

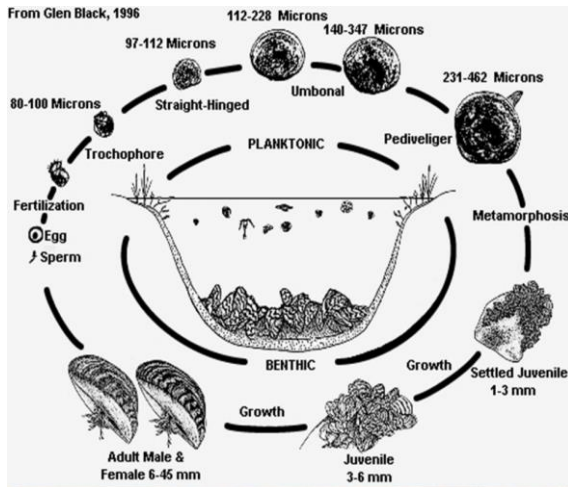
# Stabilita $\text{ClO}_2$ ve vodě a možnosti využití při ochraně technologických okruhů

Pavel Kůs, Anna Černá  
Vodárenská biologie 2022  
Praha 11.2.2022

# Úvod

- Úvodem o přednášce a  $\text{ClO}_2$
- Možnosti využití  $\text{ClO}_2$
- Testování stability  $\text{ClO}_2$  ve vodných roztocích
- Závěr

# Návrat do roku 2021



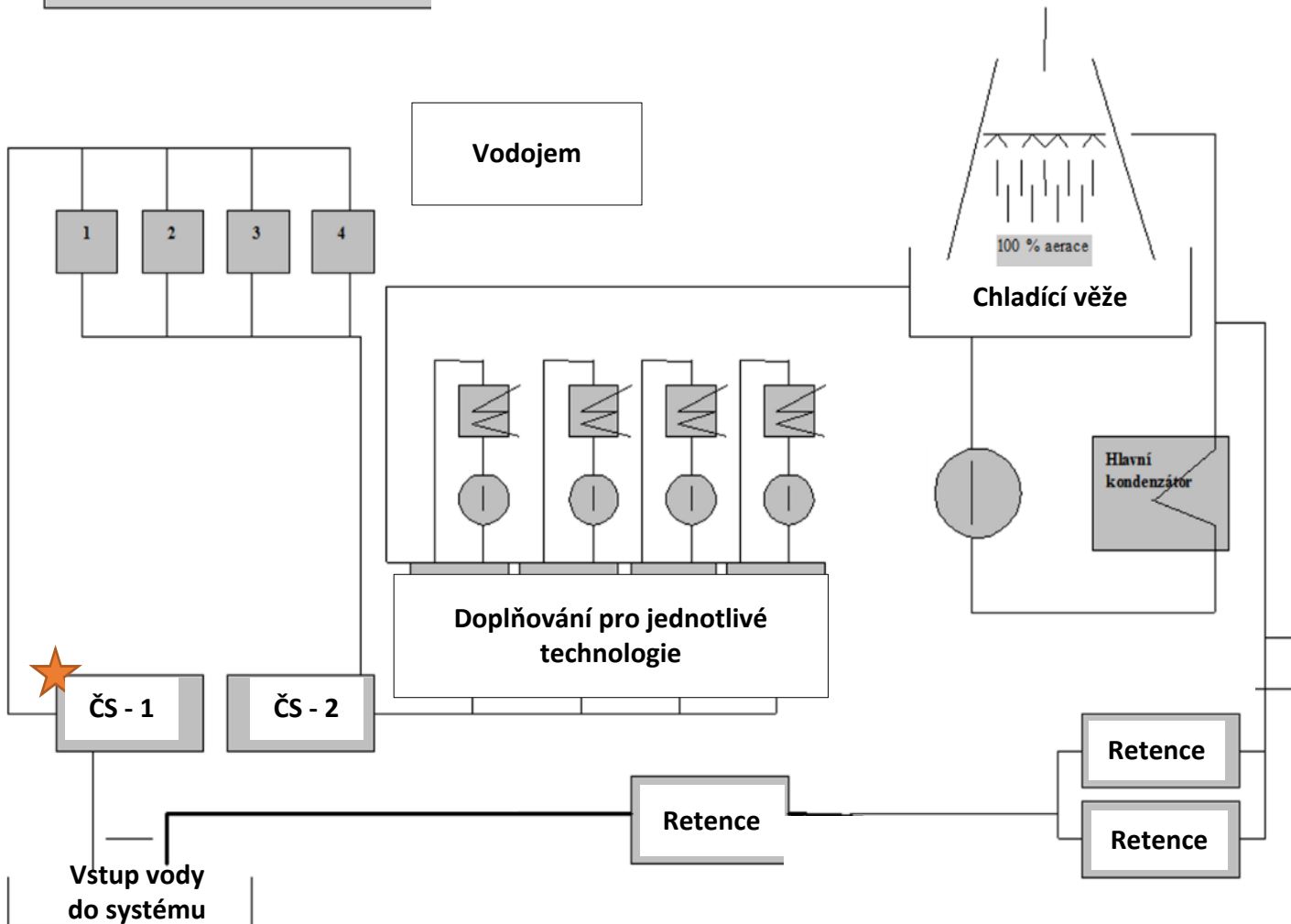
- Vypuštění pohlavních orgánů
- Oplodnění
- Larvální stádia
- Veligery
- Uchycení na povrchu
- Růst do dospělosti

- Materiály Pórovité materiály
- Teplota 0 – 30 °C
- pH >7,3
- Obsah Ca >28,3 mg/l
- Proudění <1,5 m/s



# Proč vznikl projekt – Stability $\text{ClO}_2$ ve vodě

Cirkulační chladicí a technická voda



Vstup vody  
do systému

# O ClO<sub>2</sub> – slide I.

Oxid chloričitý je používán jako dezinfekční činidlo již více než 50 let. Spolehlivě účinkuje jak na aerobní, tak anaerobní bakterie. Při jeho použití nedochází k přímému vzniku **trihalomethanových** vedlejších produktů jako tomu bývá při použití chlornanu sodného. Další výhodou oxidu chloričitého je jeho účinnost v širokém rozmezí pH. Vedlejší produkty generované redukcí ClO<sub>2</sub> se skládají především z chloridu sodného a chloritanu sodného. Nevýhodou tohoto činidla je potřeba reaktoru implementovaného in situ, jelikož oxid chloričitý je nutno generovat v místě dávkování. Možnými prekurzory pro syntézu ClO<sub>2</sub> jsou:

- NaClO<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub>
- NaClO<sub>2</sub> + HCl
- NaClO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Nalco – Purate®)
- NaClO<sub>2</sub> + NaClO + HCl

Co se týče účinnosti, bylo zjištěno, že 0,125 mg/l stačí k prevenci usazení slávičky v průtokových systémech. Evropské zkušenosti napovídají, že kontinuální dávkování mořské vody s oxidem chloričitým o koncentracích v rozmezí od 0,1 do 0,4 mg/l limituje kolonizaci systému mušlemi a dalšími mořskými organismy.

# O ClO<sub>2</sub> – Slide II.

<b>Obchodní název</b>	<b>Oxid chloričitý</b>	
<b>CAS</b>	10049-04-4	
<b>Složení</b>	ClO <sub>2</sub>	<0,3 %
<b>Nebezpečí</b>	Akutní toxicita, Kat. 3 Žíravost pro kůži, Kat. 1B Krátkodobá (akutní) nebezpečnost pro vodní prostředí, Kat. 1	
<b>Forma</b>	Vodný roztok	
<b>Stabilita</b>	Nestálý – poločas rozpadu ve vodě ~25 min* Nestálý na slunečním světle	
<b>Toxikologické informace</b>	LD <sub>50</sub> = 39-113 mg/kg (krysa)	
<b>Ekotoxicita</b>	Mobilita – absorbovaný ClO <sub>2</sub> má nízkou těkavost	
	Persistence – ClO <sub>2</sub> se rychle rozkládá na chlorečnany, chloritany a chloridy	
	Bioakumulace – ClO <sub>2</sub> se rychle rozkládá – Nebyly zaznamenány žádné případy akumulace v organismech	
	Ekotoxicita – Toxický pro vodní organismy	
	LC <sub>50</sub> = 0,02 mg/l (96 h, ryby Pimephales promelas) – vztaženo na ClO <sub>2</sub> LC <sub>50</sub> = 0,03 mg/l (96 h, ryby)	

# Reaktivita ClO<sub>2</sub>

Použití oxidu chloričitého jako biocidu má několik výhod oproti použití Cl<sub>2</sub> či O<sub>3</sub>. Mezi tyto výhody zejména patří:

- Minimální hydrolýza ve vodě – ClO<sub>2</sub> ve neutrální formě přechází buněčnými membránami a působí na orgány buněk
- Minimální hydrolýza ve vodě – biocidní účinek v širším rozmezí hodnot pH (v porovnání s Cl<sub>2</sub>)
- Radikálový mechanismus účinku – ClO<sub>2</sub> reaguje s menším spektrem látek a dochází tak k nižší spotřebě vlivem matrice roztoku a tudíž k potřebě nižší dávky pro dosažení stejného biocidního účinku
- Radikálový mechanismus účinku – nedochází k produkci tzv. THM (trihalogenovaný metan)

# Reaktivita ClO<sub>2</sub>



Při pohybu v okruhu účinná biocidní složka ClO<sub>2</sub> postupně ubývá:

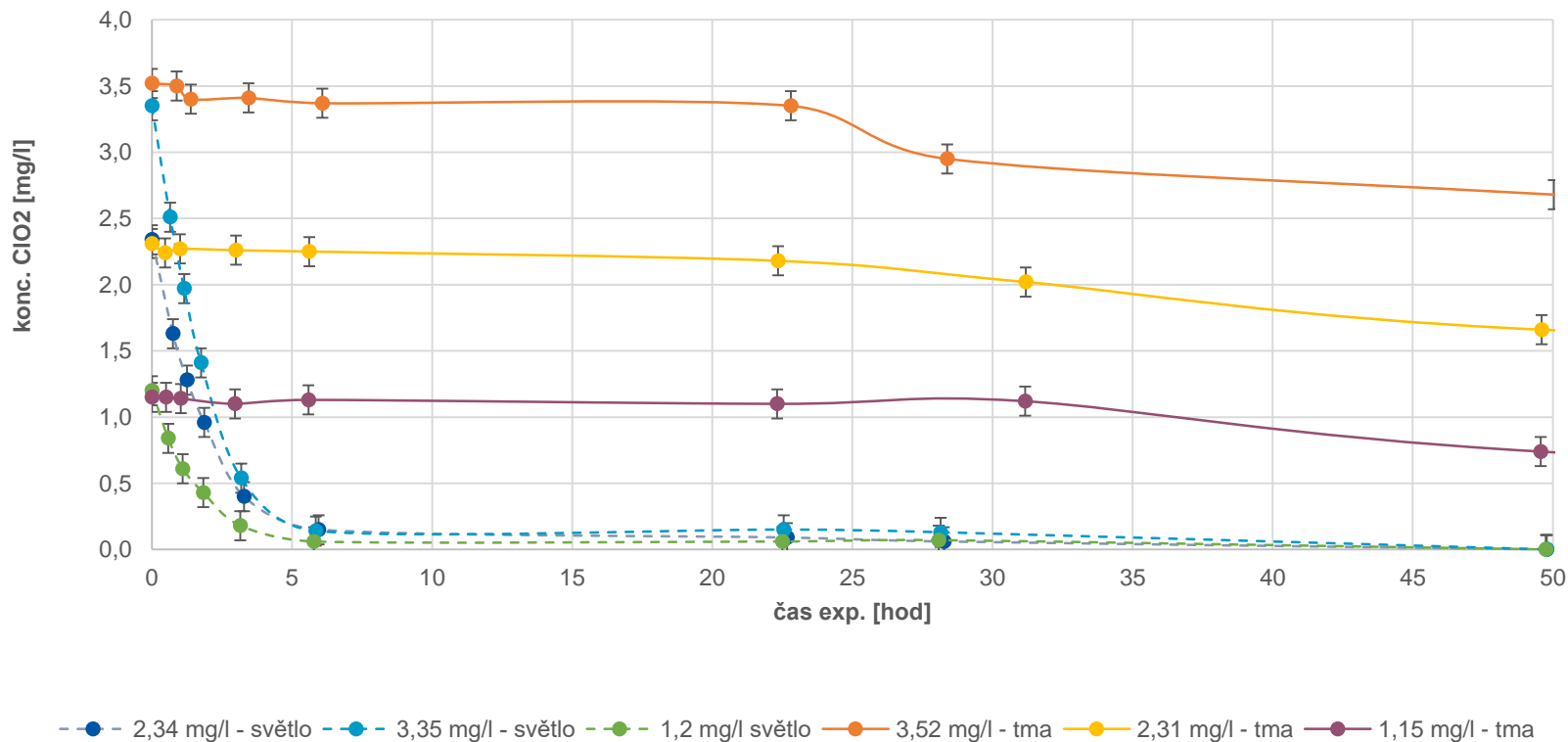
1. reakcí s látkami obsaženými v matrici roztoku chladicí vody,
2. urychleným rozpadem radikálu ClO<sub>2</sub> na slunečním světle (UV)
3. odvětráním v chladicí věži.

Reakcí s chemickými látkami (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> a organické pozadí matrice - zejména huminové a fulvinové kyseliny) je ClO<sub>2</sub> spotřebováván. Jedná se o zásadní fenomén pro aplikaci ClO<sub>2</sub>, který může zapříčinit pokles koncentrace ClO<sub>2</sub> v řádu jednotek mg/l v časovém horizontu několika hodin.

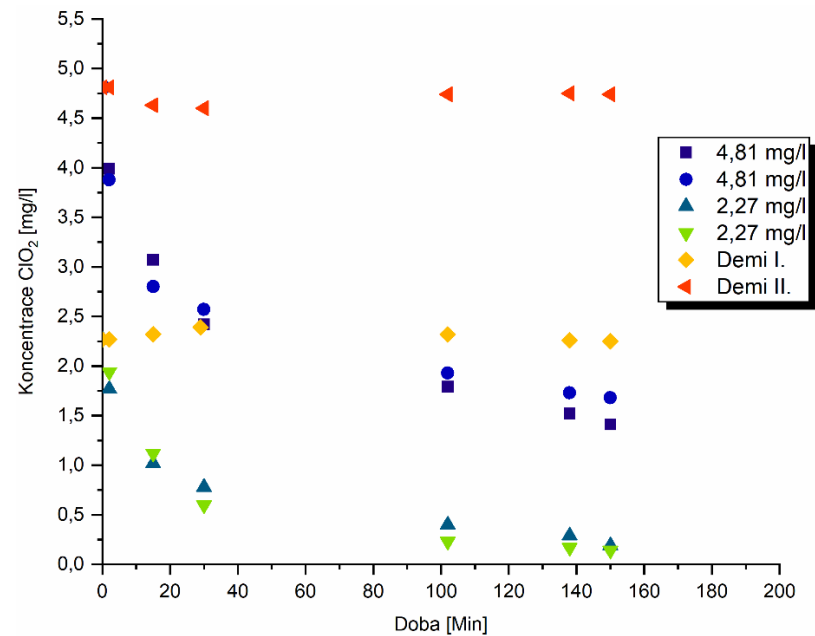
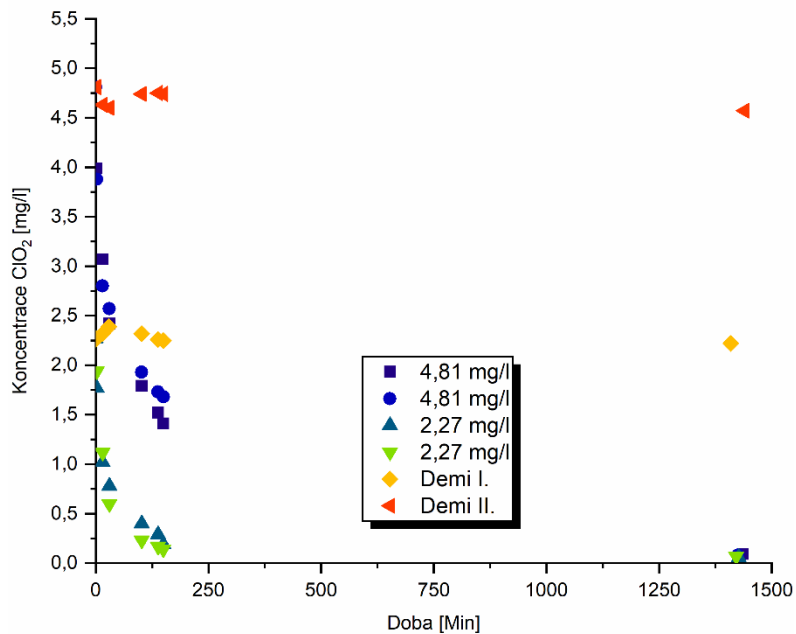


# Vliv světla na stabilitu ClO<sub>2</sub>

Vývoj konc. ClO<sub>2</sub> - demineralizovaná voda

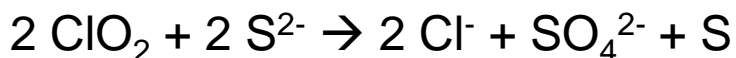


# Testování se vstupní (surovou) vodou



# Kvalita vstupní vody vs. spotřeba ClO<sub>2</sub>

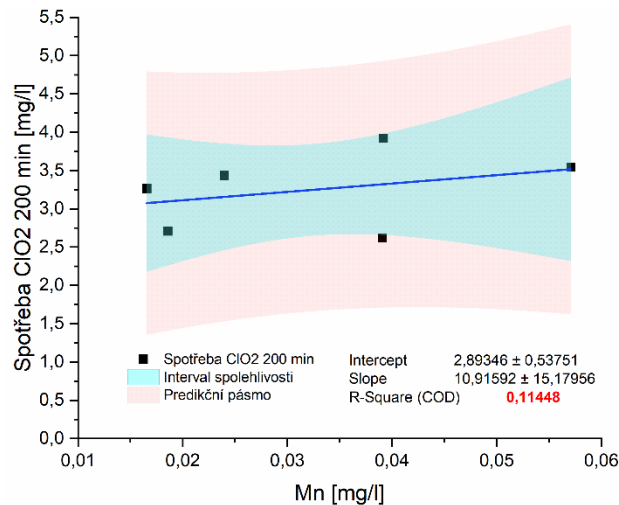
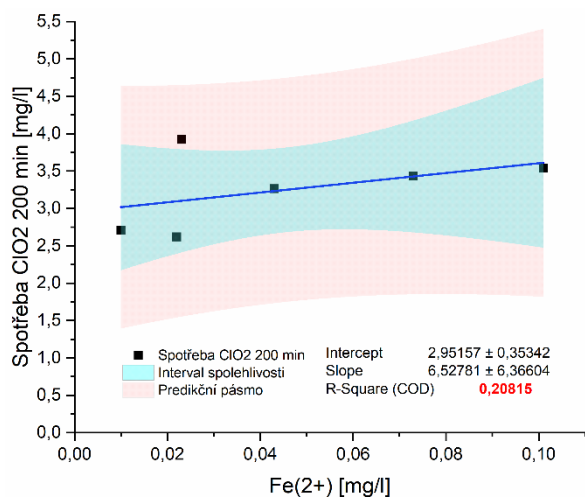
Pro sledování vlivu kvality surové vody na rozpad ClO<sub>2</sub> bylo vybráno několik chemických parametrů: Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, NPOC, BSK<sub>5</sub>, ChSK<sub>Mn</sub>, ChSK<sub>Cr</sub> a huminové látky. Monitoring byl několika měsíční tak, aby pokryl možné celoroční změny, např. jarní tání sněhu či možnou zvýšenou tvorbu sinic v letních měsících.



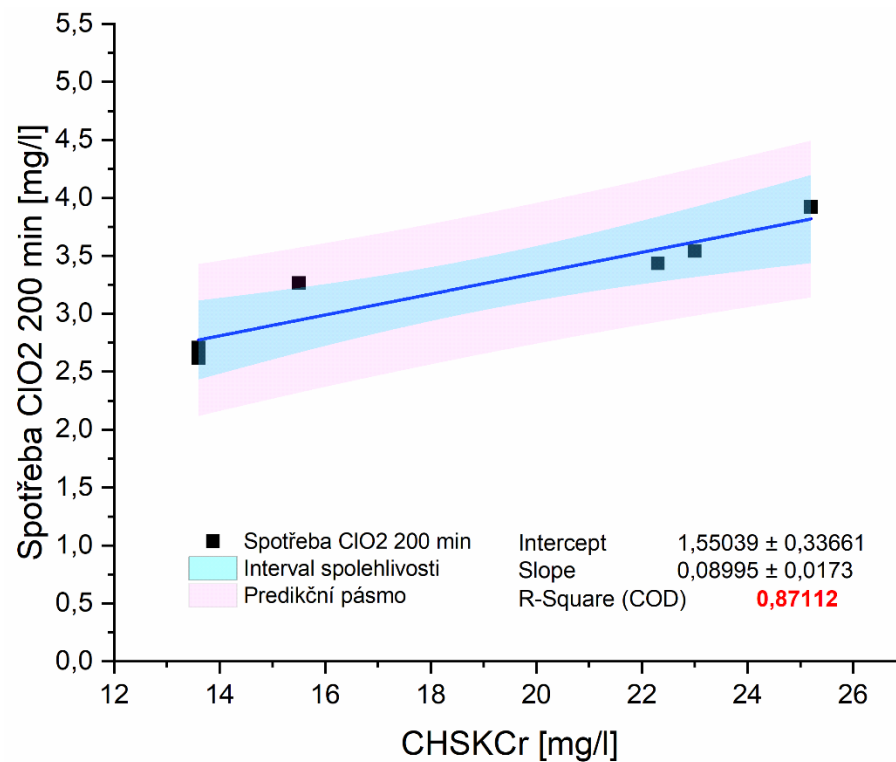
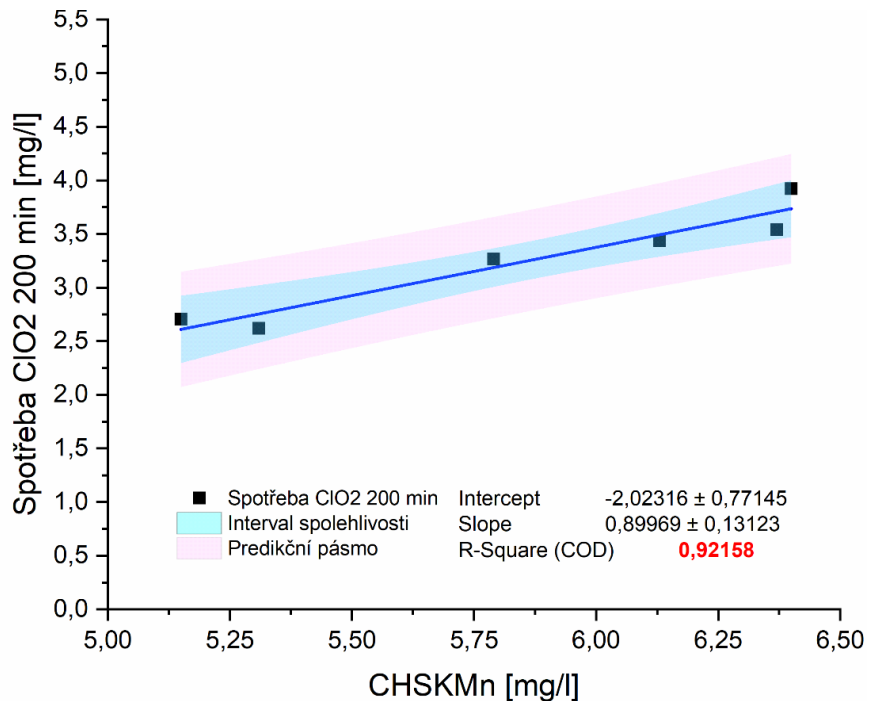
# System vyhodnocení – Fe<sup>2+</sup> a Mn<sup>2+</sup>

Pro vyhodnocení byl použit soubor dat z odběrů 10/2020 až 8/2021. Jako nezávisle proměnná (osa X) byla hodnota posuzovaného parametru a jako závisle proměnná (osa Y) byla použita spotřeba v čase 200 min, jakožto hodnota pro nejvyšší rozsah reakce rozpadu ClO<sub>2</sub> vlivem matrice a doposud neovlivněném spontánním rozpadem.

Jelikož koncentrace obou analytů (Fe<sup>2+</sup> a Mn<sup>2+</sup>) se pohybuje v setinách mg/l a spotřeba ClO<sub>2</sub> v jednotkách mg/l není možný vliv koncentrace těchto analytů na celkovou spotřebu ClO<sub>2</sub> pozorovat, čemuž odpovídají i nízké korelační koeficienty lineárních závislostí.



# System vyhodnocení – BSK<sub>5</sub>, NPOC, CHSK



# Závěr

- **Potvrzeno, že  $\text{ClO}_2$  je silně závislé na slunečním svitu**
- **Ihned po nadávkování  $\text{ClO}_2$  do surové vody, je spotřebován**
- **Nejvhodnější korelací kvalitativních parametrů surové vody (SV) pro výpočet spotřeby  $\text{ClO}_2$ , je parametr chemická spotřeba kyslíku - ChSK ve dvou variantách (manganová a chromanová) výpočtu podle použité metody.**
- **Zjištěné korelace by bylo vhodné ověřit zřed'ovacími experimenty a případně vzorky SV z jiných lokalit, tj. zjistit, zda je vzorec přenositelný i na další zdroje.**

# Děkuji za pozornost

Pavel Kůs

Pavel.Kus@cvrez.cz