

## APLIKÁCIA OXIDU CHLORIČITÉHO AKO DEZINFEKČNÉHO ČINIDLA NA ÚPRAVU VODY

ĽUBOSLAV GAJDOŠ<sup>a</sup>, KAROL MUNKA<sup>a</sup>,  
MONIKA KARÁCSONYOVÁ<sup>a</sup> a JÁN DERCO<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava 1, <sup>b</sup> Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1  
gajdos@vuvh.sk, munka@vuvh.sk,  
karacsonyova@vuvh.sk, jan.derco@stuba.sk

Došlo 10.4.06, prepracované 17.7.06, prijaté 31.8.06.

Kľúčové slová: oxid chloričitý, zdravotné zabezpečenie vody, dezinfekcia, DBPs, rýchlostné konštanty

### Obsah

1. Úvod
2. Mechanizmus a produkty dezinfekcie oxidu chloričitého
  - 2.1. Vedľajšie produkty oxidácie oxidom chloričitým
3. Technologické aspekty
  - 3.1. Oxid chloričitý a pitná voda
  - 3.2. Zdravotné zabezpečenie vody
  - 3.3. Dávkovanie oxidu chloričitého a limitné koncentrácie
4. Kinetika reakcií oxidu chloričitého – rýchlostné konštanty
  - 4.1. Porovnanie rýchlostných konštánt pre rozličné substráty
5. Záver

### 1. Úvod

Oxid chloričitý objavil v roku 1811 Davy<sup>1</sup>. Pripravil sa reakciou chlorečnanu draselného s kyselinou chlorovodíkovou. Prvý komerčný proces na jeho prípravu vyvinula v roku 1930 firma Mathieson Alkali Works z chlorečnanu sodného. Chloritan sodný sa zaviedol ako komerčný produkt na vyvíjanie oxidu chloričitého v roku 1939 a rýchle sa rozšíril v priemyselnom používaní. V roku 1944 sa oxid chloričitý prvýkrát aplikoval na reguláciu chuti pri úprave pitných vôd a zápachu na čistiarni odpadových vôd v Niagara Falls, NY. V posledných desaťročiach sa oxid chloričitý stal vo svete významným dezinfekčným činidlom v procese zdravotného zabezpečenia vody. Jeho postupné zavádzanie si vynútilo venovať sa tejto zlúčenine a prešetriť výhody a nevýhody spojené s nahradením doteraz používaného spôsobu dezinfekcie vody chlórrom, res-

pektíve chlórnanom sodným.

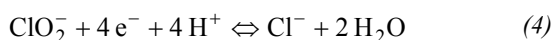
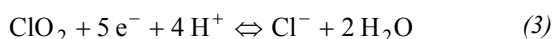
Základným predpokladom zavedenia oxidu chloričitého pri úprave vody je dokonalá znalosť fyzikálno-chemických vlastností a tiež znalosť technologických vlastností – chemickej stability v distribučnom systéme. Hľadanie progresívnych postupov dezinfekcie vody bolo podmienené zistením nebezpečenstva pri použití chlóru, kedy dochádzalo k tvorbe nežiadúcich vedľajších produktov dezinfekcie ako sú THM (trihalogénmetány). Doteraz bol sledovaný vplyv 2221 organických zlúčenín pôsobiacich nepriaznivo na ľudské zdravie. Vo vodách sa vyskytuje 765 látok, z toho 20 látok je karcinogénnych a 117 je mutagénnych. Tieto zlúčeniny môžu zapríčiniť nielen karcinogénne, ale taktiež aj hepatotoxické, neurotoxické a metabolické poruchy<sup>2</sup>.

### 2. Mechanizmus a produkty dezinfekcie oxidu chloričitého

Chemické vlastnosti rozličných zlúčenín chlóru sú závislé na hodnote pH. Oxid chloričitý je často prezentovaný ako silnejšie oxidačné činidlo ako chlór. Za neutrálnych podmienok je chlór a oxid chloričitý redukovaný na chloridový a chloritanový ión.



Ak sa pH zníži asi o 2 jednotky, prebiehajú nasledujúce reakcie:



V závislosti od hodnoty pH a oxidačno-redukčného potenciálu prichádzajú pri chlorácii vody do úvahy nasledujúce formy výskytu:  $\text{Cl}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$  a  $\text{Cl}^-$ . Pri chlorácii prírodných vôd prevládajú dve formy výskytu,  $\text{HClO}$  a  $\text{ClO}^-$ . Elementárny chlór prichádza do úvahy iba v silne kyslom prostredí ( $\text{pH} < 2$ )<sup>3</sup>.

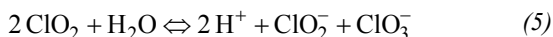
#### 2.1. Vedľajšie produkty oxidácie oxidom chloričitým

Oxid chloričitý je považovaný za takmer ideálny dezinfektant, ktorý poskytuje dobré výsledky a nevytvára škodlivé vedľajšie produkty<sup>4,5</sup>. Jeho anti-mikrobiálna akti-

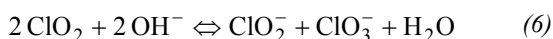
vita je vyššia ako u chlóru a nezávisí od pH. Oxidáciou prírodných organických látok (NOM) oxidom chloričitým nedochádza k tvorbe halogénových vedľajších produktov dezinfekcie (DBPs)<sup>6</sup>. Prírodné organické látky pri reakcii s oxidom chloričitým vytvárajú karboxylové zlúčeniny<sup>7,8</sup>. Oxid chloričitý nereaguje s amónnymi iónmi a aminoszlúčeninami<sup>9</sup> a neprebíha haloformová reakcia, ktorá je hlavnou cestou k tvorbe organických halogénových vedľajších produktov<sup>10</sup>. Oxid chloričitý môže byť použitý na oxidáciu železa a mangánu<sup>11</sup> a oxiduje zlúčeniny zodpovedné za chuť a zápach<sup>12</sup>. Na oxidáciu 1,0 mg l<sup>-1</sup> železa je potrebné 1,2 mg l<sup>-1</sup> oxidu chloričitého a na oxidáciu 1,0 mg l<sup>-1</sup> mangánu 2,5 mg l<sup>-1</sup> oxidu chloričitého. Napriek početným výhodám, oxid chloričitý predstavuje potenciálny zdroj rizika pre ľudské zdravie spôsobený anorganickými vedľajšími produktmi ako chloritany (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>) a chlorečnany (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Toxikologický účinok z expozície ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> bol spočiatku spojený s hemolytickým systémom. V nízkych dávkach, chloritany môžu viesť k hemolytickej anémii, poškodeniu bunkových membrán červených krviniek, vyššie dávky môžu viesť k zvýšeniu methemoglobínu. Ďalšie štúdie poukazujú, že chloritany môžu pôsobiť na nervový systém dojčiat a detí. Pretože ClO<sub>2</sub> a ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> sa môžu rýchlo v ľudskom tele konvertovať na ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> ako výsledok nitrátovo reduktázovo-katalyzovanej konverzie, niektoré aspekty ich toxicity sú podobné<sup>13</sup>.

Chlorečnany a chloritany sú anorganické zlúčeniny vznikajúce pri hydrolyze oxidu chloričitého pri vyšších hodnotách pH:

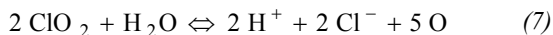


alebo

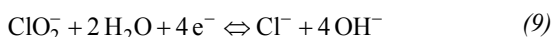


Pretože produkty hydrolyzy oxidu chloričitého sú menej oxidačne účinné ako oxid chloričitý, je hydrolyza nežiadúca.

Po pridaní roztoku oxidu chloričitého do vody prebiehajú chemické reakcie, pri ktorých sa oxid chloričitý redukuje až na chlorid<sup>14</sup>:



Reakciu môžeme rozdeliť na čiastkové reakcie:



Počas oxidácie oxidom chloričitým sa vytvára značné množstvo chloritanov (60 % z dávky oxidu chloričitého) a ich produkcia nie je ovplyvnená výskytom prekursorov vo vode. Preto limit pre chloritany 0,2 mg l<sup>-1</sup> môže byť splnený pri dávkach oxidu chloričitého nižších ako 0,3–0,4

mg l<sup>-1</sup>, inak by mala byť aplikovaná špecifická úprava na odstraňovanie chloritanov<sup>15</sup>.

Okrem chloritanov a chlorečnanov, oxid chloričitý vytvára biologicky ľahko rozložiteľné karboxylové zlúčeniny a karboxylové kyseliny s krátkym reťazcom počas dezinfekcie vody<sup>4,5</sup>. Existuje pomerne málo odkazov, kde sa hovorí o vzťahu medzi tvorbou BDOC (biologicky rozložiteľného organického uhlíka) a oxidáciou NOM (prírodných organických látok) oxidom chloričitým. Cieľom štúdie Raczky a spol.<sup>16</sup> bolo vyhodnotenie vplyvu oxidácie prírodných organických látok oxidom chloričitým. V jeho experimentoch voda po pieskovej filtrácii a ozonizácii/biofiltrácii bola vystavená pôsobeniu ClO<sub>2</sub>. Porovnávané bolo množstvo BDOC vytvoreného po oxidácii ClO<sub>2</sub> pre takto upravené vody. Výsledky ukázali značné rozdiely v tvorbe vedľajších produktov oxidácie oxidom chloričitým medzi neozonizovanou a ozonizovanou/biofiltrovanou vodou. Dezinfekciou ozonizovanej/biofiltrovanej vody oxidom chloričitým sa vytvára porovnateľné množstvo aldehydov a oveľa vyššie množstvo karboxylových kyselín pri porovnaní s oxidáciou vody po filtrácii pieskom.

### 3. Technologické aspekty

Záujem rastie o možné použitie oxidu chloričitého ako alternatívneho alebo prídavného dezinfekčného činidla. Na dezinfekciu vody sa používa v distribučných systémoch napríklad v Taliansku, Francúzsku, Nemecku ako aj v Českej republike a na Slovensku. Pretože ClO<sub>2</sub> nevytvára vedľajšie produkty pri reakcii ako chlór s rovnakými prekursorami, je možné vodu dezinfikovať oxidom chloričitým bez ďalšej potreby dezinfekcie vody napríklad ozónom.

Skúsenosti z praxe ukazujú, že k aplikácii oxidu chloričitého často dochádza bez predchádzajúcej analýzy dopadov tohto kroku na kvalitu dodávanej vody a celkové prostredie vodovodného systému. Pre zodpovedné zavádzanie nového spôsobu dezinfekcie sa ako nutnosť javí potreba preskúmať správanie sa oxidu chloričitého vo vode, poznať kinetiku jeho rozkladu, vplyv na chemickú stabilitu a agresívne vlastnosti vody a definovať podmienky na obmedzenie tvorby vedľajších produktov dezinfekcie.

Na Slovensku koncom 90. rokov minulého storočia prišlo v niektorých distribučných systémoch k zmene zdravotného zabezpečenia vody z chlóru na oxid chloričitý. Nie všetky tieto zmeny priniesli jednoznačné pozitívne výsledky najmä, čo sa týka senzorických vlastností vody a výskytu zvýšených koncentrácií chloritanov. Problémy sa vyskytli predovšetkým vo vodovodných sieťach, v ktorých bola dodávaná nekvalitná voda, najmä so zvýšeným obsahom železa a mangánu. Oxid chloričitý svojimi silnými oxidačnými účinkami pôsobil na vytvorené inkrusty, dochádzalo k ich uvoľňovaniu do vody a následne k zhoršovaniu senzorických vlastností vody (zvýšené hodnoty farby, zákalu a koncentrácií železa).

### 3.1. Oxid chloričitý a pitná voda

Oxid chloričitý môže byť použitý ako dezinfektant, alebo ako oxidant pri úprave pitnej vody. Ako dezinfekčné činidlo sa môže použiť v stupni pred-oxidácie ako aj po-oxidáčnom stupni. Pridaním oxidu chloričitého v pred-oxidáčnom stupni úpravy povrchovej vody môžeme znížiť rast baktérií a rias v nasledujúcej fáze úpravy vody. Oxid chloričitý tiež pôsobí ako oxidant, pomáha pri procese koagulácie a je účinný pri znižovaní zákalu. V dezinfekčnom stupni úpravy pôsobí oxid chloričitý ako silný bakteriocid a virocid, a jeho vedľajší produkt – chlórity ( $\text{ClO}_2^-$ ) majú slabý bakteriocidny alebo bakteriostatický účinok. Pridávanie oxidu chloričitého v tejto fáze zabezpečuje zamedzenie bakteriálneho rastu v distribučnom systéme pitnej vody. Vplyv  $\text{ClO}_2$  na jednotlivé zložky v pitnej vode je uvedený v tabuľke I.

Chemická inaktivácia mikrobiálnych kontaminantov vyskytujúcich sa v surovej vode je iba jedným z mnohých krokov, kde sa eliminujú alebo prinajmenšom redukovujú potenciálne patogénne mikroorganizmy nachádzajúce sa vo vode. Tieto kroky, nazvané „stupňami procesu“, zahŕňajú pre-oxidáciu, koaguláciu, usadzovanie, filtračný stupeň a dezinfekciu. Každý tento stupeň hrá jedinečnú úlohu a každý z týchto stupňov má dôležité postavenie pri úprave vody surovej na vodu pitnú.

Účinná koagulácia a následné usadzovanie zhlukov agregovaných vločiek obsahujúcich prírodné organické látky je jedným z najdôležitejších procesov pri úprave povrchovej vody. Usadzovanie vločiek pozdĺž širokej nádrže s pomalým prietokom má za následok odstránenie značného množstva prírodného znečistenia, vrátane mikrobiálnych kontaminantov.

Pre pre-oxidáciu a redukcii organických látok požadované dávky oxidu chloričitého sú medzi 0,5 a 2,0  $\text{mg l}^{-1}$  s dobou kontaktu nižšou ako 15–30 min, v závislosti od zloženia vody. V prípade po-oxidácie sa používa dávka 0,2–0,4  $\text{mg l}^{-1}$   $\text{ClO}_2$ . Pri týchto dávkach zvyšková koncentrácia chlóritanov nepredstavuje zdravotné riziko<sup>19</sup>.

Tabuľka I  
Vplyv  $\text{ClO}_2$  pri úprave pitnej vody

Zložka	Odozva
Vybrané prírodné a syntetické organické látky	môžu reagovať a vytvárať chlórity
Železo a mangán	oxiduje <sup>17</sup>
Farba	odstraňuje <sup>17</sup>
THM	znižuje <sup>17</sup>
Organické látky	oxiduje <sup>6,17</sup>
Fenoly	reaguje za vzniku chlórifenolov a chinónov <sup>18</sup>

### 3.2. Zdravotné zabezpečenie vody

Pri zdravotnom zabezpečení vody sa musí dodržať rovnováha medzi znižovaním rizika mikrobiologickej kontaminácie pitnej vody a potenciálneho rizika, ktoré vychádza z chemickej kontaminácie pri použití dezinfekčného činidla. Jednou z možností ako redukovat' chemické nebezpečenstvo je znížiť obsah halogénových vedľajších produktov dezinfekcie prostredníctvom prídavku  $\text{ClO}_2$ . Mikrobiologické riziko kontaminácie sa nezvyšuje, pokiaľ sa dodrží primeraná dávka dezinfekčného činidla.

Nižšie koncentrácie  $\text{ClO}_2$  môžu byť použité na dosiahnutie efektívnej inaktivácie mikroorganizmov. Oxid chloričitý je účinný proti patogénom, ktoré sú rezistentné voči chlóru a tradičným chemickým dezinfekčným činidlám používaných pri úprave vody.

Oxidačné a dezinfekčné vlastnosti sú konštantné v širokom rozpätí pH od 4 do 10. Tu je podstatný rozdiel, nakoľko použitie chlóru je silne závislé na hodnote pH. Biocidny účinok, stabilita a vplyv pH na účinnosť dezinfekcie je uvedený v tabuľke II.

Existujú veľké množstvá mikroorganizmov nachádzajúcich sa v surovej vode, rovnako ako aj v pitnej vode po úprave. Mikroorganizmy, ktorým sa venuje pozornosť, sú samozrejme tie, ktoré zapríčínujú ochorenia (patogénne organizmy).

Vírusy môžeme nájsť oddelene alebo vo vločkách po koagulácii a ich eliminácia je možná pomocou sedimentácie a filtrácie, chemická dezinfekcia poväčšine zaručuje ich eliminovanie. Podzemná voda musí byť taktiež dezinfikovaná, ak vírusy alebo iná skupina mikrobiálnych indikátorov sa nachádzajú vo vode.

Cysty (protozoa) je najťažšie inaktivovať. Ak sú požiadavky pre inaktiváciu cýst splnené, bakteriálna a virálna inaktivácia je dostatočná. Monitoruje sa tzv. „C<sub>x</sub>T“ hodnota. Táto hodnota berie do úvahy čas  $T$  potrebný pre danú koncentráciu zvyškového dezinfektantu  $C$  na inaktiváciu mikroorganizmov za špecifických prevádzkových podmienok. A tak, najlepší dezinfekčný prostriedok môže dosiahnuť najvyššiu účinnosť dezinfekcie pri najnižšej hodnote  $C_xT$ .

Tabuľka II  
Biocidny účinok, stabilita a vplyv pH na účinnosť dezinfekcie pre niektoré dezinfekčné činidlá<sup>19</sup>

Dezinfektant	Biocidny účinok <sup>a</sup>	Stabilita <sup>a</sup>	Vplyv pH na účinnosť (pH 6–9)
Ozón	1	4	malý vplyv
Oxid chloričitý	2	2	účinnosť sa nepatrne zvyšuje so zvyšovaním pH
Chlór	3	3	účinnosť podstatne klesá so stúpajúcou hodnotou pH
Chlóraminý	4	1	malý vplyv

<sup>a</sup> Indikovaná charakteristika sa znižuje od 1 (maximum) do 4 (minimum)

Tabuľka III

Zoznam hodnôt pre súčin CxT na inaktiváciu rozličných mikroorganizmov použitím dezinfekčného činidla<sup>20</sup>

Mikroorganizmus	Chlór (pH 6–7)	Chlóramin (pH 8–9)	Oxid chloričitý (pH 6–7)	Ozón (pH 6–7)
E. Coli	0,034–0,05	95–180	0,4–0,75	0,02
Polio 1	1,1–2,5	768–3740	0,2–6,7	0,1–0,2
Rotavirus	0,01–0,05	3806–6476	0,2–2,1	0,006–0,06
Cysts of G. lamblia	47–150	2200 <sup>a</sup>	26 <sup>a</sup>	0,5–0,6
Cysts of G. muris	30–630	1400	7,2–18,5	1,8–2,0

<sup>a</sup>99,99% inaktivácia pri pH 6–9; 90% inaktivácia pri pH 7 a 25 °C

### 3.3. Dávkovanie oxidu chloričitého a limitné koncentrácie

Dávkovanie oxidu chloričitého závisí od kvality surovej vody, od veľkosti vodovodnej distribučnej siete a od požadovanej koncentrácie zvyškového oxidu chloričitého vo vode. Dávky ClO<sub>2</sub> na zdravotné zabezpečenie vody sa spravidla pohybujú v rozmedzí 0,15–0,30 mg l<sup>-1</sup>. Obsah zvyškového oxidu chloričitého v distribučnej sieti by sa mal pohybovať v rozmedzí 0,05–0,20 mg l<sup>-1</sup>. Stanovené limity pre oxid chloričitý a chloritany v pitnej vode nie sú v jednotlivých krajinách jednotné<sup>22</sup> (tabuľka IV).

## 4. Kinetika reakcií oxidu chloričitého – rýchlostné konštanty

Štúdiom kinetiky oxidu chloričitého s anorganickými a organickými látkami, vrátane fenolov sa zaoberal podrobne Hoigné<sup>23</sup>. Namerané rýchlostné konštanty boli vysoké pre dusitany, peroxid vodíka, ozón, jód, železo (II) a v prípadoch, kedy hodnota pH nebola veľmi nízka, pre fenolové zlúčeniny, terciárne amíny a tioly. Bromidy, amoniak, štruktúry obsahujúce nenasýtenú väzbu, aromatické uhľovodíky, primárne a sekundárne amíny, aldehydy, ketóny a uhľovodíky boli nereaktívne za podmienok úpravy vôd.

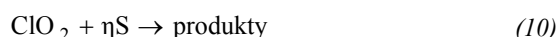
Limitujúcim faktorom pri dávkovaní oxidu chloričitého je to, že sa redukuje na chloritany, ktoré sa považujú za veľmi nebezpečné zo zdravotného hľadiska<sup>24</sup>. So zreteľom na dodržanie tohto obmedzenia sa dávky pri úprave vody pohybujú v rozmedzí 0,04–0,4 mg l<sup>-1</sup>. Pri takto nízkych koncentráciách je stabilita oxidu chloričitého vo vodnom roztoku vysoko závislá na kvalite vody<sup>25</sup>. Preto na úpravu vody sa vo všeobecnosti aplikuje vtedy, keď sa vyznačuje dostatočnou stabilitou pri jeho aplikácii.

Vzhľadom k nízkym dávkam a tým aj nízkym zvyškovým koncentráciám oxidu chloričitého sú dôležité dobré znalosti kinetiky jeho reakcií s polutantmi. V roku 1984, Rav-Acha<sup>26</sup> publikoval rozsiahly prehľad známych reakcií oxidu chloričitého, dôležitých pri úprave vody a dezinfekcii. Okrem toho Neta a spol.<sup>27</sup> zostavil obsiahlu zostavu rýchlostných konštant. Väčšina týchto rýchlost-

ných konštant bola meraná screeningovým programom v laboratórnych podmienkach a boli publikované už skôr. Rav-Acha a spol.<sup>28,29</sup> publikoval ďalšie rýchlostné konštanty pre relatívne pomalé reakcie oxidu chloričitého s rôznymi nenasýtenými uhľovodíkmi, vrátane polycyklických zlúčenín, substituovaných styrenov a indénu. Na doplnenie týchto štúdií sa Hoigné<sup>25</sup> zaoberal meraním rýchlostných konštant reakcií oxidu chloričitého so zlúčeninami, ktoré prichádzali do úvahy pri úprave pitných vôd, vrátane série zlúčenín, ktoré môžu priamo ovplyvňovať kinetiku týchto oxidačných procesov. Ďalej sa zaoberal vývojom a testovaním viac účinných experimentálnych techník na meranie rýchlostných konštant pre reakcie s oxidom chloričitým, ktoré sú aplikovateľné v laboratóriách pitných vôd<sup>23</sup>.

### 4.1. Porovnanie rýchlostných konštant pre rozličné substráty

Pre všeobecnú reakciu oxidu chloričitého so substrátom S:



kde  $\eta$  je stechiometrický faktor určený na základe pomeru:

$$\eta = \Delta[\text{S}]/\Delta[\text{ClO}_2] \quad (11)$$

môžeme zapísať kinetickú rovnicu v tvare:

$$-\frac{d[\text{ClO}_2]}{dt} = k[\text{ClO}_2]^n[\text{S}]^m \quad (12)$$

*Peroxid vodíka* reaguje s oxidom chloričitým prevažne s jeho disociovanou formou HO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Rýchlostná konštant pre reakciu druhého poriadku<sup>23</sup> na vyčerpanie oxidu chloričitého HO<sub>2</sub><sup>-</sup> je 1,3·10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

*Bromidy* sa neoxidujú oxidom chloričitým. Preto úprava vody oxidom chloričitým nepremieňa bromidy na bromnany a takto nedochádza k tvorbe bromoformu a bromičnanov. Toto je podstatný rozdiel, keď ako oxidant sa použije chlór alebo ozón<sup>30</sup>.

Tabuľka IV  
Limity pre oxid chloričitý a chloritany v pitnej vode

Krajina	Koncentrácia [mg l <sup>-1</sup> ]	
Spojené štáty americké	1,0	- chloritany (najvyššia prípustná hodnota)
	0,8	- chloritany (cieľová, žiadúca hodnota)
	0,8	- oxid chloričitý (zvyškový)
Japonsko	0,6	- chloritany
Veľká Británia	0,5	- suma chloritany, oxid chloričitý, chlorečnany
Nemecko	0,2	- chloritany
	0,4	- oxid chloričitý
Rakúsko	0,2	- chloritany
	0,2	- oxid chloričitý
Česká republika	0,2	- chloritany
	–	- oxid chloričitý
Slovensko	0,2	- chloritany
	0,2	- oxid chloričitý

Jód na rozdiel od bromidov je ľahko oxidovateľný oxidom chloričitým. Rýchlostná konštanta nameraná screeningovým experimentom bola 1400 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

Dusitany sú ľahko oxidovateľné oxidom chloričitým. Dusitany sa môžu vyskytovať vo vode ako metabolický produkt mikrobiologickej kontaminácie a ďalších procesov vyskytujúcich sa počas úpravy vody alebo distribúcie. Prítomnosť dusitanov o koncentráciách 2 μM, môže spotrebovať dávku oxidu chloričitého počas niekoľkých minút. Dôležité je mať na pamäti, že vytvárajúce sa chloritany sú považované za porovnateľne toxické ako dusitany.

Železnaté a mangánaté ióny, tak ako sú prítomné v podzemných vodách a hypolimniu jazier a rezervoárov, taktiež podliehajú oxidácii oxidom chloričitým. Kinetické hodnoty namerané pre Fe(II) pri nízkych hodnotách pH nemohli byť extrapolované do hodnoty pH 8, oxidácia Fe (II) vedie k tvorbe hydroxidu železitého, ktorý mohol rušiť oxidáciu vodnej fázy. V prípade Mn(II) van Benschoten<sup>31</sup> dokázal rozlíšiť rozličné reakčné cesty a určil rýchlostnú konštantu 50 000 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> pre oxidačnú reakciu pri pH 8. Táto konštanta podstatne vzrástla v závislosti od pH, keď bola meraná medzi pH 6–8. Za týchto podmienok sa predpokladá, že MnOH<sup>+</sup> riadi celkovú rýchlosť reakcie skôr ako Mn<sup>2+</sup>.

Ozón ľahko oxiduje chloritany a oxid chloričitý na chlorečnany. Výsledky súhlasia s meraniami podľa Klaning a spol.<sup>32</sup> pre roztoky obsahujúce vysoký prebytok ClO<sub>2</sub>. Pretože chlorečnany sa považujú za toxické, ozonizácia nemôže byť použitá na elimináciu prebytku chloritanov alebo oxidu chloričitého.

Fenolové zlúčeniny reagujú rýchlo s oxidom chloričitým, keď sú prítomné ako fenolátové anióny. Pretože táto disociovaná forma často reaguje miliónkrát rýchlejšie ako

nedisociovaná forma, ich frakcia riadi celkovú rýchlostnú konštantu reakcie. V celom rozpätí pH, celková rýchlostná konštanta reakcie vzrastá pri väčšine fenolových zlúčenín faktorom 10 pri zvýšení pH o jednotku. Vplyvy substituentov na reakčné rýchlostné konštanty fenolov sú rozsiahle. Viac sofistikované analýzy rýchlostných údajov, ako uvádza Tratnyek a Hoigné<sup>33</sup>, dovoľujú interpretovať a zovšeobecňovať výsledky a porovnávať s hodnotami uvádzanými v literatúre.

Organické dusíkaté a sírne zlúčeniny boli testované Hoigné<sup>23</sup> pre lepšie pochopenie, ako interpretovať pre úpravu vody údaje uvádzané v literatúre. Výsledky poukazujú, že nedisociované, mono- a dialkylamíny majú nízke rýchlostné konštanty. Trimetylamín má pri pH 8, celkovú rýchlostnú konštantu 100 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Rýchlostné konštanty sa výrazne zvýšia, keď aminoskupina je nahradená alkylovou skupinou s dlhším reťazcom<sup>27,34</sup>. Na rozdiel od aminoskupín, tiolové skupiny sú ľahšie oxidovateľné oxidom chloričitým<sup>35</sup>.

Rôzne organické nenasýtené a aromatické uhľovodíky, aldehydy, ketóny a karboxylové kyseliny. Metyl, vinyl a alyl substituované zlúčeniny, alebo naftalény majú reakčné rýchlostné konštanty pod 10<sup>-3</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> a substituované styrény<sup>36</sup> pod 1 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Karboxylové substituenty nevýznamne zväčšujú reaktivitu alifatických zlúčenín. Preto tieto reakcie s oxidom chloričitým nemajú význam pri úprave vôd. Naopak, polycyklické aromatické uhľovodíky<sup>29</sup>, ako pyrén, majú rýchlostné konštanty niekoľko M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

Huminové kyseliny, zmenou pH o jednotku, reakčné rýchlosti vzrastali faktorom tri (oblasť pH 4–8). Tieto rýchlosti záviseli od koncentrácie oxidu chloričitého a preoxidácie. Z tohto dôvodu nemôžu byť vyjadrené reakčnou rýchlostnou konštantou II. poriadku<sup>23</sup>.

## 5. Záver

Príspevok aktualizuje teoretické poznatky a praktické skúsenosti z hľadiska možností a obmedzení využitia oxidu chloričitého na úpravu vôd. Dosiaľ nie je veľa publikácií zameraných na štúdium oxidu chloričitého ako dezinfekčného činidla, ktorý sa používa pri zdravotnom zabezpečení vody a jeho vplyvu na materiál potrubia.

Dezinfekcia vody oxidom chloričitým je spojená s tvorbou anorganických chloritanov a chlorečnanov, ktorých zdravotné účinky nie sú v súčasnosti ešte úplne poznané. Pri aplikácii oxidu chloričitého v našich podmienkach sa vyskytli ďalšie problémy, ako napr. uvoľňovanie inkrustov a iných usadenín z potrubia spojené so zhoršením sensorických vlastností dodávanej vody, so zvýšením koncentrácií železa a iných kovov vo vode.

K aplikácii oxidu chloričitého často dochádza bez predchádzajúcej analýzy dopadov tohto kroku na kvalitu dodávanej vody a celkové prostredie vodovodného systému. Pri praktických aplikáciách nového spôsobu dezinfekcie sa ako nutnosť javí preskúmať správanie sa oxidu chlo-

ričitého vo vode, poznať kinetiku jeho rozkladu a vplyv na chemickú stabilitu, agresívne vlastnosti vody a definovať podmienky na obmedzenie tvorby vedľajších produktov dezinfekcie. Získanie a doplnenie poznatkov a skúseností pre praktickú aplikáciu oxidu chlórčitého pri úprave vody je nevyhnutné. Cieľom je poukázať na potrebu zaujímať sa o zlučeninu oxidu chlórčitého a získať výsledky umožňujúce objektívne posúdenie jeho aplikovateľnosti v procese úpravy vody.

## LITERATÚRA

- Pontius W. F. (ed.): *Water Quality and Treatment*. American Water Works Association, 4. vyd. McGraw-Hill Inc., New York 1990.
- Cao R., Gu G. W., Huang Z. M., Ye H.: *The Generation, Oxidation and Disinfection of Chlorine Dioxide*, <http://www.clo2.net/en/thesis/generation.phtml>, staženo 14. prosince 2005.
- Pitter P.: *Hydrochemie*. Vydavateľství VŠCHT, Praha 1999.
- Masschelein W. J.: *Unit Processes in Drinking Water Treatment*. Marcel Dekker Inc., New York 1992.
- Richardson S. D.: *Drinking Water Disinfection by-Products*. Meyers RA, New York 1998.
- Richardson S. D., Thruston Jr. A. D., Collette T. W., Schenck-Patterson K., Lykins Jr. B. W., Majetich G., Zhang Y.: *Environ. Sci. Technol.* 28, 592 (1994).
- Dabrowska A., Swietlik J., Nawrocki J.: *Water Res.* 37, 1161 (2003).
- Ivancev-Tumbas I., Dalmacija B.: *Water Res.* 35, 3950 (2001).
- Veshetti E., Cittadini B., Maresca D., Citti G., Ottaviani M.: *Microchem. J.* 79, 165 (2005).
- Long B. W., Husley R. A., Hoehn R. C.: *Ozone Sci. Eng.* 21, 465 (1999).
- Narkis N., Kott Y.: *Water Sci. Technol.* 26, 1483 (1992).
- Lafrance P., Duchesne D., Arcouette N., Prlevost M.: *Chlorine Dioxide: Drinking Water Issues, Proceeding of the second International Symposium, Houston, TX, 1993*. American Water Works Association, Houston, TX, 147, 1993.
- Condie L. W.: *J. Am. Wat. Works Assoc.* 6, 73 (1986).
- Žáček L.: *Chemické a technologické procesy úpravy vody*. NOEL 2000, Brno 1999.
- Sorlini S., Collivignarelli C., Belluati M.: *Conference Proceedings, 2<sup>nd</sup> WEKNOW Conference, June 2005, Bratislava, Slovak Republic*, 144 (2005).
- Raczyk-Stanislawiak U., Swietlik J., Dabrowska A., Nawrocki J.: *Water Res.* 38, 1044 (2004).
- Stevens A.: *Reactions Products of Chlorine Dioxide*. *EHP* 46, 101 (1982).
- Ben Amor H., De Laat J., Dore M.: *Water Res.* 18, 1545 (1984).
- Musquere P.: *Eau Ind.* 58, 37 (1981).
- Hoff J. C., Geldreich E. E.: *Comparison of the Biocidal Efficiency of Alternative Disinfectants, AWWA seminar, Atlanta, Georgia, June 15, 1980*.
- Hoff J. C.: U.S. EPA 600/286/067, U.S. Environmental Protection Agency, 1986.
- Hlaváč J.: *Vodárenství*. Elektronická učebnica, Brno 2003.
- Hoigné J., Bader H.: *Water Res.* 28, 45 (1994).
- Condie L. W.: *Environ. Impact Health Effects* 6, 955 (1990).
- Hoigné J., Bader H.: *Von Wass.* 59, 253 (1982).
- Rav-Acha C.: *Water Res.* 18 (1984).
- Neta P., Huie R. E., Ross A. B.: *J. Phys. Chem.* 17, 1213 (1988).
- Rav-Acha Ch., Bilts R., Grafstein O.: *Environ. Impact Health Effects* 6, 849 (1990).
- Rav-Acha Ch., Chosen E.: *Environ. Sci. Technol.* 21, 1069 (1987).
- Gunten U., Hoigné J.: *Aqua* 41, 299 (1992).
- Benschosten J., Wei L., Knocke W. R.: *Environ. Sci. Technol.* 26, 1327 (1992).
- Klaning U. K., Sehested K., Holcman K.: *J. Phys. Chem.* 89, 760 (1995).
- Tratnyek P. G., Hoigné J.: *Water Res.* 28, 57 (1994).
- Davis G. T., Demek M., Rosenblatt D. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3321 (1972).
- Noss Ch. I., Hauchman F., Olivieri V.: *Water Res.* 20, 351 (1986).
- Chosen E., Elits R., Rav-Acha Ch.: *Tetrahedron Lett.* 27, 5989 (1986).

**E. Gajdoš<sup>a</sup>, K. Munka<sup>a</sup>, M. Karácsonyová<sup>a</sup>, and J. Dercó<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>Research Institute of Water Management, <sup>b</sup>Department of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava): **Application of the Chlorine Dioxide as Disinfection Agent for Potable Water Treatment**

Chlorine dioxide (ClO<sub>2</sub>) has been successfully used for taste and odor control, color reduction, and oxidation of inorganics like iron, manganese or sulfur compounds. More recently, the interest has been growing in its use in a variety of applications as an alternative to or supplement of conventional chlorine disinfection. It has been used in conventional water treatment and as a disinfectant in water supply systems. An advantage of using chlorine dioxide is that it does not form halogenated by-products as it is the case with chlorine. Thus it is possible to produce safe, chemically disinfected water without using chlorine or expensive ozone.