

DESINFEKCE A VYUŽITÍ CHLORDIOXIDU PŘI ÚPRAVĚ BAZÉNOVÉ VODY

Autor: Ing. František Svoboda Csc.

.1 Úvod

Zvážení rizik tvorby vedlejších produktů desinfekce (DBP) pro úpravu konkrétní vody je podmíněno návrhem technologie úpravy vody, která by snížila jejich vznik na co možná nejnižší hodnotu. Znečištění vnášená do bazénové vody ať již od návštěvníků či z vnějšího prostředí nebo vznikají v průběhu procesu úpravy vody podléhají oxidaci či vstupují do interakcí s aplikovanými chemickými činidly. Při těchto procesech mohou vznikat zejména vedlejší produkty (D /DBP) a to:

- *na bázi dusíku (amonné látky)*
- *na bázi organického uhlíku - jedná se o halogenové uhlovodíky, které vznikají především při chloraci některých látek přítomných v upravované vodě*
- *některé dusíkaté organické sloučeniny (guanin, adenin, cytosin apod.), řasy či jiné sloučeniny vytvářející v procesu chlorace chloroformy (jsou karcinogenní)*

Desinfekce a oxidace je nejběžnějším způsobem používaným při úpravě vody. Zařazením procesu oxidace na začátek technologického procesu se sleduje převážně oxidační účinek a to jak látek organických tak i anorganických. Zařazením oxidace na konec technologického procesu se obvykle sleduje desinfekční účinek.

Téměř v každé upravované vodě bývají přítomny anorganické a organické látky různého původu. Oxidací vody se obecně sleduje zabránění organoleptických závad po případě se likvidují látky, které procházejí konvenční úpravou. Všechny chemické látky používané pro oxidaci a desinfekci vody vyvolávají po smíšení s vodou oxidační proces, při kterém dochází k odstranění organické hmoty aktivním kyslíkem vznikajícím za mokra. Na průběh reakce má rozhodující vliv povaha a koncentrace použité chemikálie, fyzikální a chemické složení vody, obsah všech organických látek podléhajících oxidaci (včetně odstraňovaných mikroorganismů – oxidační efekt, který je označován jako desinfekce). Doba styku oxidačního činidla s vodou má spolu s koncentrací příslušného činidla rozhodující vliv na průběh oxidace a to s ohledem na požadovaný stupeň odstraněného znečištění. Existence rozdílných látek rozpuštěných ve vodě ohraničuje možnosti použití oxidačního prostředku.

Činidla používaná k oxidaci jsou buď deriváty chloru (HClO, NaCl, NaClO, ClO₂), ozonu (O₃) nebo peroxid vodíku (H₂O₂). Desinfekční činidla jsou buď silná oxidační činidla nebo vytváří oxidanty jako vedlejší produkty. Má-li dojít k minimalizaci DBP mají použité oxidanty obsahovat kyslík. Sám kyslík je pomalým oxidačním činidlem. Mírou schopnosti oxidace příslušného činidla je jeho standardní redukčně oxidační potenciál. K nejučinnějším oxidačním prostředkům, jak vyplývá z hodnot standardních redukčně oxidačních potenciálů, patří ozon. Nejběžnější způsob oxidace chlorem je vhodný jen tehdy vede-li k účinné likvidaci pachotvorných látek nebo organismů vyvolávajících jinak pachové vjemy.

.2Desinfekce vody chemickými prostředky

Pro desinfekci vod se využívá celá řada chemických desinfekčních prostředků. Účinek aplikovaných chemických prostředků používaných pro oxidaci a desinfekci vody a jejich užití je ovlivněn:

- Vlastnostmi a koncentrací chemického činidla
- Druhem a množstvím mikroorganismů zjištěných ve vodě,
- Obsahu oxidaci podléhajících organických a anorganických látek
- Fyzikálně chemickými vlastnostmi vody
- Homogenizací dávkovaného prostředku s upravovanou vodou
- Dobou kontaktu chemického prostředku s vodou
- Hydraulickými parametry

Rozhodující při stanovení optimální dávky desinfekčního a oxidačního prostředku při úpravě vody je obsah látek podléhajících oxidaci, množství a druhy mikroorganismů, fyzikální a chemické vlastnosti upravované vody. Doba kontaktu aplikovaného chemického prostředku má rozhodující vliv na konečný účinek procesu a je nutné ji zohlednit jak při volbě vhodného činidla tak i jeho koncentraci.

Baktericidní účinek má:

- koncentrace 0,1 až 0,2 mg/l volného chloru působícího po dobu 10 až 15 minut.
- Dávka 0,1, až 0,2 mg/l oxidu chloričitého působícího po dobu 10 minut
- Dávka 0,1 až 0,2 mg/l ozonu působícího po dobu 2 minut.

Virucidní účinek má:

- ozon při koncentraci 0,4 mg/l který je s upravovanou vodou ve styku po dobu 4 minut.
- volný chlor k dosažení tohoto účinku musí mít dávku 0,3 až 0,5 mg/l a dobou zdržení po dobu 45 minut.
- Oxid chloričitý(ClO_2) - tohoto efektu je dosaženo při dávce 0,3 až 0,5 mg/ l a době zdržení 30 minut.

Účinek chemických prostředků je ovlivněn řadou okolností podmiňujících jejich volbu pro konkrétní způsob jejich využití a aplikace. Zatímco ozon se ve vodě rozkládá v průběhu několika minut a to v závislosti na fyzikálně chemických vlastnostech vody a charakteru prostředí, je chlor a oxid chloričitý ve vodě poměrně stálý.

Chlor, oxid chloričitý a ozon oxidují ve vodách. Rozpuštěné železo a mangan se srážejí ve formě hydroxidů.

Chlor působí na amonné látky za vzniku chloraminů. Důležitý je jeho účinek na organické látky. Všechny vody obsahují organické látky buď přírodního původu nebo umělého (vnos od návštěvníků), které způsobují organoleptické závady (zápach, zbarvení). Při vyšších dávkách chloru vznikají sloučeniny halometanů (těkavé sloučeniny chloru s metanem) a chloroformů. Nebezpečí tvorby těchto zdraví škodlivých látek je zabraňováno odstraňováním prekursorů, to je organických látek náchylných k tvorbě halometanů . Trichlorhalogenmetany (THM) vznikají jako vedlejší produkt při chloraci vody a vyznačují se kancerogenními účinky. To platí nejen pro aplikaci samotného chloru, ale i jeho derivátů. Vzniku těchto zdraví nebezpečných látek lze zabránit využitím jiných chemických prostředků používaných v technologických procesech oxidace a

desinfekce (ozon, ClO₂) či kombinacemi chemických prostředků a jejich aplikacemi v průběhu procesu úpravy vody. Při uplatnění ozonu se sice halogeny netvoří, ale velká dávka ozonu může způsobit nárůst prekursorů - to je výchozích látek, ze kterých THM vznikají. Při použití oxidu chloričitého pro oxidaci a desinfekci vod se prakticky žádné THM nevytvářejí.

Je prokázáno, že oxid chloričitý působí převážně oxidačně a nevykazuje tak zvaný chlorační efekt. To znamená, že nereaguje s amonnými látkami a nevytváří chloraminy. Z uvedeného vyplývá, že ClO₂ může plně působit na ostatní složky přítomné v upravované vodě.

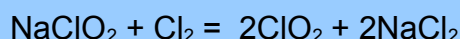
Nízké dávky aplikovaného oxidu chloričitého jsou s ohledem na výše uvedené zcela postačující. Desinfekční účinek oxidu chloričitého není ovlivněn reakcí vody (pH). Ve vodě je oxid chloričitý velmi stabilní a vykazuje se dlouhotrvajícím účinkem.

.3 Příprava oxidu chloričitého, jeho spotřeba a užití

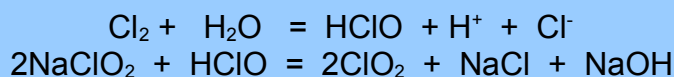
Pro přípravu roztoku oxidu chloričitého je využíváno dvou postupů :

- Chlor – chloritanový způsob přípravy ClO₂

Pro přípravu roztoku oxidu chloričitého je použito chloritanu sodného NaClO₂ a plynného chloru Cl₂. Při tomto procesu dochází k reakci chloritanu sodného a chloru v kyselém prostředí a rozkladu kyseliny chlorité. Reakce chloritanu s chlorem je dána reakční rovnicí



U zařízení využívajících pro přípravu oxidu chloričitého chlorové vody a její reakce s chloritanem probíhají tyto reakce



- Kyselino – chloritanový způsob přípravy ClO₂



Spotřeba chlordioxidu - rychlost spotřeby je závislá na složení vody a na obsahu a charakteru organických látek.

Oxid chloričitý nereaguje s organickými látkami a nevytváří trichlorhalogenmetany jako při užití chloru. Oxidačně redukční potenciál (který má přímou souvislost s rychlostí s jakou jsou z vody odstraňovány nežádoucí sloučeniny) při růstu hodnot reakce vody pH zůstává při užití oxidu chloričitého konstantní zatím co při použití chloru rychle klesá. Ze srovnání prostředků používaných pro desinfekci a oxidaci – chloru a oxidu chloričitého vyplývají výhody ve prospěch oxidu chloričitého. Při použití ClO₂ se:

- Netvoří chlorfenoly
- Nereaguje s (NH₄⁺) a aminosloučeninami
- Netvoří se THM
- V minimální míře tvoří netěkavé organické halogenové sloučeniny (TOX)
- Vykazuje velmi silný oxidační a desinfekční účinek v širokém rozsahu pH
- Při dlouhotrvajícím desinfekčním účinku vykazuje velkou stabilitu
- Vykazuje vysokou účinnost vůči spórám, virům a řasám

- Projevují účinky zlepšení organoleptických vlastností upravované vody
- Vykazují oxidační vlastnosti vůči Fe a Mn
- Projevuje nezávislost redox potenciálu na hodnotách reakce vody pH
- Vykazuje vysoká schopnost odstraňování mikrobiologických nánosů a úsad v rozvodném systému

Místo dávkování oxidu chloričitého pro oxidaci závisí na kvalitativních ukazatelích vody, na záměrech využití oxidu chloričitého, na úpravě vody.

Většina úpraven vody využívá dosud pro desinfekci a oxidaci vody plynného chloru nebo chlornanu sodného. Často se vyskytuje kombinace oxidace a desinfekce, kdy k oxidaci je využíváno ozonu a desinfekci chloru. K výraznému nárůstu uplatnění ClO₂ k oxidaci a desinfekci na úpravách vody dochází od 90 – tých let 20 století.

Pokud budeme hodnotit provozní problémy vznikající při použití chloru spočívají tyto především:

- V tvorbě hygienických a senzorycky závadných látek (alifatické a aromatické chlorované uhlovodíky, chlorfenoly)
- V reakcích prekursorů s chlorem a k tvorbě THM (humínové látky a metabolity činnosti mikroorganismů), které vznikají při předchloraci vod organicky zatížených vyššími dávkami chloru
- V nevhodné použité metodě technologie úpravy vody či chlorací nedokonale upravené vody
- V rychlé spotřebě chemického prostředku použitého k desinfekci, kdy z důvodu krátké kontaktní doby nedojde k úplné likvidaci mikroorganismů a takto neúplně desinfikovaná voda může být hygienicky závadná

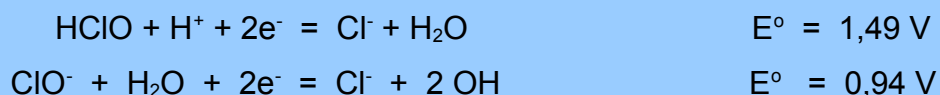
Proces desinfekce vyžaduje rovněž i dostatečnou kontrolu. Zjišťuje se nejen obsah volného, ale i vázaného a celkového chloru, při uplatnění jiného desinfekčního činidla např. oxidu chloričitého pak zbytkový obsah. Provádí se odběry vzorků a jejich rozborů dle příslušných norem a předpisů.

| Prostředek | Výhody | Nevýhody |
|-------------------------|---|---|
| Cl ₂ , NaClO | Menší provozní náklady | Závislost účinnosti na pH, vznik THM a senzoryckých závadných látek |
| Chloraminace | Menší tvorba THM a senzoryckých závadných látek | Menší desinfekční účinnost ve srovnání s Cl ₂ |
| ClO ₂ | Účinnost není závislá na hodnotách pH | Vyšší provozní náklady ve srovnání s Cl ₂ |
| O ₃ | Vysoká oxidační a desinfekční účinnost | Vysoké provozní náklady, nebezpečí sekundární kontaminace |
| UV | Nevznikají hygienicky závadné produkty | Nebezpečí sekundární kontaminace, nelze použít k oxidaci |

.4Uplatnění oxidu chloričitého při úpravě bazénových vod

Přestože při úpravě pitných vod je uplatnění oxidu chloričitého zcela běžné jeho použití pro úpravu bazénových vod se v našich podmínkách nevyskytuje (při tom voda přiváděná k plnění soustav a doplňování systémů je zabezpečena ClO₂).

Z hodnot standardních redox potenciálů je zřejmé, že oxidace oxidem chloričitým v neutrální nebo alkalické oblasti



Oxid chloričitý je ve studené vodě lépe rozpustný než je tomu u chloru. Obvyklé koncentrace ClO_2 ve vodných roztocích jsou v rozmezí od 2 do 10 g/l. Pro své oxidační schopnosti je spotřeba oxidu chloričitého v průběhu procesu preoxidace větší než je tomu u chloru při stejných zbytkových hodnotách. Rychlost spotřeby je závislá na složení vody a to především na povaze obsažených organických látek. Snížení oxidovatelnosti vody při desinfekci je při uplatnění oxidu chloričitého mnohem větší než při desinfekci chlorem. Obdobně jako u chloru je i u oxidu chloričitého rychlost spotřeby a účinnost procesu oxidace odvislá od množství a charakteru přítomných organických látek.

Účinnost oxidačních činidel při úpravě vody

| Problém | Chlor | Chloraminy | Ozon | Oxid chloričitý | Manganistan draselný | Kyslík |
|----------------------------|---------------------|------------|----------------|-----------------|----------------------|----------------|
| Železo | E | N | E | E | E | E |
| Mangan ^a | S | N | E | E | E | N |
| Sírník | E | N | S | S | S | E ^h |
| Chuť a zápach | S | N | E | E | S ^c | S ^c |
| Barva | E | N | E | E | S | N |
| Pomocné flokulační činidlo | E | N | E | U | S ^d | N |
| THMFP | N | N | E ^e | E | S | N |
| Syntetické organické látky | S ^(f, g) | N | S ^f | S ^f | S ^f | N |
| Biologický nárůst | E | S | N ^h | E | S | N |

E – efektivní, S – poněkud efektivní, N – neefektivní, U – neznámo

a – nad pH 7, c – vyjma sloučeniny působící zemito-zatuchlý zápach, d – může zahrnout adsorpci na MnO_2 , e – může se zvýšit při nízkých dávkách, f – závisí na sloučenině, g – může vytvářet chlorované vedlejší produkty, h – vyjma dvouetapové ozonizace

Použité prostředky pro oxidaci a desinfekci vody

| Použit činidlo | Chlor | Oxid chloričitý | ozon | UV |
|-------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|----------------|
| Účinek desinfekce | střední | silný | Velmi silný | střední |
| Doba působení | hodiny | dny | minuty | žádná |
| Závislost na pH | Velmi vysoká | žádná | střední | žádná |
| Vedlejší produkty | THM, AOX | chloritany | Možné bromičnany, ozonoidy | Možné dusitany |
| Náklady | Nízké až vysoké | střední | Střední až vysoké | střední |
| Údržba | střední | střední | střední | nízké |

Uplatnění oxidačních činidel při úpravě vody

| Oxidační činidlo | Výhody | Nevýhody |
|----------------------|--|---|
| Chlor | <ul style="list-style-type: none"> - silné oxidační činidlo - jednoduché dávkování - trvalý zbytek - dlouholeté zkušenosti | <ul style="list-style-type: none"> - chlorované vedlejší produkty - možné problémy chuťové a zápachové - pH ovlivňuje účinnost |
| Chloraminy | <ul style="list-style-type: none"> - žádná tvorba THM - trvalý zbytek - jednoduché dávkování - dlouhodobé zkušenosti | <ul style="list-style-type: none"> - slabé oxidační činidlo - tvorba některých TOX - pH ovlivňuje účinnost - jsou možné problémy spojené s chutí a zápachem vody, možný biologický nárůst |
| Ozon | <ul style="list-style-type: none"> - silné oxidační činidlo - obvykle žádná tvorba THM nebo TOX - žádné problémy s chutí a zápachem vody - některé vedlejší produkty biologicky rozložitelné - malý vliv pH - pomocné koagulační činidlo | <ul style="list-style-type: none"> - krátký poločas vyžaduje přípravu na místě úpravy - energeticky náročný - některé vedlejší produkty biologicky rozložitelné - složitá příprava a dávkování - korozivní |
| Oxid chloričitý | <ul style="list-style-type: none"> - silné oxidační činidlo - relativně stálý zbytek - žádná tvorba THM - žádný vliv pH | <ul style="list-style-type: none"> - tvorba TOX - vedlejší produkty ClO_3^- a ClO_2 - vyžaduje přípravu na místě úpravy - možné uhlovodíkové zápachy |
| Manganistan draselný | <ul style="list-style-type: none"> - snadné dávkování - žádná tvorba THM | <ul style="list-style-type: none"> - středně silné oxidační činidlo - růžově zbarvená voda - vedlejší produkty neznámé - způsobuje srážení |
| Kyslík | <ul style="list-style-type: none"> - jednoduché dávkování - žádné vedlejší produkty - spolupůsobení vytěšňování - netoxický | <ul style="list-style-type: none"> - slabé oxidační činidlo - koroze a tvorba okují |