

# REKARBONIZÁCIA VODY AKO ÚČINNÉ KONTROLNÉ OPATRENIE PRE PLÁN BEZPEČNOSTI PITNEJ VODY PRE SKV HRIŇOVÁ-LUČENEC-FILÁKOVO

**Ing. Monika Karácsonyová, PhD., Ing. Karol Munka, PhD.,  
Ing. Margita Slovinská, dpt. Stanislav Varga**

Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5,  
812 49 Bratislava, Slovenská republika  
karacsonyova@vuvh.sk, munka@vuvh.sk, slovinska@vuvh.sk, varga@vuvh.sk

## Úvod

Na úpravu nízko mineralizovaných vôd z menších podzemných zdrojov sa môžu používať rôzne alkalické a neutrálne vodárenské hmoty na báze vápenca, dolomitu, polovypáleného dolomitu (PVD) a magnezitu. Požadovaná účinnosť takejto úpravy vody bude dosahovaná iba v prípade, ak upravovaná voda obsahuje prebytočný oxid uhličitý, ktorý tieto vodárenské hmoty rozpúšťa a v upravenej vode sa zvyšuje obsah vápnika a horčíka. Na Slovensku vody s nízkou mineralizáciou pochádzajúce z povrchových zdrojov, ale aj akumulované podzemné vody majú nedostatočný obsah oxidu uhličitého. Za týchto podmienok zaradenie odkysľovacích hmôt do technológie úpravy vody zmení mineralizáciu upravenej vody iba minimálne. Pre veľké úpravne vody upravujúce nízko mineralizované vody z niektorých vodárenských nádrží, je vhodnejší postup na zvyšovanie mineralizácie vody reakcia vápna s oxidom uhličitým, ale vzhľadom na nízky obsah oxidu uhličitého v upravovanej vode, nedochádza pri alkalizácii k výraznejšiemu zvýšeniu koncentrácie vápnika a hodnoty  $KNK_{4,5}$ . Na Slovensku nemá žiadna veľká úpravňa vody upravujúca vodu z vodárenskej nádrže vo svojej technologickej linke zaradený technologický stupeň rekarbonizácie vody s výnimkou ÚV Hriňová, v ktorej je v súčasnosti v skúšobnej prevádzke rekarbonizácia surovej vody.

## Technologické postupy rekarbonizácie vody

Zvyšovanie mineralizácie vody je treba zabezpečovať látkami, ktoré sa prirodzene vyskytujú v podzemnej alebo povrchovej vode a sú pre zdravie ľudskej populácie prospešné. Ide predovšetkým o zlúčeniny vápnika a horčíka. Najvhodnejšie je, ak ku zvýšeniu koncentrácie vápnika a horčíka v rekarbonizovanej vode dochádza ich naviazaním najmä na hydrogenuhličitany, menej žiaduce je, ak tvoria sírany alebo chloridy. Na rekarbonizáciu vody sa môžu použiť postupy priamej alebo nepriamej rekarbonizácie. Pre vodárenské účely je vhodnejšie využívať priame metódy, ktoré využívajú reakciu medzi oxidom uhličitým a vápnom, dolomitom, vápencom alebo PVD. Pre malé a stredne veľké úpravne vody je vhodná rekarbonizácia na PVD s oxidom uhličitým. Táto úprava má tú výhodu, že do vody sa dostáva s vápnikom súčasne aj horčík, čo je z hľadiska zdravotného veľmi významné, pretože horčík je považovaný za dôležitý biogénny prvok. Rekarbonizácia vápnom a oxidom uhličitým je vhodná pre väčšie úpravne vody upravujúce povrchovú vodu z vodárenských nádrží. Pri snahe zabrániť korózii ocelového, liatinového a betónového potrubia je z prevádzkového hľadiska žiaduce, aby  $KNK_{4,5}$  dosahovala hodnotu aspoň 1,0-1,2 mmol/l. Pri tejto hodnote sa už uplatňuje inhibičný účinok vápenatých,

hydrogénuhličitanových a uhličitanových iónov, čo znamená, že sa na vnútorných stenách potrubia začína vytvárať ochranná uhličitanová vrstva.

### **Kvalita surovej a upravenej vody na ÚV Hriňová z hľadiska potreby vykonania rekarbonizácie**

V rámci riešenia projektu SK0135 Bezpečnosť dodávky pitnej vody boli v období 10.2010 až 02.2011 na ÚV Hriňová vykonané laboratórne skúšky rekarbonizácie surovej a upravenej vody. Počas týchto skúšok sa koncentrácie vápnika v surovej vode pohybovali v rozmedzí 9,7-10,2 mg/l a v upravenej vode 10,3-16,6 mg/l. Alkalizáciou vody vápnom sa však nezvýšila koncentrácia vápnika do takej miery, aby sa dosiahla aspoň dolná hranica odporúčaného rozmedzia t.j. viac ako 30 mg/l. Vzhľadom na veľmi nízku hodnotu  $ZNK_{8,3}$  ako aj nízky obsah agresívneho oxidu uhličitého v surovej vode, ktorý sa pohyboval na úrovni 5,3-5,7 mg/l, nie je možné dosiahnuť požadované zvýšenie obsahu vápnika v upravenej vode iba alkalizáciou vápnom.

Koncentrácie horčíka sa v surovej a v upravenej vode pohybovali v rozmedzí 1,9-2,1 mg/l, pričom v procese úpravy vody nedochádzalo k jeho zmenám. Alkalizáciou vápnom nie je možné zvýšiť koncentráciu horčíka v upravenej vode, keďže vápno neobsahuje horečnatú látku. Na stabilné dosahovanie koncentrácie horčíka na úrovni minima odporúčaného rozpätia v upravenej vode by bolo treba zvýšiť jeho koncentráciu aspoň o 10 mg/l. Hodnoty pH v surovej vode boli v rozmedzí 6,55-7,35 a v upravenej vode sa v dôsledku alkalizácie vápnom zvýšili na 7,80-8,50. Hodnoty  $KNK_{4,5}$  sa v surovej vode pohybovali v rozsahu 0,37-0,40 mmol/l a v upravenej vode na úrovni 0,43-0,45 mmol/l. Hodnoty  $ZNK_{8,3}$  v surovej vode boli 0,05 mmol/l a v upravenej vode menšie ako 0,01 mmol/l.

Z parametrov vápenato-uhličitanovej rovnováhy sa v surovej vode indexy nasýtenia pohybovali na úrovni (-1,55; -1,45), koncentrácia agresívneho  $CO_2$  5,3-5,7 mg/l a presýtenie vody  $CaCO_3$  (-0,15; -0,14 mmol/l). V upravenej vode sa zvýšili indexy nasýtenia na hodnoty (-0,83; -0,55), obsah agresívneho  $CO_2$  poklesol na 1,5-2,2 mg/l a presýtenie vody  $CaCO_3$  sa iba minimálne zvýšilo na hodnoty (-0,10; -0,08 mmol/l), avšak stále v oblasti nedosýtenia  $CaCO_3$ . Na základe vyššie uvedených ukazovateľov kvality vody, ale predovšetkým  $KNK_{4,5}$ , vápnika a parametrov vápenato-uhličitanovej rovnováhy možno konštatovať, že ako surová voda, tak v menšej miere aj upravená voda vykazujú výrazne nerovnovážny stav, charakteristický pre oblasť zvýšenej agresivity.

### **Postup laboratórných skúšok rekarbonizácie vody na ÚV Hriňová**

V princípe možno rekarbonizovať surovú vodu na začiatku technologickej linky, ale aj upravenú vodu na jej konci ešte pred zdravotným zabezpečením. Z dôvodu získania čo najobjektívnejších podkladov pri hodnotení tohto technologickeho stupňa, je potrebné overiť obidva postupy rekarbonizácie vody.

### ***Príprava surovej vody sýtenej oxidom uhličitým, rekarbonizačného koncentráту a rekarbonizovanej surovej vody***

Pri laboratórných skúškach rekarbonizácie surovej vody bola najprv pripravená surová voda sýtená oxidom uhličitým. Rekarbonizačný koncentrát surovej vody sa pripravoval zmiešaním surovej vody sýtenej oxidom uhličitým so samotnou surovou vodou v objemovom pomere 1:9 a následným pridaním 30-40 ml 2% vápenného mlieka do 1 litra vody. Hodnota  $KNK_{4,5}$  takto pripraveného rekarbonizačného koncentrátu sa pohybovala v rozmedzí 9,5-10,5 mmol/l,  $ZNK_{8,3}$  bola nižšia ako 0,50 mmol/l a hodnota pH vyššia ako 8,10. Pri príprave rekarbonizovanej surovej vody sa zmiešavací pomer rekarbonizačného koncentrátu surovej vody a samotnej surovej vody pohyboval

v rozsahu 1:10 až 1:8. V takto pripravenej rekarbonizovanej surovej vode sa hodnota  $KNK_{4,5}$  pohybovala v rozmedzí 1,0-1,5 mmol/l,  $ZNK_{8,3}$  bola nižšia ako 0,07 mmol/l a hodnota pH bola vyššia ako 7,5.

### **Koagulačné skúšky s rekarbonizovanou surovou vodou**

Pred koagulačnými skúškami bola najprv vyššie uvedeným postupom pripravená rekarbonizovaná surová voda s hodnotou  $KNK_{4,5}$  1,50 mmol/l. Pre porovnanie boli za rovnakých podmienok urobené aj koagulačné skúšky so samotnou surovou vodou. Pri koagulačných skúškach boli aplikované rovnaké dávky chemikálií, aké sa aplikovali v prevádzke úpravne vody v čase vykonania koagulačných skúšok. Pri koagulačných skúškach s rekarbonizovanou surovou vodou boli aplikované aj odlišné dávky Preflocu a vápenného mlieka ako sa používali v prevádzke resp. pri niektorých koagulačných skúškach neboli vôbec aplikované. Podmienky koagulačných skúšok:

- rýchle miešanie: doba miešania - 1 min., frekvencia otáčania - 160 ot/min.
- pomalé miešanie: doba miešania - 30 min., frekvencia otáčania - 30 ot/min.
- sedimentácia: 30 min. a filtrácia.

Podmienky dávkovania koagulačného činidla (Prefloc), vápenného mlieka a roztoku škrobu boli nasledujúce:

- Prefloc bol v každej koagulačnej skúške dávkovaný na začiatku rýchleho miešania
- 2% vápenné mlieko bolo v každej koagulačnej skúške dávkované na začiatku pomalého miešania (s výnimkou K3 a K6);
- roztok škrobu bol v každej koagulačnej skúške dávkovaný na začiatku pomalého miešania hneď po dávkovaní 2% vápenného mlieka (s výnimkou K6).

Výsledky koagulačných skúšok sú uvedené v tab.1.

**Tabuľka 1. ÚV Hriňová: koagulačné skúšky so surovou vodou (SV) a rekarbonizovanou surovou vodou (RSV)**  
 **$KNK_{4,5}$  (SV) = 0,40 mmol/l;  $KNK_{4,5}$  (RSV) = 1,50 mmol/l**

Koag. skúška	D(Fe <sup>3+</sup> ) [mg/l]	D[Ca(OH) <sub>2</sub> ] [mg/l]	D(škrob) [mg/l]	Voda po sedimentácii c(Fe) [mg/l]	Voda po filtrácii	
					pH	c(Fe) [mg/l]
K1 - SV	5,5	20,0	0,40	<b>1,40</b>	7,40	< 0,05
K2 - RSV	5,5	20,0	0,40	<b>4,80</b>	7,90	< 0,05
K3 - RSV	5,5	0,0	0,40	<b>5,20</b>	7,30	<b>0,35</b>
K4 - RSV	11,0	10,0	0,40	<b>0,77</b>	7,20	< 0,05
K5 - RSV	22,0	20,0	0,40	<b>0,82</b>	6,80	< 0,05
K6 - RSV	5,5	0,0	0,0	<b>3,60</b>	7,45	<b>0,42</b>

V čase uskutočnenia laboratórnych koagulačných skúšok so surovou vodou a rekarbonizovanou surovou vodou boli v ÚV Hriňová aplikované tieto dávky chemikálií:

- dávka Preflocu: 5,5 mg Fe<sup>3+</sup>/l; vápenné mlieko: 20 mg Ca(OH)<sub>2</sub>/l; škrob: 0,40 mg/l.

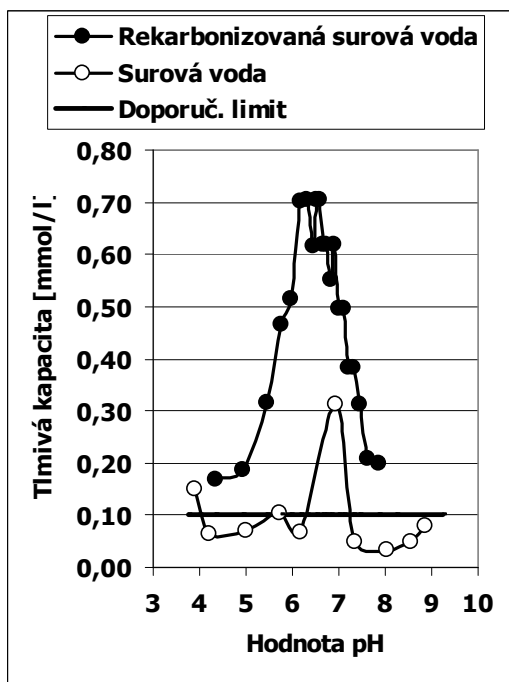
Ako možno vidieť z tab.1 pri koagulačných skúškach so surovou vodou (K1) s rovnakými dávkami chemikálií ako boli použité v prevádzke, bola koncentrácia zvyškového koagulantu (Fe) v odsedimentovanej vode 1,40 mg/l, zatiaľ čo za rovnakých podmienok v rekarbonizovanej surovej vode (K2) bola koncentrácia až 4,80 mg/l, čo predstavuje takmer 3,5-násobne vyššiu hodnotu ako v odsedimentovanej surovej vode. Po filtrácii vody pri oboch technologických postupoch boli koncentrácie

zvýškového koagulantu nižšie ako 0,05 mg/l. Tieto výsledky poukazujú na zhoršené separačné vlastnosti suspenzie pripravenej koaguláciou rekarbonizovanej surovej vody v I. separačnom stupni. Pri prevádzkovaní koagulácie rekarbonizovanej surovej vody by to znamenalo zvýšené látkové zaťaženie filtrov v dôsledku čoho by dochádzalo ku skráteniu dĺžky filtračných cyklov a z toho vyplývajúceho zvýšenia spotreby vody na ich pranie.

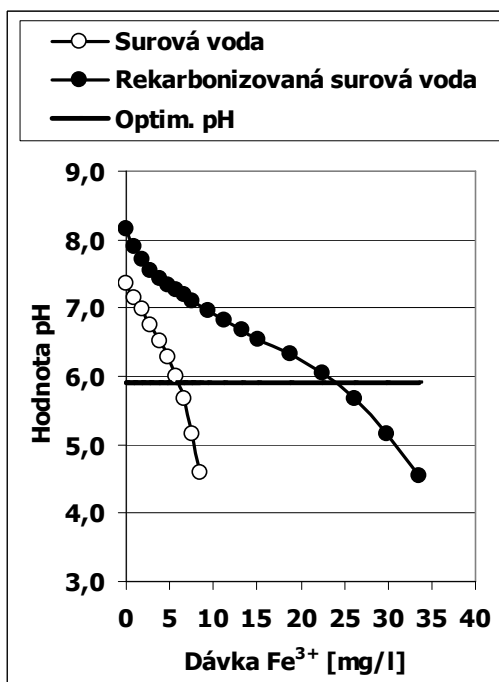
Ak sa pri koagulácii rekarbonizovanej surovej vody (K3) pri rovnakých dávkach Preflocu (5,5 mg Fe<sup>3+</sup>/l) a škrobu (0,40 mg/l) nedávkovalo 2% vápenné mlieko, prejavilo sa to zvýšením koncentrácie zvyškového koagulantu vo vode po sedimentácii o 0,40 mg/l (5,20 mg/l), ale súčasne aj vo vode po filtrácii, keď koncentrácia železa dosahovala 0,35 mg/l. Ak za vyššie uvedených podmienok koagulácie rekarbonizovanej surovej vody bolo súčasne s vyradením dávkovania 2% vápenného mlieka, vyradené aj dávkovanie škrobu ako flokulačného činidla (K6), došlo k zvýšeniu koncentrácie železa vo vode po filtrácii na 0,42 mg/l.

Zlepšiť separačné vlastnosti suspenzie vznikajúcej pri koagulácii rekarbonizovanej surovej vody je možné zvýšením dávky koagulačného činidla na dosiahnutie optimálnej hodnoty pH, vzhľadom na vyššiu tlmivú kapacitu surovej vody po rekarbonizácii a následne treba optimalizovať dávku 2% vápenného mlieka a škrobu. Na obr.1 je znázornené porovnanie závislosti tlmivej kapacity od hodnoty pH pre surovú vodu a rekarbonizovanú surovú vodu. Z obr.1 je vidieť, že tlmivá kapacita surovej vody iba v okolí pH 7,0 mala hodnotu vyššiu ako 0,1 mmol/l, zatiaľ čo rekarbonizovaná surová voda v celom sledovanom rozsahu pH 4,5-8,0 dosahovala vyššie hodnoty ako 0,1 mmol/l. Najvyššie hodnoty tlmivej kapacity rekarbonizovanej surovej vody boli zaznamenané v neutrálnej oblasti pH 6,0-7,0, keď dosahovali 0,50-0,70 mmol/l. Od hodnoty pH 6,5 mala tlmivá kapacita klesajúcu tendenciu a v rozmedzí pH 7,5-8,0 sa pohybovala na úrovni 0,20 mmol/l.

Na obr.2 je znázornená závislosť hodnoty pH od dávky Preflocu pre surovú vodu a rekarbonizovanú surovú vodu. Dávku Preflocu do rekarbonizovanej surovej vody bolo potrebné na dosiahnutie optimálnej hodnoty pH pri koagulácii (pH 5,9) zvýšiť takmer 4-násobne v porovnaní s dávkou Preflocu do surovej vody. Pri 2-násobnej dávke Preflocu (11,0 mg/l), dávke 10,0 mg/l 2% vápenného mlieka (polovičná dávka) a dávke škrobu 0,40 mg/l, došlo k výraznému zníženiu koncentrácie železa vo vode po sedimentácii na 0,77 mg/l (K4) a súčasne aj jeho koncentrácia vo vode po filtrácii bola nižšia ako 0,05 mg/l. V porovnaní s koaguláciou samotnej surovej vody bolo pri tejto koagulačnej skúške zaznamenané zníženie koncentrácie železa vo vode po sedimentácii z 1,40 mg/l na takmer polovičnú koncentráciu (0,77 mg/l) a súčasne pri obidvoch postupoch bola koncentrácia železa vo vode po filtrácii nižšia ako 0,05 mg/l. Hodnota KNK<sub>4,5</sub> v upravenej vode po koagulácii surovej vody bola 0,40 mmol/l a koncentrácia vápnika 10,3 mg/l. Pri koagulácii rekarbonizovanej surovej vody za vyššie uvedených podmienok bola v upravenej vode hodnota KNK<sub>4,5</sub> 1,15 mmol/l a koncentrácia vápnika 35,2 mg/l. Nevýhodou úpravy rekarbonizovanej surovej vody 2-násobným zvýšením dávky koagulantu v porovnaní s úpravou surovej vody je zvýšenie prevádzkových nákladov, a to aj pri súčasnom znížení dávky vápna na 50% v porovnaní s úpravou surovej vody.



**Obr.1. Závislosť tlmivej kapacity od hodnoty pH pre surovú vodu a rekarbonizovanú surovú vodu**



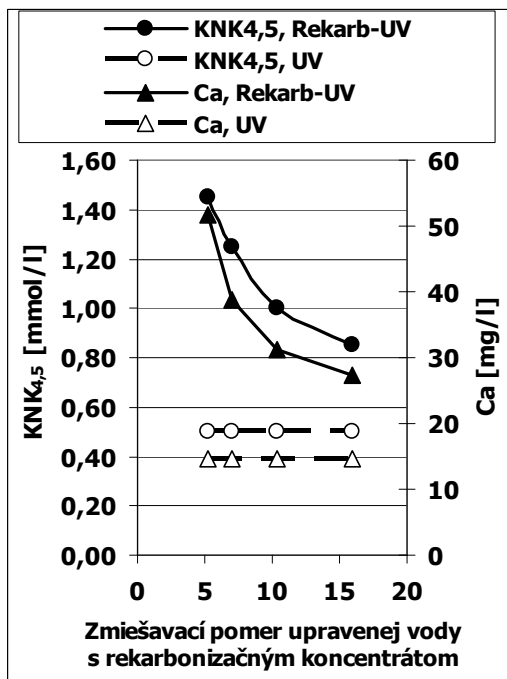
**Obr.2. Závislosť hodnoty pH od dávky Preflocu pre surovú vodu a rekarbonizovanú surovú vodu**

### **Laboratórne skúšky rekarbonizácie upravenej vody na ÚV Hriňová**

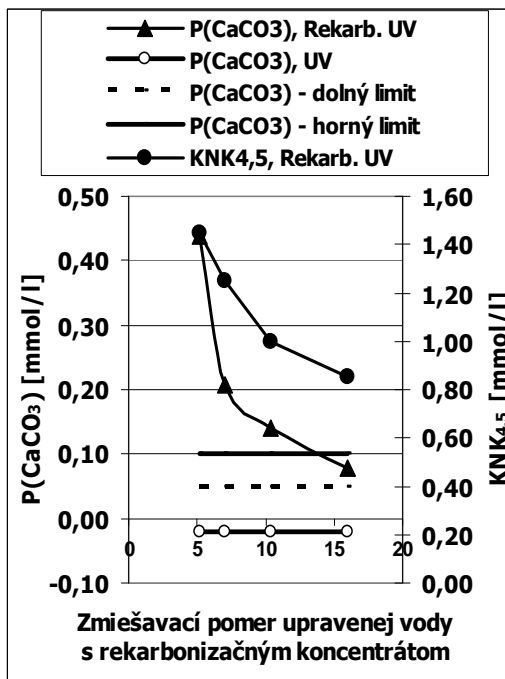
Príprava upravenej vody sýtenej oxidom uhličitým, rekarbonizačného koncentrátu upravenej vody a rekarbonizovanej upravenej vody boli urobené rovnakým postupom ako pre surovú vodu. Vzhľadom na vyššiu hodnotu pH upravenej vody ako surovej vody, boli pri príprave rekarbonizačného koncentrátu z upravenej vody nižšie spotreby 2% vápenného mlieka ako pri príprave rekarbonizačného koncentrátu zo surovej vody. Pri príprave rekarbonizačného koncentrátu z upravenej vody sa spotreba 2% vápenného mlieka pohybovala v rozmedzí 20-25 ml/l.

Na obr.3 je znázornená závislosť koncentrácie vápnika a  $KNK_{4,5}$  v rekarbonizovanej upravenej vode od zmiešavacieho pomeru upravenej vody s rekarbonizačným koncentrátom. Na obr.4 je závislosť presýtenia vody  $CaCO_3$  a  $KNK_{4,5}$  v rekarbonizovanej upravenej vode od zmiešavacieho pomeru upravenej vody s rekarbonizačným koncentrátom. Pri zmiešaní upravenej vody s  $KNK_{4,5}$  0,40 mmol/l s rekarbonizačným koncentrátom s hodnotou  $KNK_{4,5}$  7,0 mmol/l ( $ZNK_{8,3}$  0,00 mmol/l, pH 8,25) v objemovom pomere 10:1 bola v rekarbonizovanej upravenej vode hodnota  $KNK_{4,5}$  1,0 mmol/l a koncentrácia vápnika bola 30 mg/l. Na dosiahnutie hodnoty  $KNK_{4,5}$  1,25 mmol/l v rekarbonizovanej upravenej vode bol potrebný zmiešavací pomer 7:1, pričom koncentrácia vápnika bola 39 mg/l. V samotnej upravenej vode bola koncentrácia vápnika 15 mg/l. Pri objemovom zmiešavacom pomere upravenej vody s rekarbonizačným koncentrátom 5:1 bola v rekarbonizovanej upravenej vode hodnota  $KNK_{4,5}$  1,45 mmol/l a koncentrácia vápnika 52 mg/l. Na dosahovanie požadovaného rozmedzia hodnôt presýtenia vody  $CaCO_3$  (0,05-0,10 mmol/l) v rekarbonizovanej upravenej vode bol však postačujúci objemový zmiešavací pomer upravenej vody s rekarbonizačným koncentrátom 15:1, pričom presýtenie vody  $CaCO_3$  sa pohybovalo na úrovni 0,07-0,08 mmol/l. Za týchto podmienok  $KNK_{4,5}$  dosahovala v rekarbonizovanej upravenej vode hodnotu 0,85 mmol/l a koncentrácia vápnika bola

26-27 mg/l. Samotná upravená voda vykazovala nedosýtenie  $\text{CaCO}_3$ , keď presýtenie vody  $\text{CaCO}_3$  sa pohybovalo na úrovni (-0,02 mmol/l).



**Obr.3. Závislosť konc. Ca a  $\text{KNK}_{4,5}$  v rekarboniz. upravenej vode od zmieš. pomeru upravenej vody s rekarboniz. koncentrátom**



**Obr.4. Závislosť presýtenia vody a  $\text{KNK}_{4,5}$  v rekarboniz. upravenej vode od zmieš. pomeru upravenej vody s rekarboniz. koncentrátom**

### Odporúčania pre úpravu vody rekarbonizáciou v ÚV Hriňová

Vysoká agresivita pitnej vody v SKV Hriňová-Lučenec-Filákov bola v rámci analýzy rizík vyhodnotená ako extrémne riziko. Na eliminovanie tohto rizika bola ako kontrolné opatrenie navrhnutá rekarbonizácia vody v ÚV Hriňová. Pri úprave rekarbonizovanej surovej vody bolo zaznamenané zhoršenie separačných vlastností vznikajúcej suspenzie v porovnaní s úpravou samotnej surovej vody, čo sa negatívne prejavilo na znížení účinnosti I. separačného stupňa. Úprava rekarbonizovanej surovej vody za týchto podmienok by viedla ku skráteniu dĺžky filtračných cyklov v dôsledku zvýšeného látkového zaťaženia pieskových filtrov. Rekarbonizáciou sa zvýšila tlmivá kapacita surovej vody, ktorá tlmila zmeny hodnoty pH po prídavku koagulantu na dosiahnutie optimálnej hodnoty pH, čo viedlo k zvyšovaniu dávky koagulantu v porovnaní s koaguláciou surovej vody. Pri rekarbonizácii upravenej vody bolo možné v závislosti od podmienok dosahovať požadovanú kvalitu pitnej vody, nielen čo sa týka obsahu vápnika, ale aj výrazného eliminovania agresivity vody ( $\text{KNK}_{4,5}$  1,0-1,45 mmol/l, vápnik 30-52 mg/l). Dôležité je aj dosahovanie požadovaných hodnôt parametrov vápenato-uhličitanovej rovnováhy, predovšetkým presýtenia vody  $\text{CaCO}_3$  (0,07-0,12 mmol/l). Na základe dosiahnutých výsledkov možno na rekarbonizáciu vody v ÚV Hriňová za najvhodnejšiu technológiu odporučiť rekarbonizáciu upravenej vody.

### Literatúra

Munka, K., Karácsonyová, M., Tóthová, L., Slovinská, M., Prokšová, M., Brtko, J., Ďurica, J., Hazlinger, J., Ivanič, J., Trebula, O., Solkový, L., Vazan, R. (2011): Plán bezpečnosti pitnej vody vybranej časti skupinového vodovodu Hriňová-Lučenec-Filákov (projekt SK0135 Bezpečnosť dodávky pitnej vody). 126 s. VÚVH Bratislava 2011.