

## VYUŽITIE PROCESU REKARBONIZÁCIE PRI ZABEZPEČENÍ KVALITY PITNEJ VODY

**Ing. Anna Luptáková<sup>1)</sup>, doc. Ing. Ján Derco CSc.<sup>1)</sup>, Ing. Karol Munka<sup>2)</sup>, PhD.**

<sup>1)</sup> Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR, email: anna.luptakova@stuba.sk

<sup>2)</sup> Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábřežie L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava, SR

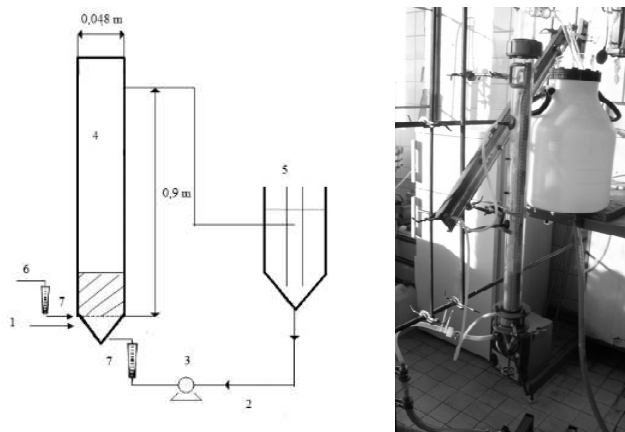
Rekarbonizácia alebo stvrdzovanie vody, t.j. zvýšenie tvrdosti vody prichádza do úvahy najmä pri veľmi mäkkých vodách. Ide o proces úpravy vody, pri ktorom dochádza k zvyšovaniu koncentrácie biogénnych prvkov vápnika a horčíka. V literatúre je definovaný tiež ako proces na zvyšovanie uhličitanovej a hydrogenuhličitanovej alkality [1]. Ale v konečnom dôsledku väčšina procesov zameraných na rekarbonizáciu vody mineralizuje, čo vyplýva z nevyhnutnej závislosti medzi obsahom minerálov vo vode a uhličitanovou alkalinitou [2]. Pri distribúcii takýchto vôd vznikajú totiž ťažkosti s koróziou vodovodných potrubí pre nízku uhličitanovú tvrdosť týchto vôd, ktorá neumožňuje vytvoriť ochrannú vrstvu na vnútorných povrchoch potrubí. Životnosť vodohospodárskych zariadení je značne limitovaná ich odolnosťou voči korózii. Okrem spomenutých vlastností, málo mineralizovaná voda nie je vhodná ani zo zdravotného hľadiska, pretože má potenciál vyplavovať z organizmu minerálne látky vo väčšom množstve ako ich sama dodáva. Problém veľmi mäkkých vôd, resp. vôd s nízkou mineralizáciou sa týka viaceru oblastí na území SR - oblasť Vysokých Tatier, stredné Slovensko medzi Zvolenom a Tisovcom, Slovenské Rudohorie a severovýchodná časť východného Slovenska. Na týchto územiach sú budované aj veľkozdroje povrchových vôd ako Turček, Hriňová, Málinec, Klenovec, Bukovec, Starina. Pri úprave takýchto vôd je potrebné zvýšiť koncentráciu  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  v technologickom postupe a tak minimalizovať jej korozívne resp. agresívne účinky.

Zvyšovanie mineralizácie musí byť zabezpečené takými látkami, ktoré sú vo vode prirodzene prítomné a sú pre zdravie ľudského organizmu potrebné. Z technologického hľadiska je žiaduce, aby úprava bola jednoduchá, spoľahlivá a aby nevznikali škody pri predávkovaní niektorej z použitých upravovacích hmôt. Ako alkalizačné činidlo pri úprave málo mineralizovanej vody je možné použiť vápno  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , vápenec  $\text{CaCO}_3$  v rôznych formách (mramor, vápenec), dolomit  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ , PVD – polovypálený dolomit  $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ . Ako kyslé činidlo môžu byť použitý oxid uhličitý –  $\text{CO}_2$ , kyselina chlorovodíková –  $\text{HCl}$ , kyselina sírová –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Najvhodnejší a najpoužívanejší je oxid uhličitý so zreteľom na zdravotné hľadisko a na technologickú náročnosť [3].

Pri úprave vody sa jedná o relatívne veľké objemy/prietoky vody, preto sme šli cestou nasýtenia menšieho objemu vody (vytvorenie koncentrátu) a v eventuálnom využití v praxi by nasledovalo miešanie s neupravenou/nerekarbonizovanou vodou.

Z hľadiska zintenzívnenia celého procesu obohacovania vody týmito látkami k výhodným patrí reaktor s fluidizovanou vrstvou, a to vďaka veľkému medzifázovému povrchu a výbornému kontaktu tuhého materiálu s upravovanou vodou. V tejto práci sme sa zamerali na využitie tohto typu reaktora na obohatenie vody o dvojmocné kationy vápnika a horčíka. Ako rekarbonizačná hmota (donor vápnika a horčíka) bol využitý polovypálený dolomit (PVD).

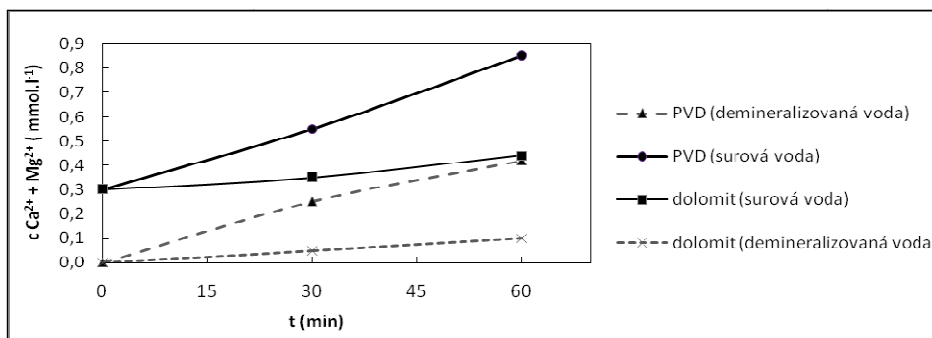
Na obr. 1 je znázornená schéma fluidizačného reaktora, ktorý je valcového tvaru s priemerom  $d = 4,8$  cm. Do reaktora bola nadávkovaná voľne sypaná frakcia polovypáleného dolomitu. Fluidizačný reaktor bol pretekaný zdola nahor.



**Obr. 1. Schéma laboratórneho zariadenia - reaktor s fluidizovanou vrstvou**  
(1- prívod vody, 2 - recirkulačný tok, 3 - čerpadlo, 4 - reaktor s fluidizovanou vrstvou, 5 - usadzovacia a zásobná nádrž, 6 - prívod plynu ( $\text{CO}_2$ ), 7 - prietokomer)

Fluidizačný reaktor musí byť vybavený vhodným distribútorom, ktorý zabezpečuje rovnomerné rozdelenie tekutiny po celom priereze reaktora pre vytvorenie homogénnej fluidizovanej vrstvy. Okrem toho zabráňuje tomu, aby v mimoriadnych situáciách (napr. zníženie prietoku vody) častice prepadli do nižšie položených miest v zariadení. Fluidizovanú vrstvu vytvárame tak, že pod tento distribútor privádzame prúd kvapaliny, príp. aj plynu a postupne zväčšujeme prietok, hlavne kvapaliny.

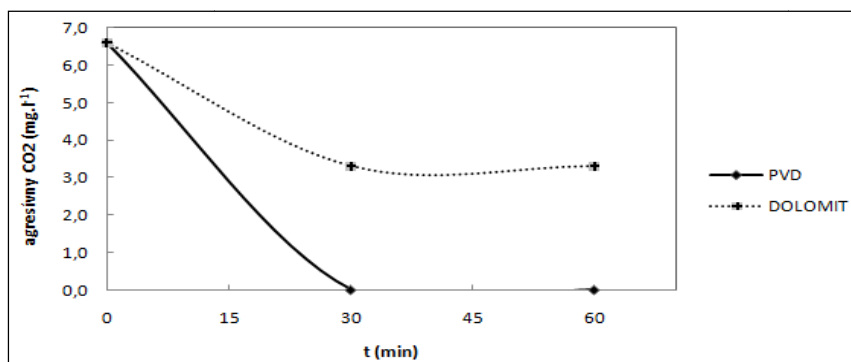
Výsledky prvých experimentov s dvoma rekarbonizačnými hmotami (dolomit, polovypálený dolomit) ukázali, že vhodnejším materiálom je polovypálený dolomit. Výhodou je jeho vysoká reaktivnosť ale aj fakt, že do vody sa dostáva nielen vápenatá zložka ale aj horečnatá, čo z hľadiska zdravotného je významný faktor, pretože horčík je dôležitý biogénny prvok. Experimenty sme uskutočnili s demineralizovanou vodou a pre porovnanie aj so surovou vodou s nízkym obsahom  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ , a to bez sytienia s  $\text{CO}_2$  a v nehybnej vrstve materiálu. V čase 60 min bola dosiahnutá hodnota obsahu  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  s použitím PVD viac než 4 násobne vyššia než s použitím dolomitu (obr. 2).



**Obr. 2. Časová závislosť koncentrácie  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  a doby kontaktu PVD a dolomitu**

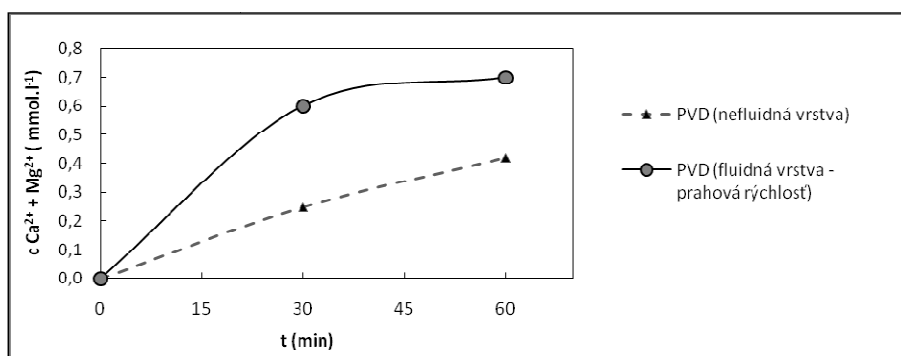
Výhodnejšie použitie PVD v porovnaní s dolomitom vyplýva aj z výsledkov stanovenia obsahu agresívneho  $\text{CO}_2$  Heyerovou skúškou. Výsledky preukázali zníženie množstva agresívneho  $\text{CO}_2$  z hodnoty  $7,04 \text{ mg.l}^{-1}$  na nulovú hodnotu (obr. 3). Upravovanou bola surová voda odobraná na vstupe do úpravne vody s povrchovým zdrojom vody

s nevyhovujúcim obsahom agresívneho oxidu uhličitého podľa STN 75 7151 Požiadavky na kvalitu vody dopravovanej potrubím ( $< 5 \text{ mg.l}^{-1}$ ).



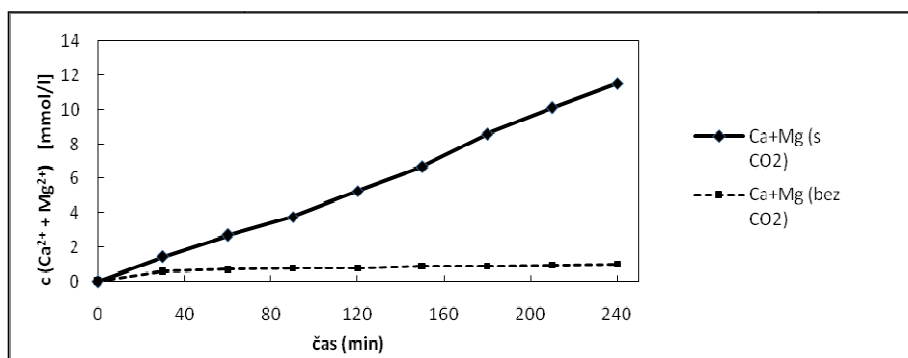
**Obr. 3. Časová závislosť koncentrácie agresívneho CO<sub>2</sub> v závislosti od doby kontaktu s PVD a dolomitom**

Z rozdielu medzi výsledkami z experimentu s PVD vo fluidizovanej vrstve a v porovnaní s procesom, kedy bol PVD za rovnakých podmienok v nehybnej vrstve, vyplýva výhoda využitia fluidizačnej techniky v technológii procesu rekarbonizácie. V čase 60 min bola dosiahnutá hodnota obsahu  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  s použitím PVD vo fluidizovanej vrstve takmer dvojnásobne vyššia než pri PVD v nehybnej vrstve (obr. 4).



**Obr. 4. Časová závislosť koncentrácie  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  v porovnaní s nefluidizovanou a fluidizovanou vrstvou PVD**

Následné experimenty s procesom rekarbonizácie v reaktore s fluidizovanou vrstvou polovypáleného dolomitu bez sýtenia s  $\text{CO}_2$  a so sýtením preukázali významný intenzifikačný potenciál procesu rekarbonizácie so sýtením. Pri rovnakých podmienkach bola v čase 240 min dosiahnutá so sýtením hodnota  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$   $11,5 \text{ mmol.l}^{-1}$  a bez sýtenia  $1,0 \text{ mmol.l}^{-1}$ , teda viac než 11-násobne menšia hodnota (obr.5).



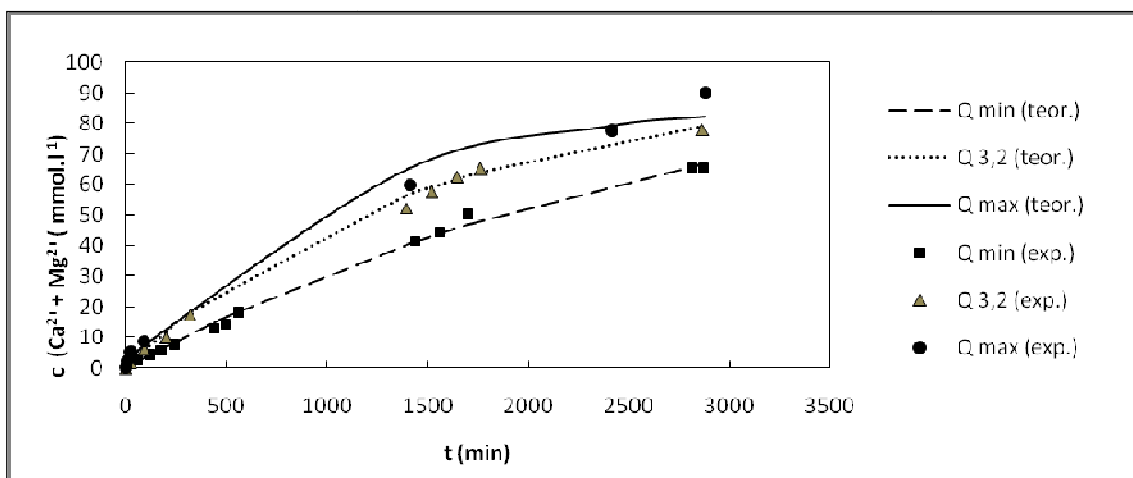
**Obr. 5. Porovnanie zvyšovania obsahu  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  s použitím PVD bez a so sýtením s  $\text{CO}_2$**

Medzi významné parametre, ktoré ovplyvňujú proces rekarbonizácie v reaktore s fluidnou vrstvou je nepochybne prietok privádzanej vody. Na obr. 6 sú znázornené časové závislosti obohacovania vody  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  v závislosti od prietoku vody. Minimálny prietok predstavoval  $1,6 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ , strednú hodnotu predstavoval prietok  $3,2 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  a maximálnu  $5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Závislosť nameraných koncentrácií  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  od času rekarbonizácie možno opísať exponenciálnou rovnicou v tvare:

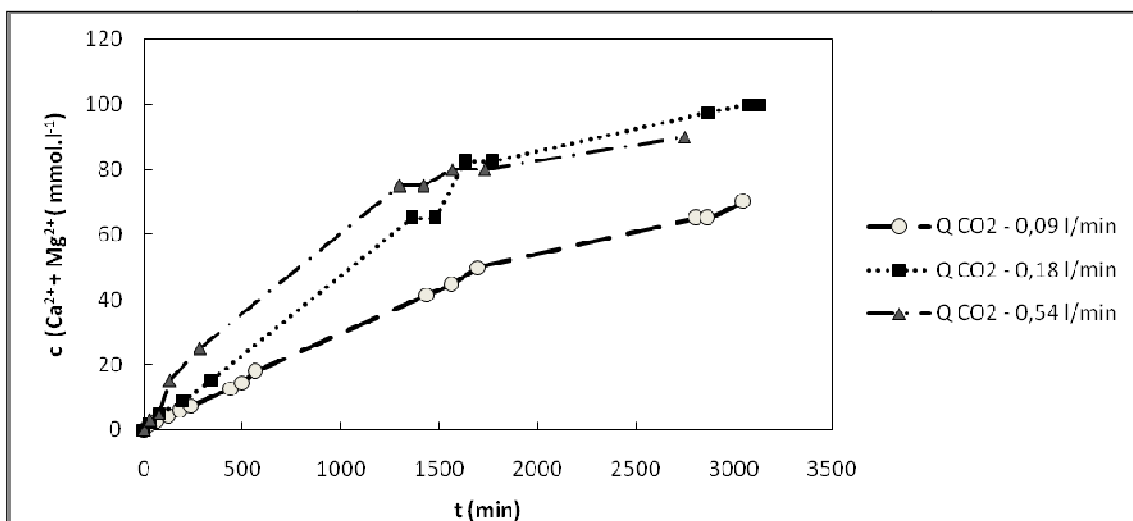
$$C_t = C_s \cdot (1 - e^{-R \cdot t}) \quad (1)$$

kde  $C_s$  predstavuje saturačnú koncentráciu ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ), resp. jednotlivých katiónov za daných podmienok ( $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) a  $R$  predstavuje hodnotu rýchlosti ich rozpúšťania ( $\text{min}^{-1}$ ). Táto rovnica opisuje naše výsledky procesu rekarbonizácie s veľmi dobrou presnosťou, hodnota koeficienta korelácie bola v prípade opisu ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) pri  $Q_{\text{max}}$  rovná 0,9912. Hodnota  $C_s$  sa rovná  $88,06 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a hodnota  $R$  je rovná  $9,57 \text{ min}^{-1}$ .



**Obr. 6. Porovnanie zvyšovania obsahu  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  pri rôznych prietokoch vody**

Medzi ďalší sledovaný parameter patrí prietok  $\text{CO}_2$ , ktorý zvyšuje rozpustnosť PVD. Čím je väčšie sýtenie tým rýchlejšie sa dosiahnu vyššie hodnoty koncentrácií  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ . Pri dosiahnutí hodnoty  $80 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  sú rozdiely medzi prietokom  $\text{CO}_2$   $0,18 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  a 3-násobným prietokom ( $0,54 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ) nie príliš významné (obr.7). Je to možné vysvetliť tým, že obohacovaná voda nadobúda stav nasýtenia.



**Obr. 7. Porovnanie zvyšovania obsahu  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  pri rôznych prietokoch  $\text{CO}_2$**

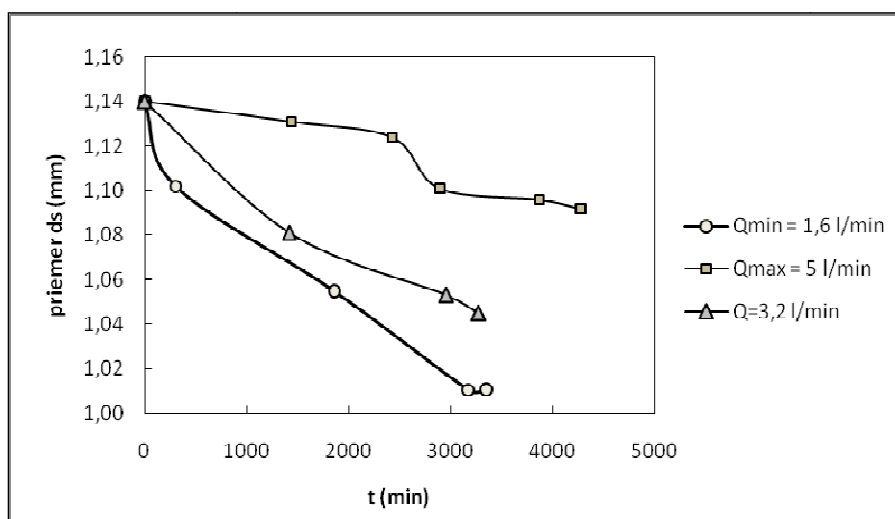
Následne sme sledovali zmenu veľkosti častíc PVD pomocou zvoleného charakteristického reozmeru, t.j. *Sauterovho priemeru* (obr. 8 a 9) v závislosti od času a prietoku vody. Hodnotu *Sauterovho priemeru* možno vypočítať podľa rovnice [4]:

$$\bar{d} = \frac{\sum m_i d_i^3}{\sum m_i d_i^2} \quad (2)$$

kde  $m_i$  je počet častíc o priemere  $d_i$ ,  $d_i$  je *ekvivalentný priemer*, ktorý možno vypočítať podľa rovnice:

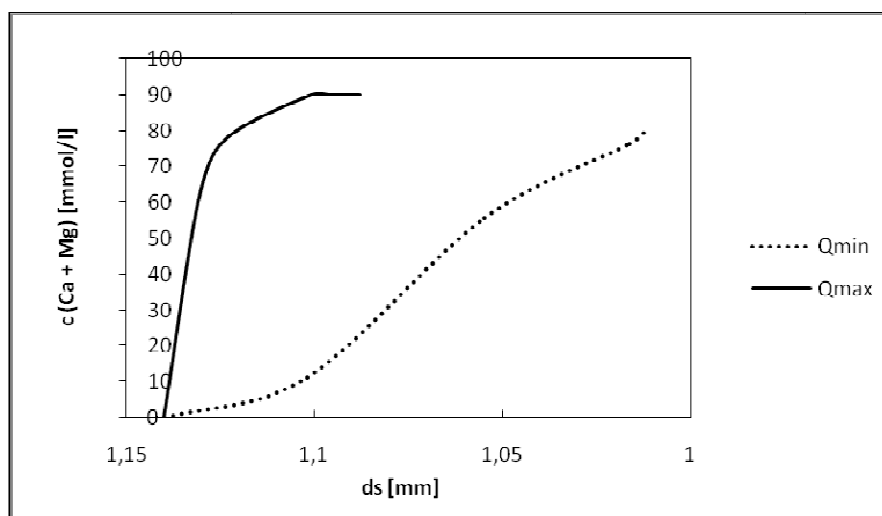
$$d_i = \sqrt[3]{a_i \cdot b_i^2} \quad (3)$$

kde 'b' predstavuje menší (pričný) rozmer a 'a' predstavuje väčší (eliptický) rozmer.



**Obr. 8. Zmena veľkosti častíc PVD pri rôznych prietokoch**

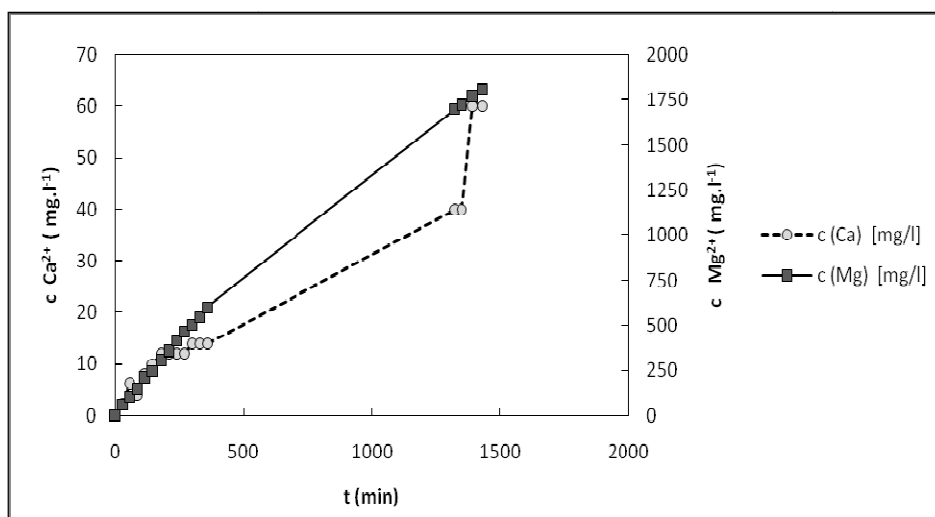
Najmenší pokles veľkosti častíc bol pozorovaný pri maximálnom prietoku (obr.8), kedy dochádza aj k najrýchlejšiemu obohateniu vody o cieľové biogénne prvky (obr. 6 a 9).



**Obr. 9. Porovnanie zvýšenia obsahu  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  a zmeny veľkosti častíc PVD pri rôznych prietokoch vody**

## Závery

Experimentálne merania boli zamerané na uskutočnenie procesu rekarbonizácie pitnej vody s využitím polovypáleného dolomitu a oxidu uhličitého v reaktore s fluidizovanou vrstvou a získanie podkladových údajov pre ďalšie overenie procesu vo väčšom meradle. Experimenty preukázali významne väčšie rýchlosti procesu obohacovania vody s využitím reaktora s fluidizovanou vrstvou (obr. 4). Možno to vysvetliť veľkým medzifázovým povrchom a výborným kontaktom tuhého materiálu s upravovanou vodou. Pri sledovaní zmeny veľkosti častíc bol spozorovaný jav, pri ktorom hodnoty veľkosti častíc (Sauterov priemer) neboli menšie pri najväčšom prietoku a teda pri najrýchlejšom obohacovaní, ako by sa dalo predpokladať, ale naopak nemenili sa tak rýchlo ako pri nižších prietokoch. Z toho vyplýva dobrá mechanická odolnosť testovaného rekarbonizačného materiálu z hľadiska mechanickej odolnosti a zároveň veľmi vysoká reaktivnosť. Pretrvávajúcim problémom pri použití polovypáleného dolomitu je fakt, že horečnatá zložka sa dostáva do vody v oveľa väčšom meradle ako vápenatá (obr. 9).



Obr. 10. Porovnanie zvýšenia obsahu Ca<sup>2+</sup> a Mg<sup>2+</sup>

## Literatúra

1. Withers, A. (2005). Options for recarbonation, remineralisation and disinfection for desalination plants. *Desalination* 179, 11-24. DOI: 10.1016/j.desal.2004.11.051.
2. Birnhack, L., Voutchkov, N., Lahav, O. (2011). Fundamental chemistry and engineering aspects of post-treatment processes for desalinated water - A review. *Desalination*, 273 (1), 6-22.
3. Olejko, Š. (1999). Zvyšovanie mineralizácie mäkkých vôd Ca a Mg soľami. Záverečná správa etapy 05.01: Úprava mineralizácie pitnej vody. Bratislava: VÚVH.
4. Shieh, W. K., Sutton, P. M., Kos, P. (1981). Predicting reactor biomass concentration in fluidized bed system. *Journal WPCF* 53(11) 1574-1584.