kontinuirano lijevanje čelika. Zbog toga se intenzivno hladi vodom s vanjske strane. Kvaliteta rashladne vode je vrlo važna jer tvrda rashladna voda može uzrokovati taloženje kamenca na vanjskoj stijenci kristalizatora, ali i u cjevovodima kroz koje dolazi voda do

kristalizatora. S time se smanjuje prijenos topline sa stjenke kristalizatora na rashladnu vodu, što može uzrokovati njegovu deformaciju te u krajnjem slučaju progorijevanje. Neadekvatno hlađenje kristalizatora može uzrokovati prekid lijevanja, prolijevanje taline te deformaciju i pukotine na kontinuirano lijevanim čeličnim poluproizvodima, čime se u konačnici povećava škart. Unatoč pripremi kvalitetne rashladne vode, potrebno je provesti kemijsku obradu rashladne vode s ciljem otklanjanja soli koje vodu čine tvrdom zbog smanjenja troškova popravaka opreme i potrebe za stalnim održavanjem, koji se odražavaju na proizvodnju [12].

Osim u spomenutu svrhu, u metalurškoj industriji se većina vode koristi za hlađenje opreme. U rashladnim tornjevima voda se koristi kao medij za prijenos topline. Ako se koristi tvrda voda, kalcij i magnezij uzrokuju nakupljanje kamenca koji smanjuje protok vode, te tako otežava prijenos topline i smanjuje sveukupnu temperaturu tornjeva. U tvrdoj vodi se nalaze različiti metali, te se ponašaju kao elektroliti što također djeluje korozivno. Kada se u parnom kotlu koristi tvrda voda, nastaju kristalne naslage kalcijevog karbonata, kalcijevog sulfata, magnezijevog karbonata i sl.. Ove netopljive krutine su uzrokovane toplinskim raspadom bikarbonatnih iona iz prolazne tvrdoće. Vapnena vlaga koja je nastala ovim procesima smanjuje učinkovitost grijanja. Stoga je potrebno dodatno grijanje, te pregrijavanje metalnog kotla. Proces pregrijavanja može jako oštetiti metalni kotao. U daljnjem transportu vode cjevovodom može predstavljati isti problem [13].

## 5.2 Tekstilna industrija

Tvrda voda u tekstilnoj industriji utječe na bojenje tkanine, pranje i završni proces. U procesnom dijelu pranja, tvrda voda čini pređu tvrdom za rad, na dodir uzrokuje osjećaj svrbeži te čini dio pranja nemoguć jer stvara kamenac. Tvrda voda koja u sebi sadrži željezo stvara žutu boju na tkaninama, smanjuje intenzitet boja i ne ravnomjerno bojenje te stvara neugodne mirise na tkanini [13].

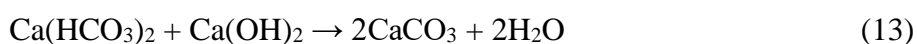
## 5.3 Industrija pića

Voda koja se koristi u proizvodnji pića za široku konzumaciju je jako osjetljiva te. Takva voda ne smije u sebi sadržavati nikakve zagađivače niti mikroorganizme. Ako se tvrda voda koristi u ovim procesima može promijeniti boju gaziranih pića, okus i miris. Također može izazvati stvaranje naslaga i smanjenje kvalitete proizvoda [13].

## 6. OMEKŠAVANJE VODE ZA INDUSTRIJSKE POTREBE

### 6.1 Omekšavanje vode taložnim sredstvima

Dekarbonizacija vode vapnom može se provoditi na hladno i na toplo. U procesu dekarbonizacije na hladno, vapno reagira s tvrdoćom koja pripada slobodnoj ugljičnoj kiselini i solima karbonatne tvrdoće prema jednadžbama (12 i 13)



Tako se uklanja  $\text{CO}_2$  i snižava ukupni sadržaj otopljene soli karbonatne tvrdoće jer nastaje netopljivi talog  $\text{CaCO}_3$  i voda. Ujedno se snižava sadržaj željeza, organskih onečišćenja i mehaničkih onečišćenja. Postupak se provodi u taložnim reaktorima ili u brzim reaktorima koji se danas najviše koriste. Ovaj postupak je izuzetno efikasan s vodama koje imaju visoku karbonatnu tvrdoću. Brzi reaktor je konusnog oblika u kojemu se ostvaruju uvjeti turbulentnih strujanja i dobar kontakt reaktanata, što znači povećana brzina reakcija. Vapno i voda uvode se u dno brzog reaktora velikom brzinom. U reaktor se još dodaje kremenij pijesak koji djeluje katalitički na brzinu i rast produkata. Nakon rasta produkata na oko 2 mm uklanjaju se iz reaktora ispuštanjem na njegovom dnu, te se na taj način otklanjaju produkti taloženja vapnom. Iz brzog reaktora nakon ovog postupka izlazi bistra voda koja prelazi preko piješčanog filtra i time završava proces dekarbonizacije [14].

### 6.2 Ionski izmjenjivači

Koriste se u tehnološkim obradama vode za industrijsku potrebu te ih možemo koristiti za procese kao što su:

#### **Dekarbonizacija vode slabo kiselom ionskom izmjenom**

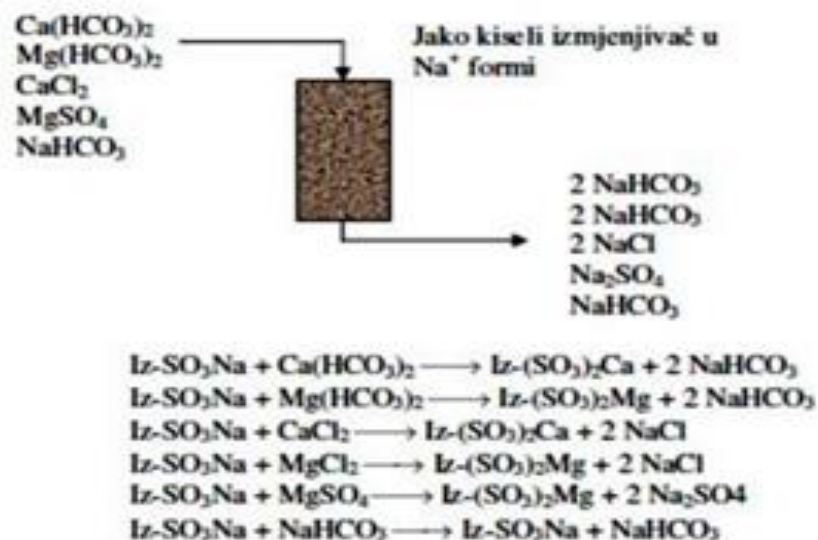
Ovaj postupak se provodi uvođenjem netretirane vode određenom brzinom u kolonu slabo kiselog izmjenjivača. Temelji se na tome da ionski izmjenjivači imaju svojstvo izmjene

iona, u ovom slučaju kationa s kationima iz vode. Ti izmjenjivi kationi, kationi iz izmjenjivača vezani su na slabo disociranu kiselu aktivnu grupu, primjerice karboksilnu grupu  $-\text{COOH}$ . Ta grupa ima nizak stupanj disociranosti, te utjecaj pH vrijednosti medija na disociranost. Ovaj izmjenjivač uspješno vrši izmjenu u određenom području pH vrijednosti.

Izmjena je uspješna samo u slučaju soli slabih kiselina, npr. karbonatne kiseline, tj. soli karbonatne tvrdoće koju čine  $\text{Ca}^{2+}$  ili  $\text{Mg}^{2+}$  bikarbonati. Tada se vrši zamjena kationa  $\text{Ca}^{2+}$  ili  $\text{Mg}^{2+}$  s  $\text{H}^+$  ionom iz  $-\text{COOH}$  grupa, pri tome nastaje slaba kiselina  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Odnosno vrši se proces dekarbonizacije na  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Soli karbonatne tvrdoće,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , bikarbonati, reagiraju s ionskim izmjenjivačem tako što se na izmjenjivač vežu kationi  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , a u vodu prelaze  $\text{H}^+$  ioni. Oni s bikarbonatima stvaraju slabo disociranu ugljičnu kiselinu, koja se nakon ovog postupka otklanja postupkom otplinjavanja. Voda koja je nastala ovim postupkom naziva se dekarbonizirana voda i u sebi sadržava soli nekarbonatne tvrdoće [14].

### **Omekšavanje vode neutralnom ionskom izmjenom**

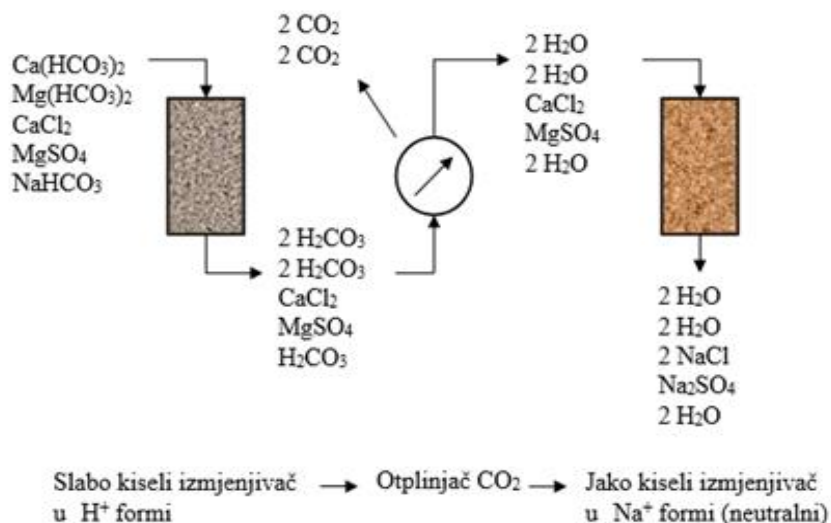
Ovaj postupak korištenja ionskog izmjenjivača za otklanjanje tvrdoće vode se koristi na svim mjestima gdje postoji opasnost od nakupljanja kamenca. Proces je vrlo važan za pripremu vode za kotlove i rashladna postrojenja kako bi se spriječila mogućnost taloženja kamenca. Navedeni postupak omekšavanja vode gotovo se uvijek provodi obradom jako kiselim kationskim izmjenjivačima u natrijevoj formi. Ovim procesom se otklanjaju svi kalcijevi i magnezijevi ioni i zamjenjuju se s ekvivalentnom količinom natrijevih iona koji se otpuštaju na način prikazan na slici 4. Voda koja se dobiva ovim procesom naziva se omekšana voda i u sebi više ne sadrži ukupnu tvrdoću. Ovakva voda također ima pH neutralan od kuda dolazi i naziv neutralna izmjena, a jako kiseli izmjenjivač u natrijevoj formi se naziva neutralni ionski izmjenjivač [14].



Slika 4. Omekšavanje vode neutralno ionskom izmjenom [15]

### Omekšavanje vode uz prethodnu dekarbonizaciju

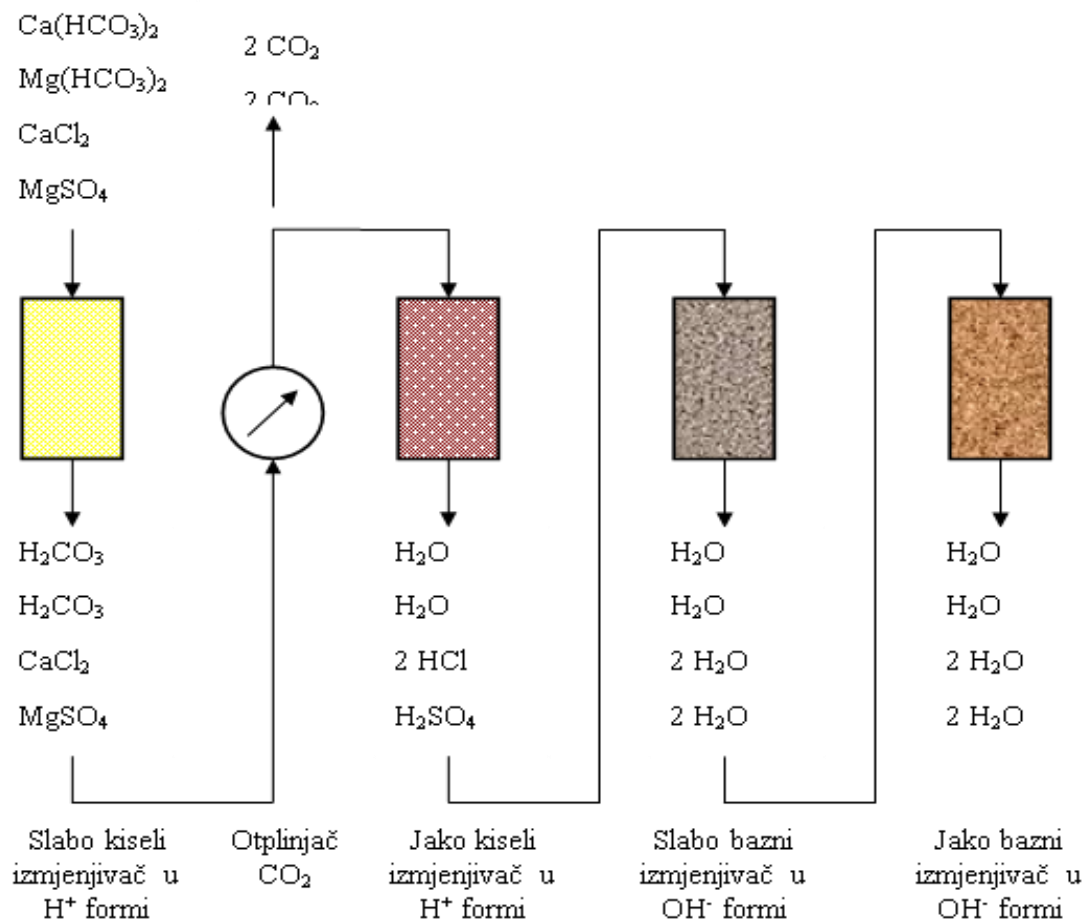
Ovaj postupak omekšavanja vode koristi se kada voda ima povišenu tvrdoću. Proces se provodi na način da se u isto vrijeme i u istoj koloni odvija i dekarbonizaciju i omekšavanje vode (slika 5). Ionski izmjenjivač istovremeno sadrži slabe karboksilne grupe, koji djeluju kao slabo kiseli izmjenjivači i jako kisele sulfonske grupe u natrijevoj formi koji djeluju kao neutralni izmjenjivači [16].



Slika 5. Omekšavanje uz prethodnu dekarbonizaciju [16]

## Demineralizacija vode ionskom izmjenom

U procesu demineralizacije se koristi jako bazni anionski izmjenjivač u  $\text{OH}^-$  formi te se nikada ne smije dovoditi netretirana voda koja sadrži katione kalcija i magnezija. Zbog toga se ovakva postrojenja grade u kolonama (slika 6). Za proces otklanjanja u koloni se koristi slabo kiseli izmjenjivač koji uklanja soli karbonatne tvrdoće. Uporaba otplinjača je vrlo bitna u ovom procesu. Otplinjač  $\text{CO}_2$  otplini nastalu karbonatnu kiselinu ( $\text{CO}_2$ ) bez ostataka kemikalija. Ovaj tip izmjenjivača iziskuje niske troškove za postrojenja [15].



Slika 6. Demineralizacija vode ionskom izmjenom [15]

## 7. ZAKLJUČAK

- Tvrdoća vode uzrokovana je prisutnošću kalcijevih i magnezijevih iona. Prema tome se dijeli na karbonatnu, nekarbonatnu i ukupnu tvrdoću. Mjere tvrdoće se izražavaju u njemačkim, engleskim i francuskim stupnjevima.
- Dekarbonizacija vode provodi se u hladnim i toplim uvjetima. Pomoću topline se provodimo djelomično omekšavanje a dodatkom sredstava za omekšavanje (kalcijev hidroksid, natrijev karbonat, natrijev hidroksid i fosfati) provodi se potpuno omekšavanje vode.
- Tvrda voda uzrokuje velike štete u industriji te ju je potrebno prije uporabe otkloniti.
- Najčešće se omekšavanje vode provodi u taložnim reaktorima i ionskom izmjenom.
- Ionska izmjena je najekonomičniji način obrade tvrde vode.



## 8. LITERATURA

- [1]<https://portal.uniri.hr/system/resources/docs/000/001/741/original/Predavanja>  
(10.09.2019)
- [2] M. Bogner, M. Stojanović, O vodama, ETA Beograd, Beograd, 2006.
- [3][https://www.google.hr/search?q=Spajanje+vodika+i+kisika+u+molekulu+vode&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjR6ajx8sTdAhVswYsKHU-xD0gQ\\_AUICigB&biw=1366&bih=662#imgrc=OXccNxy6ZuBeGM](https://www.google.hr/search?q=Spajanje+vodika+i+kisika+u+molekulu+vode&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjR6ajx8sTdAhVswYsKHU-xD0gQ_AUICigB&biw=1366&bih=662#imgrc=OXccNxy6ZuBeGM): (01.09.2019)
- [4] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [5] F. N. Kemmer, Nalkov priručnik za vodu, Jugoslavenska istraživačka akademija, Beograd, 2005.
- [6] F. Briški, Zaštita okoliša, Interna skripta za studente preddiplomskih studija Ekoinženjerstvo i Kemijsko inženjerstvo, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
- [7] World Health Organisation, Calcium and Magnesium in Drinking Water Public Health Significance, WHO library Cataloguing-in-Publication Data, Switzerland, 2009.
- [8] V. Korać, Tehnologija vode, Sveučilište Zagreb, Zagreb, 1962.
- [9][www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/hardness-water?qt-science\\_center\\_objects=0#qt-science\\_center\\_objects](http://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/hardness-water?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects) (01.09.2019.)
- [10] Ž. Dadić, Priručnik o temeljnoj kakvoći vode u Hrvatskoj, Zagreb, 2011.
- [11]<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/95/TuberiaCalcio.jpg> (01.09.2019)
- [12] F. Lukša, D. Čurlin, Održavanje i kemijska obrada primarnog kruga rashladnog sustava konti-lijevaonice u „Željezari Split“, Održavanje i eksploatacija, 12 (1999)3, 21-23.
- [13] W. W. Eckenfelder, D. L. Ford, A. J. Englande, Industrial water quality, The McGraw-Hill Companies, New York, 2009.
- [14] P. Krolo, Vježbe iz tehnoloških procesa anorganske industrije, Sveučilište u Splitu Kemijsko-Tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2000.
- [15] I. Mijatović, M. Matošić, Tehnologija vode, Prehrambeno – biotehnološki fakultet Zagreb, Zagreb, 2009.
- [16] J. E. Salmon, D. K. Hale, Ion exchange: A laboratory manual, Academic Press, New York, 1959.

# ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Sara Pršić

Datum i mjesto rođenja: 24. siječanja 1997. godine, Sisak

Adresa: Slatinska 9, 44250 Petrinja

Mobitel: 099/681-1739

Obrazovanje:

2003. - 2011. Osnovna škola Mato Lovrak, Petrinja

2011. - 2015. Srednja škola Petrinja

2015. – Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, preddiplomski studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

Radno iskustvo :

-rad preko student servisa

Dodatna znanja i vještine :

- aktivno i svakodnevno korištenje MS Office paketa

- C2 kategorija engleskog jezika, B1 kategorija njemačkog jezika