

ROZKLAD OXIDU CHLORIČITÉHO V UPRAVENÉ VODĚ

RNDr. Eva Sobočíková¹⁾, Ing. Václav Mergl, CSc.²⁾

¹⁾ Zdravotní ústav se sídlem v Brně
e-mail: sobocikova@zubrno.cz

²⁾ Vodárenská akciová společnost, a. s., Brno
e-mail: mergl@vasgr.cz

Ohlédnutí

Pokud vodárenská společnost používá k hygienickému zabezpečení pitné vody oxid chloričitý, musí se nějakým způsobem vyrovnat i s mezní hodnotou pro vedlejší produkt rozkladu oxidu chloričitého – chloritany, které mají mezní hodnotu 200 $\mu\text{g.l}^{-1}$, uvedenou ve vyhlášce Ministerstva zdravotnictví č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. V citované vyhlášce bylo vymezeno přechodné období od vydání vyhlášky do 24. prosince 2006, kde pro chloritany platil hygienický limit 400 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Bylo tedy nezbytně nutné podnikat potřebné kroky a vlastní výzkum, aby bylo možné tuto nastavenou limitní hodnotu v dalším období dodržet.

Vlastní kroky

Nejprve bylo nezbytné zjistit, jaké kvality je voda používána na přípravu oxidu chloričitého. Zjistili jsme, že se na přípravu roztoku oxidu chloričitého ClO_2 z chloritanu sodného a kyseliny chlorovodíkové na přítoku do reaktoru používá již upravená voda, nikoliv voda bez hygienického zabezpečení nebo dokonce demineralizovaná. Jedná se tedy o vodu, která projde celou technologií, tj. i ozonací a přes granulované aktivní uhlí až po dávku ClO_2 . Úpravna vody stojí před otázkou, jak je reaktor nastaven a zda generátor pro přípravu oxidu chloričitého není významným zdrojem chloritanů, neboť na výstupu z úpravy vody distribuovaná pitná voda obsahuje mnohdy vyšší koncentraci chloritanů než předepisuje vyhláška na pitnou vodu a dávku ClO_2 použitou na hygienické zabezpečení pitné vody již dále nelze snižovat kvůli mikrobiologické stabilitě vody, zvláště pak na konci distribuční sítě.

Laboratorní pokusy

V laboratorních pokusech jsme se zaměřili na dvě série pokusů, které měly v laboratorních podmínkách simulovat vliv organického zatížení použité vody na přípravu oxidu chloričitého a dále sledování postupného rozkladu připraveného roztoku oxidu chloričitého na rozkladné produkty ve dvou různých druzích vody – ve vodě upravené a ve vodě demineralizované.

Na základě vlastní úvahy byla do ředicí vody, tedy vody z úpravy vody před reaktorem (bez hygienického zabezpečení) a do demineralizované vody aplikována dávka laboratorně připraveného oxidu chloričitého a v průběhu následujícího týdne byl sledován proces rozkladu ClO_2 na vedlejší produkty – jako jsou ClO_2^- , ClO_3^- , Cl^- , volný chlor a další ukazatele jakosti vody charakterizující obsah organických látek ve vodě – TOC a CHSK_{Mn} .

Příprava pokusů

a) laboratorní příprava roztoku ClO_2

V laboratorních podmínkách, na rozdíl od procesu přípravy v zařízení BelloZon, se proces odehrává za atmosférického tlaku. ClO_2 je vyráběn reakcí kyseliny chlorovodíkové s chloritanem sodným (obdobně se stavem na úpravně vody bez aplikace chloru) dle rovnice:



Vstupními chemikáliemi reakce jsou min. 9 % HCl a roztok asi 7,5 % NaClO_2 . Získaný roztok ClO_2 o obsahu cca 180 mg.l^{-1} je poměrně stabilní pro svůj přebytek kyseliny a může být uchováván v lednici delší dobu.

b) příprava vzorků vody

Do 5 litrových zábrusových lahví z tmavého skla byl k 5 litrům surové a demineralizované vody aplikován připravený základní roztok ClO_2 na požadovanou výslednou koncentraci $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ ClO_2 . Takto připravené 2 vzorky vody byly v časových intervalech v laboratoři podrobeny analýzám. Mezi analýzami byly vzorky vody umístěny v lednici (temno) při teplotě 8°C .

Dá se předpokládat, že v reakčním systému tvořeném vodou s libovolnou koncentrací organických látek bude po reakci s oxidem chloričitým výsledkem roztok, jež obsahuje jak zbytkovou koncentraci ClO_2 , tak i různou, v čase proměnnou, koncentraci chloritanových a chlorečnanových iontů. Jejich koncentrace je funkcí koncentrace a typu organických látek přítomných ve vzorku, teploty a dalších fyzikálních faktorů, jakož i funkcí času v dalších reakcích spotřebovávajících nadávkovaný oxid chloričitý.

Pokles obsahu ClO_2 byl zjišťován spektrofotometrickou metodou s Amarantovou červení. Pro stanovení ClO_2^- , ClO_3^- a Cl^- byla použita akreditovaná metoda iontové chromatografie s vodivostním detektorem. U stanovení koncentrace chloritanového iontu se doporučuje vzorek vody před měřením na iontovém chromatografu vystripovat (probublat) inertním plynem heliem He (případně dusíkem N_2) po dobu alespoň 10 minut za účelem odstranění případných reziduí oxidu chloričitého ze vzorku vody, jejichž další přítomnost ve vzorku by mohla přispět k pozitivní chybě analýzy chloritanového iontu, a fixovat roztokem ethylendiaminu k zabezpečení jejich dostatečné časové stability.

Celkový organický uhlík byl stanoven přímou metodou na IČ analyzátoru s UV/persulfátovou oxidací a CHSK_{Mn} titračně Kubelovou metodou.

Výsledky sledování

Získaná experimentální data byla zpracována graficky. Byl sledován především vztah koncentrace hlavního sledovaného parametru – oxidu chloričitého, a jeho rozkladných produktů a dále vybrané parametry.

Graf 1 zachycuje rozklad ClO_2 v upravené vodě. Z grafického průběhu koncentrací reakčních forem ClO_2 vyplývá, že:

- chlorečnanové ionty ClO_3^- jsou stejně jako chloritanové ionty ClO_2^- produkty reakce po přidavku roztoku ClO_2 do surové vody

- chlorečnanové ionty ClO_3^- se jeví poměrně stabilní, v čase mají prakticky neměnný průběh
- u koncentrace chloritanů ClO_2^- lze pozorovat vzrůstající tendenci
- pokles koncentrace ClO_2 souvisí s rozkladným procesem ClO_2 při oxidačně-redukčních a dezinfekčních reakcích.

Z grafu 2 modelujícího časový průběh reakčních forem ClO_2 v demineralizované vodě je zřejmé, že:

- ClO_2^- ionty jsou přítomny již na začátku pokusu jako rozkladný produkt ClO_2
- koncentrace ClO_2^- i ClO_3^- iontů jsou po celou dobu pokusu poměrně stabilní
- přítomnost ClO_3^- už na začátku pokusů lze vysvětlit faktem, že část chlorečnanů nevzniká reakcí oxidu chloričitého s vodou, ale je už obsažen v připraveném roztoku ClO_2
- u koncentrace ClO_2 lze pozorovat mírně klesající tendenci, nepotvrdil se předpoklad stability tohoto parametru u vody prosté organických látek (lze předpokládat, že podzemní voda se bude chovat obdobně jako voda demineralizovaná vzhledem k malému obsahu organických látek).

Shrnutí

Z orientačních laboratorních pokusů provedených v nedávném období lze vyvodit tyto závěry:

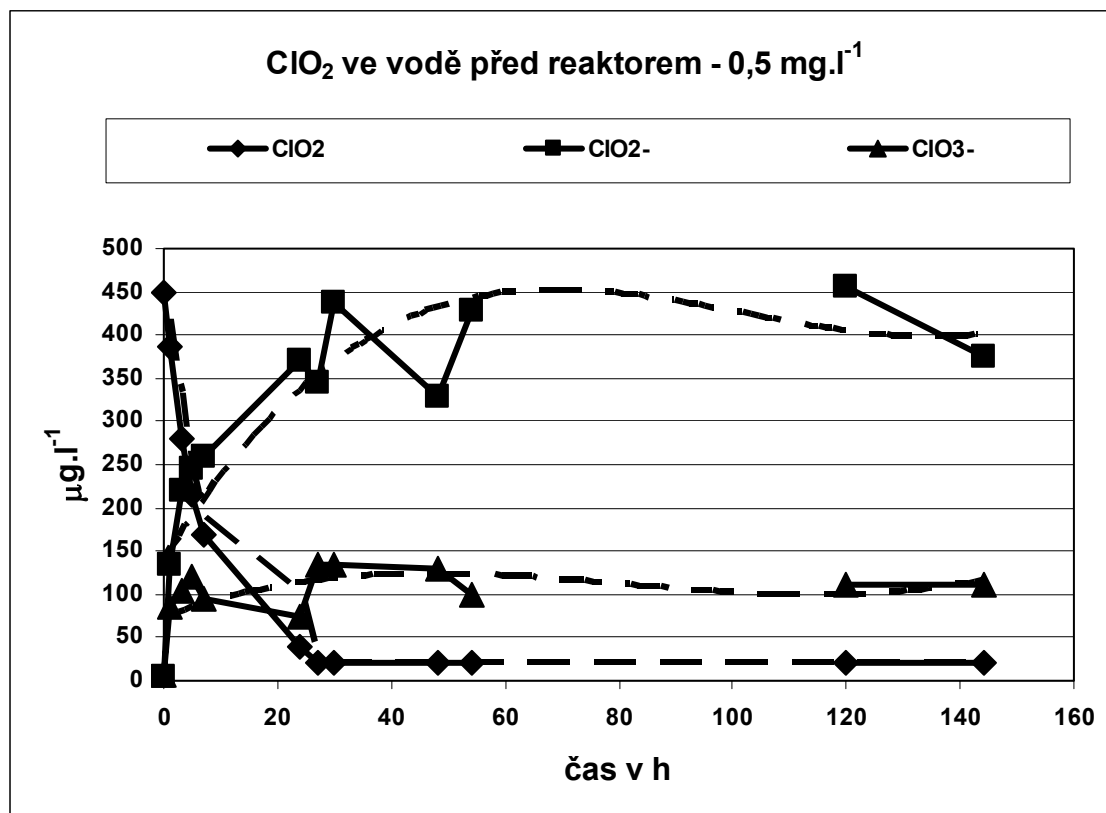
- oxid chloričitý ClO_2 po jeho aplikaci do upravené vody reaguje s látkami ve vodě obsaženými a prokazatelně vznikají chloritanové ionty ClO_2^- , procentuální zastoupení závisí na vlastním charakteru vody, vedle toho jsou prokázány ionty chlorečnanové, jejichž obsah v roztoku se s časem téměř nemění. Redukce ClO_2 až na chloridy Cl^- probíhá již velmi pomalu, což se projevuje nepatrným zvýšením koncentrace chloridových iontů v závislosti na čase
- chloritany ClO_2^- v upravené vodě s rostoucím časem narůstají
- chloritany v demineralizované vodě významně nevzrůstají
- chlorečnanové ionty ClO_3^- v upravené vodě s rostoucím časem vykazují stabilní hodnotu
- chlorečnany v demineralizované vodě s rostoucím časem vykazují obdobnou stabilní hodnotu jako ve vodě upravené.

Bilance forem chloru: zatímco vstupní koncentrace vodného roztoku oxidu chloričitého byla $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$, prostý součet koncentrací jednotlivých forem chloru se pohyboval v rozmezí 515 až $750 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Tento fakt je důkazem určité spolehlivosti analytických postupů zvolených pro stanovení koncentrace dezinfekčního prostředku ClO_2 a jeho rozkladných produktů.

Z grafického průběhu rozkladu oxidu chloričitého lze usuzovat na rozdílný mechanismus rozkladu ve vodě upravené a ve vodě demineralizované, neobsahující oxidovatelný substrát.

Provedené analýzy prokázaly přítomnost chlorečnanů v roztoku oxidu chloričitého před jeho aplikací do vody při hygienickém zabezpečení upravované vody. Bude vhodné se touto skutečností dále zabývat.

Graf 1 Průběh rozkladu ClO_2 v upravené vodě



Graf 2 Průběh rozkladu ClO_2 v demineralizované vodě

