

ROVNOVÁŽNÉ KONCENTRACE VÁPŇÍKU A HOŘČÍKU VE VODĚ PŘI KONTAKTU S KALCITEM NEBO DOLOMITEM

**prof. Ing. Václav Janda, CSc.¹⁾, Ing. Marek Šváb, PhD.¹⁾,
doc. Ing. Ondra Šrámek, MSc, PhD.^{2,3)}**

¹⁾ VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, jandav@vscht.cz, svabm@vscht.cz

²⁾ OPV s.r.o, Bělohorská 31, 169 00 Praha 6, srondra@yahoo.com

³⁾ Dep. of Earth Sciences, National Cheng Kung University (NCKU), Tainan, Taiwan

Často bývá doporučováno, aby se málo mineralizované nebo demineralizované vody mineralizovaly pomocí průtočné kolony, která je naplněna dolomitem nebo vápencem. Voda protékající přes náplň ji má rozpouštět a sama se tak obohacovat vápníkem a hořčíkem v případě dolomitu, popřípadě jen vápníkem v případě vápence. Nechceme zde rozebírat zda je nutné, aby pitná voda obsahovala vápník a hořčík. To je věc hygienických orgánů, potažmo MZ ČR. Naše otázka zní, jakých koncentrací vápníku a hořčíku při tomto způsobu úpravy skutečně můžeme dosáhnout.

Vypočítat exaktně koncentraci rozpuštěného vápníku a hořčíku po průchodu vody mineralizační kolonou je v podstatě nemožné, neznáme-li dosti přesně průtočnou rychlost vody, zrnění dolomitu (respektive jeho specifický povrch), koncentraci rozpuštěného oxidu uhličitého atd. Jsme však schopni vypočítat koncentraci vápníku a hořčíku ve vodě, je-li tato v rovnováze s tuhou fází za statických podmínek. Dvěma krajními případy jsou pak (1) systém, kdy je voda v rovnováze s tuhou fází a je oddělena od plynné fáze (resp. není v kontaktu se vzdušným oxidem uhličitým), a (2) systém, kdy je tuhá a kapalná fáze v rovnováze ještě se vzduchem (a tedy s oxidem uhličitým za daného parciálního tlaku). Tyto rovnovážné koncentrace jsou samozřejmě koncentracemi maximálními i pro průtočný systém za daných podmínek a vyšší koncentrace, než rovnovážné nelze ani z průtočného systému samozřejmě získat.

V rovnovážném ani jiném systému nelze vypočítat koncentraci vápníku a hořčíku ve vodě pouze ze součiny rozpustnosti kalcitu nebo dolomitu. Uhličitánové ionty uvolněné do roztoku rozpouštěním kalcitu nebo dolomitu reagují s vodou (hydrolyzují) na hydrogenuhličitany a kyselinu uhličitou (byť na tuto minimálně), které tak ze systému odčerpávají určitou část uhličitánů. Pro zachování konstantní hodnoty součiny rozpustnosti je pak zapotřebí, aby se rozpustil další podíl kalcitu nebo dolomitu. Koncentrace vápníku a hořčíku bude tedy vždy vyšší, než by odpovídalo prostému výpočtu ze součiny rozpustnosti. Důležité také je, jestli se jedná o izolovanou soustavu, tedy bez přístupu vzdušného oxidu uhličitého nebo jestli bude soustava kalcit (dolomit) – voda v rovnováze s atmosférou (vzdušným CO₂). Vyšší koncentrace se bude ve vodě nacházet samozřejmě při kontaktu se vzdušným oxidem uhličitým, protože jeho dotace do vody bude zvyšovat rozpustnost kalcitu nebo dolomitu. Rovnovážné koncentrace vápníku a hořčíku ve vodě budou pak samozřejmě záviset i na koncentraci oxidu uhličitého ve vzduchu. Tuto lze však zpravidla považovat za konstantní – 0,03 % obj.

Pro řešení rovnováhy sestavíme soustavu rovnic (pro jednoduchost jsou rovnice aplikovány na kalcit, avšak obdobně tomu bude i u dolomitu a místo aktivit jsou v rovnicích níže uvedeny koncentrace):

Disociační konstanta kyseliny uhličité do 1. stupně

$$K_1 = \frac{c(H^+) \cdot c(HCO_3^-)}{c(H_2CO_3)} \quad (1)$$

Disociační konstanta kyseliny uhličité do 2. stupně

$$K_2 = \frac{c(H^+) \cdot c(CO_3^{2-})}{c(HCO_3^-)} \quad (2)$$

Součin rozpustnosti kalcitu

$$K_s = c(Ca^{2+}) \cdot c(CO_3^{2-}) \quad (3)$$

Iontový produkt vody

$$K_{H_2O} = c(H^+) \cdot c(OH^-) \quad (4)$$

Rovnice elektroneutality

$$c(H^+) + 2c(Ca^{2+}) = c(OH^-) + c(HCO_3^-) + 2c(CO_3^{2-}) \quad (5)$$

Rovnost analytických koncentrací vápníku a uhlíku, jde-li o izolovanou soustavu (veškerý rozpuštěný uhlík a vápník pocházejí pouze z kalcitu)

$$c(Ca^{2+}) = c(H_2CO_3) + c(HCO_3^-) + c(CO_3^{2-}) \quad (6)$$

Koncentrace kyseliny uhličité odpovídající rozpustnosti CO₂ ve vodě při dané teplotě a tlaku, jedná-li se o otevřený systém

$$c(H_2CO_3) = S \quad (7)$$

Symbol $c(A)$ označuje molární koncentraci [mol/l] látky A ; S rozpustnost CO₂ ve vodě, resp. odpovídající koncentrace H₂CO₃.

Máme tedy řešit soustavu šesti rovnic pro šest neznámých aktivit (koncentrací); konstanty v prvních čtyřech rovnicích, popřípadě rozpustnost CO₂ ve vodě jsou známy. Řešení této soustavy rovnic však není úplně triviální, neboť soustava není lineární. Proto se v minulosti zaváděly různé zjednodušující předpoklady nebo různé „finty“ při jejím řešení. Například v renomované učebnici hydrochemie z osmdesátých let [1] se soustava řeší v určitých krocích metodou „pokusů a omylů“. V dnešní době lze použít například matematické programy typu MAPLE nebo specializované hydrochemické (hydrogeologické) programy. V naší práci jsme použili program PHREEQC, který je zadarmo ke stažení z webovských stránek US Geological Survey [2] a zpoplatněný The Geochemist Workbench [3].

Výsledky výpočtů jsou shrnuty v tabulkách 1 až 5. Z tabulek je zřejmé, že zatímco pro kalcit vycházejí výsledky rozpuštěného vápníku v celkem dobré shodě pro oba výpočetní programy, pro dolomit se výsledky ± liší. Vzhledem k relativní jednoduchosti našeho systému (uvážíme-li, jak silné výpočetní nástroje byly použity), nelze primárně hledat chybu či příčinu rozdílu ve výpočetní proceduře. Hledali jsme proto odlišnosti ve vstupních údajích. V tabulce 6 jsou uvedeny součiny rozpustnosti kalcitu, aragonitu (další krystalická modifikace uhličitanu vápenatého) a dolomitu podle různých literárních zdrojů.

Z tabulky 6 je patrné, že zatímco u hodnot součinů rozpustnosti kalcitu a aragonitu panuje mezi různými autory celkem shoda, u dolomitu se liší tabelované hodnoty součinů rozpustnosti až o více, než jeden řád. (Nikoli však rozpustností! V nejjednodušším přiblížení je rozpustnost Ca a Mg závislá na čtvrté odmocnině ze součinu rozpustnosti, čímž se rozdíly významně stírají.) V této práci použité výpočetní programy [2,3] používají rozdílné součiny rozpustnosti zhruba o řád. Proč vůbec jsou v datech o součinu rozpustnosti dolomitu takové rozdíly? Pravděpodobně proto, že dolomit je ze své podstaty heterogennější materiál, než například kalcit nebo aragonit. Teoreticky se sice jedná o směsný krystal uhličitanu vápenatého a hořečnatého v ekvimolárním poměru $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, avšak může obsahovat méně definované nebo špatně odlišitelné příměsi, které mohou hodnotu součinu rozpustnosti ovlivnit.

ZÁVĚR

Z tabulek 1 až 5 vyplývá, že v rovnovážném stavu lze jen obtížně dosáhnout požadavku na mezní hodnotu koncentrace vápníku a hořčíku v pitné vodě podle vyhlášky 252/2004 Sb. [7], tedy alespoň 30 mg/l Ca a 10 mg/l Mg. Podle vysvětlivky 14 k příloze 1 tohoto právního předpisu „Mezní hodnota představuje minimum a platí pro vody, u kterých je při úpravě uměle snižován obsah vápníku nebo hořčíku. Pro všechny vody platí, že tam, kde je to možné, by se mělo usilovat o dosažení doporučené hodnoty.“ Doporučené hodnoty leží v rozmezí 40-80 mg/l Ca a 20-30 mg/l Mg. I v nejpříznivějším případě, tedy při teplotě 10 °C, přístupu vzduchu a použití nejvyšší hodnoty součinu rozpustnosti dolomitu $K_s = 10 \exp(-17,09)$ ve výpočetním programu PHREEQC [2] se dosáhne rovnovážné koncentrace vápníku pouze 16,8 mg/l Ca a těsně přes minimální hodnotu koncentrace hořčíku, tedy 10,2 mg/l Mg. Tato rovnovážná hodnota je však i za ideálních podmínek v průtočném kolonovém uspořádání obtížně dosažitelná. Navíc: kolonové uspořádání neumožňuje přivést do rovnováhy náplň kolony se vzduchem, neboť stěny kolony vzduch nepropouští. Naše výpočty a reálná situace s provozováním kolony spíše korespondují se situací, kdy na vstupu do kolony může být voda nasycena vzdušným CO_2 a po jeho spotřebování lze dosáhnout koncentrací uvedených v tabulkách 1 – 5 ve sloupcích nazvaných „voda bez přístupu vzduchu“ + navýšení o koncentraci vápníku a hořčíku jednorázově rozpuštěných počáteční koncentrací oxidu uhličitého. Rozpustnost CO_2 ve vodě při běžném parciálním tlaku ve vzduchu je však pouze 0,7 mg/l při 10 °C a 0,44 mg/l při 25 °C [8]. Pokud by všechen tento CO_2 zreagoval s dolomitem (vápencem), přispěje tato reakce k obohacení rovnovážných koncentrací vápníku, ev. hořčíku, uvedených v tabulkách 1 až 5 ve sloupcích „voda bez přístupu vzduchu“ několika desetinaми mg/l, což je nevýznamné.

Za pozornost také stojí, že všechny hodnoty rovnovážného pH v tabulkách 1-5 pro případy izolované soustavy za nepřístupu vzduchu jsou nad akceptovatelnou mezí pro pitnou vodu. Čím blíže budeme rovnováze a čím bude v případech „bez přístupu vzduchu“ ve vodě vyšší koncentrace vápníku, event. hořčíku, tím bude i vyšší hodnota pH. Dokonce vyšší, než je hodnota horní hranice rozmezí 6,5 – 9,5 podle vyhlášky 252/2004 Sb. pro pitnou vodu.

Nemáme-li příliš velkou šanci vodu obohatit Ca a Mg na požadovanou koncentraci prostým průtokem přes kolonu s dolomitem nebo v případě jenom Ca vápencem, jak to udělat jinak?

Nabízí se několik způsobů, ale ty jsou buď technicky náročnější nebo mohou vzbuzovat dojem příliš „chemického“ postupu:

1. Najít přírodní materiál, který je rozpustnější, než dolomit. Pokud takovýto materiál existuje (ale odborné veřejnosti o něm není nic známo), pak se těžko i v komerční sféře může nazývat „dolomitickým materiálem“. Pokud by se použil polovypálený dolomit, bude se voda přednostně obohacovat hořčíkem a koncentrace vápníku zůstanou ve srovnání s klasickým dolomitem stejné.
2. Před vstupem do kolony zvýšit ve vodě koncentraci oxidu uhličitého a tím po jeho reakci s dolomitem zvýšit i koncentraci rozpuštěného vápníku a hořčíku na odtoku vody z kolony. Průtok vody (doba zdržení) v koloně musí být regulován.
3. Dávkovat do vody rozpustné sloučeniny vápníku a hořčíku ve formě roztoku, což například náš právní předpis pro kvalitu balených vod [9] umožňuje.

Literatura

1. V.L. Snoeyink, D. Jenkins: Water Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1980.
2. www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/.
3. The Geochemists Workbench, www.rockware.com.
4. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition, Taylor and Francis 2008-2009, též <http://www.hbcnetbase.com/>.
5. V. Sýkora, V. Zátka: Příruční tabulky pro chemiky, SNTL, Praha 1960.
6. P. Pitter a kol.: Hydrochemické tabulky, SNTL, Praha 1987.
7. 252/2004 Sb. Vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.
8. P. Pitter: Hydrochemie, 4. vydání, Vydavatelství VŠCHT Praha 2009.
9. 275/2004 Sb. Vyhláška o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy, příloha č. 8.

Tabulka 1. Rovnovážné koncentrace vápníku a hořčíku a hodnoty pH při 10 °C – počítáno podle [2]

	voda bez přístupu vzduchu					Voda s přístupem vzduchu				
	Ca		Mg		pH	Ca		Mg		pH
	[mmol/kg]	[mg/kg]	[mmol/kg]	[mg/kg]		[mmol/kg]	[mg/kg]	[mmol/kg]	[mg/kg]	
Kalcit	0,111	4,441			10,31	0,629	25,193			8,30
Dolomit	0,080	3,204	0,080	1,943	10,41	0,420	16,829	0,420	10,206	8,42

Tabulka 2. Rovnovážné koncentrace vápníku a hořčíku a hodnoty pH při 10 °C – počítáno podle [3]

	voda bez přístupu vzduchu					voda s přístupem vzduchu				
	Ca		Mg		pH	Ca		Mg		pH
	[mmol/kg]	[mg/kg]	[mmol/kg]	[mg/kg]		[mmol/kg]	[mg/kg]	[mmol/kg]	[mg/kg]	
Kalcit	0,094	3,780			10,26	0,556	22,300			8,25
Dolomit	0,042	1,686	0,042	1,023	10,23	0,254	10,180	0,254	6,173	8,21

Tabulka 3. Rovnovážné koncentrace vápníku a hořčíku a hodnoty pH při 25 °C – počítáno podle [2]

	voda bez přístupu vzduchu					voda s přístupem vzduchu				
	Ca		Mg		pH	Ca		Mg		pH
	[mmol/kg]	[mg/kg]	[mmol/kg]	[mg/kg]		[mmol/kg]	[mg/kg]	[mmol/kg]	[mg/kg]	
Kalcit	0,123	4,918			9,91	0,493	19,774			8,28
Dolomit	0,078	3,113	0,078	1,888	9,98	0,300	12,003	0,300	7,279	8,36

Tabulka 4. Rovnovážné koncentrace vápníku a hořčíku a hodnoty pH při 25 °C – počítáno podle [3]

	voda bez přístupu vzduchu					voda s přístupem vzduchu				
	Ca		Mg		pH	Ca		Mg		pH
	[mmol/kg]	[mg/kg]	[mmol/kg]	[mg/kg]		[mmol/kg]	[mg/kg]	[mmol/kg]	[mg/kg]	
Kalcit	0,110	4,300			9,88	0,440	17,700			8,25
Dolomit	0,046	1,851	0,046	1,122	9,81	0,194	7,782	0,194	4,719	8,19

Tabulka 5. Rovnovážné koncentrace vápníku a hodnoty pH při 25 °C [1]

	voda bez přístupu vzduchu			voda s přístupem vzduchu		
	Ca		pH	Ca		pH
	[mmol/kg]	[mg/kg]		[mmol/kg]	[mg/kg]	
Kalcit	0,127	5,090	9,95	0,500	20,039	8,30

Tabulka 6. Součiny rozpustnosti kalcitu, aragonitu a dolomitu při 25 °C

Kalcit	Aragonit	Dolomit	Zdroj údajů
10exp(-8,34)	10exp(-8,22)		[1]
10exp(-8,48)	-	10exp(-17,09)	[2]
10exp(-8,63)	10exp(-8,46)	10exp(-18,16)	[3]
10exp(-8,47)	10exp(-8,34)	-	[4]
10exp(-8,06)	-	-	[5]
10exp(-8,34)	10exp(-8,15)	10exp(-17,15)	[6]