

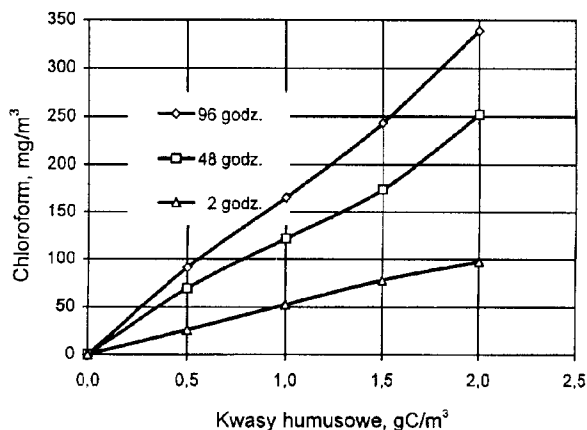
Marek Mielczarek

Dezynfekcja wody dwutlenkiem chloru

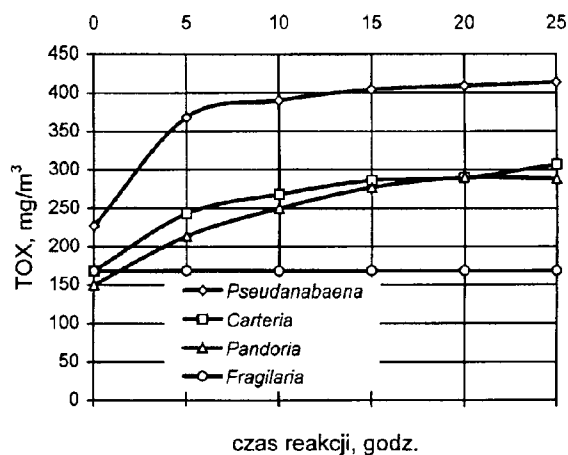
Chlor od przeszło 50 lat jest najbardziej popularnym środkiem do dezynfekcji wody, a także do utleniania obecnych w niej domieszek. Jakkolwiek zastosowanie chloru, przy stosunkowo niewielkich nakładach finansowych, umożliwia uzyskanie wody o dobrych parametrach sanitarnych, to jednak podczas jej chlorowania występuje wiele niekorzystnych zjawisk. Dlatego też w ostatnich latach stacje uzdatniania wody ponoszą coraz większe wydatki na likwidację szkodliwych ubocznych produktów reakcji chloru z substancjami organicznymi zawartymi w wodzie. Nowoczesnym sposobem minimalizującym problemy związane z procesem chlorowania wody jest zastosowanie dwutlenku chloru w technologiach jej uzdatniania

Dwutlenek chloru czy chlor?

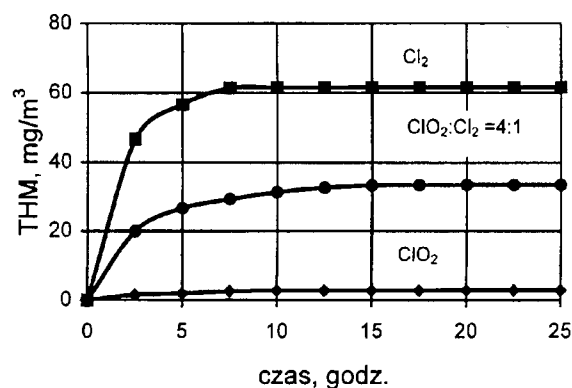
Stosowanie preparatów chlorowych do dezynfekcji wody może powodować tworzenie się wielu niepożądanych, a nawet szkodliwych substancji chemicznych. Podstawowym problemem jest powstawanie trihalometanów (THM) oraz innych chlorowcopochodnych organicznych, przebiegające głównie w obecności związków humusowych i fulwowych. Pojawianie się tych substancji w wodzie do picia zmusiło do podjęcia wnikliwych badań nad tworzeniem się THM-ów i spowodowało konieczność wprowadzenia zmian normatywnych przez odpowiednie urzędy i przedsiębiorstwa wodociągowe na świecie. Stwierdzono, że THM-y występują wszędzie tam, gdzie w chlorowanej wodzie znajdują się substancje organiczne, a najważniejszym czynnikiem wpływającym na ich tworzenie są substancje humusowe oraz mikroflora (rys.1 i 2). Ten sam problem ilustrują wyniki badań porównawczych dla chloru i dwutlenku chloru (rys.3 i 4).



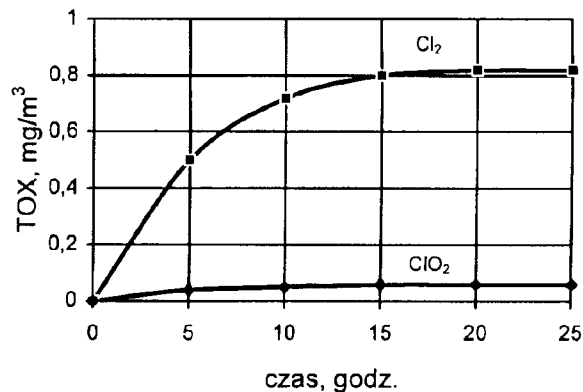
Rys. 1. Powstawanie chloroformu w obecności kwasów humusowych w wodzie (pH=6,9, siła jonowa = 0,1, zasadowość = 6 val/m³) [1]



Rys. 2. Powstawanie chlorowcopochodnych organicznych podczas chlorowania wód zawierających glony (2 gCl₂/m³, 200 tys. org./cm³) [1]



Rys. 3. Powstawanie THM-ów podczas dawkowania 2 gCl₂/m³, 2 gClO₂/m³ oraz ich mieszaniny [1,2]



Rys. 4. Powstawanie chlorowcopochodnych organicznych podczas utleniania domieszek wody (5 gCl₂/m³ oraz 5 gClO₂/m³) [1,2]

Bardzo istotnym zjawiskiem występującym podczas chlorowania wody jest tworzenie się chlorofenoli. Fenol w wodach powierzchniowych może występować jako zanieczyszczenie naturalne lub przemysłowe. Organoleptycznie zauważalny jest on dopiero od stężenia rzędu 1 g/m^3 , natomiast chlorofenole wyczuwalne są już od stężenia 1 mg/m^3 , a więc przy tysiącokrotnie mniejszej ilości. W efekcie już przy najmniejszej zawartości fenolu w wodzie pojawia się typowy nieprzyjemny, tzw. apteczny zapach.

Przy stosowaniu dwutlenku chloru w uzdatnianiu wody chlorofenole nie powstają, a produktem reakcji są substancje neutralne, bez smaku i zapachu. Amerykańskie zakłady wodociągowe „Niagara Falls” w 1944 r. jako pierwsze wprowadziły z powodzeniem metodę dezynfekcji wody dwutlenkiem chloru. W ślad za nimi poszły inne firmy wodociągowe i już w 1958 roku w Stanach Zjednoczonych około 150 wodociągów stosowało dwutlenek chloru, a od 1959 roku zaczęły go stosować także firmy niemieckie [1].

Podczas chlorowania wody następuje szybka reakcja chloru z obecnymi w wodzie jonami amonowymi oraz grupami aminowymi. W tym przypadku nawet duża dawka chloru, wobec jego szybkiego zużycia i tworzenia się związków chlorowcopochodnych, może nie gwarantować osiągnięcia wymaganej pozostałej zawartości wolnego chloru w wodzie (w Niemczech $0,1 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$) [3]. Dwutlenek chloru działa jedynie utleniająco, a nie chlorująco, dzięki czemu jego rozkład może być nawet nieobserwowalny. Stąd też niewielka dawka ClO_2 może zabezpieczać wymaganą jakość sanitarno-higieniczną wody przez dłuższy czas (tab.1).

Tabela 1. Wpływ jonów NH_4^+ na reakcje chloru i dwutlenku chloru [3]

Woda destylowana zawierająca $2 \text{ gNH}_4\text{Cl}/\text{m}^3$ (pH=7, temp. 20°C)		
Czas reakcji	Dawka $0,5 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$	Dawka $1,5 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$
10 min	$\text{ClO}_2^- - 0,43$ $\text{ClO}_2^- - 0,11$	chlor wolny - $0,53$ chlor związany - $0,90$
60 min	$\text{ClO}_2^- - 0,40$ $\text{ClO}_2^- - 0,12$	chlor wolny - $0,01$ chlor związany - $1,40$
24 h	$\text{ClO}_2^- - 0,36$ $\text{ClO}_2^- - 0,12$	chlor wolny - $0,00$ chlor związany - $0,93$

Bardzo istotnym problemem jest efektywność procesu chlorowania przy podwyższonej wartości pH wody. Ważne przy tym jest, w jakiej postaci występuje chlor w roztworze wodnym. Jeżeli chlor dawkowany jest do wody w postaci gazowej albo w postaci podchlorynu sodu lub wapnia, to ustala się równowaga zależna

Tabela 2. Średni czas potrzebny do 99-procentowej dezaktywacji bakterii *Escherichia coli* ($15 \text{ tys. kom./cm}^3$) przy użyciu chloru i dwutlenku chloru [5]

Średnia dawka środka dezynfekcyjnego g/m^3	Średni czas, s			
	pH=6,5		pH=8,5	
	Cl_2	ClO_2	Cl_2	ClO_2
0,75	10	10	10	10
0,50	10	20	60	10
0,25	40	60	300	10

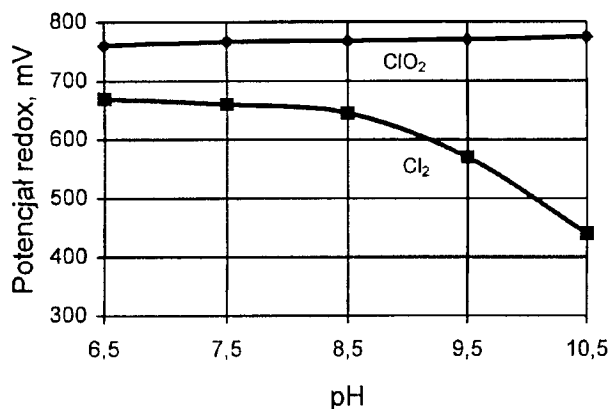
od pH [4]. Podczas gdy kwas podchloryny jak i chlor mają wysoką zdolność do utleniania i dezynfekcji, to jon podchlorynowy ma $10\text{--}20$ -krotnie mniejszy od nich potencjał utleniający, co oznacza, że jest prawie nieskuteczny. Przy pH=8 tylko 18% chloru znajduje się w postaci aktywnej, zaś reszta jest w postaci prawie nieaktywnego jonu podchlorynowego. Przy pH=9 i temperaturze 20°C w postaci aktywnej znajduje się już tylko 3,3% chloru. Oznacza to, że przy wysokich wartościach pH wody potrzebne są bardzo duże dawki chloru, aby utrzymać zadowalającą dezaktywację mikroorganizmów (form wegetatywnych i przetrwalnikowych). Wady tej nie obserwuje się przy stosowaniu dwutlenku chloru, który ma wysoką skuteczność w szerokim zakresie pH. Dwutlenek chloru, przy wyższych wartościach pH, jest nawet bardziej efektywny w dezaktywacji przetrwalników (tab.2). Przy pH=8,5 i stężeniu $0,25 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ (90% ClO_2) do 99% dezaktywacji bakterii *E. coli* wymagany jest czas około 5 minut. Taka sama dawka dwutlenku chloru gwarantuje osiągnięcie tego samego efektu bakteriobójczego średnio w czasie 10 sekund [5].

Wartość potencjału redox, który ma bezpośredni związek z kinetyką dezaktywacji przetrwalników, jest stała w przypadku wody dezynfekowanej ClO_2 , natomiast podczas dezynfekcji Cl_2 przy podwyższonym pH wartość potencjału redox gwałtownie spada (rys.5). Powszechnie znany jest problem zaniku aktywnego chloru w sieciach wodociągowych, co grozi wtórnym skażeniem bakteriowym wody. Pod tym względem dwutlenek chloru odznacza się znaczną stabilnością (tab.3).

Należy podkreślić, że również jon chlorynowy (ClO_2^-) ma częściowe działanie bakteriostatyczne, które przeciwdziała powolnej aktywacji form przetrwalnikowych bakterii. Ze względu na długo utrzymującą się bakteriostatyczną ochronę sieci, dwutlenek chloru jest stosowany przez duże europejskie przedsiębiorstwa wodociągowe (np. Düsseldorf, Duisburg, Bazylea, Zurych, Bruksela, Paryż), a ostatnio również w Polsce (Kraków, Oświęcim, Radom, Będzin, Nysa).

Tabela 3. Stabilność dwutlenku chloru w wodzie o twardości 10°w w zależności od pH [2]

pH	Czas reakcji (stabilność)									
	2 h		4 h		24 h		72 h		168 h	
	ClO_2	ClO_2^-	ClO_2	ClO_2^-	ClO_2	ClO_2^-	ClO_2	ClO_2^-	ClO_2	ClO_2^-
5	0,44	0,02	0,43	0,02	0,42	0,02	0,42	0,02	0,36	0,02
6	0,40	0,03	0,39	0,04	0,39	0,04	0,38	0,03	0,34	0,07
7	0,43	0,02	0,42	0,02	0,39	0,05	0,41	0,03	0,21	0,14
8	0,40	0,03	0,40	0,03	0,38	0,05	0,38	0,05	0,32	0,07
9	0,40	0,03	0,41	0,02	0,38	0,06	0,37	0,04	0,34	0,07
10	0,40	0,05	0,40	0,03	0,33	0,09	0,29	0,12	0,32	0,10



Rys. 5. Zmiana potencjału redox w zależności od pH wody dezynfekowanej chlorem i dwutlenkiem chloru [1,2]

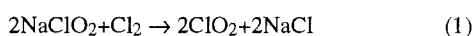
Z powyższej analizy porównawczej wynikają następujące zalety dezynfekcji wody za pomocą dwutlenku chloru:

- brak tworzenia THM-ów,
- znacznie zmniejszone formowanie się chlorowanych węglowodorów,
- brak tworzenia się chlorofenoli,
- brak reakcji z azotem amonowym i grupami aminowymi,
- bardzo dobre działanie dezynfekcyjne w podwyższonym zakresie pH wody,
- długo utrzymująca się ochrona bakteriologiczna w sieci wodociągowej,
- dobre właściwości dezaktywacyjne w stosunku do przetrwalników bakterii, wirusów i mikroflory,
- poprawa właściwości organoleptycznych wody,
- utlenianie organicznych kompleksów żelaza i manganu,
- zwiększenie efektywności flokulacji w procesach uzdatniania wody,
- niezależność potencjału redox od pH wody oraz od obecności jonów amonowych w wodzie,
- rozkład osadów mikrobiologicznych w sieciach wodociągowych.

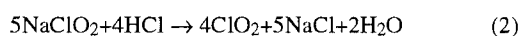
Wytwarzanie ClO₂

Dwutlenek chloru jest niestabilnym gazem, co praktycznie uniemożliwia jego składowanie, z czego wynika, że musi być on wytwarzany w miejscu stosowania w formie wodnego roztworu. W zastosowaniach przemysłowych występują dwie metody wytwarzania ClO₂:

– metoda CHLOR – CHLORYN SODU, polegająca na reakcji chloru z chlorynem sodu, przy czym uzyskany roztwór zawiera obok dwutlenku chloru także chlor:



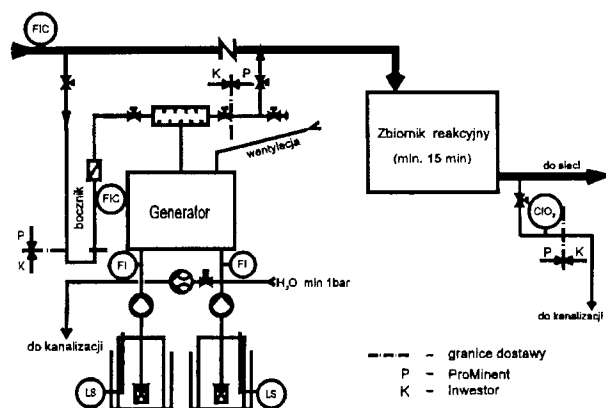
– metoda KWAS SOLNY – CHLORYN SODU, polegająca na reakcji kwasu solnego z chlorynem sodu, w wyniku której powstaje roztwór dwutlenku chloru pozbawiony wolnego chloru:



Urządzenia Bello Zon firmy ProMinent® wykorzystują tę drugą metodę, przy zastosowaniu 9% kwasu solnego i 7% chlorynu sodu (w urządzeniach typu CD i CDO) lub też ich koncentratów,

tj. chlorynu sodu w stężeniu wagowym 24,5% i 30% stężonego kwasu solnego oraz wody rozcieńczającej (typ CDK). W efekcie otrzymuje się 2% roztwór ClO₂ (20 gClO₂/dm³), który odprowadzany jest z reaktora bezpośrednio do miejsca dawkowania.

W procesie dezynfekcji wody do picia stosowane mogą być typowe generatory ClO₂ (rys.6), w których dawkowanie dwutlenku chloru jest realizowane automatycznie, proporcjonalnie do przepływu wody.



Rys. 6. Schemat instalacji do dezynfekcji wody dwutlenkiem chloru z generatorem Bello Zon firmy ProMinent® (FIC – kontrola przepływu, FI – pomiar przepływu, LS – czujnik poziomu, ClO₂ – pomiar stężenia dwutlenku chloru)

Inne zastosowania ClO₂

W ostatnich latach dwutlenek chloru, oprócz dezynfekowania wody do picia, znalazł także bardzo szerokie zastosowanie w technologiach uzdatniania wody do następujących celów:

- mycie, płukanie i chłodzenie (zakłady mięsne, owocowo-warzywne, mleczarskie),
- myjki butelek (browary, produkcja napojów),
- stacjonarne urządzenia myjące – CIP (*cleaning in the place*),
- mycie zbiorników fermentacyjnych (drożdżownie),
- dezaktywacja glonów w systemach chłodzenia,
- dezaktywacja bakterii śluzowych w otwartych obiegach chłodniczych (przemysł papierniczy),

Ponadto w urządzeniach do dezodoryzacji powietrza stosuje się przemywanie powietrza wodą z dwutlenkiem chloru w celu eliminacji nieprzyjemnego zapachu.

Podsumowanie

Jakkolwiek spośród wielu znanych metod dezynfekcji wody żadnej z nich nie można traktować jako metody uniwersalnej, to jednak stosowanie dwutlenku chloru w wielu przypadkach staje się niezastąpione. Potwierdzają to jego liczne zastosowania – nie tylko w dezynfekcji wody do picia. Rzetelne sformułowanie wymagań dotyczących fizyczno-chemicznych parametrów wody poddawanej procesom dezynfekcji i utleniania pozwala również na optymalny dobór technologii uzdatniania, co w efekcie prowadzi do produkcji wody o wysokich parametrach jakościowych.

LITERATURA

1. W. REINECKE: Chlorine dioxide as alternative to chlorination. ProMinent Dosiertechnik GmbH, Heidelberg 1990.
 2. L. LAURER: Chlordioxid in der Wasseraufbereitung. ProMinent Dosiertechnik GmbH, Heidelberg 1991.
 3. K. AMBERGER, B. BAUMGARTNER: Generation and metering of chlorine dioxide in drinking and industrial water treatment applications. Wägen + Dosiren, 1995, No. 1, pp. 1-8.
 4. DVGW-Merkblatt W203 Begriffe der Chlorung, Mai 1978.
 5. M.A. BERNARDE et.al.: Efficiency of chlorine dioxide as bactericide. Applied microbiology, 1978, Vo. 13, No. 5, pp. 776-778.
-

Water Disinfection with Chlorine Dioxide

The latest EC Directive Governing the Quality of Drinking Water (1994) reflects the trend to complete elimination of chlorinated hydrocarbons from drinking water. For these reasons, great effort has been invested into the search for alternatives to chlorine. Chlorine dioxide is one of these alterna-

tives. The paper includes a comparative analysis of oxidation and disinfection with chlorine and chlorine dioxide, points to the wide application area of chlorine dioxide in water treatment for different purposes and presents a technical solution to the problem of water disinfection by means of ClO₂.