

EKOLOGICKÁ NEUTRALIZÁCIA PRIEMYSELNÝCHALKALICKÝCH ODPADOVÝCH VÔD S CO₂

ECOLOGICAL NEUTRALISATION OF INDUSTRIAL ALCALINE WASTE WATER WITH CO₂

Peter Michalica¹, Terézia Marcová², Juraj Petrovič³

ABSTRAKT

Alkalické odpadové vody musia byť neutralizované na hodnoty pH približne 6,5 – 8,5 skôr, ako budú vypúšťané do recipientu. Alternatívou použitia bežných minerálnych kyselín je aplikácia oxidu uhličitého (CO₂), ktorý sa po rozpustení vo vode správa ako kyselina uhličitá. Produktom „kyslej“ reakcie CO₂ sú uhličitany a hydrogénuhličitany, ktoré majú prirodzené zloženie a sú ekologicky nezávadné. Výhodou použitia oxidu uhličitého pri neutralizácii alkalických vôd je plochý charakter neutralizačnej krivky. pH alkalických vôd je tak znižované postupne bez väčších skokov. Výsledkom je presnejšie riadenie a následne dosiahnutie hodnoty pH v praxi. Tento postup nachádza široké uplatnenie nielen v stavebníctve a banskej činnosti, ale aj v ďalších odvetviach priemyslu, kde vznikajú procesné odpadové vody s vysokým pH, ktoré je nutné neutralizovať.

ABSTRACT

Alkaline waste water must be neutralized to pH values of 6.5 - 8.5 before they are released into the recipient. An alternative to the use of common mineral acids is the application of carbon dioxide (CO₂), dissolution of CO₂ in water has the same effect as carbonic acid. The "acid" CO₂ reaction products are carbonates and bicarbonates that are naturally occurring and are environmentally friendly. The advantage of using carbon dioxide for neutralizing alkaline waters is the flat character of the neutralization curve. The pH of the alkaline waters is thus reduced gradually without major leaps. The result is more accurately managing and then achieving the pH value in practice. This process is widely used not only in construction and mining, but also in other industries where high-pH process effluents are generated and must be neutralized.

1 Úvod

Alkalické odpadové vody musia byť neutralizované na hodnoty pH približne 6,5 – 8,5 skôr, ako budú vypúšťané do kanalizácie. Ako neutralizačný prostriedok sa doposiaľ väčšinou používajú minerálne kyseliny (HCl, H₂SO₄), ktoré však nie sú z ekologického hľadiska príliš vhodné pretože zvyšujú obsah anorganických rozpustených solí (RAS) v odpadových vodách, ktoré sú sledovaným parametrom zo strany vodoprávných orgánov. Rovnako manipulácia a skladovanie týchto kyselín predstavujú z hľadiska bezpečnosti a ochrany zdravia pri práci významný rizikový faktor.

Cieľom prezentovanej práce je podelenie sa o praktické skúsenosti s využitím CO₂ ako ekologickej náhrady minerálnych kyselín pri neutralizácii alkalických odpadových vôd.

¹Ing. Peter Michalica, PhD., Messer Tatragas, spol. s.r.o., areál DUSLO a.s., 927 03 Šaľa,
tel.: +421 902 828 621, e-mail: peter.michalica@messergroup.com

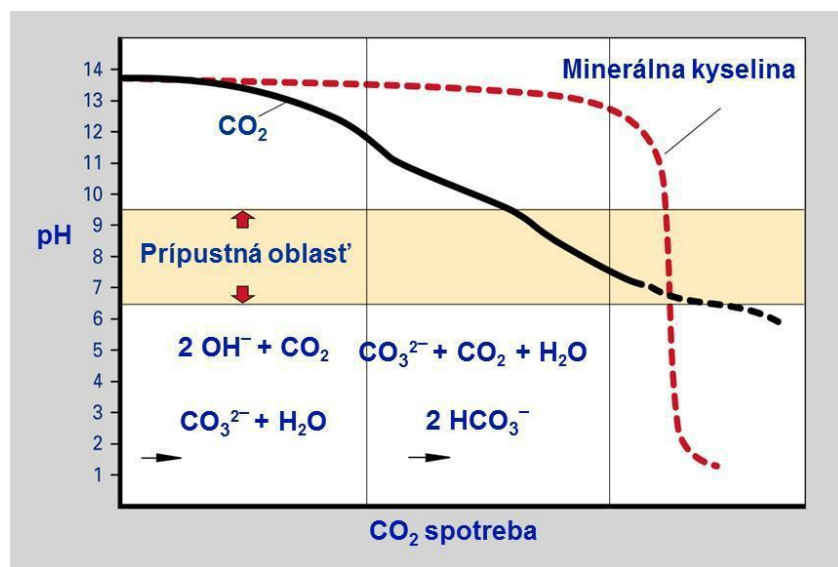
²Ing. Terézia Marcová, Messer Tatragas, spol. s.r.o., Chalupkova 9, 819 44 Bratislava,
tel.: +421 2 50254 218, e-mail: terezia.marcova@messergroup.com

³Juraj Petrovič, Messer Tatragas, spol. s.r.o., Chalupkova 9, 819 44 Bratislava,
tel.: +421 2 50254 212, e-mail: juraj.petrovic@messergroup.com

Alternatívou použitia minerálnych kyselín je aplikácia oxidu uhličitého (CO₂), ktorý sa po rozpustení vo vode správa ako kyselina uhličitá. Produktom „kyslej“ reakcie CO₂ sú uhličitany a hydrogénuhličitany, ktoré majú prirodzené zloženie a sú ekologicky nezávadné.

2 Princíp procesu neutralizácie s CO₂

Nasledujúci obrázok schematicky znázorňuje neutralizačnú krivku CO₂ a minerálnej kyseliny. Výhodou použitia oxidu uhličitého pri neutralizácii alkalických vôd je plochý charakter neutralizačnej krivky. pH alkalických vôd je tak znižované postupne bez väčších skokov. Výsledkom je presnejšie riadenie a následne dosiahnutie hodnoty pH v praxi.



Obr. 1 Schematické znázornenie neutralizačných kriviek CO₂ a minerálnej kyseliny

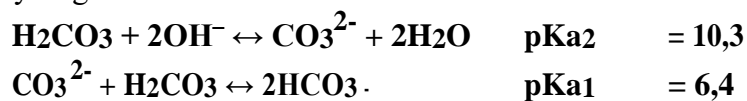
Pridanie malého množstva CO₂ v blízkosti neutralizačného bodu spôsobí len minimálnu zmenu hodnoty pH, čím je prakticky vylúčené prekyslenie vôd, na rozdiel od aplikácie minerálnych kyselín. Ďalšou výhodou je zníženie prevádzkových nákladov, keďže nám odpadajú náklady na sklad kyselín, likvidáciu solí v odpadových vodách a taktiež škôd pri prípadnom prekyslení. Znížené sú taktiež aj náklady na údržbu, pretože nedochádza ku korózii technologických zariadení vďaka použitiu inertného plynu.

Prečo sa CO₂ takto správa pri neutralizácii? Keďže oxid uhličitý tvorí vo vode z chemického hľadiska slabú kyselinu ktorá disociuje, jej prevládajúca forma sa mení v závislosti od pH, na rozdiel od silných minerálnych kyselín. Pri aplikácii CO₂ dochádza k nasledujúcim reakciám:

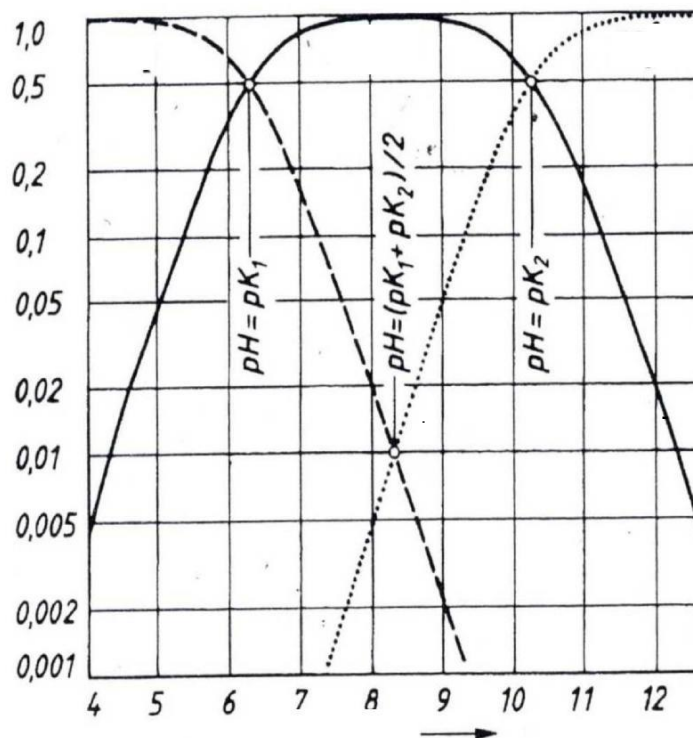
Oxid uhličitý sa rozpúšťa vo vode za tvorby kyseliny uhličitej.



Dochádza k neutralizácii reakciou kyseliny uhličitej s hydroxidovými aniónmi za vzniku uhličitánov a hydrogén uhličitánov.



Nasledujúci obrázok schematicky znázorňuje rôzne formy CO₂ súčasne sa vyskytujúce vo vode s dominantnou formou v závislosti od pH.



Obr. 2 Formy rozpusteného CO_2 prítomné vo vode v závislosti od pH

Ako je zrejmé z obrázka, pri vysokých pH (pH viac ako 10) je dominantnou formou vo vode kyselina uhličitá (H_2CO_3). Ako neutralizácia pokračuje smerom k nižším pH hodnotám, prevládajúcou formou sa stáva kyselina hydrogén uhličitá ($7 < \text{pH} < 10$). Pri hodnotách pH nižších už prevláda voľný CO_2 a preto prakticky nie je možné pri neutralizácii spôsobiť prekyslenie vody.

Uvedené správanie CO_2 vo vode (uhličitan vs. hydrogén uhličitán) je často využívané aj na riadené vytvrdzovanie resp. zmäkčovanie vody v závislosti od pH, s cieľom zabrániť korózii zariadení a potrubí alebo vytváraniu depozitov vodného kameňa.

3 Technologické riešenie aplikácie CO_2

Technologické riešenie aplikácie CO_2 pre úpravu pH alkalických vôd je vždy závislé na konkrétnych potrebách a možnostiach. Základných princípov dávkovania CO_2 je niekoľko, pričom medzi najpoužívanejšie patria:

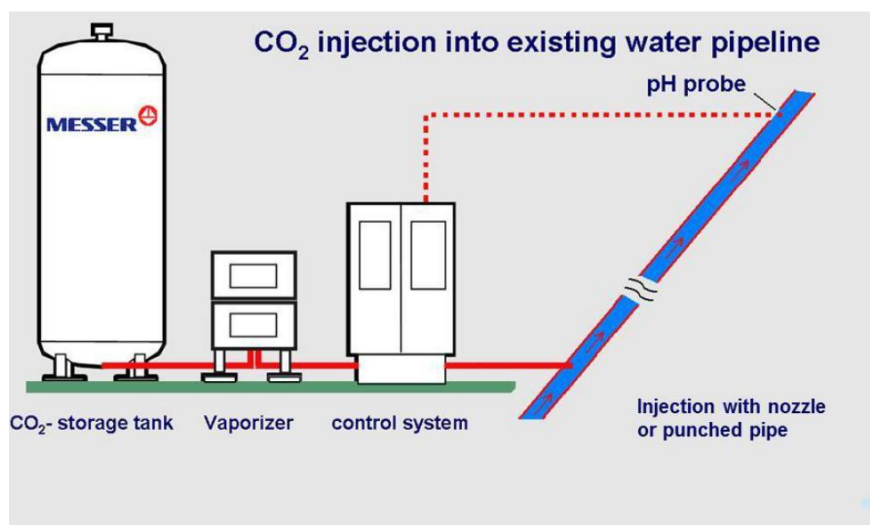
- dávkovanie plynu do prúdu vody (potrubia),
- tzv. rúrkový systém s použitím rúrkového reaktora,
- dávkovanie cez zaplyňovacie rošty.

Pri všetkých uvedených princípoch sa jedná o dávkovanie CO_2 do vody vo forme veľmi jemných bublínok pod tlakom, čím sa dosahujú vysoké účinnosti rozpúšťania. Keďže produktom neutralizácie sú prírodné uhličitan a hydrogén uhličitany, nedochádza neutralizáciou k zvyšovaniu obsahu anorganických rozpustených solí (RAS) v odpadových vodách, tak ako je tomu v prípade použitia minerálnych kyselín (HCl , H_2SO_4).

Dávkovanie plynu do potrubia

Technologicky sa jedná o dávkovanie plynu do zvyčajne existujúceho potrubia čerpaných vôd ako ukazuje nasledujúca schéma a obrázok. Proces dávkovania CO_2 je riadený

pH sondou, umiestnenou na konci potrubia, tak aby voda na odtoku spĺňala požadované parametre pH.



Obr. 3 Všeobecná schéma dávkovania CO₂ do potrubia

Obr. 4 príklad realizácie dávkovania CO₂ do potrubia

Tento systém dávkovania je široko aplikovateľný v priemysle ako je potravinárstvo, chemická výroba, ale aj stavebníctvo (mliekareň, výroba nealko nápojov, chemický priemysel, priemysel celulózy a papiera, stavba tunelov, atď.) kde si technologické procesy a postupy vyžadujú používanie alkalických látok, a je nevyhnutné vznikajúce odpadové vody neutralizovať.

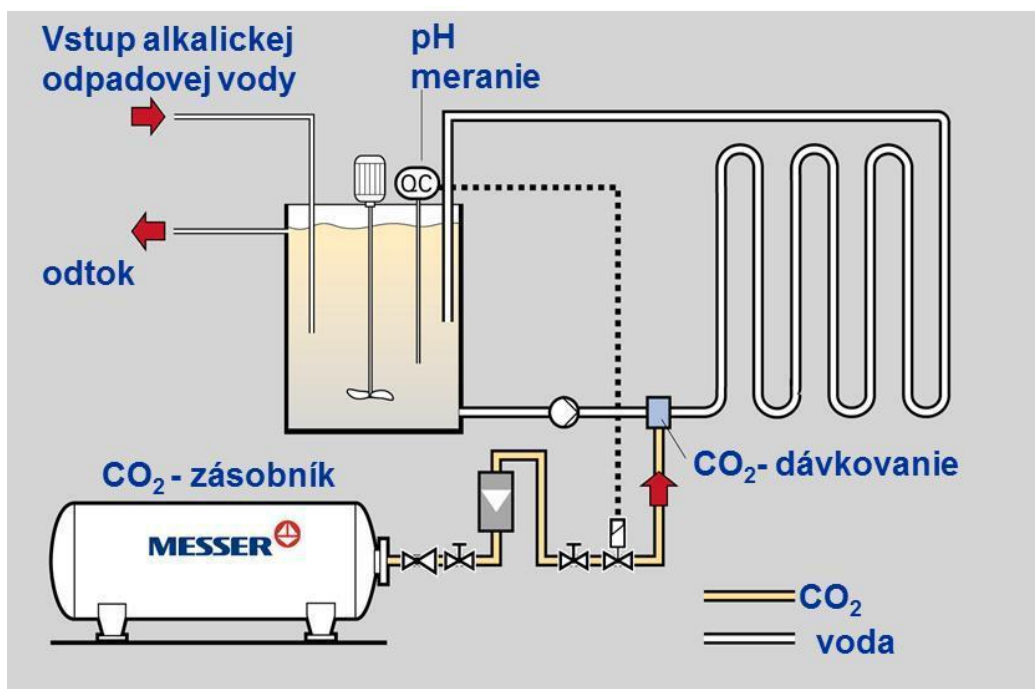


Obr. 5 Príklad inštalácie CO₂ stanice ako náhrady za H₂SO₄ (mliekareň v ČR)

Rúrkový systém

Pri tomto systéme dávkovania je neutralizovaná voda prečerpávaná z nádrže cez reakčný okruh kde sa dávkuje CO₂ a vracia sa naspäť do nádrže. Reakčný okruh (reaktor) tvorí niekoľko oblúkov, ktoré zaisťujú dokonalé premiešanie dávkovaného plynu s vodou tak, že naspäť do nádrže nevstupujú žiadne bubliny CO₂. Výhodou je, že takýmto reakčným okruhom

môže prúdiť voda s obsahom nesedimentujúcich pevných látok bez použitia filtra. Dávkovanie plynu je regulované v závislosti od hodnoty pH formou spätnej väzby.



Obr. 6 Všeobecná schéma dávkovania CO₂ rúrkovým systémom



Obr. 7 Príklad realizácie rúrkového neutralizačného reaktora

Typickým príkladom tohto spôsobu neutralizácie sú niektoré aktuálne prebiehajúce projekty výstavby diaľničných tunelov na Slovensku. Pri aplikácii striekaného betónu na spevnenie stien tunela pri jeho razbe sú vyplavované urýchľovače tuhnutia a látky z cementu priesakovými vodami, čím vzniká odpadová voda s pH cca do 12,6. Túto vodu je nutné

následne odsedimentovať, zneutralizovať a zachytiť prípadné ropné látky pred jej opätovným využitím alebo vypustením do recipientu.

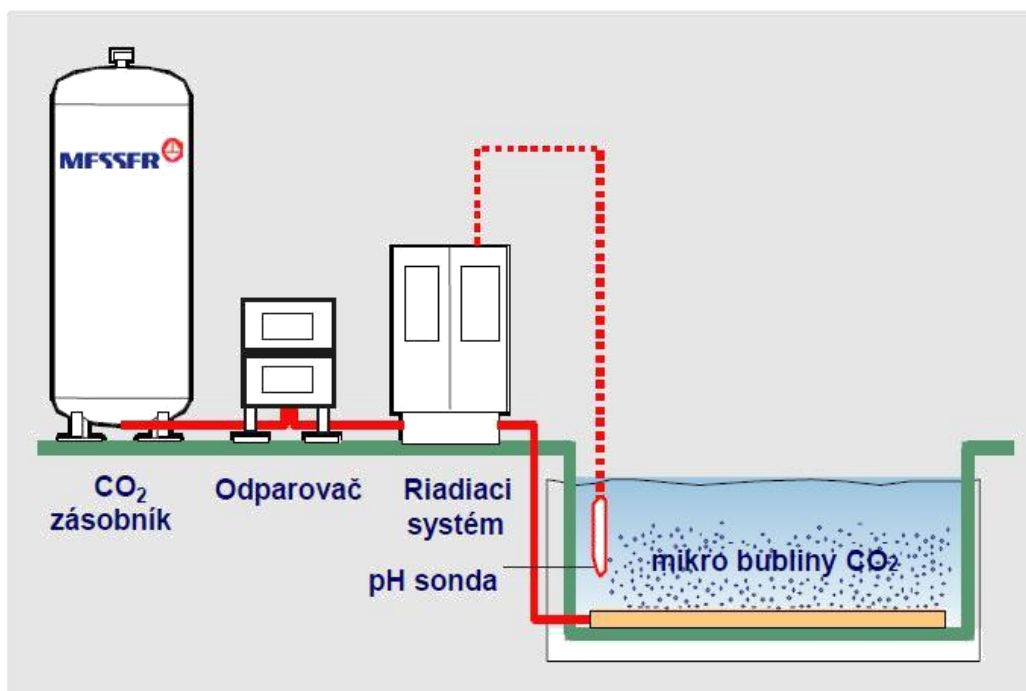


Obr. 8 Príklad inštalácie pri razení tunela.

Ako zdroj CO₂ v závislosti od jeho spotreby môže byť použitý buď kryogénny stacionárny zásobník, alebo mobilný tank ako je tomu v tomto prípade. Ako reaktor sa v týchto stavebných podmienkach aj vzhľadom na vysoký obsah abrazívnych častíc vyplavených z betónu použila HDPE hadica.

Dávkovanie cez zaplyňovacie rošty

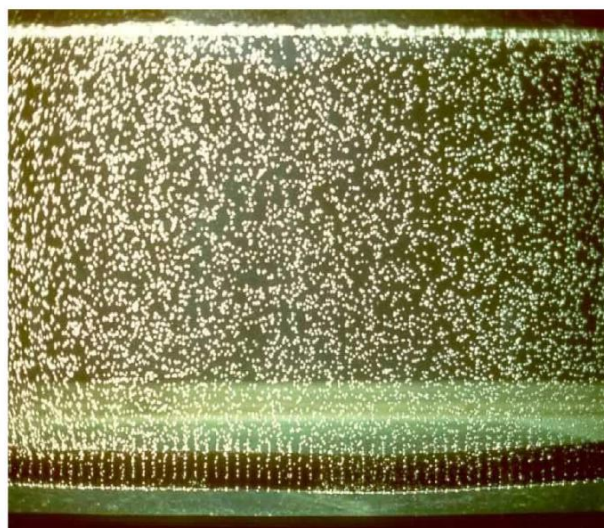
V prípade otvorených existujúcich nádrží s dostatočnou hĺbkou (> 2,5 m) je možné použiť na neutralizáciu zaplyňovacie rošty, tvorené z perforovaných hadíc z presne definovaným umiestnením a počtom otvorov pre vytvorenie mikrobubliny CO₂, čím je zabezpečené jeho účinné rozpustenie vo vode a následné zreagovanie. Typickým príkladom takejto aplikácie je využitie usadzovacích nádrží ako neutralizačných reaktorov pri stavebných projektoch.



Obr. 9 Všeobecná schéma dávkovania CO₂ cez zaplyňovacie rošty



Obr. 10 Zaplyňovací rošt v nádrži



Obr. 11 Mikrobublina CO₂ vytváraná perforovanou hadicou

4 Výhody neutralizácie s CO₂

Výhody použitia CO₂ je možné v tomto prípade zhrnúť do nasledovných bodov:

Kvalita a bezpečnosť

- prekyslenie je prakticky vylúčené,
- nie sú problémy s koróziou,
- nie sú problémy so skladovaním a dávkovaním média,
- nie je potrebné nakladať s nebezpečnými a agresívnymi kyselinami,
- znižuje sa zaťaženie vôd minerálnymi soľami.

Náklady

- bez nákladov na potlačenie vyššej salinity vôd,
- bez nákladov na skladovanie kyselín, na dávkovacie čerpadlo, bezpečnostné sprchy,
- bez nákladov na prípadné nutné potlačenie prekyslenia,
- predĺžená životnosť zariadení,
- minimálne náklady na údržbu.

5 Záver

Technológia neutralizácie odpadových vôd oxidom uhličitým je overená a referenciami doložená metóda, ktorá výrazne menej zaťažuje životné prostredie oproti použitiu minerálnych kyselín. Tento postup nachádza široké uplatnenie nielen v stavebníctve a banskej činnosti, ale aj v ďalších odvetviach priemyslu, kde vznikajú procesné odpadové vody s vysokým pH, ktoré je nutné neutralizovať. Jedná sa napríklad o metalurgiu, sklárstvo, chemickú výrobu, hutníctvo, energetiku, potravinárstvo atď.

Zavedenie neutralizácie pomocou CO₂ dáva prevádzkovateľovi k dispozícii spoľahlivú, automatickú a rokmi overenú technológiu bez vedľajších nežiaducich vplyvov na kvalitu vody či bezpečnosť prevádzky. Navyše sa jedná z možných alternatív o investične a prevádzkovo zaujímavú technológiu, ktorá navyše nevyžaduje častú obsluhu, či servisnú činnosť.