

Postup na overenie použitia chlórdioxidu na zdravotné zabezpečenie vody

Ing. Karol Munka

Výskumný ústav vodného hospodárstva, Bratislava

V rámci riešenia etapovej úlohy Výskum fyzikálno-chemických zmien kvality vody pri doprave (VTP 27-35 Zabezpečenie kvality pitnej vody pri doprave) bol vypracovaný postup na overenie použitia chlórdioxidu na zdravotné zabezpečenie vody. Postup uvádza požiadavky, ktorých vykonanie umožňuje objektívne posúdiť vplyv zmeny zdravotného zabezpečenia vody chlóróm resp. chlórámónizáciou na dezinfekciu vody chlórdioxidom z hľadiska jeho možných agresívnych vlastností na prevádzkovaný distribučný systém (vzájomná interakcia chlórdioxidu s materiálom potrubia a inkrustami vytvorenými počas prevádzkovania na jeho vnútornom povrchu). Navrhovaný postup prác obsahuje požiadavky, ktoré by mal prevádzkovateľ distribučného systému splniť, ak chce pristúpiť k zmene pôvodného zdravotného zabezpečenia vody na dezinfekciu vody chlórdioxidom.

Postup prác potrebných na objektívne zhodnotenie zmeny zdravotného zabezpečenia vody možno charakterizovať nasledovne:

1. Odber reprezentatívnych vzoriek inkrustov z potrubia po trase vodovodu
2. Analýza vzoriek inkrustov odobratých po trase vodovodu
3. Stanovenie vlastnej spotreby chlórdioxidu po jeho aplikácii do vody pred jej zdravotným zabezpečením
4. Sledovanie zmien koncentrácií chlórdioxidu po nadávkovaní do vody a tvorby vedľajších produktov dezinfekcie-chloritanov
5. Sledovanie zmien koncentrácií chlórdioxidu vplyvom kontaktu vody s reálnymi inkrustami a tvorby vedľajších produktov dezinfekcie-chloritanov
6. Sledovanie stability vody pri distribúcii po zmiešaní vôd rôznej kvality
7. Poloprevádzkové overenie agresívnych vlastností vody na pôvodné inkrusty v potrubí po zmene na zdravotné zabezpečenie vody chlórdioxidom.

1. Odber reprezentatívnych vzoriek inkrustov z potrubia po trase vodovodu

Odber reprezentatívnych vzoriek inkrustov z potrubia vodovodu je potrebné vykonať aspoň z troch odberných miest (začiatok, stred, koniec), aby sa zistilo, či dochádza po trase vodovodu k zmene zloženia inkrustov. Pri odbere reprezentatívnych vzoriek inkrustov je treba vzorky odoberať výhradne len z vnútorného povrchu potrubia. Nie je vhodné odoberať na tieto účely vzorky z kalníkov, v ktorých depozity tvoria zmesné vzorky určitej dĺžky trasy vodovodu, pričom môžu mať odlišné zloženie a mineralogickú štruktúru a pri kontakte s chlórdioxidom aj iné vlastnosti ako pri odbere vzoriek z povrchu potrubia. Za najvhodnejší spôsob získania vzoriek inkrustov je ich odber pri opravách potrubí. Tieto vzorky je možné získať aj takým spôsobom, že vo zvolených miestach vodovodu sa inštalujú zariadenia na korózne skúšky a z exponovaných etalónov sa odoberú požadované vzorky inkrustov. Doba expozície je závislá

od kvality vody, pričom by nemala byť kratšia ako 4 - 6 mesiacov, optimálne však 12 mesiacov.

2. *Analýza vzoriek inkrustov odobratých po trase vodovodu*

Z odobratých vzoriek inkrustov po trase vodovodu sa derivatografickou, manometrickou a prípadne röntgenovou analýzou určí mineralogické zloženie inkrustov.

3. *Stanovenie vlastnej spotreby chlórdioxidu po aplikácii do vody*

Po aplikácii chlórdioxidu do vody v závislosti od jeho dávky ako aj zloženia vody dochádza v krátkom časovom úseku v dôsledku reakcie s vodou k určitému poklesu jeho koncentrácie tzv. vlastnej spotrebe chlórdioxidu. Stanoví sa vlastná spotreba chlórdioxidu pre predpokladanú dávku chlórdioxidu a danú teplotu vody (podzemná voda). Pre distribuovanú upravenú povrchovú vodu je treba stanoviť vlastnú spotrebu chlórdioxidu pre minimálnu a maximálnu teplotu vody počas roka.

4. *Sledovanie zmien koncentrácií chlórdioxidu po nadávkovaní do vody a tvorby vedľajších produktov dezinfekcie-chloritanov*

S vodou, ktorá sa bude zdravotne zabezpečovať chlórdioxidom, vykonajú sa laboratórne skúšky zamerané na sledovanie závislosti zmien koncentrácie chlórdioxidu v čase pre rôzne počiatočné koncentrácie chlórdioxidu (dávky chlórdioxidu). K vode sa pridá chlórdioxid, aby sa dosiahla požadovaná koncentrácia vo vode a v určitých časových intervaloch sa budú odoberať vzorky na stanovenie koncentrácie chlórdioxidu a chloritanov. Časové intervaly odberu vzoriek na stanovenie koncentrácií týchto ukazovateľov kvality vody je potrebné voliť tak, aby odpovedali skutočným dobám zdržania vody vo vodovode. Obsahu chloritanov vo vode ako vedľajšiemu produktu dezinfekcie vody pri použití chlórdioxidu je potrebné venovať mimoriadnu pozornosť a priebeh ich koncentrácií sledovať ešte aj vtedy, keď už vo vode nebude detegovaný chlórdioxid. V prípade „dlhšieho doznievania vyšších koncentrácií chloritanov“ je potrebné sledovať kinetiku ich odbúravania až dovtedy, pokiaľ ich koncentrácia poklesne aspoň pod hodnotu 0,15 mg/l. Kinetické meranie bude potrebné vykonať pre minimálnu a maximálnu teplotu vody, ktorá sa vyskytuje v danom vodovode. Na základe výsledkov z tohto merania bude možné určiť dávku chlórdioxidu pre ďalšie merania a následne stanoviť jeho optimálnu dávku.

5. *Sledovanie zmien koncentrácií chlórdioxidu vplyvom kontaktu vody s reálnymi inkrustami a tvorby vedľajších produktov dezinfekcie-chloritanov*

Sledovanie zmien koncentrácií chlórdioxidu vplyvom kontaktu vody s reálnymi inkrustami je potrebné vykonať pre každé odberné miesto, z ktorého bola odobratá vzorka inkrustov. Táto podmienka by mala byť splnená len v prípade, ak odberom vzoriek inkrustov po trase vodovodu sa zistí, že dochádza k významným zmenám v zložení inkrustov. Ak nedochádza k zmenám v zložení inkrustov, stačí vykonať kinetické meranie len pre jednu vzorku inkrustov. Pre spoľahlivé posúdenie tejto interakcie a možného vplyvu na kvalitu vody je potrebné, aby inkrust vo vzorkovnici bol v kontakte s vodou o kvalite, ktorá odpovedá kvalite vody v mieste odberu inkrustu. Taktiež koncentrácia chlórdioxidu by mala odpovedať koncentrácii chlórdioxidu, ktorá sa dosiahne v tomto odbernom mieste, ak by bol chlórdioxid aplikovaný na zdravotné

zabezpečenie vody (požadované koncentrácie chlórdioxidu vo vode budú známe z výsledkov prác vykonaných v predchádzajúcej časti).

V reálnych podmienkach v prevádzkovanom distribučnom systéme to však nie je možné úplne dosiahnuť, pretože distribuovaná voda obsahuje zvyškový dezinfekčný prostriedok, čo by znamenalo, že po nadávkovaní chlórdioxidu do takejto vody by boli výsledky ovplyvnené vzájomnou interakciou zvyškového dezinfekčného prostriedku a chlórdioxidu. Takýmto postupom by sa modelovala situácia, keď by sa postupne prechádzalo z jedného na druhý dezinfekčný prostriedok. Na eliminovanie uvedenej interakcie pri týchto skúškach je preto možné použiť vodu ešte pred jej pôvodným zdravotným zabezpečením. Súčasne pre každé odberné miesto, z ktorého bola odobratá vzorka inkrustov, so vzorkou s nadávkovaným chlórdioxidom sa pripraví za rovnakých podmienok vzorka s koncentráciou používaného dezinfekčného prostriedku, ktorá je charakteristická pre dané odberné miesto.

Pretože v týchto skúškach sú v kontakte s rôzne zdravotne zabezpečenou vodou reálne vzorky inkrustov a nakoľko možno predpokladať významnejšie zastúpenie výskytu foriem železa v odobratých vzorkách inkrustov, bude potrebné stanoviť koncentráciu železa v pôvodnej vzorke vody pred kontaktom s reálnymi inkrustami ako aj po kontakte (v prefiltrovannej vzorke vody t.j. rozpustnú formu železa, ktoré v dôsledku interakcie zdravotne zabezpečenej vody s reálnymi inkrustami sa rozpustilo do vody). Pri týchto skúškach je vhodné doplniť vyššie uvedené rozbory o stanovenie vápnika, mangánu, farby a zákalu. Sledovanie úbytku chlórdioxidu a kvality vody vplyvom kontaktu vody zdravotne zabezpečenej chlórdioxidom s reálnymi inkrustami je potrebné vykonať pri skutočnej teplote vody v distribučnom systéme (hraničné hodnoty rozpätia teplôt vody).

Na základe výsledkov laboratórnych skúšok uvedených v predchádzajúcich častiach bude možné rozhodnúť, či na zdravotné zabezpečenie vody chlórdioxidom v danom vodovode bude postačujúce dávkovať chlórdioxid len na jeho začiatku alebo bude potrebné vykonať dochlórdioxidovanie po trase vodovodu. Zároveň tieto laboratórne skúšky možno využiť na sledovanie tvorby vedľajších produktov dezinfekcie, či už v prípade použitia pôvodného zdravotného zabezpečenia vody (chlór resp. chlóramonizácia) alebo chlórdioxidu.

6. Vyhodnotenie stability vody pri distribúcii po zmiešaní vôd rôznej kvality

V prípade zmiešavania vôd s rôznou kvalitou bude potrebné vykonať tiež posúdenie stability zmiešanej vody na prevádzkovaný distribučný systém pri zmene dezinfekčného prostriedku. Je to problematika dotýkajúca sa predovšetkým rozvodných sietí, ktoré sú pripojené na skupinový vodovod, v ktorom je voda zdravotne zabezpečovaná chlórdioxidom a dochádza v nich k zmiešavaniu vôd s rôznou kvalitou. Možné kladné výsledky získané po vykonaní prác uvedených v predchádzajúcich častiach, na základe ktorých by bolo možné doporučiť aplikovanie chlórdioxidu na zdravotné zabezpečenie vody, nie sú ešte zárukou, že nebude dochádzať k zhoršovaniu kvality vody v rozvodných sieťach, ktoré sú pripojené na daný skupinový vodovod.

Riešenie tejto problematiky spočíva v posúdení vplyvu rôznych koncentrácií chlórdioxidu a rôznej kvality zmiešanej vody na inkrusty v týchto rozvodných sieťach. Na posúdenie uvedených vplyvov bude potrebné poznať:

- koncentráciu chlórdioxidu vo vode dopravovanej v skupinovom vodovode v mieste, v ktorom táto voda priteká do príslušnej rozvodnej siete
- rozsah koncentrácií chlórdioxidu, ktoré po zmiešaní vôd môžu negatívne ovplyvňovať kvalitu vody v rozvodnej sieti
- zmiešavací pomer (prietok vody pritekajúcej zo skupinového vodovodu do rozvodnej siete k prietoku vody z iného vodného zdroja do rozvodnej siete).

Pre spoľahlivé posúdenie tejto interakcie a možného negatívneho vplyvu chlórdioxidu na kvalitu vody je potrebné, aby inkrust vo vzorkovnici bol v kontakte s vodou o kvalite, ktorá bude odpovedať kvalite vody po zmiešaní vôd. Požadovaná koncentrácia chlórdioxidu príp. aj ďalšieho dezinfekčného prostriedku v zmiešanej vode sa určí pre konkrétne podmienky podľa vyššie uvedeného postupu.

7. Poloprevádzkové overenie agresívnych vlastností vody na pôvodné inkrusty v potrubí po zmene na zdravotné zabezpečenie vody chlórdioxidom

Výsledky získané na základe prác uvedených v predchádzajúcich častiach tohto postupu predstavujú podkladový materiál pre návrh na poloprevádzkové overenie aplikácie chlórdioxidu na zdravotné zabezpečenie vody v danom vodovode. Tieto práce je možné vykonať aj v prípade, keď výsledky prác uvedené v predchádzajúcich častiach nie sú jednoznačné z hľadiska doporučeného použitia chlórdioxidu na zdravotné zabezpečenie vody, pretože môžu poskytnúť ďalšie dôležité údaje súvisiace s kinetikou rozpúšťania inkrustov a ich vplyvu na kvalitu vody a na ich základe vypracovať opatrenia na eliminovanie tohto stavu.

Pri poloprevádzkovom overovaní analýzou pôvodných inkrustov, pôvodných inkrustov vystavených pôsobeniu chlórdioxidu ako aj inkrustov vytvorených len v dôsledku pôsobenia chlórdioxidu na materiál potrubia bude možné určiť ich zloženie, štruktúru a pravdepodobne aj možný mechanizmus tvorby týchto ochranných vrstiev. Taktiež sa zistia aj korózne rýchlosti, z ktorých bude možné, najmä pri dlhších expozičných dobách, posudzovať kvalitu týchto krycích vrstiev z hľadiska eliminovania agresivity vody.

Výber miest na poloprevádzkové overenie agresívnych vlastností vody na pôvodné inkrusty v potrubí po prechode na zdravotné zabezpečenie vody chlórdioxidom bude potrebné určiť na základe výsledkov prác v predchádzajúcich častiach, pričom na poloprevádzkové overenie sa použijú zariadenia na korózne skúšky. Poloprevádzkové overenie je však po technickej stránke ako aj z časového hľadiska značne náročné.

Postup tohto poloprevádzkového overenia je nasledujúci:

Po inštalovaní korózneho zariadenia na vybranom mieste sa do troch sklenených trubíc, ktoré sú vzájomne prepojené, vloží spolu 24 dvojetalónových držiakov (typ A), pričom etalóny sú z oceľového plechu tr.11 s rozmermi 42 x 42 mm o hrúbke 1 mm. Cez korózne zariadenie sa nechá pretekať voda takým prietokom, aby bola dosahovaná rovnaká rýchlosť prúdenia vody ako je v mieste vodovodu, z ktorého je odoberaná voda do korózneho zariadenia. Vzhľadom na tvorbu inkrustov bude potrebné tieto etalóny

nechať exponovať po dobu minimálne 6 mesiacov pri zdravotnom zabezpečení vody s pôvodným dezinfekčným prostriedkom. Po uplynutí tejto doby sa vyberie z prvej sklenenej trubice 8 držiakov (typ A) a z druhej sklenenej trubice 4 držiaky (typ A) a na ich uvoľnené miesta sa do prvej sklenenej trubice vloží ďalších 8 nových držiakov (typ B) a do druhej sklenenej trubice ďalšie 4 držiaky (typ B). Zvyšných 12 držiakov (typ A) zostáva v sklenených trubicach aj naďalej. Po tejto výmene držiakov bude do korózneho zariadenia pritekať už len voda zdravotne zabezpečená chlórdioxidom (výroba chlórdioxidu v poloprevádzkovom zariadení). Potrebná koncentrácia chlórdioxidu vo vode bude známa z výsledkov získaných na základe prác uvedených v bodoch 4-6.

Poloprevádzkové overenie agresívnych vlastností vody na pôvodné inkrusty po prechode na zdravotné zabezpečenie vody chlórdioxidom je potrebné sledovať po dobu 6-12 mesiacov (optimálne 12 mesiacov). Počas tejto doby sa po prvom mesiaci vyberú z korózneho zariadenia 2 držiaky (typ B), ktoré boli vložené do sklenenej trubice pred začiatkom dávkovania chlórdioxidu na zdravotné zabezpečenie vody a spolu s nimi aj 2 držiaky (typ A), ktoré boli do sklenených trubic vložené na samotnom začiatku poloprevádzkového overovania. Po dvojmesačnej, štvormesačnej, polročnej, deväťmesačnej a ročnej dobe expozície sa postupuje rovnako ako v prípade jednomesačnej doby expozície. Počas poloprevádzkového overovania sa odoberajú vzorky vody na stanovenie koncentrácie chlórdioxidu a vybraných fyzikálno-chemických ukazovateľov kvality vody (pred vstupom vody do korózneho zariadenia ako aj na odtoku zo zariadenia). Na začiatku poloprevádzkového overovania vplyvu zdravotne zabezpečenej vody chlórdioxidom na reálne inkrusty bude potrebné častejšie vykonávať predovšetkým stanovenia zákalu, farby a železa.

Postup vyhodnotenia agresívnych vlastností vody po zmene dezinfekčného prostriedku je principiálne rovnaký ako vyhodnotenie korózných skúšok, pričom je doplnený o stanovenie tvorby a analýzy inkrustov počas pôvodného zdravotného zabezpečenia vody ako aj po zmene dezinfekčného prostriedku v priebehu rôznych expozičných dôb.

Priebeh rozkladu chlórdioxidu vo vode a kontaktom s inkrustami

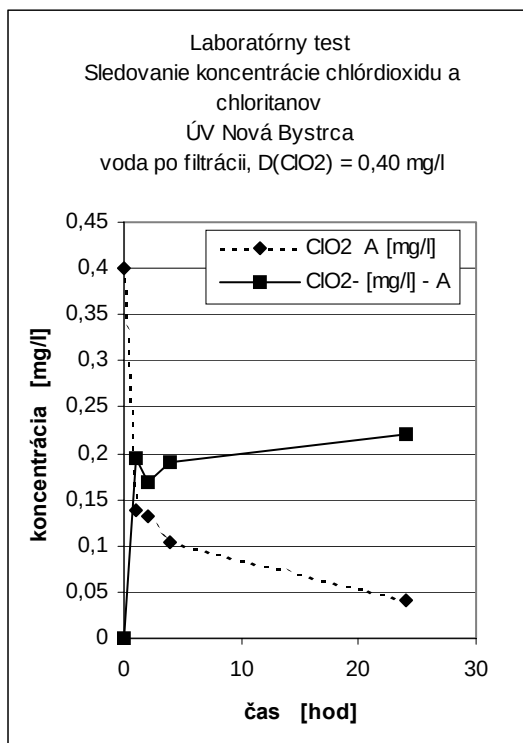
V laboratórnych podmienkach bolo vykonané sledovanie rozkladu chlórdioxidu v samotnej vode po filtrácii z ÚV Nová Bystrica ako aj vplyv kontaktu s inkrustami odobratými zo skúšobných oceľových etalónov po 1,5-ročnej dobe expozície počas korózných skúšok. Z týchto prác vyplynulo, že už v krátkom čase po nadávkovaní chlórdioxidu do filtrovanej vody, dochádzalo k rozkladu chlórdioxidu na chloritany (obr.1). Pri dávke chlórdioxidu 0,40 mg/l už po 30 min. poklesla jeho koncentrácia na 0,14 mg/l a súčasne koncentrácia chloritanov vzrástla na 0,20 mg/l. V ďalšom priebehu reakcie koncentrácia chlórdioxidu klesala (po 24 hod. bola 0,04 mg/l, po 48 hod. chlórdioxid už nebol detegovaný). S klesajúcou koncentráciou chlórdioxidu stúpala koncentrácia chloritanov, pričom po úplnom rozklade chlórdioxidu dosiahla maximálnu koncentráciu (po 48-72 hod. sa udržiavala na hodnote 0,25 mg/l), ale na limitnú hodnotu 0,20 mg/l klesla až po ďalších troch dňoch.

Pri kontakte chlórdioxidu s inkrustami bol priebeh reakcie rozkladu chlórdioxidu obdobný ako v samotnej filtrovanej vode, ale s tým rozdielom, že kontakt chlórdioxidu s inkrustami urýchlil jeho rozklad, čo znamenalo, že v kratšom čase došlo

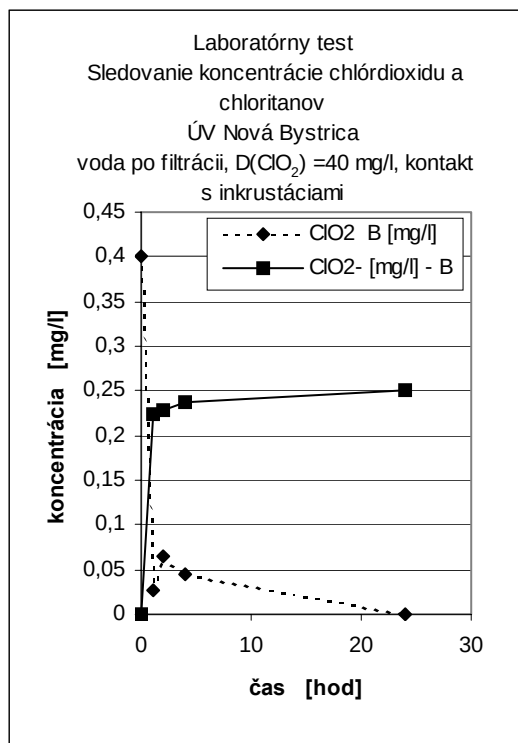
k nárastu koncentrácie chloritanov. Už v priebehu 30 min. poklesla koncentrácia chlórdioxidu len na 0,05 mg/l a koncentrácia chloritanov vzrástla na 0,23 mg/l. Po 24 hod. chlórdioxid už nebol detegovaný a koncentrácia chloritanov dosiahla svoju maximálnu hodnotu 0,25 mg/l. Limit pre chloritany 0,20 mg/l sa dosiahol až po takmer 150 hodinách (obr.2). Na obr. 3 a 4 sú vzájomne porovnané priebehy koncentrácií chlórdioxidu resp. chloritanov pre samotnú filtrovanú vodu a po kontakte s inkrustami. Taktiež bol sledovaný vplyv chlórdioxidu a chloritanov na rozpúšťanie inkrustov stanovovaním koncentrácie železa, mangánu a vápnika v samotnej filtrovanej vode ako aj po kontakte s inkrustami v rovnakých časových intervaloch ako chlórdioxid a chloritany. Z porovnania priebehu týchto ukazovateľov vyplynulo, že chlórdioxid ako aj chloritany nemali agresívne účinky na inkrusty a nedochádzalo k ich rozpúšťaniu.

Z uvedených modelových skúšok vyplynulo, že chloritany sú veľmi rezistentné a pri dávkach chlórdioxidu 0,40 mg/l na zdravotné zabezpečenie vody pri vyššie uvedených podmienkach dosiahli limitnú koncentráciu 0,20 mg/l až po 140-150 hodinách. Pri kontakte s inkrustami bol chlórdioxid rozložený už po 24 hod., čo znamená, že zdravotné zabezpečenie vody by pri dobách zdržania väčších ako 24 hod. bolo vykonávané prakticky len chloritanmi. Derivatografickou analýzou bolo dokázané, že inkrusty zo SKV Nová Bystrica-Čadca-Žilina tvoril goethit, pričom obsah uhličitanov sa pohyboval na úrovni 25 %. Dobré ochranné vlastnosti vrstiev skladajúcich sa z goethitu a uhličitanov potvrdili aj výsledky korózných skúšok. Pitná voda, ktorá je v tomto SKV zdravotne zabezpečovaná chlórdioxidom, bola na základe korózných skúšok kategorizovaná do I.stupňa agresivity-mierne agresívna voda s koróznymi rýchlosťami nižšími ako 50 $\mu\text{m}/\text{rok}$.

Obr.1.

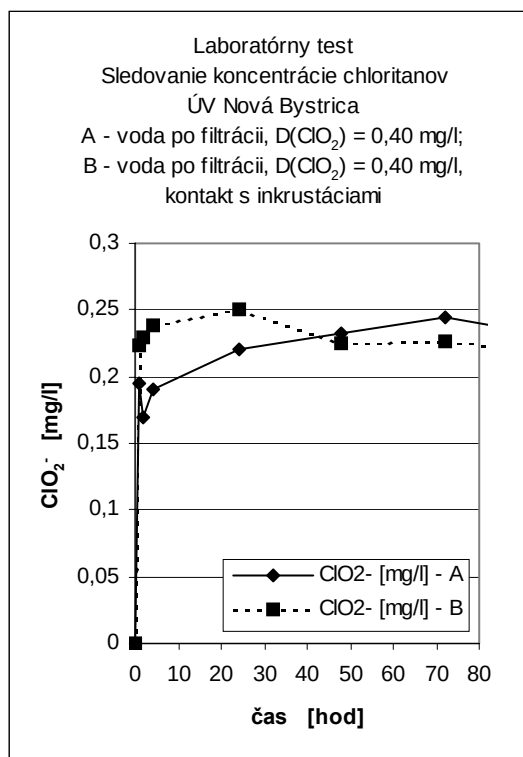
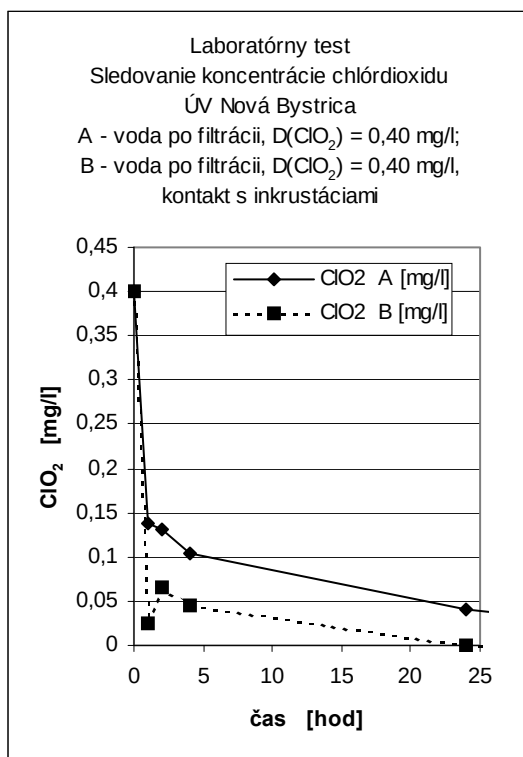


Obr.2.



Obr.3.

Obr.4.



Záver

Uvedený postup prác obsahuje požiadavky, ktorých vykonanie umožňuje objektívne posúdiť vplyv zmeny zdravotného zabezpečenia vody chlóróm príp. chlóramonizáciou na dezinfekciu vody chlórdioxidom z hľadiska tvorby vedľajších produktov dezinfekcie ako aj jeho možných agresívnych vlastností na prevádzkovaný systém.

Literatúra

Munka K.: Výskum fyzikálno-chemických zmien kvality vody pri doprave.
Záverečná správa etapovej úlohy 01.01, VÚVH, Bratislava 2002

Munka K.: Agresivita vody zdravotne zabezpečenej chlórdioxidom v sledovaných skupinových vodovodoch.
In: UV žiarenie a chlórdioxid vo vodohospodárskych prevádzkach.
Zborník prednášok, Trenčianske Teplice, 4.-5.6.2002, VÚVH,
Hydrotechnológia s.r.o., s.78-85