

Slovenská technická univerzita
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Oddelenie environmentálneho inžinierstva
Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1

Testovanie rekarbonizácie v poloprevádzkových podmienkach

Správa k ZoD č. Z/2019/2924/I/PriF/TAJ

Zodpovedný riešiteľ: prof. Ing. Ľudovít Jelemenský, DrSc.

Spoluriešitelia: doc. Ing. Jozef Dudáš, PhD.

prof. Ing. Ján Derco, DrSc.

Ing. Martin Vrabel'

Ing. Tomáš Kurák, PhD.

Miloš Hinca

V Bratislave, júl 2020

OBSAH

1. Úvod	3
2. Opis zariadenia a technická dokumentácia	4
2.1. Požiadavky na úpravu pitnej vody	6
2.2. Návrh konštrukcie zariadenia a jeho komponentov	6
3. Výsledky rekarbonizácie v poloprevádzkovom zariadení.....	14
3.1. Prvá séria testov	14
3.2.1. Prietokový systém.....	19
3.2.2. Zastavenie procesu.....	26
3.2.3. Sumarizácia výsledkov testovania systému	26
3.2.4. Charakteristiky častíc PVD	27
3.3. Druhá séria testov	30
3.3.1. Pomer Mg a Ca	35
3.4. Tretia séria testov.....	37
4. Záver	38
5. Návrh prevádzkových podmienok procesu rekarbonizácie vody v Devíčií	39
5.1. Bezpečnosť procesu a jeho prevádzky v podmienkach obce Devíčie	39
Príloha	41

1. Úvod

Predmetom zmluvy medzi Prírodovedeckou fakultou UK Bratislava a Fakultou chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave je vykonať pre objednávateľa dielo, pozostávajúce z konštrukcie a výroby rekarbonizačného reaktora na obohacovanie vody o Ca a Mg a zrealizovanie poloprevádzkovej skúšky v laboratórnych podmienkach pre potreby riešenia projektu LIFE – WATER and HEALTH (LIFE 17 ENV/SK000036). Rekarbonizačný reaktor bude navrhnutý a vyrobený pre zdroj pitnej vody v obci Devičie s ročnou spotrebou pitnej vody približne 11 000 m³. Pomocou reaktora musí byť zaručené obohatenie pitnej vody najmenej o 10 mg .L⁻¹ Mg.

Zhotoviteľ sa zaväzuje dodať objednávateľovi dielo formou:

- a) technická dokumentácia k výrobe reaktora (1 x vytlačenej forme, 1 x v elektronickej forme),
- b) vyrobený reaktor,
- c) vyhodnotenie poloprevádzkovej skúšky formou záverečnej správy (1 x vytlačená forma, 1 x elektronická forma).

Technická dokumentácia a vyrobený reaktor boli odovzdané objednávateľovi v dohodnutom termíne.

Testovanie v poloprevádzkových podmienkach na FCHPT sa uskutočnilo na zariadení vo funkčnom móde. Jednotlivé prvky zariadenia (zásobník, reaktor, čerpadlo, atď.) sú pospájané vodárskymi prvkami pre spájanie plastových potrubí. Stavba zariadenia si vyžadovala vhodnú nosnú konštrukciu rekarbonizačného reaktora s fluidizovanou vrstvou (RRFV) a postavenie zásobníka, ktorý bude zodpovedať reálnej situácii vo vodojeme v Devičíi.

Boli uskutočnené tri série testovacích experimentov. Prvá séria experimentov trvala 340 hodín a bola zameraná na zistenie možností zariadenia a možných obmedzení z hľadiska cirkulácie vody, prítoku vody do systému, spotreby CO₂ a prítoku vody do systému.

Druhá séria trvala viac ako 600 hodín. Cieľom experimentov bolo overiť: vplyv cirkulačnej rýchlosti vody, prítoku vody do systému, prítoku CO₂ a intervaly pridávania určitého PVD do reaktora na výkon zariadenia.

2. Opis zariadenia a technická dokumentácia

Na základe získaných poznatkov v laboratóriu bolo navrhnuté zariadenie na rekarbonizáciu pitnej vody v Devíčom. Fluidizačný reaktor pozostáva z troch častí: priemer hlavnej a spodnej časti je 160mm, dĺžka spodnej časti je 300 a hlavnej časti 2400mm. Horná časť reaktora má priemer do 225mm, dĺžku do 1050mm. Do nej ústi prívod tuhej fázy a odvádza sa z nej voda do usadzovacej nádrže. Usadzovacia nádrž je nádoba so spádovaným dnom, na odvod kalu. Objem je cca 500 litrov a je vybavená vstupom vody z reaktora a z vodojemu. Voda sa odvádza do vodojemu a čerpadlom do reaktora. Konštrukcia usadzovacej nádrže má zabezpečiť minimálne prúdenie v objeme nádoby, aby sa jemné častice zachytili a nepokračovali do vodojemu. Odkalovací systém musí byť ľahko dostupný obsluhu. Rovnako musí byť jednoduché aj dávkovanie PVD do reaktora.

Dávkovanie tuhého materiálu uzatvárateľnou násypkou s priemerom cca 110 mm, ústie spojovacej rúrky 50 cm kolmo do rozšírenej časti reaktora. Voda z rozšírenej časti reaktora sa odvádza do usadzovacej nádrže.

Usadzovacia nádrž s oddelením usadenín s vekom má objem cca 500 litrov. Nádrž má vstup kvapaliny z reaktora potrubím o vhodnom priemere. Na dne nádrže je odkalovací systém. Voda z nádrže je dopravovaná samospádom do vodojemu potrubím o vhodnom priemere. Nádrž je beztlaková, odvzdušnená cez odvetranie mimo priestor vodojemu.

Cirkulačné čerpadlo (čerpadlo 1) má výkon do 5m³/h vody. Čerpadlo je z nekorodujúceho materiálu. V reálnom systéme sa uvažujú dve čerpadlá t.j. aj záložné čerpadlo. Čerpadlá budú umiestnené na prvom podlaží.

Čerpadlo na doplnenie vody do usadzovacej nádrže (čerpadlo 2) pre prietok do 1,0 m³/h. Čerpadlá sú dve z nekorodujúceho materiálu.

Tlakové fľaše na oxid uhličitý budú tri o hmotnosti cca 30 kg (resp. 20 kg) CO₂ a budú zapojené paralelne s možnosťou odpojenia a pripojenia na systém bez prerušenia dodávky oxidu uhličitého s automatickým prepínaním medzi dvomi fľašami, tretia je záložná. Každá tlaková fľaša bude pripojená potrubím s uzatváracím ventilom na systém s regulátorom tlaku. Oxid uhličitý sa bude privádzať do spodnej časti reaktora (pod rošt) rúrkou o priemere 8 mm vybavenou regulačným ventilom a distribútorom plynu. Prietok CO₂ sa bude merať rotametrom s vhodným rozsahom.

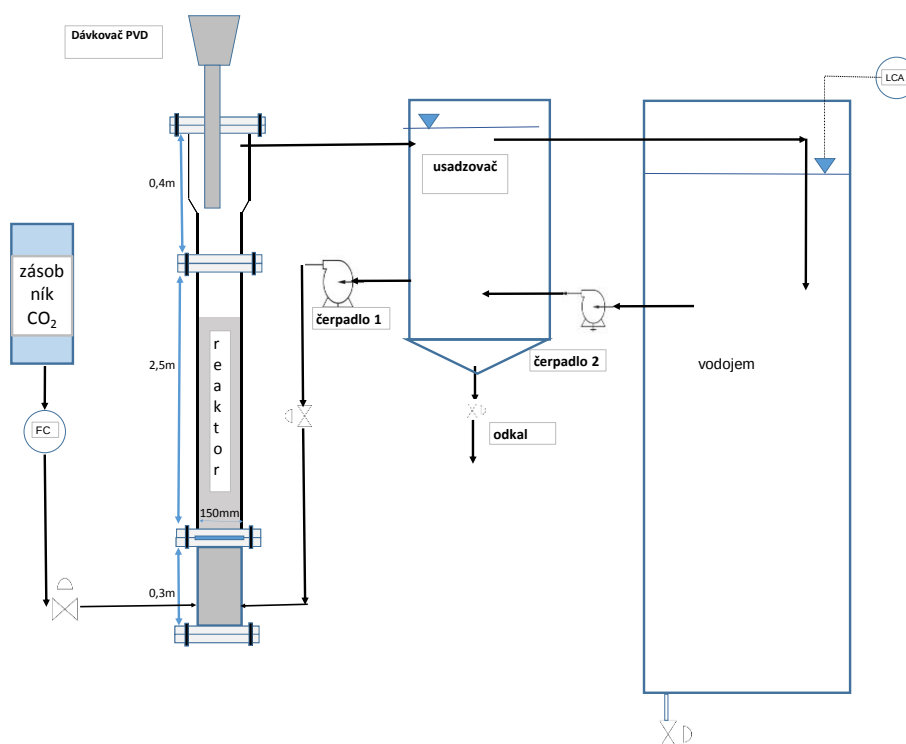
Reaktor bude zavesený na konštrukcii upevnenej na stene, prípadne podopretý zdola tak, aby sa spodná časť reaktora dala odpojiť bez demontáže celého zariadenia. Usadzovacia nádrž bude upevnená na konštrukcii umožňujúcej pripojenie potrubí a jednoduchý prístup k odkaľovaciemu systému. Konštrukcie pre obe zariadenia musia rešpektovať podmienky pevnosti v miesta finálnej inštalácie.

Príležitostne sa bude merať vodivosť pitnej vody prenosným konduktometrom v mieste spotreby.

Z hľadiska jednoduchšej prevádzky je potrebné vedieť kde je hladina fluidizovanej vrstvy v reaktore a preto boli navrhnuté priehľadné časti reaktora, ktoré indikujú minimálnu a maximálnu hladinu fluidizovanej vrstvy.

Inštalácia zariadenie v samotnom mieste prevádzkovania musí rešpektovať existujúci stav a konštrukcia musí byť prispôbena existujúcej budove, prípadne je potrebné navrhnuť spevnenia na uchytenie zariadenia. Rovnako je potrebné brať do úvahy skutočnosť, že zariadenie používa CO₂, ktorý je ťažší ako vzduch a tak má pri úniku tendenciu zhromažďovať sa v spodnej časti budovy inštalácie. Pri prevádzke bude potrebné rešpektovať bezpečnostné opatrenia.

Zariadenie je zobrazené na nasledovnej schéme:



Obr. 2.1. Schéma zariadenia na rekarbonizáciu pitnej vody v obci Devíčie

2.1. Požiadavky na úpravu pitnej vody

V obci Devíčie je ročná spotreba pitnej vody 11 000 m³. Je to údaj, ktorý bol získaný priamo v obci a predstavuje základ všetkých úvah a výpočtov spojených s návrhom zariadenia na zvýšenie obsahu horčíka a vápnika v pitnej vode. Spotreba vody je premenlivá v závislosti na ročnej dobe a rovnako je premenlivá aj denná spotreba pitnej vody. Navrhnuté zariadenie musí rešpektovať zmenu spotreby a teda aj parametre zariadenia sú navrhnuté tak, aby sa aj pri premenlivej spotrebe pitnej vody dosahoval potrebný rozsah koncentrácií žiadaných prvkov.

Predmetná upravovaná voda má pôvodný obsah vápnika cca 25 mg.L⁻¹, Mg cca 5 mg.L⁻¹ a mineralizácia je cca 250 mg.L⁻¹. Požadovaný je nárast obsahu Mg o 10 mg.L⁻¹.

2.2. Návrh konštrukcie zariadenia a jeho komponentov

Pri konštrukcii zariadenia bolo potrebné zohľadniť celý rad faktorov, vrátane jednoduchej a minimálnej obsluhy.

Tlak v systéme je približne atmosférický na hlave reaktora a v usadzovacej nádrži. Na dne reaktora kde je privádzaná cirkulujúca voda a plyn zodpovedá tlak hydrostatickému zvýšenému o odpor ktorý kladie prúdeniu vody a plynu vrstva polovypáleného dolomitu (PVD) spoločne s distribútorom. Odhadovaný tlak na dne reaktora je približne 140 kPa.

Prietok vody do reaktora je určený prahovou rýchlosťou fluidizácie častíc PVD. Prietok vody cez reaktor bude v intervale 3 – 4 m³/h pri patričnom tlaku. Na základe týchto údajov bolo navrhnuté cirkulačné čerpadlo.

Z priemernej spotreby vody v obci Devíčie vychádza aj návrh prietoku vody medzi vodojemom a usadzovacou nádržou s cieľom dosiahnuť koncentráciu horčíka vo vode k spotrebiteľovi.

Pre proces samotný je podstatné dosiahnuť vhodné pH pomocou dostatočného prietoku CO₂. Pre navrhované zariadenie je očakávaný prietok plynu 1 až 2 Nlitrov/minútu. Spresnenie bude vykonané na základe testovania zariadenia.

Množstvo PVD bolo určené na základe laboratórneho výskumu. Pre navrhované zariadenie je potrebné uvažovať s približne 30 litrov PVD v reaktore. Predpokladá sa, že PVD bude periodicky dopĺňaný raz alebo dvakrát za týždeň. Spresnenie bude urobené na základe testov zariadenia.

Rovnako sa počas testovania overia aj ďalšie parametre procesu. Základným cieľom je dosiahnuť podmienky robustného procesu s minimálnou obsluhou.

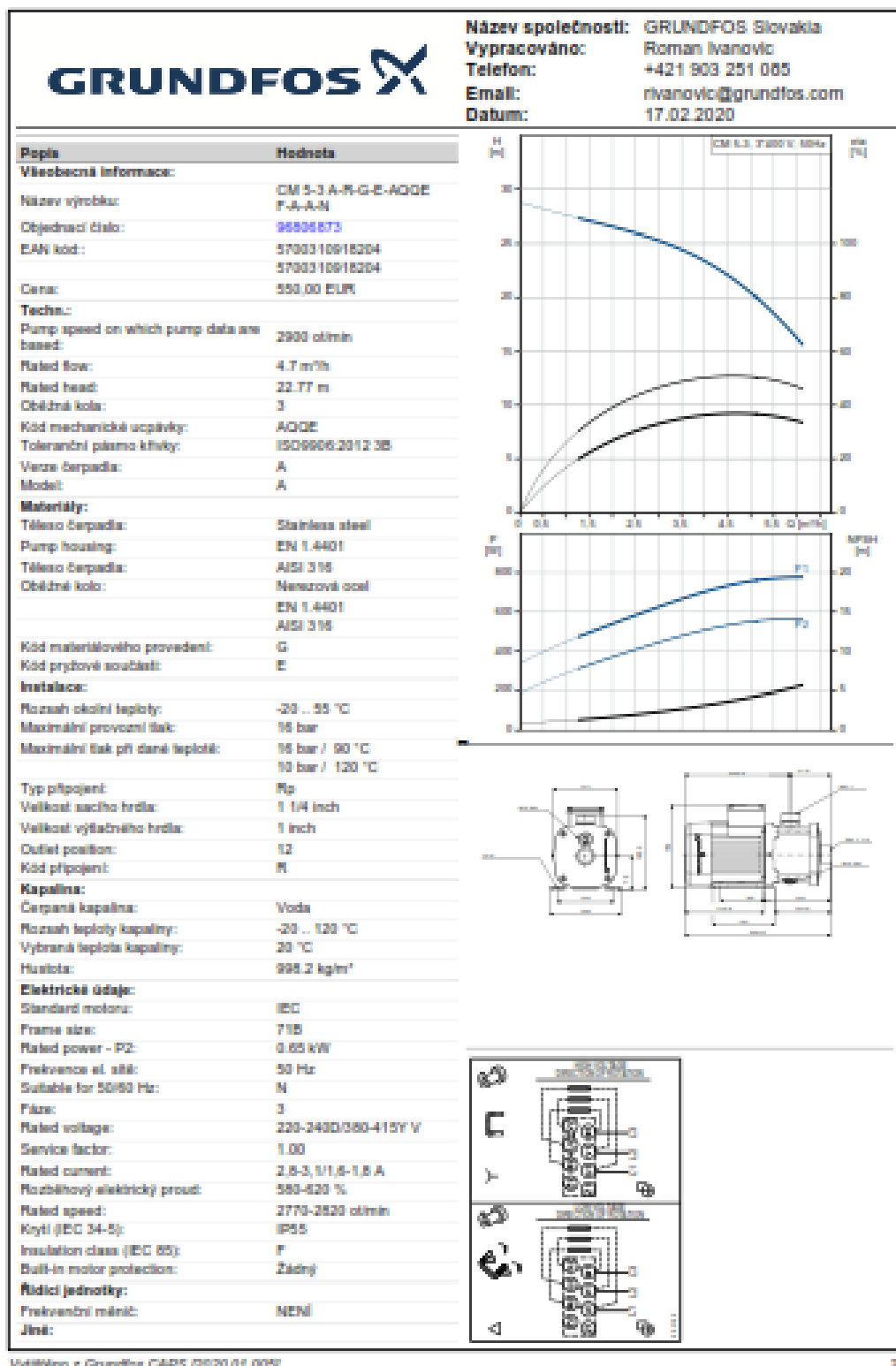
Nasledujú technické výkresy a škice zariadenia ako celku a jednotlivých častí zariadenia, ktoré slúžili na výrobu reaktora, usadzovacej nádrže a príslušenstva.

Tabuľka 2.1. Rozpis materiálu na reaktor

poradové číslo	názov komponentu	materiál	katalogové číslo	rozmer	počet kusov
1	zaslepovacia príruha hr. min. 20	PE	atyp	D 160	1
2	príruba s lemovým krúžkom	PVC	UP.25.FLG	D 160	1
3	potrubie PN 6 k nalepeniu	PVC	str. 457	D 160	1
4	príruba s lemovým krúžkom	PVC	UP.25.FLG	D 160	1
5	príruba s lemovým krúžkom	PVC	UP.25.FLG	D 160	1
6	potrubie PN 6 k nalepeniu	PVC	str. 457	D 160	1
7	Vzor kvapalin k nalepeniu mod.B	PVC	UP.54.SF	D 160	1
8	potrubie PN 6 k nalepeniu	PVC	str. 457	D 160	1
9	Vzor kvapalin k nalepeniu mod.B	PVC	UP.54.SF	D 160	1
10	potrubie PN 6 k nalepeniu	PVC	str. 457	D 160	1
11	výstužné rebro hr. min. 20.	PVC	atyp		4
12	výstužné rebro hr. min. 20.	PVC	atyp		4
13	redukce dlouhá	PVC	UP.09.SMF	250-225 x 160	1
14	potrubie k nalepeniu PN 10	PVC	621.010.225	D 225	1
15	Vzor kvapalin k nalepeniu mod.B	PVC	UP.54.SF	D 225	1
16	potrubie k nalepeniu PN 10	PVC	621.010.225	D 225	1
17	nátrubok zpevnený MIX k lepeniu s vnútroným závitom	PVC	UP.05.SFT	D63 x 2''	1
18	príruba s lemovým krúžkom	PVC	UP.25.FLG	D 225	1
19	zaslepovacia príruha hr. min. 20	PP	atyp	D 225	1
20	redukcia HTR 110 / 50	PP HT	HTR100050	D50	1
21	nátrubok zpevnený MIX k lepeniu s vnútroným závitom	PVC	UP.05.SFT		1
22	potrubie k nalepeniu	PVC			1
23	koleno 90 ° MIX k lepeniu a vnútroným závitom	PVC			1
24	distribútor ALO 80			80	1
25	nerezová prepážka	nerez 316			1
26	tlaková rúra LDPE 50x6,9	LDPE		D50 / DN 40	1
27	výstužné rebro PE hr. Min 10 mm	PE			6
28	záslepka HTE s tlakomerom a uzamykaním	PP HT		D 110	
29	trubka HT	PP HT		D 50	1

Cirkulačné čerpadlo

Identifikované bolo čerpadlo Grundfos s nasledovnými charakteristikami



Vytvářeno z Grundfos CAPS (2020.01.005)

2/5

Čerpadlo bolo nainštalované s patričnou prúdovou ochranou a reguláciou prietoku cirkulujúcej vody pomocou škrtiaceho ventilu.

Prívod CO₂ do systému

CO₂ sa do systému privádza z tlakovej fľaše cez redukčný ventil do rotametra cez logický prepínací ventil, ktorý umožní pripojenie dvoch tlakových fliaš a po vyprázdnení prvej sa automaticky prepne prívod na druhú tlakovú fľašu. Rotameter série 2100 s ventilom na výstupe z nerezového materiálu, s keramickým plavákom, rúrka je z borosilikátu dlhé 100 mm. Presnosť merania je $\pm 3,5\%$. Pripojenie je G1/4" s vnútorným závitom.

Podrobnosti o fľašovom redukčnom ventile sú v ďalšom texte.



S M T



Fľašový redukčný ventil D 230

Popis

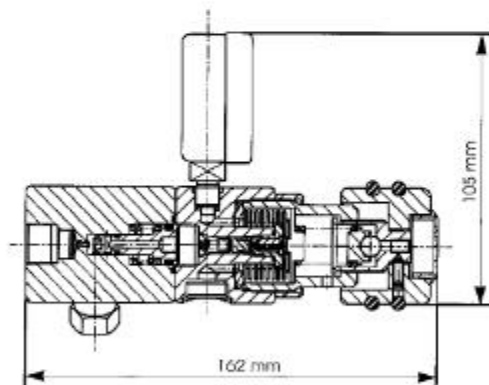
Pochrómovaný alebo nerezový dvojstupňový redukčný ventil pre veľmi jemnú reguláciu tlaku plynu z vysokotlakého zdroja

Použitie

Ideálny pre čisté, inertné a málo korozívne plyny, pre aplikácie ako prístrojová analytika, meranie emisií a pre kalibrácie.

Štandardná špecifikácia

Vstupný tlak	max. 230 bar
Výstupný tlak	0,05 – 1 bar 0,1 – 3 bar 0,5 – 10 bar
Nominálny prietok	33 NI / min (N ₂) 42 NI / min (N ₂) 50 NI / min (N ₂)
Max. netesnosť	10 ⁻⁵ mbar/sec He
Prevádzková teplota	-20°C to +60 °C
Váha	1.5 kg
Materiál	
• telo	mosadz / nerez
• sedlo ventilu	PCTFE/ HYTREL
• o-ring	EPDM
• membrána	AISI 304



Technické údaje

Typ	Materiál		Závity		Tlak	
	Mosadz	AISI 316L	Vstup	Výstup	Vstup	Výstup
DL 230	•		16x1.336	G 3/8"	230 bar	1/3/10 bar
DI 230		•	1/4" NPT F	G 3/8"	230 bar	1/3/10 bar
			1/4" NPT F	1/4" NPT F	230 bar	1/3/10 bar

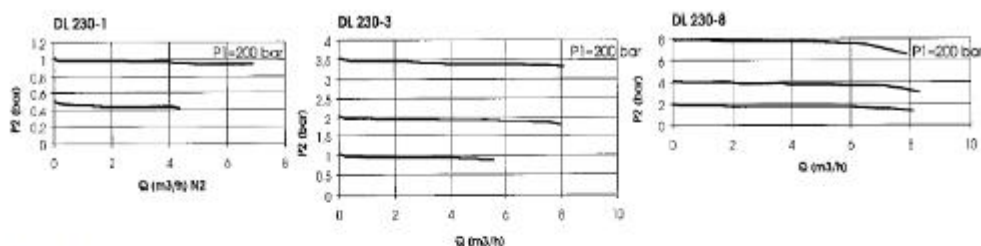
Popis

- Prvý stupeň: piestový regulátor tlaku
- Druhý stupeň: vlnovcový regulátor tlaku
- Nastavovacia rukoväť s nízkym krútiacim momentom a jemným závitom pre citlivú reguláciu výstupného tlaku.
- Vstup plynu na zadnej strane ventilu
- Výborná výkonová charakteristika
- Dva prípoje výstupného tlaku
- Obsahuje : Jeden vysokotlaký a dva nízkotlaké tlakomery
(Bourdonova trubka), vstup 10x1 F
Jeden bezpečnostný ventil na nízkotlakovej strane
Fľašová prípojka s prevlečnou maticou podľa DIN 477

Opcie

- Iné vstupné a výstupné závit
- Všetky fľašové pripojenia: BS, DIN, NF, CGA, UNI...
- Príslušenstvo na výstup plynu z ventilu: ihlový ventil, uzatvárací ventil

Prietokové krivky



Objednávanie

V objednávke prosím uveďte:

	DL 230-10	N2	G 3/8" F	Opcie
* číslo série	_____			
* druh plynu	_____			
* pripojovacie závit	_____			
* opcie	_____			



www.rotarex.com

GASOTECH, s.r.o.
 Štefánikova 385, 908 45 Gbely
 Tel.: 034 6621304
 Fax: 034 661309
 e-mail: info@gasotech.sk
www.gasotech.sk

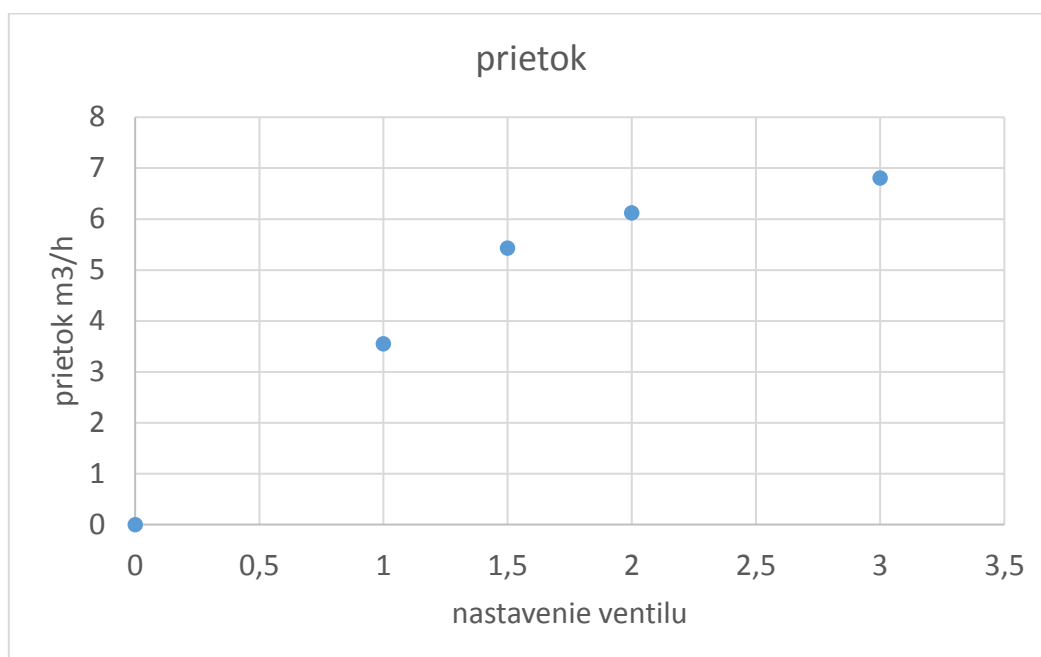
Na prívod vody z vodojemu do zásobníka sa bude používať ponorné čerpadlo na základe špecifikácie určenej z poloprevádzkových testov.

3. Výsledky rekarbonizácie v poloprevádzkovom zariadení

Testovanie v poloprevádzkových podmienkach na FCHPT si vyžadovalo postavenie zariadenia vo funkčnom móde, aj keď technicky zjednodušené. Jednotlivé prvky zariadenia (zásobník, reaktor, čerpadlo, atď.) sú vodárskymi prvkami pre spájanie plastových potrubí. Stavba zariadenia si vyžadovala vhodnú konštrukciu a postavenie zásobníka a reaktora, ktorý bude zodpovedať reálnej situácii vo vodojeme v Devíči.

Na meranie prietoku vody v systéme sme používali vodomer, kde sme merali pretečené množstvo za určitý čas. Prietok vody sme regulovali regulačným ventilom na výstupe z čerpadla. Prietoková charakteristika ventilu je zobrazená na obrázku:

Predbežná kalibrácia bola urobená s len s vodou.



Obrázok 3.1. Kalibrácia škrtiaceho ventilu na reguláciu prietoku cirkulujúcej vody

Test ukázal, že požadované prietoky je možné dosiahnuť už pri nastavení menších voľných priereзов ventilu, čo predstavuje veľký odpor proti prúdeniu.

Uvedená závislosť indikuje nie veľmi priaznivú prietokovú charakteristiku použitého redukčného ventilu a pri reálnom zariadení je potrebné vybrať vhodnejší regulačný prvok.

Geometrický objem systému je daný rozmermi zariadení. Objem vody v systéme bol určený na základe merania množstva vody, ktoré bolo do systému privedené pri vsádzkovom usporiadaní. Celkový objem zariadenia (zásobnej nádrže, reaktora, potrubí) bol stanovený pre vsádzkové usporiadanie na 449 litrov.

3.1. Prvá séria testov

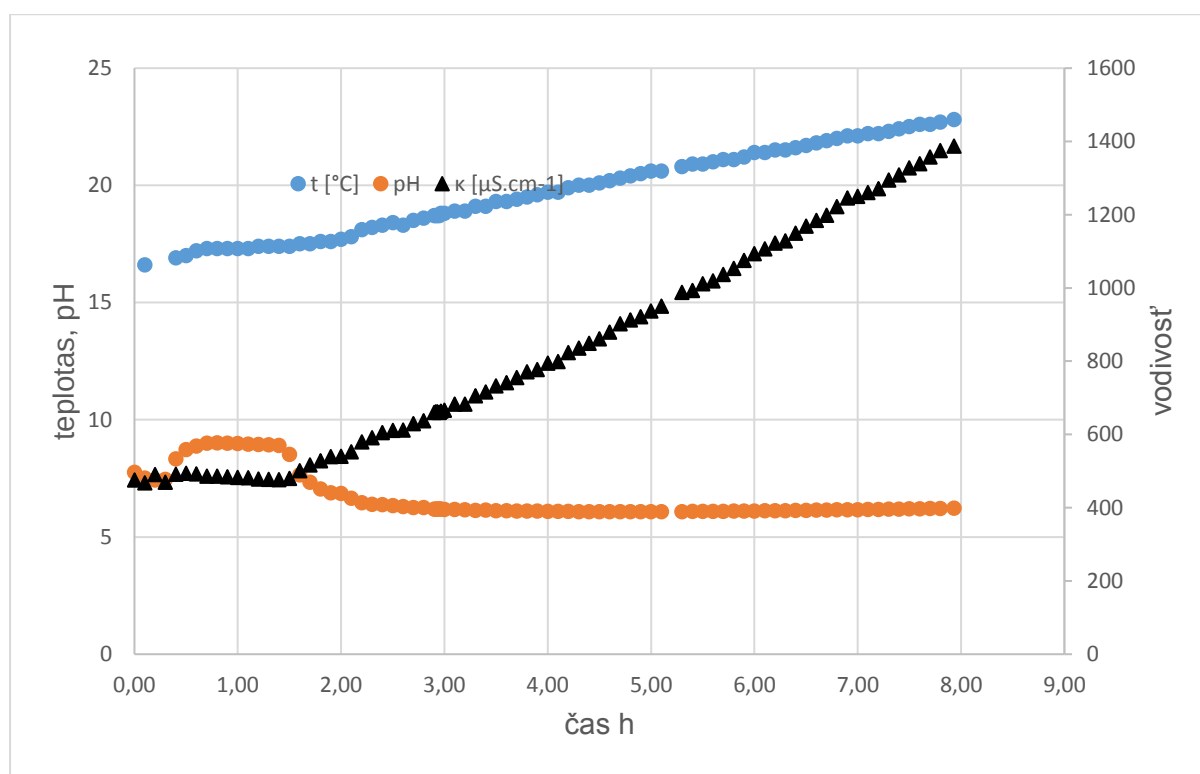
Prvá séria experimentov bola zameraná na zistenie možností zariadenia a možných obmedzení z hľadiska množstva PVD, rýchlosti cirkulácie vody, spotreby CO₂ a prítoku vody

do systému. Táto séria testovania bola uskutočnená od 1.6.2020 do 17.6.2020. Celkový čas prevádzkovania bol 340 hodín.

Pre predbežné testovanie systému bolo do systému pridané 10 kg PVD, ktorý bol premytý vodou. Takto pripravený PVD bol vsypaný do reaktora cez vrchný otvor (dávkovanie nebolo pre vlhký materiál jednoduché, preto sme sa rozhodli v ďalších experimentoch pridávať suchý, nepremytý PVD).

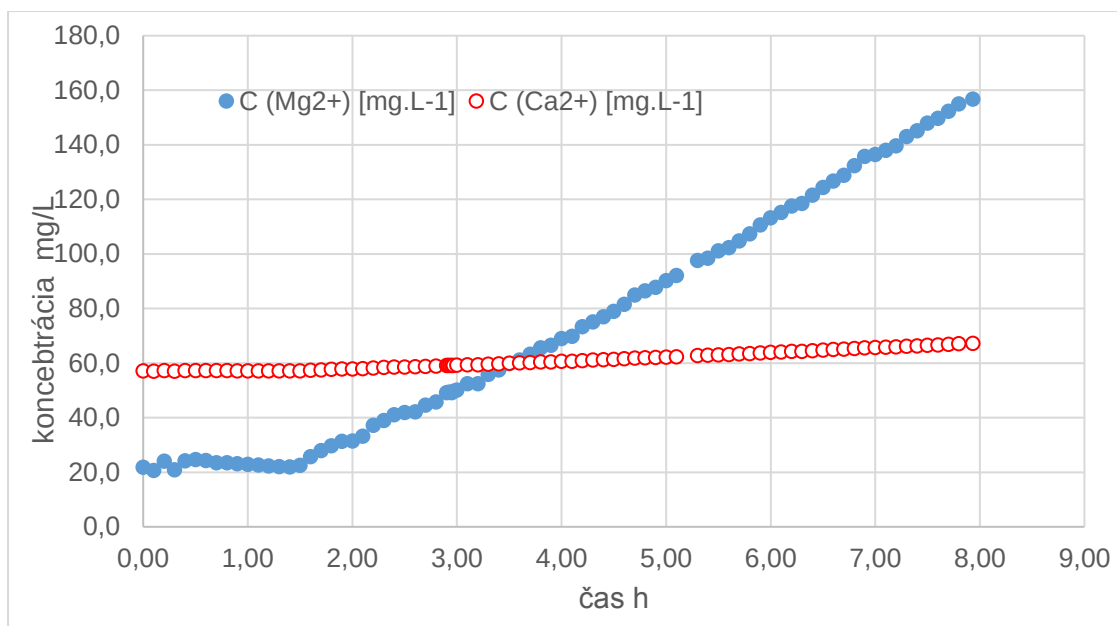
Systém bol naplnený vodou na 449 litrov a spustené cirkulačné čerpadlo. Prietok cirkulujúcej vody bol $3,6 \text{ m}^3/\text{h}$, čo približne zodpovedá prahovej rýchlosti fluidizácie. Prietok oxidu uhličitého sme zvolili na základe vizuálneho pozorovania prietoku bublín cez reaktor. Prietok bol $1 \text{ NL CO}_2/\text{min}$. Pretlak na regulátore bol 1 bar.

Pri takto nastavených parametroch systému sme sledovali vodivosť vody v zásobnej nádrži, jej pH a teplotu. Priebegy uvedených závislostí sú na Obrázku 3.1a.



Obrázok 3.1a. Priebeh vodivosti, pH a teploty počas saturácie vo vsádzkovom usporiadaní.

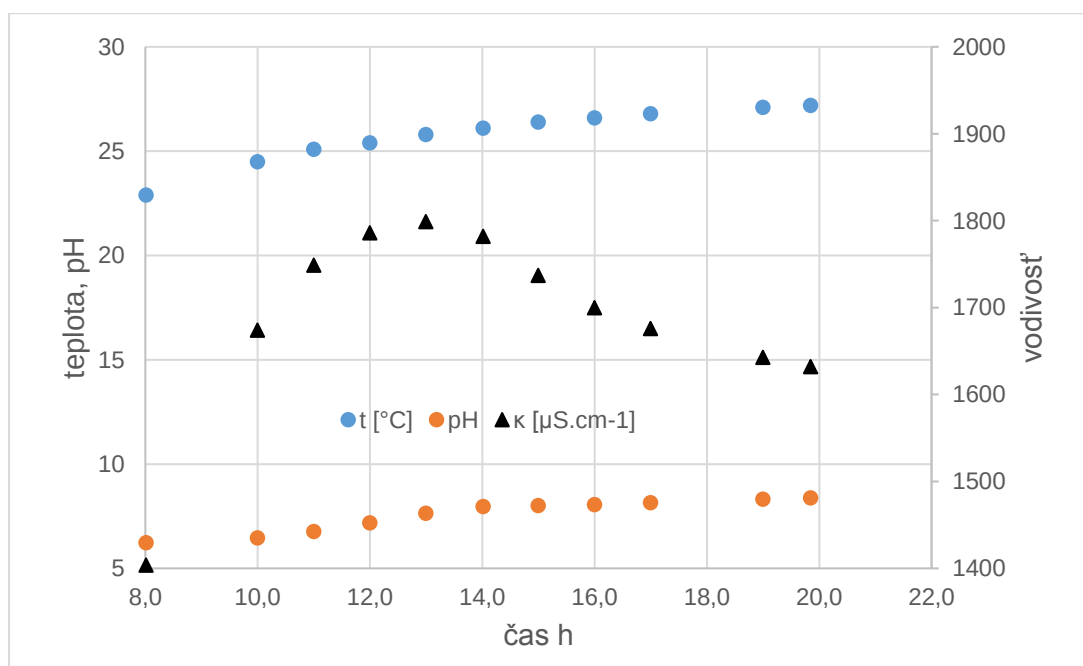
Z priebehu závislostí je zrejmé, že zmeny vlastností systému sa prejavili po približne 1,5 hodiny a dôvodom je čas potrebný na premiešanie zmesi z reaktora a v zásobnej nádrži. Po 8 hodinách prevádzkovania systému sme dosiahli vodivosť cca 1400 µS , pH kleslo zo 7,75 na 6,22 a teplota stúpla z približne 17 na $22,8^\circ\text{C}$. Zastúpenie žiadaných prvkov vo vode počas rekarbonizácie je znázornené na Obrázku 3.2. V danom systéme (objem 449 litrov) možno koncentráciu 160 mg Mg/L dosiahnuť v priebehu približne 8 hodín.



Obrázok 3.2. Priebeh koncentrácia biogénnych prvkov počas saturácie v systéme.

Z priebehov závislostí je zrejmé, že kým koncentrácia Mg iónov rástla z cca 22 mg/L tak koncentrácia Ca iónov sa menila relatívne málo, z 57,1 na 67,2 mg/l. To zodpovedá aj poznatkom získaným v laboratórnych podmienkach.

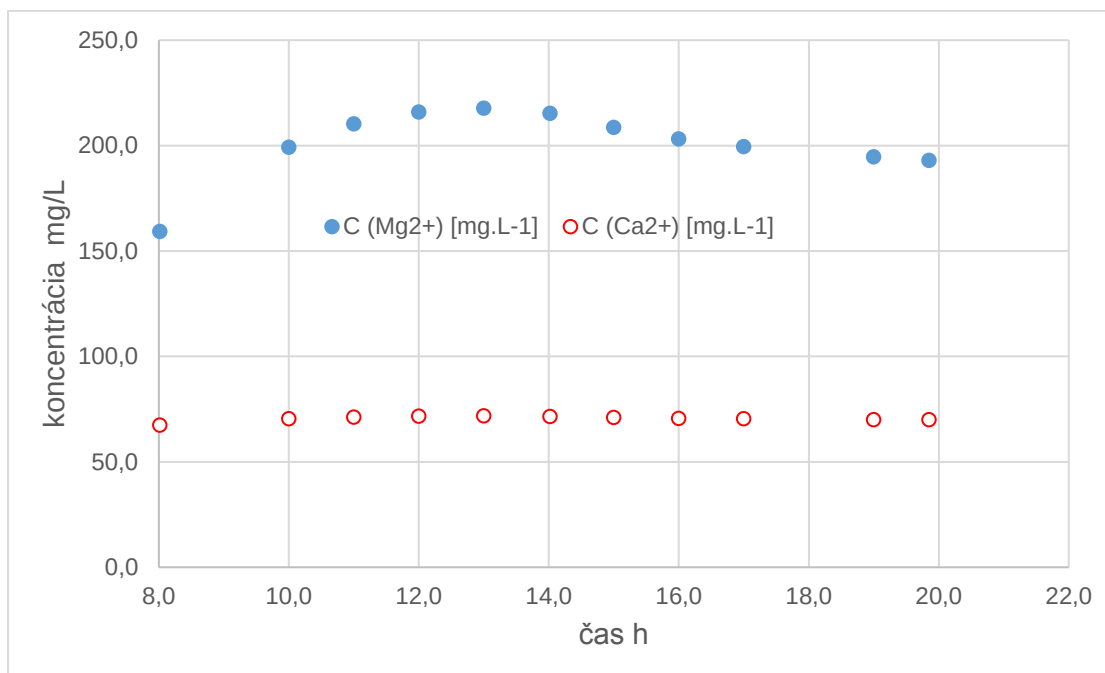
Prietok CO₂ určený na základe úbytku hmotnosti tlakovej nádoby bol cca 203g CO₂/h.



Obrázok 3.3. Priebeh závislostí vodivosti, pH a teploty v závislosti od času po prerušení prívodu CO₂ do reaktora

Počas noci bol zastavený prítok CO₂ do systému, ale cirkulácia vody v systéme bola zachovaná. Priebeh závislostí je na Obrázku 3.3. a 3.4. Teplota systému sa naďalej zvyšovala, pH mierne narastalo a vodivosť reprezentujúca obsah iónov v systéme prechádzala maximom

pri cca 1800 μS a do prerušenia procesu sa znížila na cca 1630 μS . Za tento priebeh je určite zodpovedná neprítomnosť CO_2 v systéme a teda limitovanie priebehu reakcie.



Obrázok 3.4 Priebeh koncentrácia biogénnych prvkov v systéme počas vypnutia prívodu CO_2

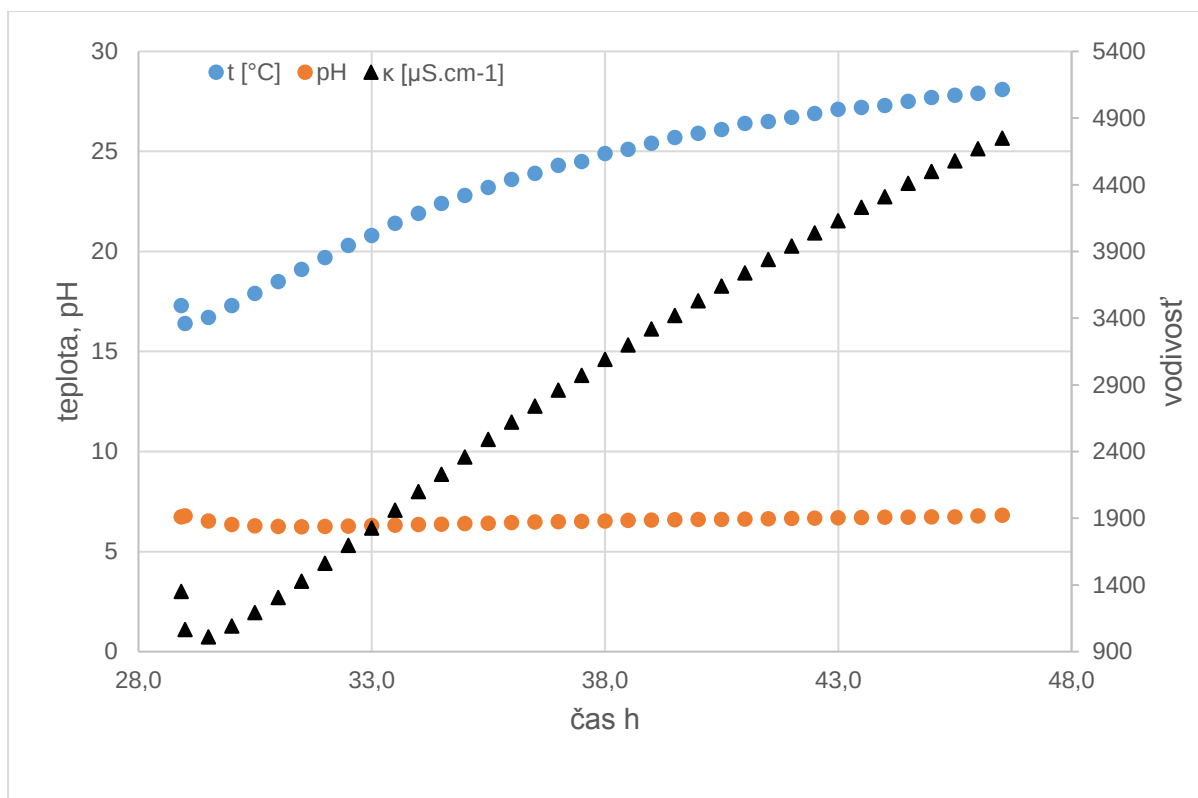
Koncentrácia vápnika sleduje trend zmeny koncentrácie horčíka, ale zmena je veľmi mierna.

Po ukončení tejto fázy testovania, bola voda zo systému vypustená a systém bol naplnený čerstvou vodou z vodovodu. Zapnutie čerpadla slúžilo na homogenizáciu prostredia a do systému bolo pridaných 10 kg PVD. Parametre vody v zásobnej nádrži boli v čase štartu čerpadla nasledovné: vodivosť 580 μS , pH bolo 8,09 a teplota 18°C. Prietok CO_2 bol 1NL/min. Výška vrstvy bola 133 cm od roštu a v celom objeme systému bol biely zákal.

Počas nasledujúcich 7 hodín bol proces prevádzkovaný pri podmienkach ako prvý test, a pri zvýšenom prietoku CO_2 (2 a 3NL/min), ale hodnoty vodivosti sa nemenili podľa očakávania. Neskôr bolo zistené, že monitorovanie procesu bolo uskutočnené na nesprávnom mieste, kde nedochádzalo k premiešavaniu vody a preto sme získali nesprávne informácie. Vzhľadom na nedefinované podmienky sme sa rozhodli vymeniť vodu v zásobnej nádrži a začať proces znova.

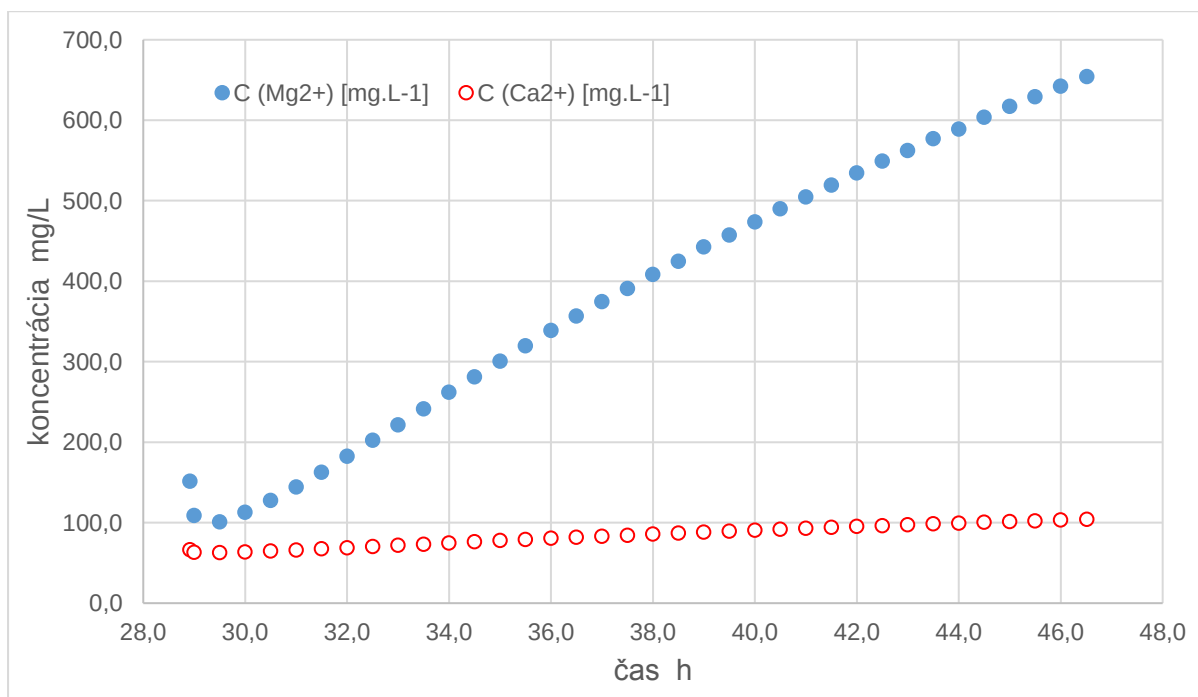
Na začiatku tohto experimentu bola vodivosť 1362 μS , pH 6,756 a teplota 16,7 °C. Tieto údaje indikujú, že v systéme zostala voda s určitým obsahom solí a proces sme štartovali z takejto pozície.

Výsledky získané pri saturácii vody iónmi vo vsádzkovom usporiadaní sú prezentované na Obrázku 3.5. a 3.6. Výsledky ukazujú, že v priebehu 27 hodín sa významne zvýšila vodivosť roztoku (z 1352 na 4756 μS), teplota vzrástla o cca 11°C a pH sa zmenilo minimálne, čo indikuje, že v systéme bol dostatok oxidu uhličitého aj pri prietoku 1NL/min., čo predstavuje prietok cca 210 g CO_2/h .



Obrázok 3.5 Pribeh vodivosti, pH a teploty počas saturácie vo vsádzkovom usporiadaní a zvýšenom množstve PVD

Koncentrácia Mg stúpla zo 151 na 655 mg $\text{Mg}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ a vápnika sa mierne zvýšila zo 66,8 na 104,5 mg $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$.



Obrázok 3.6 Pribeh koncentrácia biogénnych prvkov počas saturácie v systéme

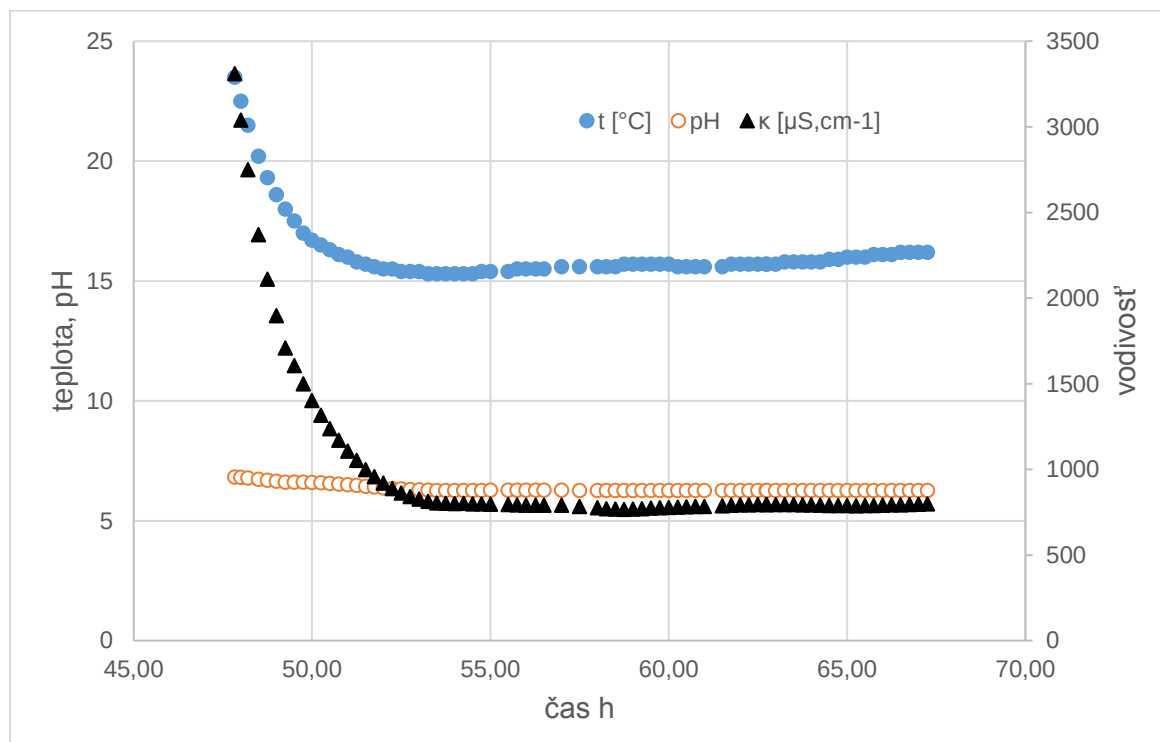
V tomto štádiu bol systém upravený na prietokový, bolo pridaných 4kg PVD (suchého za prietoku cirkulácie) a pri rovnakej rýchlosti cirkulácie kvapaliny a prietoku CO₂ bol systém prevádzkovaný dlhodobo.

3.2.1. Prietokový systém

Prítok vody do systému bol 316 L/h, cirkulácia vody bola rovnaká, rovnako ako prietok CO₂ do systému.

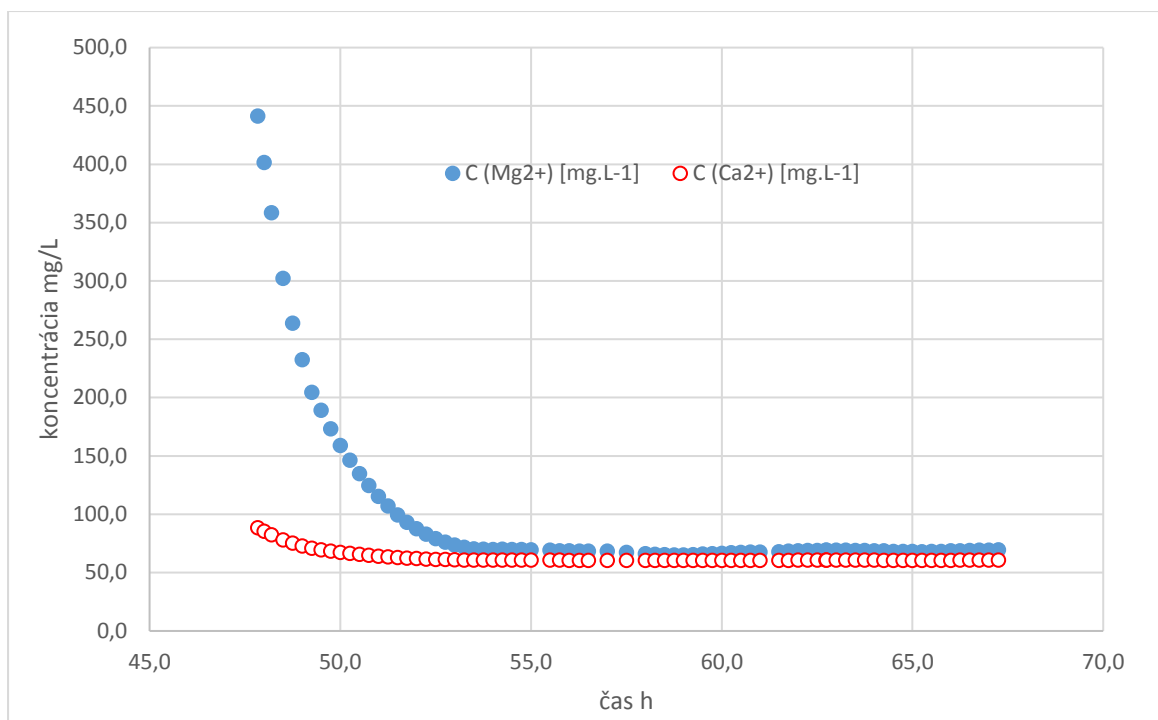
Priebeh závislostí vodivosti roztoku, teploty a pH je na obrázku 3.7. a 3.8. Prezentované údaje sú od času, keď sa systém po zmene zo vsádzkového na prietokový stabilizoval z hľadiska prietokov a v zásobníku sa prejavila koncentrácia prítoku čerstvej vody.

Výsledky ukazujú významný vplyv prítoku čerstvej vody. Jednak sa významne menila koncentrácia roztoku zried'ovaním, jednak sa menila významne teplota vďaka prítoku studenej vody. Hodnota pH sa nemenila významne od 6,86 po 6,26 vďaka prívodu oxidu uhličitého. Po približne 6 hodinách sa ustálila hodnota vodivosti a tiež teploty v systéme a zastávali približne rovnaké počas ďalších 13 hodín, kým sa nezmenili podmienky procesu.



Obrázok 3.7 Priebeh závislostí vodivosti, pH a teploty v závislosti od času po zmene systému na prietokový

Na ďalšom obrázku (Obrázok 3.8) sú znázornené priebehy zmeny koncentrácie horčíka a vápnika v systéme. Kým koncentrácia vápnika sa mení relatívne málo, zmena koncentrácie Mg(2+) je významná.



Obrázok 3.8 Priebeh koncentrácia biogénnych prvkov počas zmeny vsádzkového na prietokový systém.

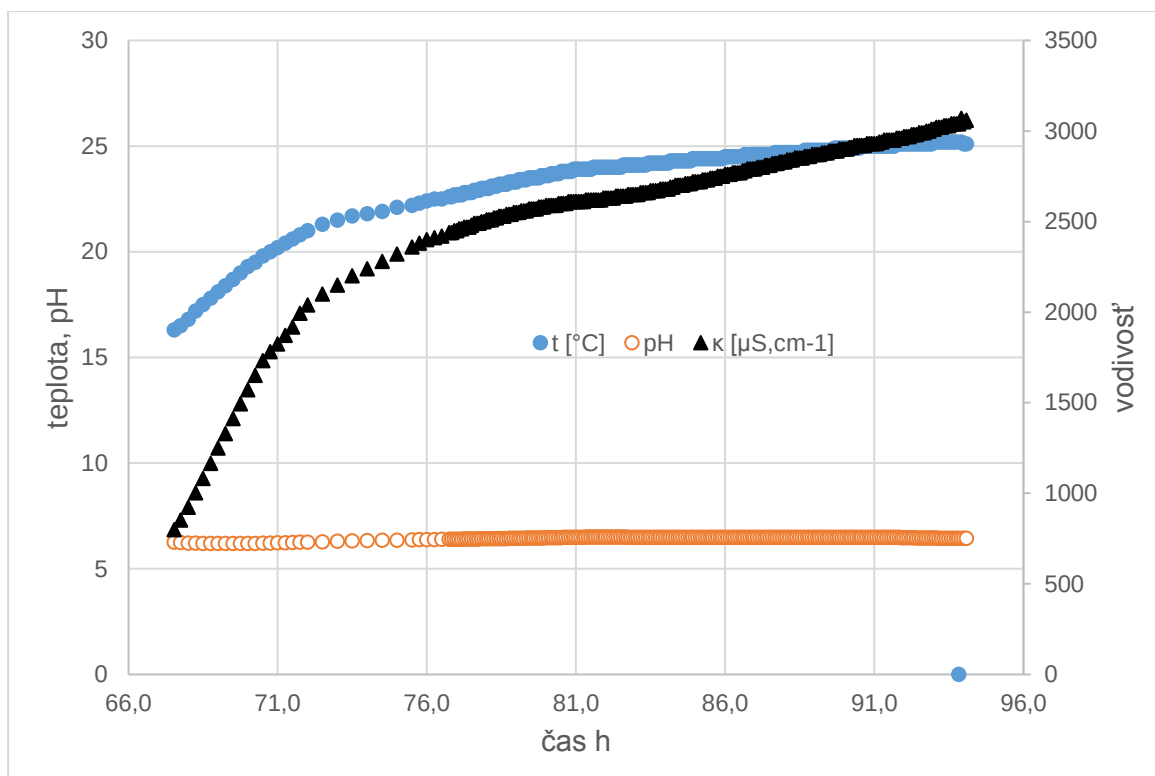
Obsah vápnika a horčíka sa v systéme ustálil na určitej rovnovážnej hodnote, ktorá zodpovedala rovnováhe v tvorbe a odvoде iónov zo systému. Z údajov získaných v ustálenom stave možno určiť produktivitu reaktora (PVD v reaktore) pri danom prietoku a podmienkach procesu.

Prítok vody 316 L/h zodpovedá približne 1/3 prietoku vody ku spotrebiteľovi. Pri takomto prietoku medzi zásobnou nádržou a vodojemom sme dosiahli, že roztok bol číry, nebol zakalený a produktivita PVD presahovala dennú spotrebu Mg vo vode privádzanej do obce. Spotreba CO₂ bola v tomto procese približne 190 g CO₂/h.

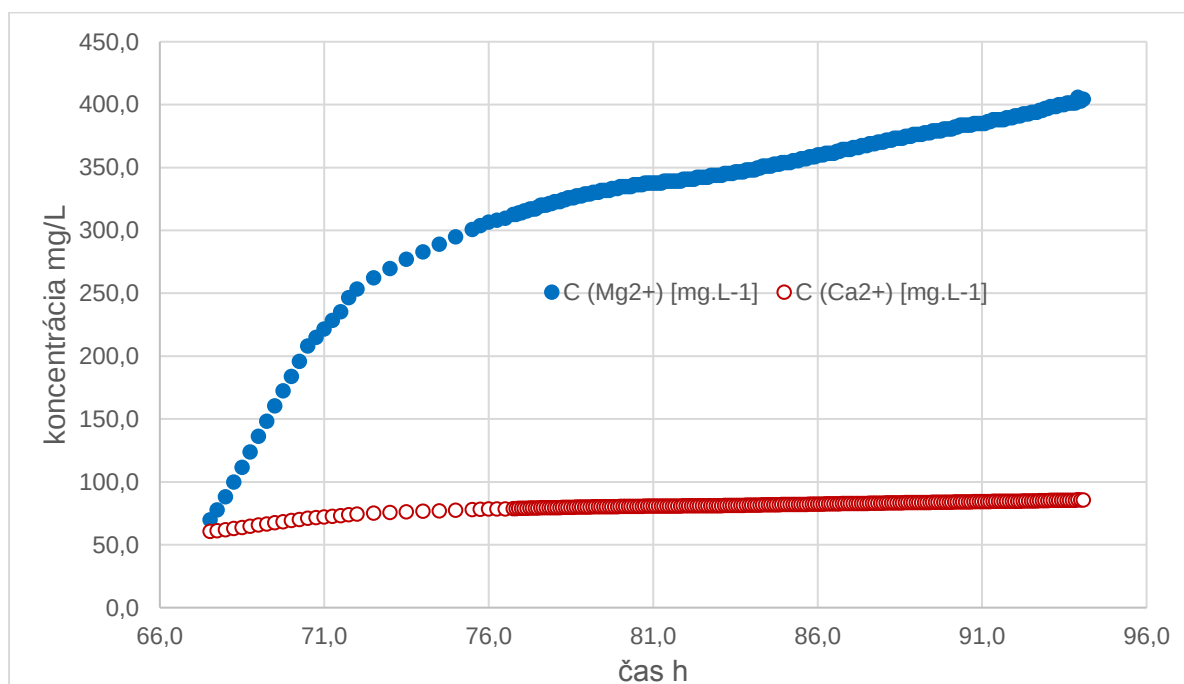
Otázka je či je to najvhodnejší spôsob prevádzkovania zariadenia a preto boli otestované viaceré prietoky v snahe získať objektívne informácie pre optimalizáciu procesu, jeho podmienok a tiež množstva PVD, ktoré je v systéme potrebné pre určitý výkon.

Preto bol prítok vody do systému zmenený významne, na cca 60 litrov/h. Tento prietok zodpovedá približne 1/20 prietoku do obce a pri vhodnej koncentrácii v zásobnej nádrži zodpovedá aj riedeniu vody vo vodojeme na dosiahnutie požadovaného nárastu 10 mg Mg(2+).L⁻¹.

Pri takom významnom poklese prietoku čerstvej vody do zásobnej nádrže narástla koncentrácia iónov aj teplota pri prakticky rovnakom pH. Priebeh závislostí parametrov systému je znázornený na Obrázkoch 3.9 a 3.10. Po približne 26 hodinách procesu bol už nárast koncentrácie Mg malý, roztok bol zakalený a preto sme sa rozhodli zvýšiť prietok vody do zásobnej nádrže na 120 litrov/h. Takýto prietok by v reálnom systéme znamenal miešanie koncentráту a vody k spotrebiteľovi v pomere 1:10 pri vhodnej koncentrácii koncentráту. Výsledky sú znázornené na obrázkoch 3.11 a 3.12.

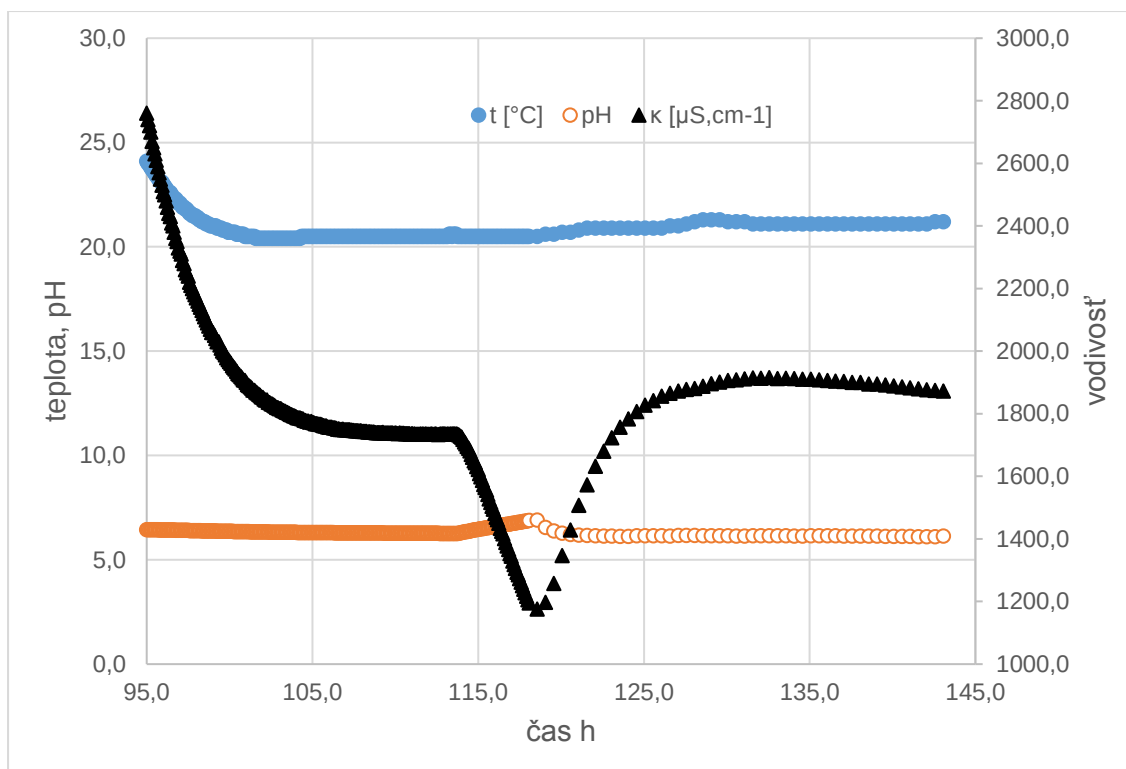


Obrázok 3.9 Priebiech závislostí vodiivosti, pH a teploty v závislosti od času po zmene prítoku z 316 L/h na 60 L/h

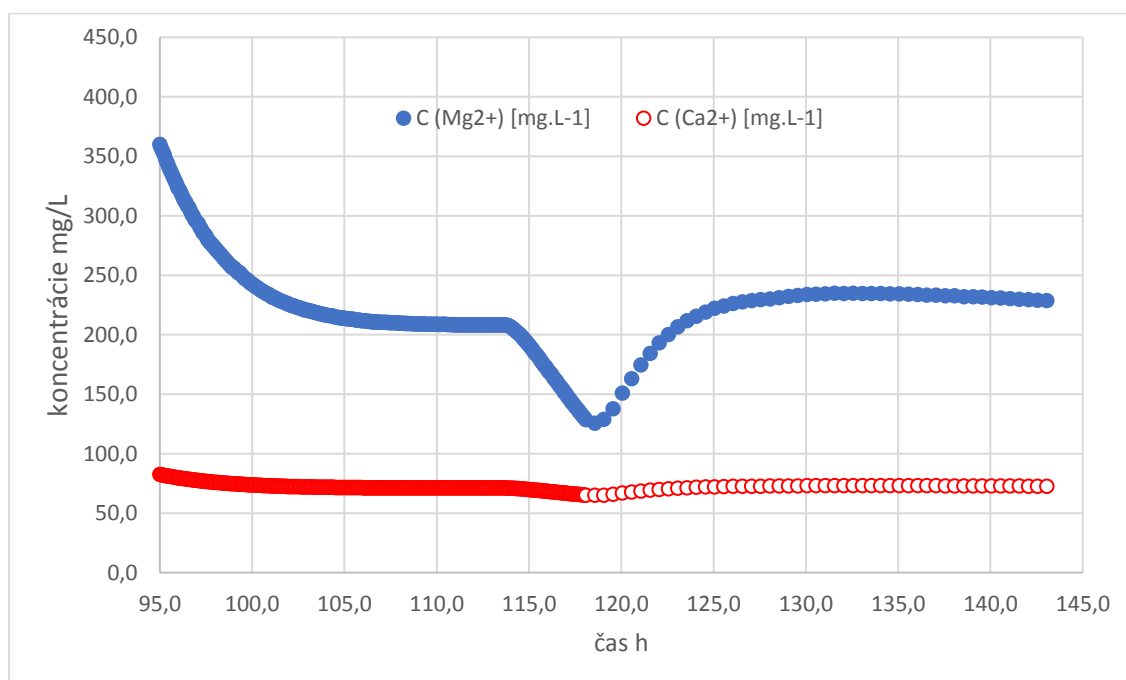


Obrázok 3.10 Priebiech koncentrácia biogénnych prvkov po zmene prítoku z 316 L/h na 60 L/h

Zvýšenie prítoku čerstvej vody do systému prirodzene znížilo teplotu v systéme o cca 4,5°C a pri takmer nezmenenom pH klesla vodiivosť roztoku na hodnotu okolo 180 μS. Ďalší pokles vodiivosti súvisel s vyprázdnením tlakovej fľaše s CO₂, čo znamenalo aj nárast pH v systéme. Teplota sa nezmenila.



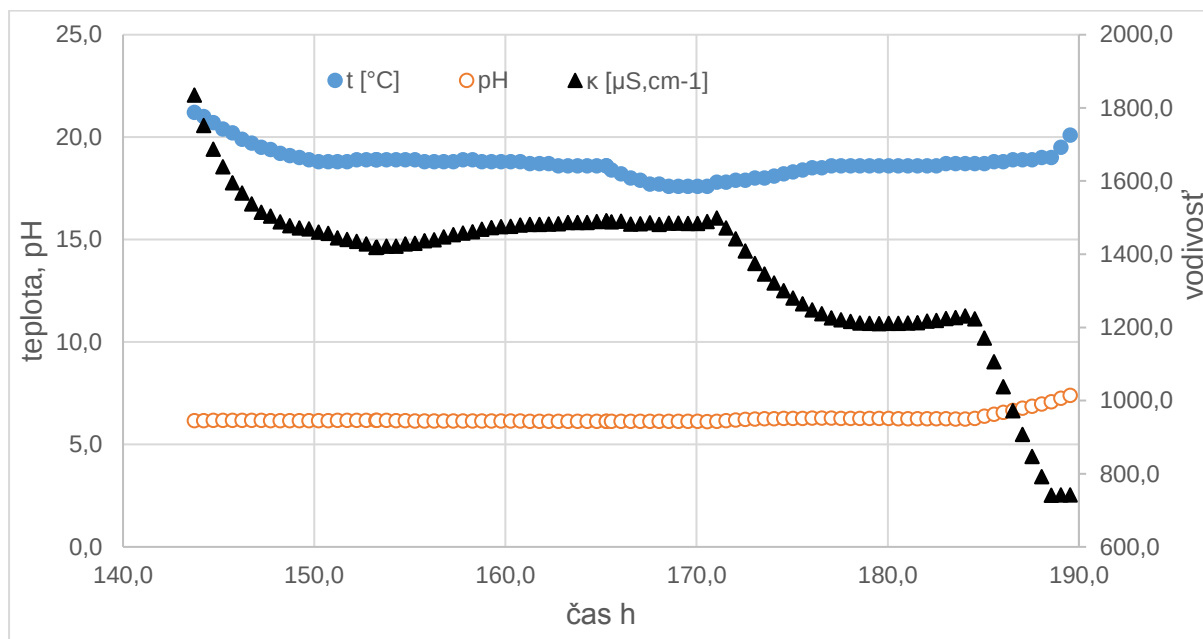
Obrázok 3.11 Pribeh závislostí vodivosti, pH a teploty v závislosti od času po zmene prítoku zo 60 L/h na 120 L/h.



Obrázok 3.12 Pribeh koncentrácia biogénnych prvkov po zmene prítoku zo 60 L/h na 120 L/h.

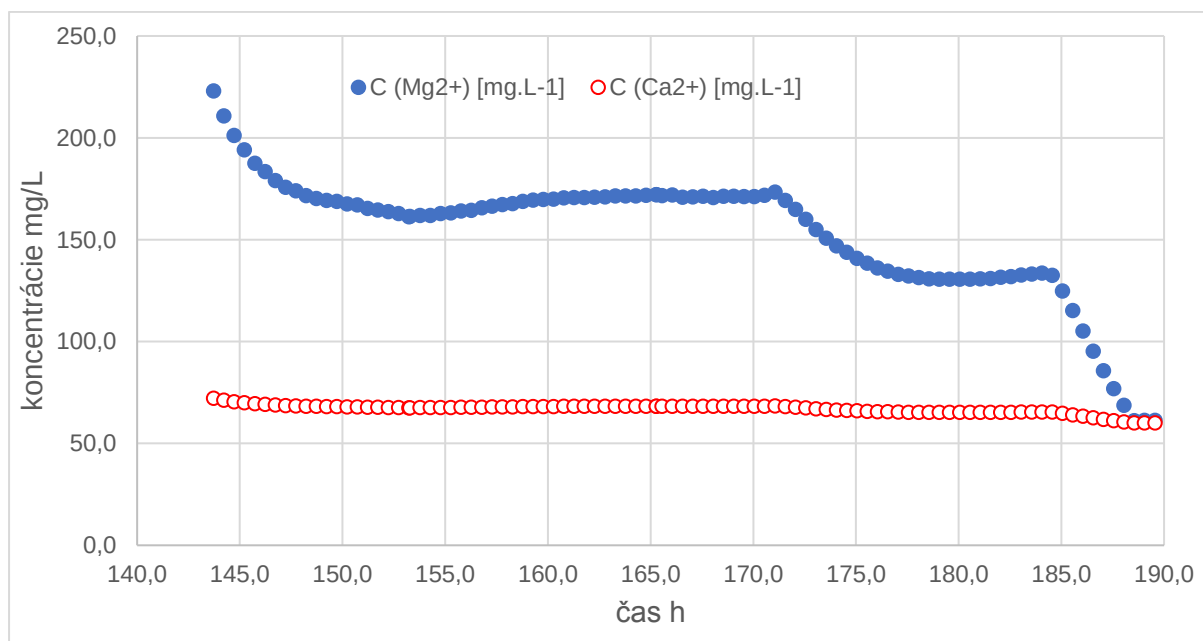
Zmena prítoku čerstvej vody znamenala zníženie koncentrácie Mg^{2+} z cca 400 na 205 mg.L^{-1} a Ca^{2+} z 85,3 na 71 mg.L^{-1} . Tieto hodnoty možno považovať za ustálené a teda určujú aké koncentrácie prvkov Mg a Ca možno pri týchto podmienkach dosiahnuť aj pri PVD, ktorý bol používaný už dlhší čas. Pokles koncentrácie Mg^{2+} na 131 mg.L^{-1} od času 114 hodín bol spôsobený nedostatkom CO_2 v systéme. V čase 118 hodín, bol prítok CO_2

obnovený a to sa prejavilo aj zmenách parametrov systému. Prietok CO₂ bol zvýšený na 2NL/min, čo pravdepodobne spôsobilo mierne zvýšenie obsahu Mg(2+) minimálne prechodne (mierne znižovanie koncentrácie od času 135 h).



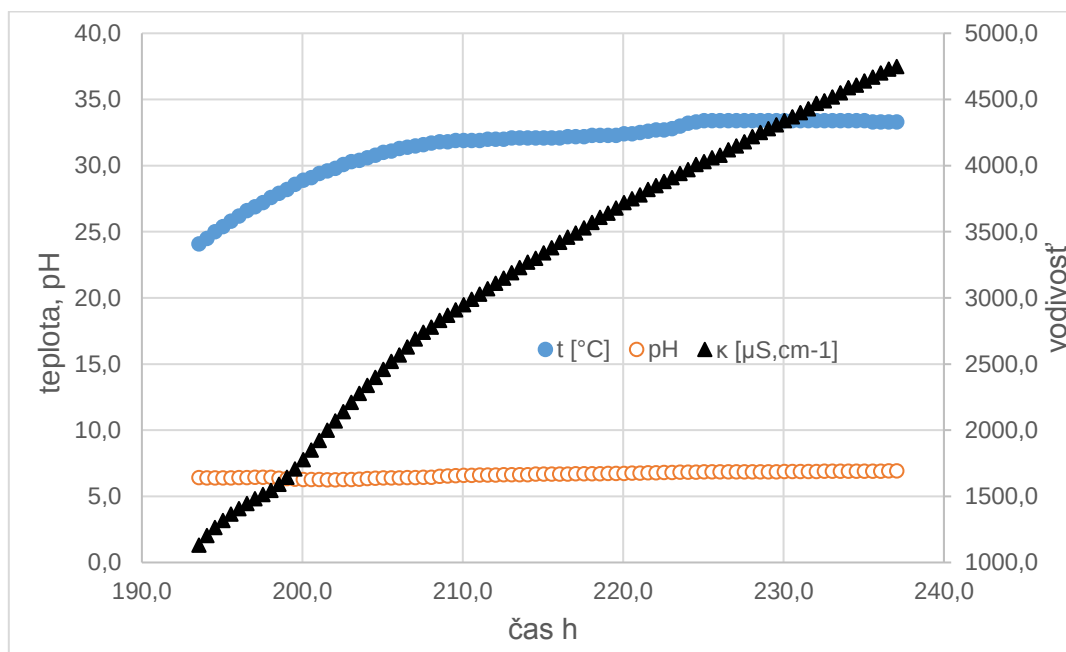
Obrázok 3.13 Pribeh závislostí vodivosti, pH a teploty v závislosti od času po zmene prítoku zo 120 L/h na 180 L/h.

Po dosiahnutí relatívne stabilných hodnôt vlastností systému bol zvýšený prietok čerstvej vody do systému na 180 L/h. Prietok CO₂ bol 2NL/min, cirkulácia vody medzi zásobníkom a reaktorom bola 3,6 m³/h a v čase 171 hodín bola zvýšená na 4,4 m³/h a prietok CO₂ bol znížený na 1NL/min. V čase 184,6 hodín sa minul CO₂ a prietok bol obnovený až v čase 191,5 hodiny. Výsledky sú uvedené na obrázkoch 3.13. a 3.14.

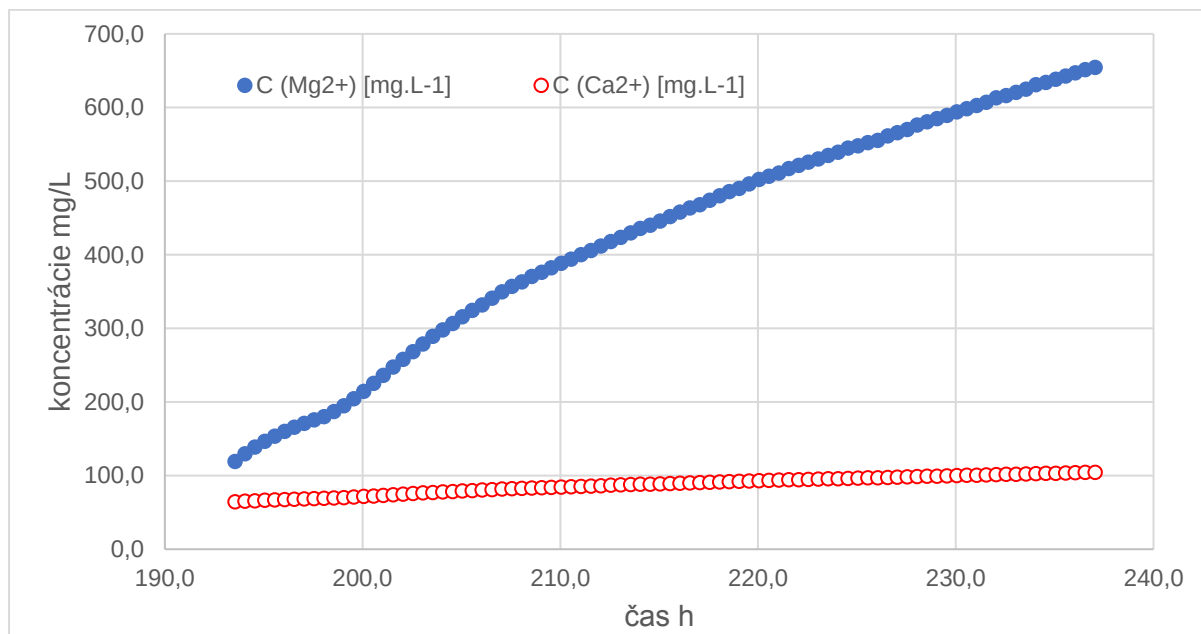


Obrázok 3.14 Pribeh koncentrácia biogénnych prvkov po zmene prítoku zo 120 L/h na 180 L/h.

V čase experimentu 189 hodín bol zmenený prietok cirkulácie na $5,7 \text{ m}^3/\text{h}$. Cieľom zvyšovania prietoku cirkulujúcej vody je zvýšiť medzerovitosť vrstvy hlavne v spodnej časti vrstvy, kde expanzia môže byť ovplyvnená tiažou vrstvy častíc. Tiež bol zastavený prítok vody do systému a teda systém bol operovaný ako vsádzkový. V čase 222 h bol zmenený prietok CO_2 na $2 \text{ NL}/\text{min}$. Aj preto bola počas vsádzkového usporiadania spotreba CO_2 $330 \text{ g}/\text{h}$ ($2 \text{ NL}/\text{min}$). Vo vsádzkovom usporiadaní rástla koncentrácia iónov ako je to znázornené na obrázkoch 3.15. a 3.16.



Obrázok 3.15 Priebeh závislostí vodivosti, pH a teploty v závislosti od času počas vsádzkového usporiadania.



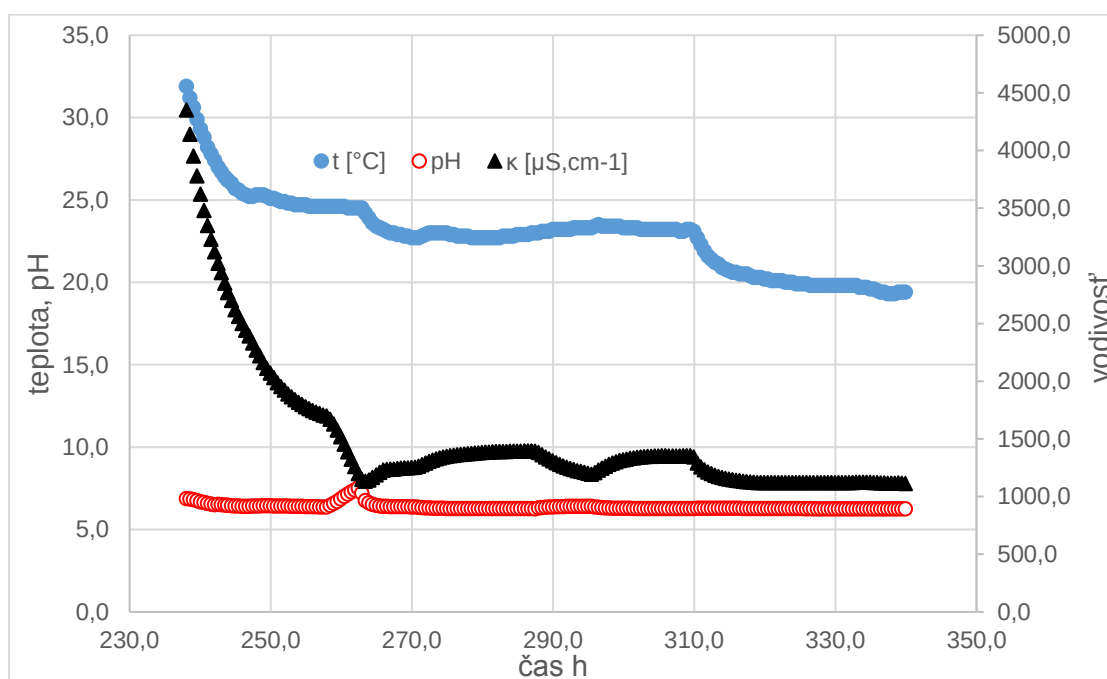
Obrázok 3.16 Priebeh koncentrácia biogénnych prvkov počas vsádzkového usporiadania.

Tabuľka. 3.1. Hodnoty koncentrácií vápnika a horčíka a rýchlosti produkcie Mg(2+)

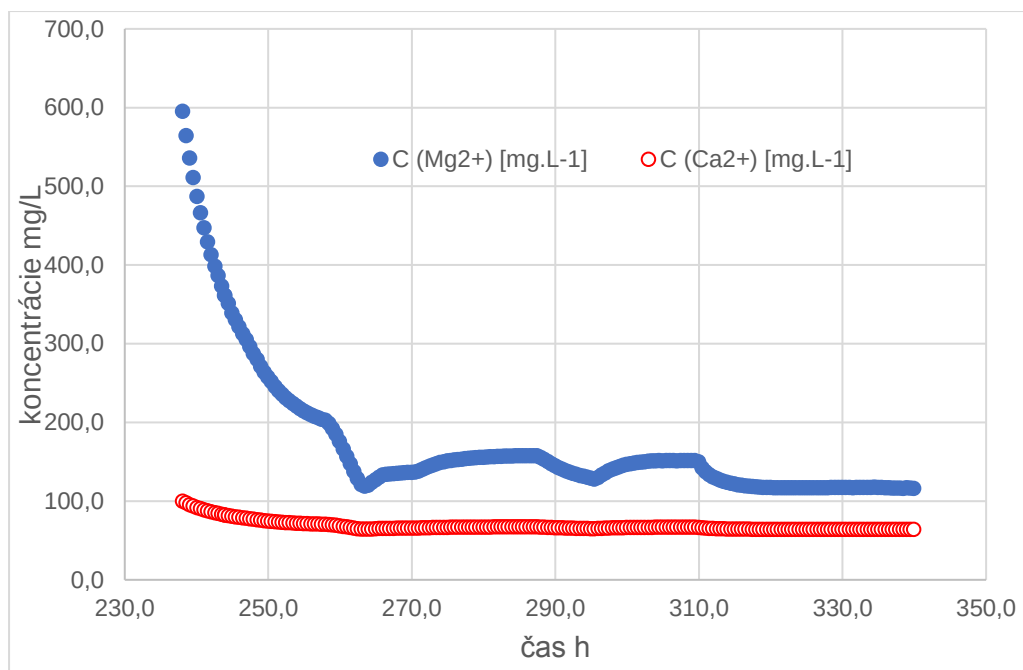
dátum	Čas, h	C _{Ca} mg/L	C _{Mg} mg/L	Rýchlosť mg Mg/L.h
2.6.2020	28,9	66,8	151	
	46,5	104,47	654,51	28,6
11.6.2020	193,6	64,39	119,2	
	237,06	104,47	654,51	12,31

Uvedené výsledky indikujú, že v systéme možno dosiahnuť pri vsádzkovom usporiadaní rovnakú koncentráciu Mg, ale za podstatne dlhší čas. Je zrejmé, že rýchlosť tvorby iónov ovplyvňuje viacero faktorov, ako „vek PVD“ a jeho množstvo v reaktore, oter a úlet častíc, cirkulačná rýchlosť a prirodzene aj množstvo CO₂.

Ďalšie experimenty sa uskutočňovali kontinuálne. Závislosti meraných charakteristík systému v ďalších experimentoch je znázornený na Obrázkoch 3.17 a 3.18. Na obrázkoch vidno údaje z približne 100 hodín experimentov, pričom sa menili podmienky procesu cielene a aj tým, že sa spotreboval oxid uhličitý a prietok bol obnovený neskôr.



Obrázok 3.17 Priebeh závislostí vodivosti, pH a teploty v závislosti od času počas 100 hodín experimentov



Obrázok 3.18 Priebeh koncentrácia biogénnych prvkov počas 100 hodín experimentov.

Po zmene vsádzkového usporiadania na prietokový systém, keď prítok vody bol cca 80 L/h je z priebehu závislostí zrejmé, že výrazne klesala vodivosť roztoku a tiež teplota a pH. V čase 258 hodín sa spotreboval CO₂, pokles vodivosti bol ešte výraznejší, nárast pH bol zjavný a systém sa vracal k žiadaným hodnotám až po znovu zavedení CO₂ v čase 263,4 hodiny. V tom čase bol zmenený prítok vody na 110 L/h a aj napriek tomu sa koncentrácia Mg zvýšila na cca 160 mg Mg/L.

V čase 287 hodín bol znížený prítok CO₂ na 0,6 NL/min a koncentrácia Mg(2+) klesla na cca 130 mg Mg(2+) .L⁻¹ a po zvýšení prítoku CO₂ na 1NL/min sa koncentrácia vrátila na cca 152mg Mg(2+).L⁻¹. Zvýšenie prítoku vody do systému na 170 L/h znamenalo pokles koncentrácie Mg(2+) na 116 mg.L⁻¹ v čase 340 hodín.

3.2.2. Zastavenie procesu

Táto fáza testovania bola zastavená 17.6. 9:00. Vypustená bola voda z reaktora aj zásobnej nádrže. V zásobnej nádrži boli usadeniny, jemné častice, ktoré boli čiastočne zachytené a analyzované.

Vrstva PVD z reaktora bola získaná po oddelení spodnej časti reaktora (otvorenie príruby). Prítom sa častice rozsypali po okolí a časť zostala na rošte. Tie boli analyzované na rozdelenie veľkosti častí a analyzované na obsah prvkov.

3.2.3. Sumarizácia výsledkov testovania systému

Počas testov sa ukázalo, že navrhnutý systém môže pracovať v pomerne širokom intervale podmienok procesu. V systéme bolo použité od 10 do 25 kg PVD. Rýchlosť cirkulácie bola od 3,6 do 5,7 m³/h a rýchlosť prítoku vody do systému bola od 60 do 316 L/h. Počas testovania boli použité prítoky CO₂ od 0,6 do 3 NL/min.

Z priemernej spotreby vody v obci Devíčie (11 000m³/rok) a pri uvažovanom náraste koncentrácie horčika o 10 mg/L možno určiť dennú potrebu horčika, je to 301 g Mg/deň.

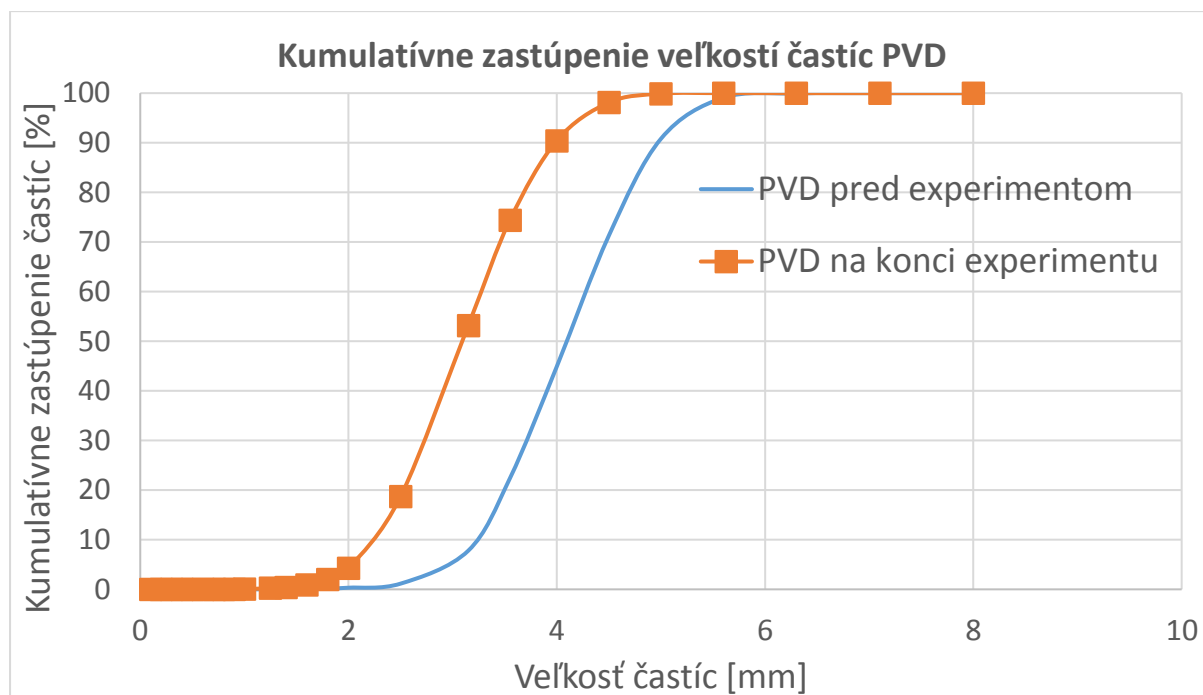
Pri hodnotení výsledkov testov na danom zariadení boli porovnané získané denné hodnoty množstva horčika pri použitých podmienkach. Z výsledkov vyplýva, že pri všetkých použitých podmienkach presiahlo množstvo produkovaného horčika požiadavku 301g/deň.

Tabuľka 3.2. Produkcia horčika v ustálenom stave pri rôznych podmienkach procesu.

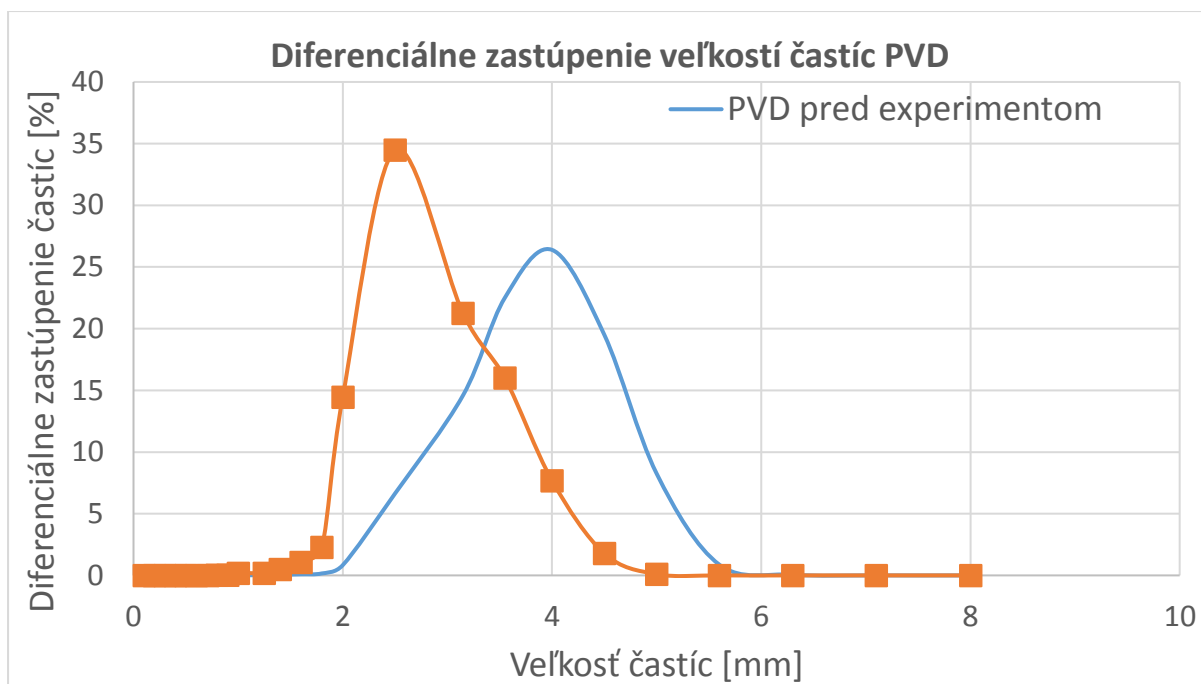
Prítok vody L/h	60	120	120	180	316
Prietok CO ₂ NL/min	1	1	2	2	1
Produkcia horčika g/deň	564,5	567,3	633,6	695,5	455,1

3.2.4. Charakteristiky častíc PVD

Z analýzy veľkosti častíc a ich rozdelenia vyplýva značný rozdiel nielen vo veľkosti, ale aj v distribúcii veľkostí a rovnako aj v tvare častíc PVD, ktoré sa v procese použili a ktoré boli vystavené procesu pomerne dlhý čas.



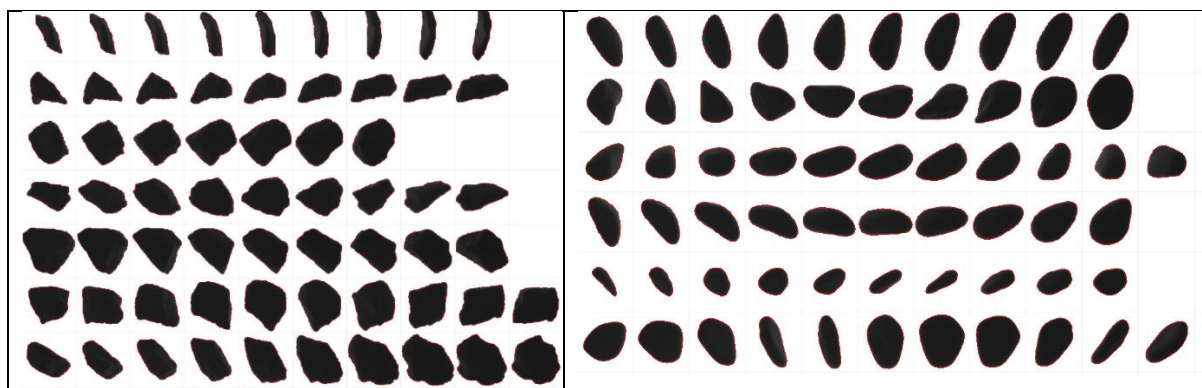
Obrázok 3.19. Kumulatívne rozdelenie častíc PVD nepoužitého a použitého.



Obrázok 3.20. Diferenciálne zastúpenie veľkosti častíc PVD pred a po použití.

2-D snímky pred experimentom

po experimente



Obrázok 3.21. Tvar častíc PVD.

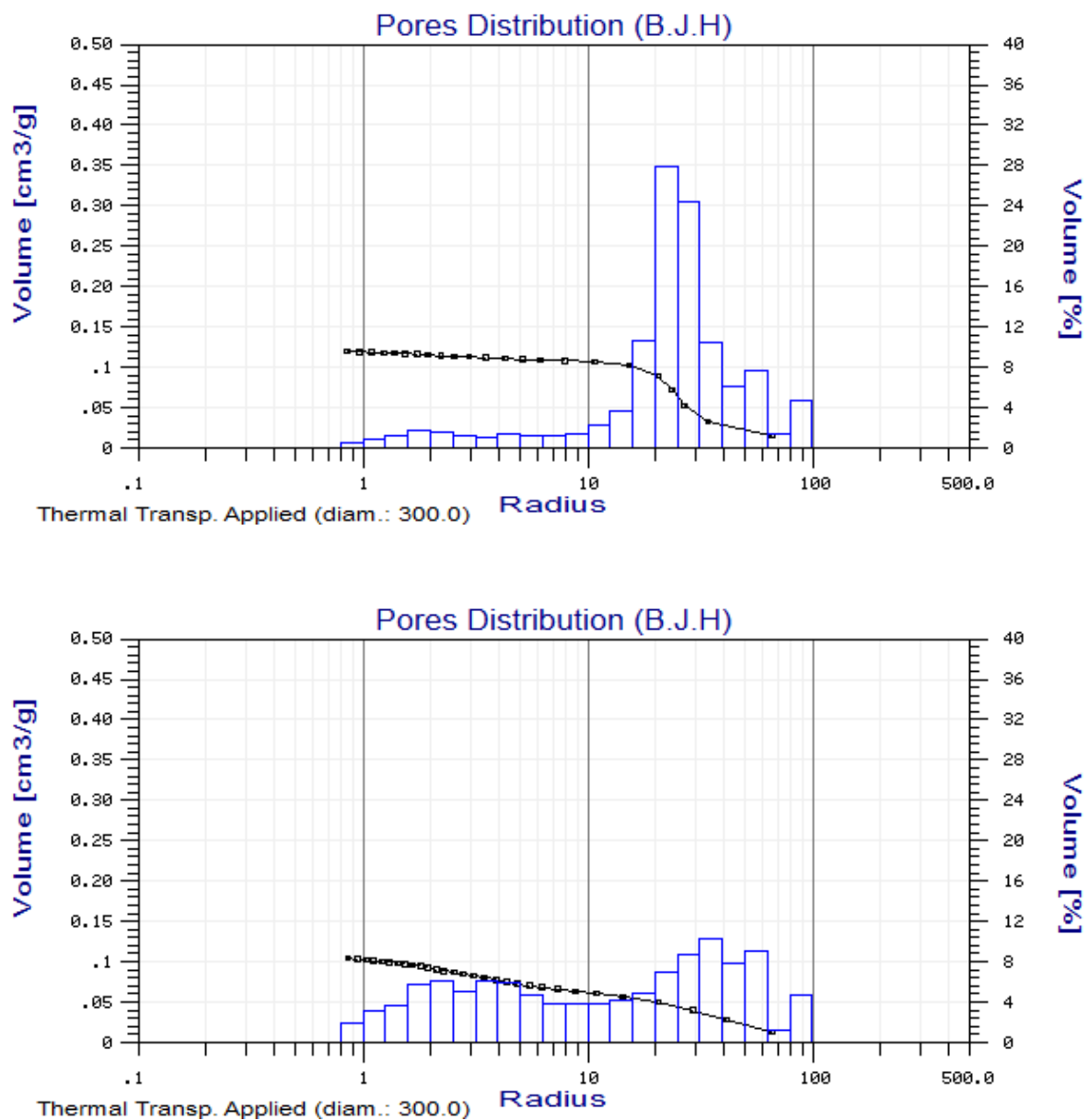
Vlastnosti PVD boli analyzované aj na porozimetri, aby bolo vidno, čo sa s časticami PVD počas procesu deje.

Tabuľka 3.3 Výsledky porozimetrických meraní.

Vlastnosť PVD	čerstvý	použitý
Specific Surface Area (m ² /g)	6.737	15.01
Pore Specific Volume (cm ³ /g):	0.126	0.087
Maximum Radius: nm	23.759	1.939

Názornejšie je zmena rozdelenia pórov zobrazená na Obrázku 3.22. Kým čerstvý PVD má zreteľný pík na histograme v polomere pórov oblasti 20-30 nm, tak použitý PVD vykazuje oveľa rovnomernejšie rozdelenie veľkosti pórov v intervale od 1 do 100 nm bez výrazného píku v určitej oblasti. Tento fakt jasne indikuje, že častice PVD postupne uvoľňujú požadované zložky a ich vlastnosti sa výrazne menia. To ovplyvňuje nielen fluidizačné

charakteristiky častíc, ale aj pomer uvoľňovaných iónov. So „zdržným časom“ častíc vo fluidizovanej vrstve sa znižuje intenzita uvoľňovanie $Mg(2+)$ a zvyšuje množstvo $Ca(2+)$ uvoľneného z PVD.



Obrázok 3.22. Distribúcia pórov PVD pred a po použití.

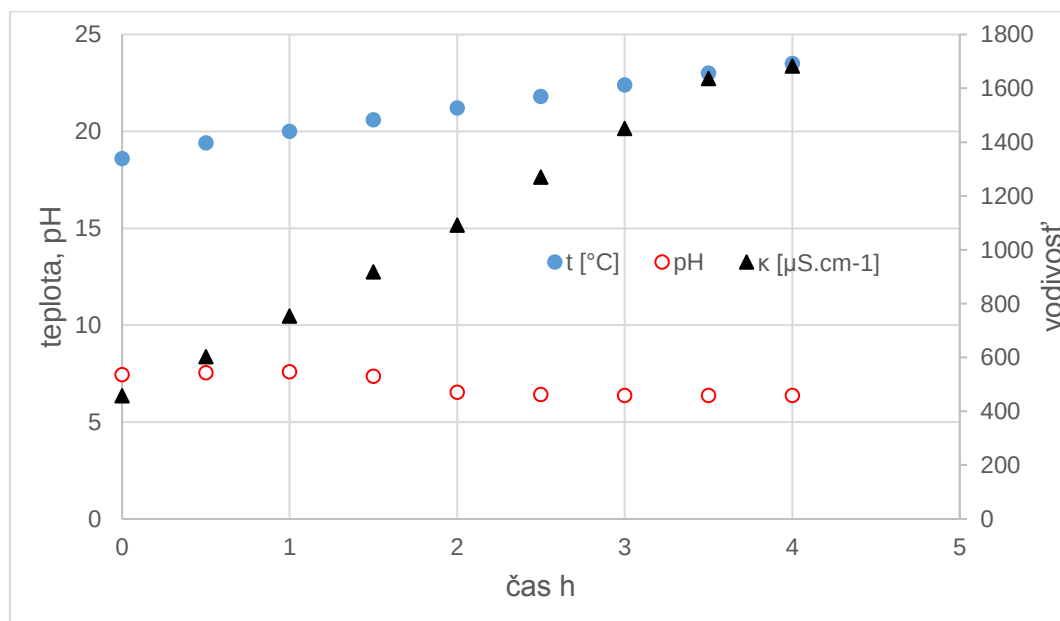
3.3. Druhá séria testov

Z prvej série testov vyplýva, že navrhnutý systém je dostatočne robustný na prevádzkovanie v predpokladanom prostredí. Nevyžaduje neustálu pozornosť, produkuje denné množstvo horčička, ktoré prevyšuje denné požiadavky na spotrebu horčička v obci pri rôznych prítokoch vody do systému. Spotreba CO₂ je v priemere okolo 200 g/h. Cirkulačná rýchlosť sa v tejto fáze menila od cca prahovej rýchlosti fluidizácie po cca 2-násobok prahovej rýchlosti, keď bola medzerovitosť vrstvy väčšia a prirodzene aj oter častíc bol väčší. To sa prejavilo vo zvýšenom zákale vody v systéme. Pretlak CO₂ na vstupe do reaktora bol nastavený na 1 bar. Plyn prúdil do systému kým pretlak na vstupe do reaktora nezodpovedal tlaku 0,4 bar, čo zodpovedá približne hydrostatickému tlaku. To indikuje, že ostatné hydraulické odpory v systéme nie sú také významné ako sa predpokladalo. Zároveň to indikuje, že v tlakovej fľaši pri danom tlaku zostane cca 1kg nevyužitého CO₂. Z tohto pohľadu je efektívnejšie používať väčšie tlakové fľaše CO₂.

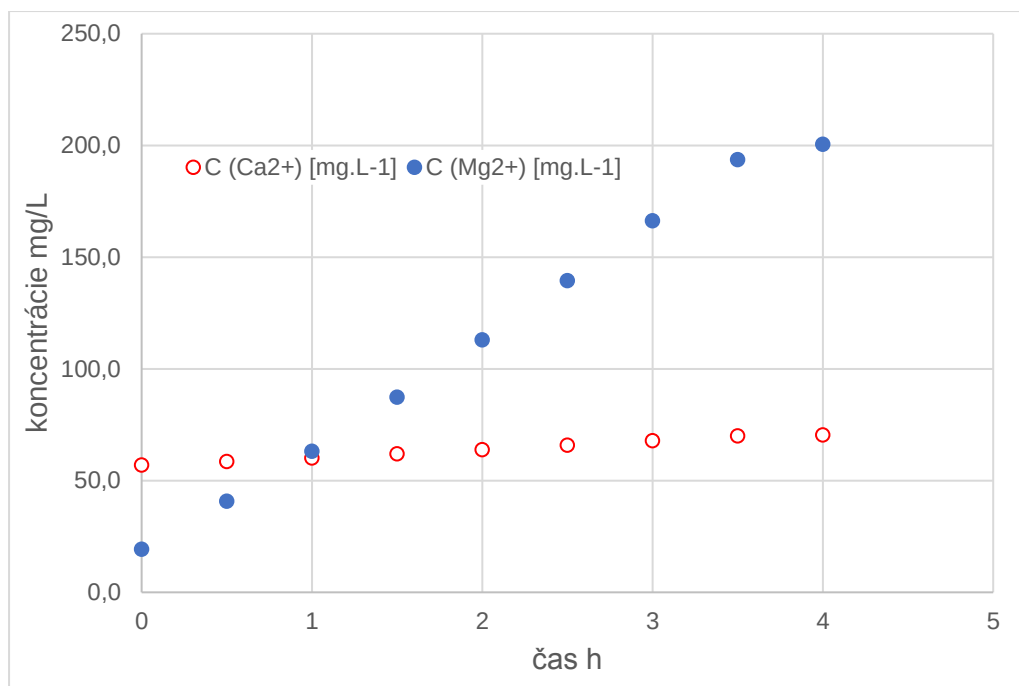
Druhá séria testov začala 18.6. a bola zameraná na dlhodobé prevádzkovanie systému pri vybratých podmienkach, resp. pri očakávaných podmienkach v reálnom procese. Do reaktora bolo nasypaných 15 kg PVD a cirkulácii vody v systéme, ktorá zodpovedala 1,5 násobku prahovej rýchlosti fluidizácie bola hladina vrstvy v 1/3 prvého okna reaktora. Pri takýchto podmienkach bol systém prevádzkovaný ako vsádzkový a po 4 hodinách keď bola dosiahnutá koncentrácia Mg(2+) okolo 200 mg/L bola do systému privádzaná čerstvá voda o prietoku okolo 120 L/h (prietok kolísal podľa tlaku v systéme od 100 do 120L/h, teda hodnota nebola celý čas konštantná, ako je to v prípade, keď sa použije nezávislé dávkovacie čerpadlo). Roztok nebol zakalený.

Cieľom experimentov bolo overiť: vplyv cirkulačnej rýchlosti vody, prítoku vody do systému, prietoku CO₂ a intervaly pridávania určitého množstva PVD do reaktora na výkon zariadenia.

Výsledky vsádzkového usporiadania sú na obrázkoch 3.23. a 3.24.



Obrázok 3.23. Výsledky vsádzkového usporiadania procesu.



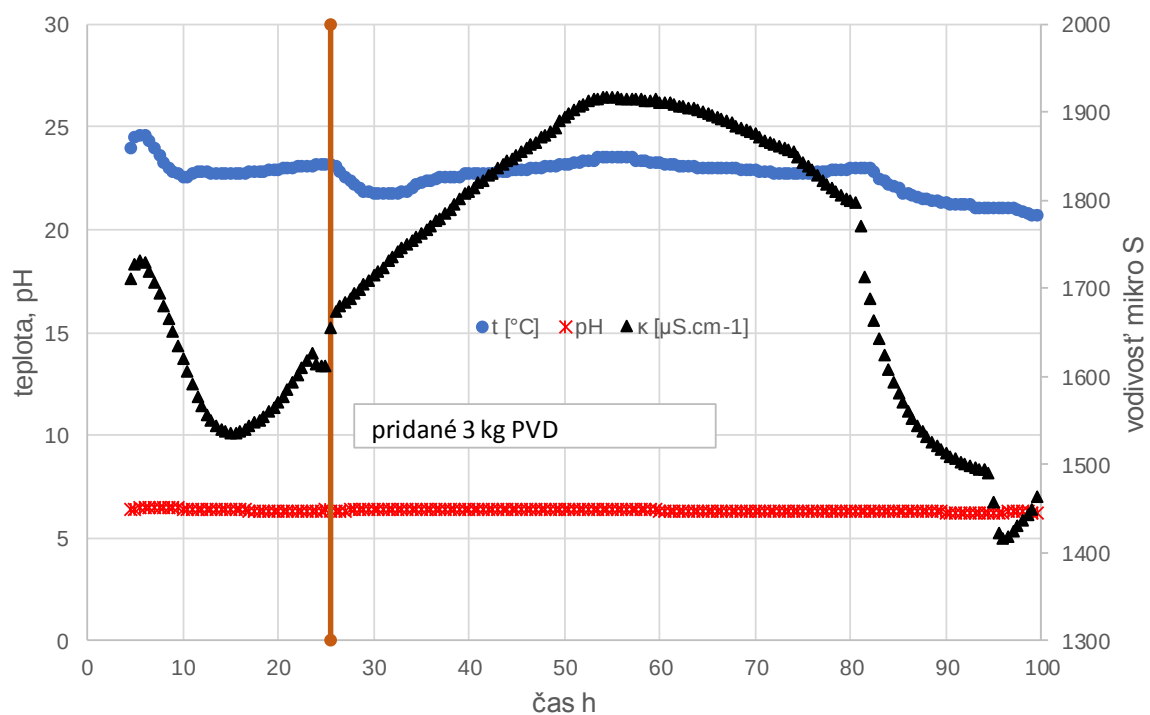
Obrázok 3.24. Pribeh koncentrácií sledovaných zložiek pri vsádzkovom usporiadaní.

Tabuľka 3.4. Hodnoty koncentrácií vápnika a horčíka a rýchlosti produkcie Mg(2+) – (doplnenie Tabuľky 3.1.)

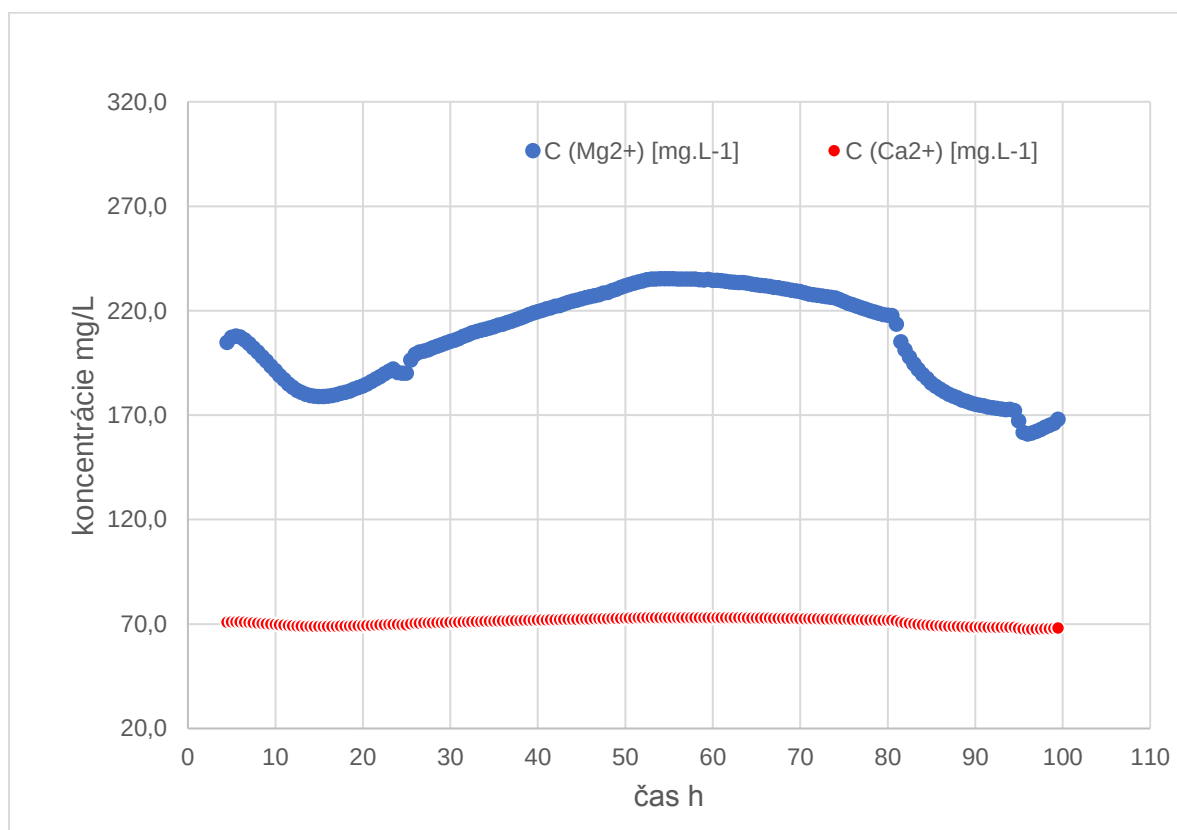
dátum	Čas, h	C _{Ca} mg/L	C _{Mg} mg/L	Rýchlosť mg Mg/L.h
2.6.2020	28,9	66,8	151	
	46,5	104,47	654,51	28,6
11.6.2020	193,56	64,39	119,2	
	237,06	104,47	654,51	12,31
18.6.	0	56,91	19,3	
18.6.	4	70,49	200,6	45,33

Porovnanie rýchlosti tvorby Mg(2+) pri tomto teste je vyššia ako pri predchádzajúcich testoch, vzhľadom na relatívne nízku priemernú koncentráciu iónov v roztoku. Tento poznatok bol získaný aj počas laboratórnych experimentov

V čase 4,5 hodiny začala byť do systému privádzaná čerstvá voda o prietoku cca 120 L/h. To sa prejavilo v znížení koncentrácie iónov, ako je to zobrazené na obrázku 3.26. a 3.27. Koncentrácia Mg(2+) počas 12 hodín, klesla z 204 mg Mg(2+)/L na cca 180 mg Mg(2+)/L. Po ustálení podmienok v systéme sa koncentrácia Mg(2+) mierne zvyšovala až do času 55 hodín. Na zvyšovaní koncentrácie iónov sa podieľalo aj to, že v čase 25,5 hodín procesu boli pridané 3 kg PVD. V čase 55 hodín sa nárast koncentrácie iónov zastavil a začal mierny pokles. V tomto čase sa pravdepodobne vyrovnala rýchlosť odvádzania iónov zo systému s produkciou a neskôr začal odvod iónov prevyšovať ich produkciu pri konštantnom prítoku vody do systému. K ďalšiemu poklesu koncentrácií došlo v čase 81 hodín, keď sa zvýšil prítok vody do systému o približne 20%. Prudký pokles koncentrácie iónov bol pozorovaný v čase 90,5 hodiny, keď sa prerušil prívod CO₂ a koncentrácia sa začala zvyšovať až po obnovení prietoku CO₂.

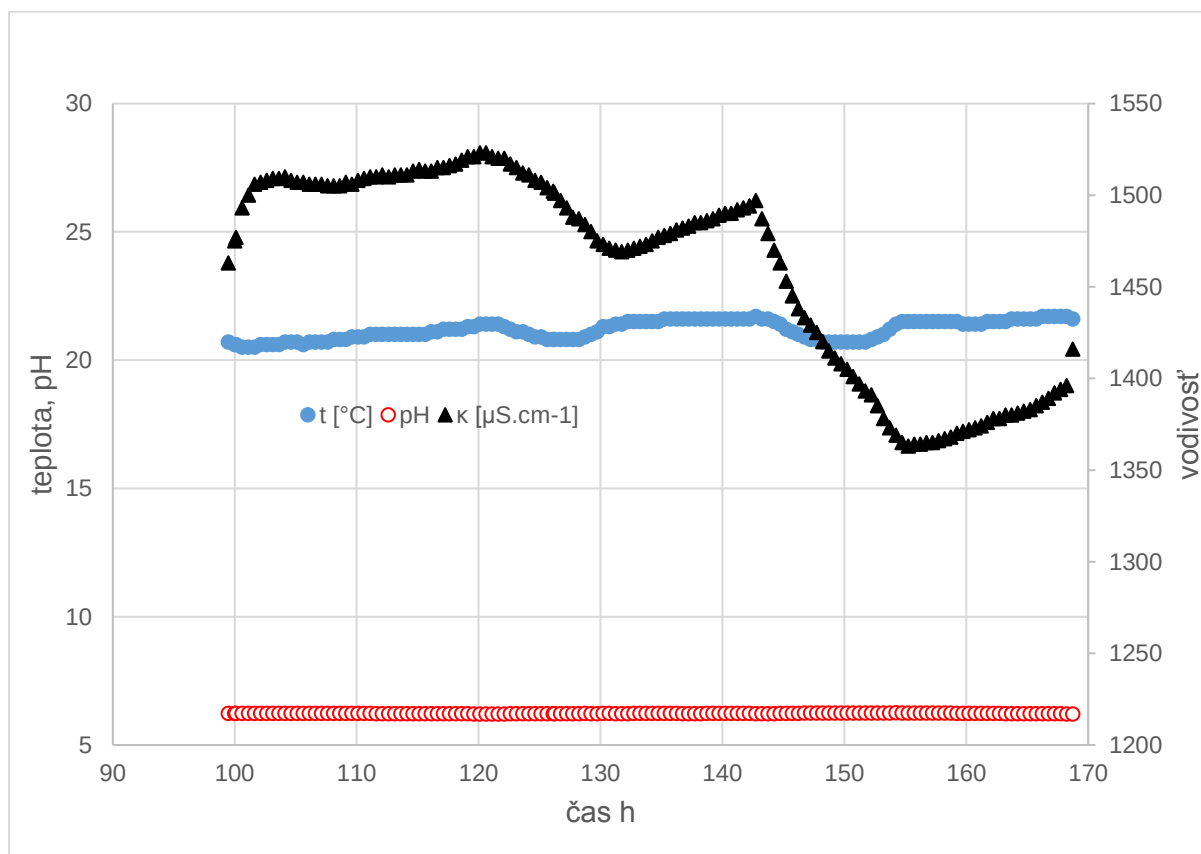


Obrázok 3.26 Výsledky kontinuálneho procesu.



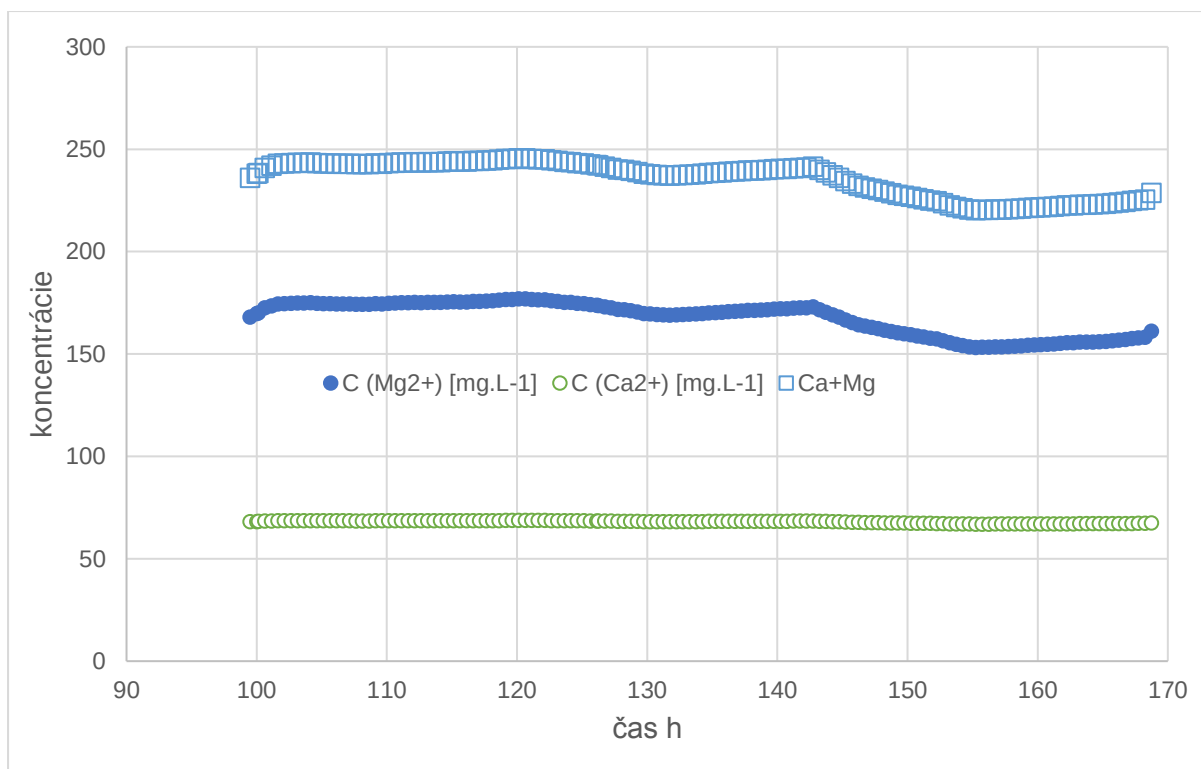
Obrázok 3.27. Koncentrácie Mg(2+) a Ca(2+) pri kontinuálnych podmienkach.

V čase 99,5 h bolo pridaných ďalších 3 kg PVD. Tým sa zmenil pomer čerstvého a už používaného PVD (z 15 kg na začiatku procesu, pridaním 3 kg v čase 25 h a 3 kg v čase 99,5h) na 3:21. To vyvolalo mierne zvýšenie koncentrácie $Mg(2+)$, ktorá sa ustálila na cca 175 mg $Mg(2+)/L$ až do času 120 hodín a potom sa mierne znižovala po 132 hodín. Súviselo to s nárastom prítoku vody o cca 2% a s faktom, že kapacita pridaného PVD sa zrejme sčasti spotrebovala. Do času cca 142 hodín bola koncentrácia $Mg(2+)$ prakticky konštantná a potom začala klesať do času 155 hodín pomerne výrazne, jednak preto, že bol PVD z veľkej časti spotrebovaný a jednak bol zvýšený prítok vody do systému. Potom sa koncentrácia Mg menila málo, došlo k určitému vyrovnaní rýchlosti produkcie a odvodu $Mg(2+)$ zo systému. Pribehy závislostí sú na obrázkoch 3.28 a 3.29.



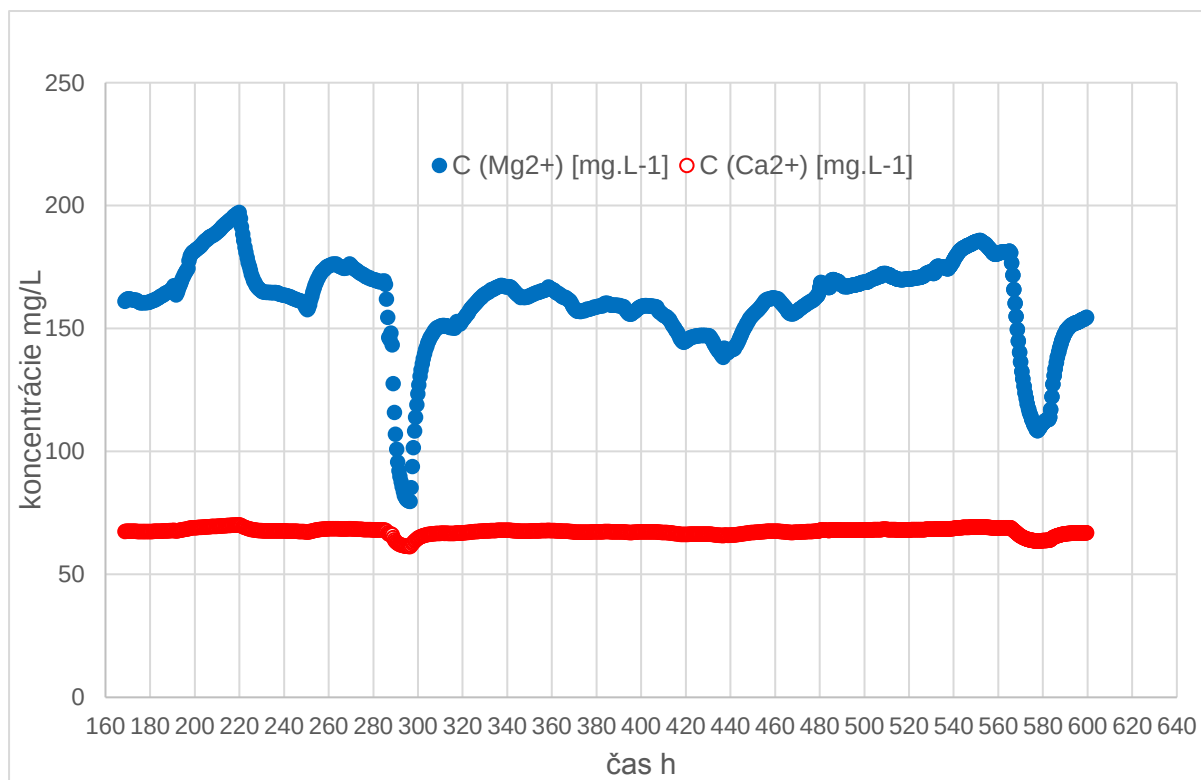
Obrázok 3.28. Výsledky kontinuálneho procesu.

V čase 168,7 hodiny bolo pridaných 5 kg PVD, lebo koncentrácia $Mg(2+)$ klesla na cca 150 mg $Mg(2+)/L$. Prídavok PVD spôsobil postupne nárast koncentrácie Mg , ale v čase 190 hodín sa minul CO_2 čo znamenalo prudký pokles koncentrácie $Mg(2+)$ a po obnovení prietoku CO_2 bol nameraný zreteľný nárast koncentrácie iónov. V čase 197 hodín bolo do reaktora pridaných ďalších 5 kg PVD. Tieto prídavky PVD počas relatívne krátkeho času znamenali výraznú zmenu „priemerného veku PVD“ v reaktore (prídavok 10 kg ku predtým pridaným 21 kg, ktorý vo veľkej miere zreagoval) výrazne ovplyvnilo výkon zariadenia. Výška fluidizovanej vrstvy bola v tom čase približne 135 cm pri rýchlosti cirkulácie 4,54 m^3/h , čo zodpovedá 1,3 násobku prahovej rýchlosti fluidizácie.



Obrázok 3.29. Koncentrácie Mg a Ca pri kontinuálnych podmienkach.

Nárast množstva PVD sa prejavil v náraste koncentrácie iónov, ktorý bol spomalený nárastom prítoku vody do systému o 10% ale trval až do 220 hodiny experimentu. Potom koncentrácia iónov klesala až po čas 231 hodín.



Obrázok 3.30. Výsledky pokračujúceho procesu.

V čase 288 hodín experimentu bol zvýšený prítok vody do systému z cca 120 L/h na 280 L/h, čo sa prejavilo výrazným poklesom koncentrácie iónov. Produktivita zariadenia počas cca 8 hodín vzrástla z cca 275 mg Mg(2+)/min na cca 335 mg Mg(2+)/min, čo bolo vyvolané hlavne tým, že zo zásobnej nádrže sa zvýšeným prietokom vyplavovali ióny, ktoré tam boli naakumulované. Koncentrácia sa vrátila na takmer rovnakú hodnotu po približne 40 hodinách od vrátenia prítoku vody na 120 L/h.

Ďalej proces prebiehal pri viac menej ustálených podmienkach, pričom bolo pozorované mierne znižovanie koncentrácie iónov vďaka „starnutiu PVD“ v reaktore. V čase okolo 420 hodín, čo je asi 120 hodín od pridaní PVD klesla koncentrácia Mg(2+) pod 150 mg/L. V čase 436 hodín bolo pridaných 7 kg PVD a vodivosť roztoku narastala a koncentrácia Mg dosiahla hodnoty približne 160-170 mg Mg(2+)/L. Po ďalšom prídavku PVD (v čase 532 hodín boli pridané 4 kg PVD) narastala koncentrácia Mg(2+) nad 180 mg/L. V čase 566 hodín bol prerušený prívod CO₂ do systému (poruchou na automatickom prepínaní tlakových fliaš) a to znamenalo zvýšenie pH a výrazný pokles koncentrácie Mg(2+) iónov. Nárast koncentrácie bol zaznamenaný po obnovení prítoku CO₂. V čase 604 hodín boli pridané 4 kg PVD.

Tabuľka 3.5 Prehľad pridávania PVD do reaktora.

Čas, h	Pridané, kg	hmotnosť PVD, kg
0	15	15
4,5	0	15
25,5	3	18
99,5	3	21
168,7	5	26
197,0	5	31
317,0	5	36
436,0	7	43
484,0	3	46
532,0	4	50
604	4	54
628	3	57

3.3.1. Pomer Mg a Ca

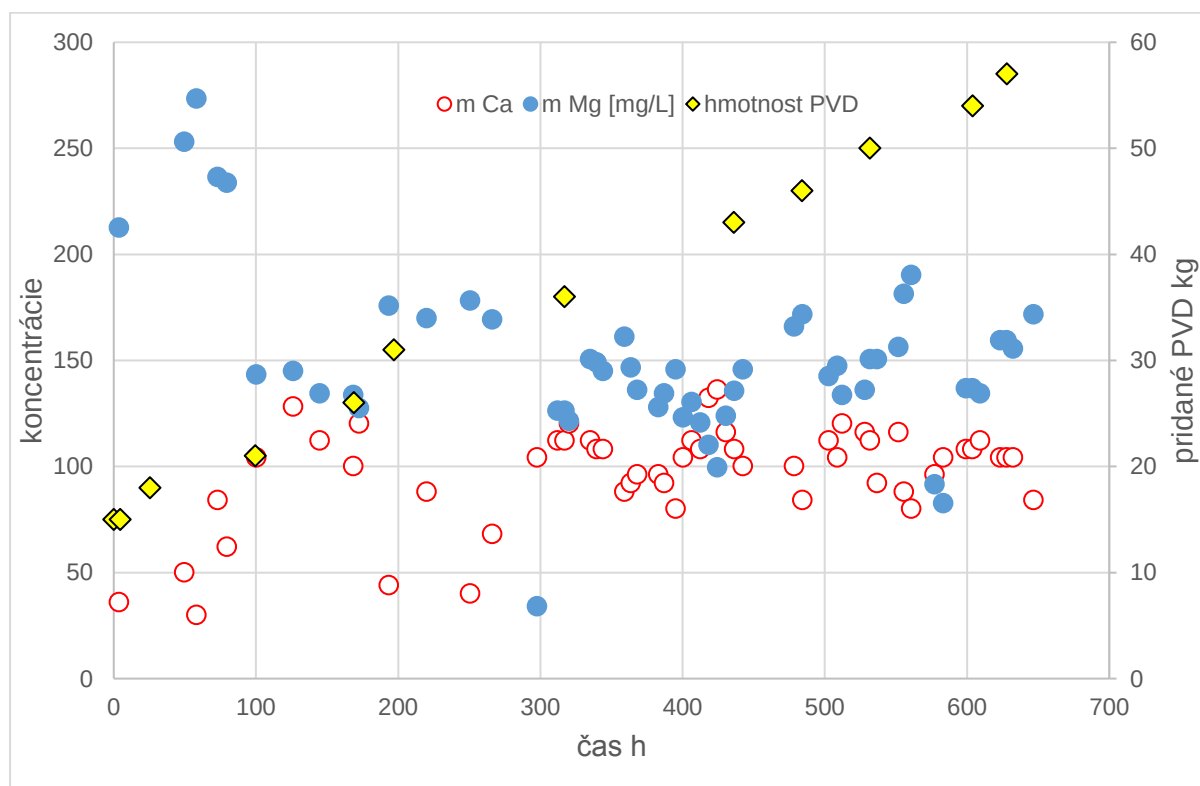
Z hľadiska dosiahnutia cieľov, obohatenia pitnej vody hlavne o ióny Mg(2+) je potrebné podrobne si všímať si obsah horčíka a vápnika vo vode zo systému. Z výsledkov testov v laboratóriu a aj z logiky veci vyplýva, že pri prednostnom uvoľňovaní iónov Mg(2+) z PVD sa mení nielen veľkosť častíc PVD (vo fluidizovanej vrstve nielen rozpúšťaním MgO, ale aj vzájomným kontaktom a oterom), ale aj ich štruktúra, ako to dokumentujú výsledky analýzy častíc z prvej série testov. To má za následok, že s „vekom PVD“ v systéme sa mení aj množstvo uvoľňovaného horčíka a vápnika. Titračná analýza vznikutej vody v procese je znázornená na obrázku 3.31. Titračné analýzy vykonané počas tejto série testov ukázali, že kalibrovanie koncentrácií Mg(2+) a Ca(2+) na základe výsledkov v laboratóriu nebolo dostatočne presné, lebo PVD pri laboratórnom zariadení vykazoval iný oter ako v poloprevádzkovom, úlet častíc z reaktora bol iný ako v tomto prípade a tým sa aj menil

„vek PVD“ v reaktore, čo má zásadný vplyv na pomer $Mg(2+)$ a $Ca(2+)$ iónov v roztoku s vekom PVD.

Výsledky indikujú, že počas prvých cca 70 hodín experimentu (15 kg PVD na začiatku s prídavkom 3 kg v čase 25,5 hodiny), boli uvoľňované predovšetkým ióny Mg a preto je pomer obsahu Mg a Ca vysoký. Počas ďalších cca 30 hodín narastal obsah Ca a znižovala sa koncentrácia Mg. Ich pomer zostal približne rovnaký aj po pridaní ďalších 3 kg PVD v čase 99,5 hodiny a to naznačuje, že pri tomto „veku PVD“ v reaktore sa dosiahla rovnováha v produkcii jednotlivých iónov. Tento stav pretrval do času 168,7 hodiny, aj keď celková koncentrácia iónov mierne klesala. Dôvodom je zrejme určitá kapacita PVD, ktorá sa postupom času znižuje. Po pridaní 5 kg PVD a po pridaní ďalších 5 kg PVD o 21 hodín neskôr sa pomer Mg a Ca výrazne zmenil v prospech Mg a počas ďalších cca 70 hodín sa nemenil výrazne.

Od času 288 do 296 hodín bol zvýšený prítok vody do systému, čo malo za následok, podobne, ako pri celkovej koncentrácii iónov, aj zmeny v pomere koncentrácií $Mg(2+)$ a $Ca(2+)$.

Po približne 40 hodinách od zníženia prítoku vody do systému sa okrem zvýšenia vodivosti roztoku zmenil aj pomer Mg/Ca. Počas ďalších cca 70 hodín sa pomer Mg/Ca nemenil významne. Po ďalších cca 10 hodinách sa pomer Mg/Ca priblížil 1 a v určitom časovom intervale bola koncentrácia $Ca(2+)$ vyššia ako $Mg(2+)$. V čase 436 hodín, keď bolo pridaných 7 kg PVD sa koncentrácia $Mg(2+)$ začala podľa očakávania zvyšovať a tým rástol aj pomer Mg/Ca.



Obr. 3.31. Znáznornenie priebehu koncentrácie $Mg(2+)$ a $Ca(2+)$ od začiatku druhej sady testov.

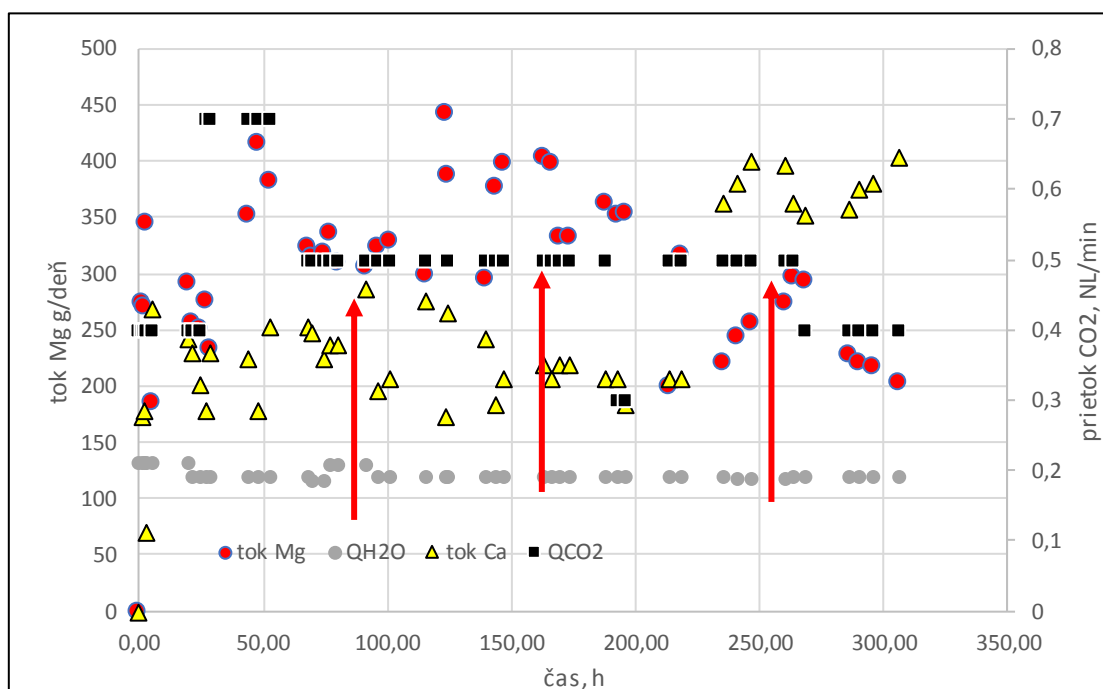
Údaje zobrazené na obrázku naznačujú, že pri dlhšom intervale medzi pridávaním PVD sa znižuje obsah Mg a zvyšuje sa obsah Ca. Preto bude potrebné pre vhodný pomer Mg a Ca

pridávať PVD v menších množstvách a častejšie počas týždňa. Ostatné parametre procesu, ako cirkulačná rýchlosť vody medzi reaktorom a zásobníkom (okolo 4 m³/h), rýchlosť prítoku (120 L/h), prietok oxidu uhličitého (182 g/h), boli ustálené a možno ich považovať za optimálne pri danej výkonnosti zariadenia.

3.4. Tretia séria testov

Tretia séria testovania sa uskutočnila po úpravách zariadenia, ktoré súviseli hlavne s výmenou distribútora plynu v reaktore, úprave násypného otvoru na reaktore, montáži odberu spotrebovanej tuhej fázy zo spodnej časti reaktora, zmene polohy nasávacieho potrubia zo zásobnej nádrže a inštalácii sifónu na odvod plynu zo zásobnej nádrže. Cieľom všetkých úprav bolo zvýšenie efektívnosti využitia CO₂ a zjednodušenia prevádzky zariadenia.

Testovanie sa začalo s 20 kg PVD, zníženým prietokom CO₂ pri rovnakej cirkulačnej rýchlosti vody v systéme a prítoku vody do systému na úrovni 120 L/h. Počas testovania sme sa zamerali na dennú produkciu Mg na úrovni 301 g Mg/deň, ako to vyplýva z podmienok v obci Devíčie.



Obr. 3.32. Grafická závislosť produkcie Mg a Ca inónov počítané za 1 deň v tretej sérii

V tretej sérii sme sa snažili minimalizovať prietok CO₂, pri zachovaní dennej priemernej produkcie iónov solí Mg a Ca. Testy ukázali, že spotrebu CO₂ je možné znížiť pri zachovaní produktivity zariadenia vzhľadom na priemerné denné hodnoty.

Test bol urobený za očakávaných podmienok a podmienok, keď sa nedoplnil PVD a zemnil sa pomer horčička a vápnika produkovaných v systéme.

Pri hodnotení sme analyzovali podmienky, ktoré sú navrhnuté a očakávané pri prevádzke. Z experimentálneho testovania vyplynulo, že priemerná koncentrácia Mg v koncentráte bola

105 mg/L pri prítoku a odtoku vody do zásobnej nádrže 121 L/h (produkcia Mg za deň bola 342 g/deň), koncentrácia vápnika bola 77 mg/L, celkové využitie PVD (počítané na horčík a vápnik) bolo približne 48%. Priemerná spotreba oxidu uhličitého bola 117g/h (2,8 kg/deň). Uvedené výsledky indikujú zlepšenie činnosti zariadenia, hlavne distribútora plynu hlavne z hľadiska spotreby oxidu uhličitého.

Merné spotreby materiálov pre Devíčie

Pri náraste 10 mg/l Mg pre ročný prietok 11 000m ³ vody do obce treba kg/rok Mg	110
pri využití 0,1258 kg Mg z 1 kg pridaného PVD je potrebné množstvo PVD kg PVD/rok	743
tomu zodpovedá dodané / spotrebované množstvo CO ₂ kg/rok	812
Okrem horčíka sa vyprodukuje vápnik kg Ca/rok	71
Zvýšenie koncentrácie Ca vo vode mg/L	6,4

Pri spotrebe 812 kg oxidu uhličitého za rok ide o približne jednu tlakovú fľašu s 30 kg oxidu uhličitého za dva týždne.

4. Záver

Poloprevádzkové testy preukázali robustnosť zariadenia v širokom intervale podmienok. Výsledky testov ukázali, že zariadenie dokáže produkovať dostatočné množstvo iónov Mg(2+) aj Ca(2+) a ich pomer možno efektívne regulovať „vekom“ PVD, resp. pridávaním vhodného množstva PVD v určitých intervaloch. Nadprodukcii iónov možno jednoducho regulovať prietokom oxidu uhličitého do reaktora.

Dôležitým parametrom procesu je cirkulačná rýchlosť vody medzi reaktorom a zásobníkom. Príliš malá rýchlosť nestačí na dosiahnutie podmienok fluidizácie a príliš vysoká rýchlosť znamená úlet jemných častíc PVD (tvoria sa jednak spotrebou materiálu v procese a jednak oterom častíc PVD pri fluidizácii). Z tohto pohľadu sa javí vhodná rýchlosť zodpovedajú 1,1 až 1,3 násobku prahovej rýchlosti fluidizácie.

Ďalším dôležitým parametrom procesu je rýchlosť prítoku vody z vodojemu do zásobnej nádrže. Pre navrhnuté zariadenie a dosahované koncentrácie Mg(2+) a Ca(2+) sa ukázala rýchlosť prítoku 120 L/h ako vhodná. Zariadenie nie je z hľadiska produkcie iónov na prietok vody veľmi citlivé, ale odporúčame dodržiavať prietok na úrovni 100 až 140 L/h.

Prietok oxidu uhličitého je kľúčovým parametrom procesu. Väčšinu testov sme robili pri prietoku 1NL/min, neskôr 0,4 NL/min čomu zodpovedá spotreba cca 200 g/h, neskôr 117 g/h. Spotrebu oxidu uhličitého sme zisťovali vážením tlakových fliaš, teda informácia o jeho spotrebe je spoľahlivá.

Teploty pri procese sa pohybovali od 18 do 25°C podľa prítoku vody do systému (teplota okolo 16°C) a teploty okolia. V Devíči je teplota vody okolo 8°C a možno očakávať nižšiu teplotu v systéme ako pri testoch. Preto bude potrebné finálne parametre procesu nastaviť podľa miestnych podmienok.

Testovanie zariadenia ukázalo drobné nedostatky zariadenia, ktoré boli odstránené a prejavili sa v miernom zlepšení prevádzky zariadenia a spotreby oxidu uhličitého.

5. Návrh prevádzkových podmienok procesu rekarbonizácie vody v Devíčií.

Predpoklady:

Ročná spotreba vody v Devíčií je 11000 m³ a požadovaný nárast koncentrácie Mg(2+) je 10 mg/L.

	Za rok	Za deň	Za hodinu
Spotreba vody m ³ /h	11 000	30,14	1,256
Nárast koncentrácie Mg g	110 000	301,4	12,56

Podmienky procesu

Z výsledkov testovania vyplynuli nasledovné odporúčané podmienky procesu pre Devíčiie

Cirkulačná rýchlosť vody medzi reaktorom a zásobníkom:	3,8-4,1 m ³ /h
Prítok vody z vodojemu do zásobníka:	110 – 130 L/h
Dosahovaná koncentrácia Mg(2+) iónov:	100 – 130 mg Mg(2+)/L
Prietok oxidu uhličitého:	0,4 NL/min (117g/h)
Prídavok PVD za 3 dni:	4 kg

Prírastok Mg pri uvedených podmienkach: (120L/h, 105 mgMg/L) 302 g Mg(2+)/deň

Produkcia Mg(2+) iónov pri navrhnutých podmienkach zodpovedá priemernej dennej potrebe množstva Mg vo vode.

Z uvedených podmienok procesu vyplýva, že za rok sa spotrebuje približne 750 kg PVD, približne 820 kg CO₂ (o znamená asi 41 fliaš s obsahom 20 kg, alebo 27 fliaš s obsahom 30 kg CO₂). Pri výbere typu tlakových fliaš treba uvažovať aj manipulačnú schopnosť obsluhy. Celková hmotnosť tlakovej fľaše s obsahom 20 kg je približne 55 kg a s obsahom 30 kg CO₂ je približne 75 kg.

5.1. Bezpečnosť procesu a jeho prevádzky v podmienkach obce Devíčiie

Proces samotný je bezpečný, pretože sa nepoužívajú látky s rizikovými vlastnosťami. Pri práci sa ale používa oxid uhčitý, ktorý je ťažší ako vzduch a preto má tendenciu zhromažďovať sa pri úniku v nižších miestach, konkrétne v suterénoch a podobne. Tlakové fľaše s oxidom uhčitým budú umiestnené mimo budovu vodojemu. Budú umiestnené vo vhodne zabezpečenej skrini, ktorá bude slúžiť na ochranu pred neželanou manipuláciou, ochráni tlakové nádoby pred priamym slnečným svetlom a prípadné úniky plynu budú rozptýlené do okolia nie do miestnosti vodojemu. Na tlakových fľašiach budú regulačné ventily, ktoré plyn po redukcii tlaku na 1 bar privedú do rotametra na meranie, reguláciu

a uzavretie prietoku plynu. Rotameter je vybavený automatickým systémom na striedanie dvoch pripojených fliaš. Ak poklesne redukovaný tlak v aktuálne používanej fliaši, automaticky sa táto fläša odpojí a pripojí sa fläša ktorá poskytne dostatočný redukovaný tlak (1 bar). V čase odpojenia jednej fläše je možná jej výmena za novú tlakovú fläšu bez prerušenia dodávky plynu do reaktora. Každý redukčný ventil je vybavený guľovým ventilom na možné odstavenie tlakovej fläše od systému. Preto sú navrhnuté 3 tlakové fläše na používanie. V prípade použitia batérie tlakových fliaš sú potrebné zložitejšie bezpečnostné opatrenia na manipuláciu s batériou.

Plyn je po redukcii tlaku a nastavení prietoku do reaktora privádzaný polyuretánovou rúrkou. Pred vstupom do reaktora je bezpečnostný ventil, ktorý umožní zastaviť prívod plynu do reaktora.

Z dôvodov bezpečnosti budú čerpadlá a iné príslušenstvo umiestnené na prvom podlaží, aby bola nutnosť vstupovať do suterénu minimálna. Priestory suterénu budú odsávané vhodne navrhnutým odsávačom vzduchu. Napriek tomu, bude obsluha vybavená prenosným indikátorom na meranie koncentrácie CO₂. Rovnako bude v štandardnom návode na obsluhu zariadenia uvedená povinnosť pre obsluhu zapnúť odsávanie vzduchu z priestorov v suteréne.

V konštrukčnom návrhu je tiež uvedený sifón na veku zásobníka, ktorý má za úlohu minimalizovať únik CO₂ a sifón bude odvetraný mimo budovy.

Z bezpečnostných dôvodov bude potrebné zväčšiť vstupné otvory do suterénu (podľa normy musia byť 70 x 70 cm) a vybaviť vhodným rebríkom, alebo schodmi. Konštrukcia podlahy predpokladá spevnenie v okolí zväčšovania otvoru do suterénu.

Celková hmotnosť systému znamená aj spevnenie podlahy prvého podlažia.

PRÍLOHA