

Technológia stvrdzovania pitnej vody

Ing. Štefan Olejko
VUVH Bratislava

Pitná voda distribuovaná obyvateľstvu má vyhovovať STN 75 7111. Má byť v čo možno najvyššej miere prirodzenou vodou s vyváženým obsahom prírodných minerálnych látok. Má obsahovať aj niektoré stopové látky, ktoré sú potrebné pre ľudský organizmus. Najnovšie poznatky z oblasti medicíny a výskumy kardiovaskulárnych ochorení dávajú do súvisu ich zvýšený rozsah v oblastiach s veľmi mäkkou vodou. Dôležitou sa stáva minimálna mineralizácia a najmä obsah vápnika a horčíka viazaného na hydrogenuhličitan.

Nie všetky oblasti zemského povrchu v ktorých sa formujú podzemné, ale i povrchové vody majú také zloženie, ktoré by zabezpečilo vznik vhodnej prirodzenej mineralizácie. V oblastiach, ktoré sú tvorené horninami kryštallického vyvrelého pôvodu sa tvorí voda málo mineralizovaná, chudobná na vápnik a horčík. Tieto vody sú menej vhodné nie len zo zdravotného hľadiska, robia i značné ťažkosti pri úprave a distribúcii. Jedná sa o veľmi korozívne vody, ktoré atakujú potrubie, vodojemy a armatúry rozvodov. Voda sa tým obohacuje o nežiadúce látky a zhoršuje sa kvalita vody.

Slovensko má viac oblastí, kde sú veľmi mäkké málo mineralizované vody. Takýmito sú najmä celá oblasť Vysokých Tatier, Stredné Slovensko medzi Zvolenom a Tisovcom, Slovenské Rudohorie a Severovýchodná časť Východného Slovenska. V týchto oblastiach sú budované aj veľkozdroje povrchových vôd Turček, Hriňová, Málinec, Klenovec, Bukovec, Starina, ale sú tu využívané aj malé miestne zdroje podzemných vôd. Špecifickou oblasťou sú Vysoké Tatry, kde všetky zdroje povrchovej aj podzemnej vody majú veľmi nízku mineralizáciu. Všetky úpravne vody budované ako odkyselovacie úpravne sú neúčinné, pretože voda nemá voľný oxid uhličitý.

Pri požiadavke zvýšiť obsah rozpustených solí podľa kritéria KNK na minimálnu hodnotu $KNK=0,8\text{mmol.l}^{-1}$ by bolo potrebné upravovať vody v množstvách, ktoré sú uvedené v tab. č.1. Do sumáru, ktorý je spracovaný podľa podnikov Vodární a kanalizácií sú zahrnuté vody, ktoré majú $KNK<0,8\text{mmol.l}^{-1}$.

tab. č.1

	Podzemné vody			Povrchové vody		
	l.s^{-1}	počet zdrojov	tisíc $\text{m}^3.\text{rok}^{-1}$	l.s^{-1}	počet zdrojov	tisíc $\text{m}^3.\text{rok}^{-1}$
VaK Bratislava	-			-		
ZsVaK Bratislava	13	2	410	-		
SeVaK Žilina	70	13	2205	120	2	3780
StVaK Banská Bystrica	15	4	473	280	4	8830
VVaK Košice	250	32	7875	1150	20	36225
Spolu SR	348	51	10963	1550	26	48835

Ak by sa mali splniť kritériá, ktoré odporúča STN 75 7111 platná od júla 1998, potom by u povrchových vôd pribudli ďalšie veľkozdroje, ktoré v horeuvedenom sumáre nie sú zahrnuté (napr. Klenovec, Málinec, Turček). Zdroje, ktoré majú vybudovanú úpravňu, sú započítané projektovanou kapacitou, hoci vo väčšine prípadov nie je v súčasnosti plne využitá. Z uvedeného prehľadu je vidieť, že vo väčšine prípadov

treba upravovať mineralizáciu u zdrojov povrchovej vody. U podzemných vôd sa vo väčšine prípadov jedná o malé zdroje často s výkonom 1-3 l.s⁻¹, ktoré využívajú obce. Výnimku tvoria zdroje situované vo Vysokých Tatrách, ktoré majú výkon okolo 10-25 l.s⁻¹ a sú budované ako odkyselovacie úpravné s využitím PVD ako odkyselovacej hmoty.

Z uvedeného pohľadu je zrejmé, že návrh stvrdzovania sa musí prispôbiť už vybudovaným technológiám, hlavne u väčších úpravni vôd. U malých úpravni vôd by technológia stvrdzovania mala byť jednoduchá, málo náročná na obsluhu, ľahko automatizovateľná.

Pri výbere vhodných technológií sme vychádzali z prehľadu potrieb a výkonových podmienok úpravni vôd v SR.

NÁVRH STVRDZOVACÍCH TECHNOLOGIÍ PRI ÚPRAVE VODY

Zvyšovanie mineralizácie by malo byť zabezpečené takými látkami, ktoré sú v prírodnej vode prítomné a sú pre zdravie ľudskej populácie potrebné. Jedná sa o soli vápnika a horčíka. Najoptimálnejšie je ak sú viazané na hydrogenuhličitan, menej ako sírany a chloridy. Pri takomto pohľade na úpravu mineralizácie je možné vodu upravovať nasledujúcimi technológiami:

Ako alkalizačné činidlo môžu byť použité:

- vápno Ca(OH)₂ , /CaO/
- vápenec CaCO₃ v rôznych formách : mramor, vápenec
- dolomit MgCO₃ + CaCO₃
- magnezit MgCO₃
- PVD - polovypálený dolomit MgO-CaCO₃
- magnezitový slinok MgO, niekedy vyrábaný pod názvom Magno.

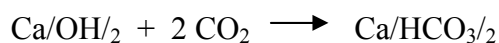
Ako kyslé činidlo môžu byť použité:

- oxid uhličitý - CO₂
- kyselina soľná - HCl
- kyselina sírová H₂SO₄.

Z hľadiska zdravotného, ale i technologickej náročnosti je najpoužívanejší a najvhodnejší oxid uhličitý. Silné kyseliny - sírová a soľná vyžadujú zvláštne protikoročné opatrenia - prispôbenie technológie ich mimoriadnej koróznosti. Ojedinele sa využívajú aj iné spôsoby úpravy mineralizácie, napríklad ako kyslá zložka sa používa plynný chlór. Pridáva sa však vo veľkom prebytku, čo zvyšuje riziko tvorby trihalometánov /THM/, preto tento spôsob neodporúčame. Pri použití horeuvedených alkalizačných a kyslých činidiel je možné využiť nasledujúce technológie.

1. Stvrdovanie vápnom a oxidom uhličitým

Vápno reaguje s oxidom uhličitým za vzniku hydrogenuhličitanu vápenatého podľa reakcie



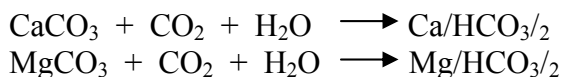
Pri nízkych koncentráciách (KNK do 1 mmol.l⁻¹) je možné pridávať chemikálie takmer v stechiometrickom pomere, pretože hydrogénuhličitan vápenatý sa udrží v roztoku len v mierne kyslom prostredí. Je potrebné aby v roztoku bol tzv. rovnovážny oxid uhličitý. Pri uvedenej koncentrácii KNK postačuje prebytok CO₂ v hodnote okolo 0,1mg.l⁻¹. Táto technológia je z hľadiska rýchlosti reakcie a možnosti regulácie výhodná. Možno ju zaviesť aj do už existujúcich úpravní vôd. Vhodná je hlavne do väčších úpravní vôd. Oxid uhličitý je možné zmiešať jednoduchým injektorovým sýtičom v menšej časti vody a pridávať do vhodného zmiešavača pred, alebo po pridaní vápna do celého prúdu upravovanej vody. Reakcia prebieha rýchlo.

Touto technikou je možné vodu stvrdzovať pred vlastnou technológiou v surovej vode, čo zlepšuje aj koaguláciu a sedimentáciu upravovanej vody. Vápno v takomto prípade môže byť dávkované ako vápenné mlieko, čo tiež zjednodušuje a zľahčuje technológiu stvrdzovania.

2. Stvrdzovanie uhličitanmi a oxidom uhličitým

Ako alkalické činidlo sa môže použiť vápenec a dolomit. Magnezit na tieto účely nie je vhodný. Použitie uhličitanov má ekonomickú výhodu v zlacnení nákladov na chemikálie. Je potrebná polovičná dávka oxidu uhličitého a prírodné suroviny vápenec a dolomit sú tiež lacnejšie.

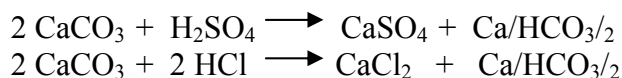
Reakcia beží podľa rovníc:



Táto technológia má však jednu nevýhodu. Ustáľovanie rovnovážneho stavu trvá pomerne dlho a vápenec aj dolomit ak sú veľmi jemne mleté, zanechávajú vo vode zákal, ktorý sa dá odstrániť len čírením. Reakcia by prebiehala optimálne len za prebytku CO₂, čo však v úprave vody nie je žiaduce, pretože upravená voda by mala agresívny oxid uhličitý. Aby sa upravila voda do rovnovážneho stavu, je potrebné dávkovať uhličitan v prebytku. Technológia je využívaná len vtedy, ak sa upravuje voda čírením. Tam môže mať mierny prebytok mletého uhličitanu aj pozitívne vlastnosti pri tvorbe koagulačných centier. Prípadný prebytok oxidu uhličitého sa dá korigovať vápnom. Pri použití tejto technológie je potrebné stvrdzovanie zaradiť pred vlastnú koagulačnú technológiu. Dolomit je menej vhodný pre nižšiu rozpustnosť a dlhšiu dobu ustalovania rovnováhy.

3. Stvrdzovanie uhličitanmi a silnými kyselinami

Pri tejto technológii je vhodné ako alkalizačné činidlo použiť vápenec alebo dolomit. Ako kyslé činidlo sa môže použiť kyselina soľná alebo sírová. Touto technológiou sa zvyšuje mineralizácia jednak silnými kyselinami a jednak sa tvorí hydrogénuhličitan vápenatý alebo horečnatý podľa reakcií :

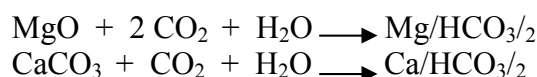


Podobne reaguje uhličitan horečnatý.

Pri tejto technológii sa najčastejšie používa mletý vápenec alebo dolomit a zriedená kyselina. Jemne mleté uhličitany sa môžu dávkovať ako vodné suspenzie špeciálnymi dávkovacími čerpadlami, alebo dávkovať ako sypký suchý materiál priamo do surovej vody. Vhodné je dávkovať mierny prebytok alkalizačných hmôt, aby sa predišlo korozívnosti vody. Táto technológia je tiež vhodná iba vtedy, ak sa upravuje voda koaguláciou. Pri koagulácii sa odstráni prebytok mletého alkalizačného činidla. Stvrdzovanie je preto vhodné zaradiť pred vlastnú úpravu vody.

4. Stvrdzovanie s PVD a oxidom uhličitým

Tento spôsob úpravy mineralizácie uvádzame samostatne, pretože má svoje špecifiká. PVD sa využíva aj ako odkysľovacia hmota na vody s vysokým prirodzeným obsahom oxidu uhličitého. PVD sa využíva na tieto účely na celom svete, vyrába sa pod rôznymi názvami. Je vyrábaný aj na Slovensku. Polovypálený dolomit je špeciálna úpravárenská alkalická hmota, ktorá sa vyrába z dolomitu, ktorý je zmesou ideálne 50% CaCO_3 a 50% MgCO_3 . Pri žihaní do 800°C sa rozloží horečnatá zložka na MgO a CaCO_3 zostáva neporušený. Vzniká tak veľmi reaktívna hmota, vhodná na znižovanie CO_2 pri úprave vody. Pri stvrdzovaní bežia súhrnné reakcie :



Do vody sa tak dostáva horečnatá aj vápenatá zložka, čo z hľadiska zdravotného je veľmi významný faktor, pretože horčík je považovaný za dôležitý biogénny prvok. Polovypálený dolomit sa najčastejšie používa ako zrnitý materiál plnený do filtrov. Filtre tvoria reaktor, v ktorom prebieha reakcia medzi oxidom uhličitým a PVD podľa horeuvedených reakcií. Hmota PVD je postupne spotrebovávaná, preto sa filtračná hmota musí dopĺňať. Pretože filter pracuje aj mechanicky a zachytáva suspenziu ako pieskový filter, je potrebné aby filtre boli vybavené armatúrou na pranie hmoty. Pri praní sa z filtra odstraňuje aj prachové časti vzniknuté rozpadom zrn PVD. Pranie je treba robiť pravidelne, pretože filtračná hmota má tendenciu spekať sa vylúčeným CaCO_3 pri miestnom prealkalizovaní hmoty. Výška náplne filtračnej hmoty sa musí voliť tak, aby pri danej rýchlosti vody filtrom nedochádzalo k prealkalizovaniu.

Výber technológie stvrdzovania ovplyvnia najmä prevádzkové náklady. Pre názornosť uvádzame ročné prevádzkové náklady na stvrdzovacie hmoty pre popísané tri typy technológií (tab. č.2). Výpočet je urobený pre úpravu vody o výkone 100 l.s^{-1} ($8640 \text{ m}^3.\text{deň}^{-1}$) za predpokladu, že zvýšenie mineralizácie bude o hodnotu $\text{KNK}=0,5 \text{ mmol.l}^{-1}$ ($0,5 \text{ mol.m}^{-3}$).

Uvažované ceny chemikálií sú platné pre veľkoodber. Ceny sú platné k termínu november 1999 a sú s DPH :

PVD	6 802.- Sk / tonu	/frakcia 4 -8 mm/
CO_2	4 560.- Sk / tonu + mesačný prenájom kontajnera	16 000.- Sk
Ca/OH_2	2 460.- Sk / tonu	
HCl	6 150.- Sk / tonu	37 %
H_2SO_4	5 900.- Sk / tonu	94 %
CaCO_3	100.- Sk / tonu	

tab. č.2

Použitá chemikália	Použitá technológia - spotreba chemikálií a nákladov					
	PVD + CO ₂		Ca(OH) ₂ + CO ₂		CaCO ₃ + HCl(H ₂ SO ₄)	
	ton/rok	tisícSk/rok	ton/rok	tisícSk/rok	ton/rok	tisícSk/rok
PVD	79,8	542,8				
CO ₂	52	429,1	69,4	508,5		
Ca(OH) ₂			58,4	143,7		
Ca CO ₃					157,8	15,8
HCl 37%					201,2	1237
H ₂ SO ₄ 94%					82,3	485,4
Spolu náklady		971,9		652,2	HCl H ₂ SO ₄	1252,8 501,2
Spotreba energie v kWhod/rok	11212		32900		37200	

V kalkulácii sú zahrnuté náklady na prenájom kontajnera na CO₂. PVD, CO₂, Ca(OH)₂ a CaCO₃ sú počítané ako 100 %-né chemikálie, HCl je ako 37 %-ná a H₂SO₄ ako 94 %-ná a spotreba je upravená na túto koncentráciu. Výhodnejšie je použiť kyselinu sírovú, ale iba vtedy ak voda neobsahuje vyššie množstvo síranov.

Kalkulácia neplatí pre malé úpravne, kde oxid uhličitý bude dodávaný v tlakových fľašiach. Cena je podstatne vyššia ako pri kontajnerovej dodávke. Cenu však vyváži jednoduchosť technológie.

Na základe zhodnotenia vodných zdrojov a potreby úpravy mineralizácie, bola vypracovaná bilancia potreby stvrdzovacích hmôt pre úpravne vody v SR. Bilancia je vykonaná po podnikoch VaK a za celú SR. Navrhujeme realizovať dve technológie :

1. Vápno + oxid uhličitý – pre väčšie úpravne vody a tam, kde už úpravne vody sú vybudované
2. PVD + oxid uhličitý - pre menšie úpravne, resp. menšie zdroje.

V úpravniach kde sú odkyselovacie filtre navrhujeme doplnenie dávkovania CO₂, ak obsah prírodného CO₂ nepostačuje na zvýšenie požadovanej mineralizácie. Bilanciu robíme pre vody, ktoré vyžadujú úpravu mineralizácie o hodnotu 0,3-0,6 mmol.l⁻¹ KNK. Počítame s priemerným zvýšením o 0,5 mmol.l⁻¹ KNK /0,5 mol.m⁻³ KNK/. Výkon úpravni najmä malých sme zaokrúhlili smerom hore, najmenšie úpravne vody na min. 1 l.s⁻¹. U úpravni vôd, kde už sú vybudované odkysel'ovacie filtre a navrhuje sa len dávkovanie CO₂, uvažujeme v bilancii aj so spotrebou PVD. Pri stvrdzovaní sa spotreba PVD zvýši. Náklady na chemikálie neuvádzame, pretože najmä CO₂ má cenu variabilnú, podľa toho, či sa nakupuje v tlakových fľašiach (okolo 23.- Sk/kg), alebo ako tekutý v kontajneroch (okolo 4.-Sk/kg). Ceny sa dohadujú podľa veľkosti odberu zmluvne, pri veľkých odberoch dodávateľia ceny znižujú.

tab. č.3: Ročná spotreba odkyselovacích hmôt za celú SR

Podnik VaK	Q		Použité hmoty (ton/rok)		
	l/s	tisíc m ³ /rok	CO ₂	Ca(OH) ₂	PVD
ZsVaK	13	410	6,8		10,4
SeVaK	70	2205	36,4		55,8
	120	3780	83,2	70	
SeVaK spolu	190	5985	119,6	70	55,8
StVaK	35	1110	18,3		28
	260	8190	180,2	151,5	
Spolu	295	9300	198,5	151,5	28
VVaK	250	7875	130		200
	1150	36225	797	670	
Spolu	1400	44100	927	670	200
Spolu SR			1252	892	295