

FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÁ PODSTATA ELEKTROLYTICKÉ PŘÍPRAVY DESINFEKČNÍCH ČINIDEL

**doc. Ing. Vladimír Mejta, CSc.¹⁾, prof. Ing. Václav Janda, CSc.¹⁾,
Ing. Ladislav Bartoš, PhD.²⁾**

¹⁾ VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

e-mail: vladimir.mejta@vscht.cz, vaclav.janda@vscht.cz

²⁾ Pražské vodovody a kanalizace a.s., Pařížská 11, 110 00 Praha 1

e-mail: ladislav.bartos@veoliavoda.cz

ÚVOD

Hygienická nezávadnost pitné vody je již od starověku ve středu zájmu lidí a to jak z pozice uživatelů tak z pozice provozovatelů a majitelů vodárenských zařízení. Za jeden z prvních pokusů o hygienické zabezpečení vody je možno považovat její uchovávání ve stříbrných nádobách, kdy si lidé všimli, že se voda v těchto nádobách nekazí. Tehdejší úroveň lidského poznání však nedokázala jev vysvětlit. Za opravdu cílené hygienické zabezpečení vody je možno považovat pokusy s aplikací chlornanu sodného do studní v polovině devatenáctého století.

Od té doby jsou aplikace sloučenin chloru nedílnou součástí technologických procesů používaných při úpravě pitné vody. Zřejmě nejběžnější je aplikace plynného chloru přímo do upravené vody resp. aplikace tzv. chlorové vody, vyrobené smícháním plynného chloru s úměrně malým množstvím vody. Tento způsob zabezpečení má smysl především v místech s vyšším průtokem upravované vody. Velmi často se při chloraci používá roztok chlornanu sodného o koncentraci 140 – 150 g/l (aktivního chloru), který je na místo aplikace dopravován v zásobnících. Problémem tohoto způsobu hygienického zabezpečení je časová nestálost kvality zásobního roztoku, kdy dochází k postupnému úbytku aktivní složky, zejména při nevhodném skladování zásobníků (přímé světlo, vyšší teplota).

Aplikace každé z uvedených technologií resp. chemických látek má z provozního hlediska své výhody a nevýhody. Chlorace plynným chlorem je vzhledem k toxicitě chloru podmíněna dodržováním poměrně přísných bezpečnostních předpisů pro skladování a provoz dávkovacích zařízení. Zároveň je nutné manipulovat s tlakovými lahvemi a sudy o hmotnosti 40 – 600 kg. V případě chlornanu sodného je nutné manipulovat v velkých objemech žíravého zásobního roztoku a počítat s postupným úbytkem aktivní složky. Chlor at' v podobě plynného chloru nebo chlornanu sodného může v upravované vodě reagovat s přítomnými organickými látkami za vzniku vedlejších produktů desinfekce, které jsou považovány za karcinogeny (trihalogenmethany, haloctové kyseliny a další).

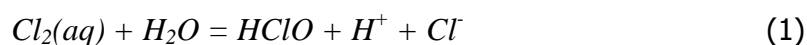
Alternativou k výše uvedeným metodám hygienického zabezpečení je elektrolytická výroba desinfekčního roztoku přímo v místě aplikace a to při použití bezpečné chemické látky, kterou je chlorid sodný. Jedná se de facto o průmyslově ověřenou technologii výroby chlornanu sodného upravenou pro potřeby vodárenských provozů. Ve

vodárenství tak není elektrolytická výroba desinfekčního činidla ničím výjimečným a existuje mnoho praktických aplikací po celém světě.

Z pohledu majitele nebo provozovatele vodárenské infrastruktury uvažujícího z libovolných důvodů o instalaci uvedeného typu technologie by tak prakticky měla být jediným rozhodujícím kritériem výběru kapacita resp. výkon zařízení. Přesto se zvláště v poslední době řada výrobců a dodavatelů snaží potenciální zákazníky přesvědčit o výjimečnosti svých technologií, při čemž přisuzují svým výrobkům a jimi vyrobeným desinfekčním činidlům až výjimečné vlastnosti. Cílem tohoto příspěvku je ukázat současný pohled na výrobu chloru a chlornanu a diskutovat možnost použití elektrolyzérů v místě spotřeby. Cílem není porovnat ekonomickou stránku instalace elektrolyzérů ve srovnání s jinými technologiemi.

HYDROCHEMIE CHLORU

Po nadávkování a rozpuštění plynného chloru ve vodě dochází k reakci



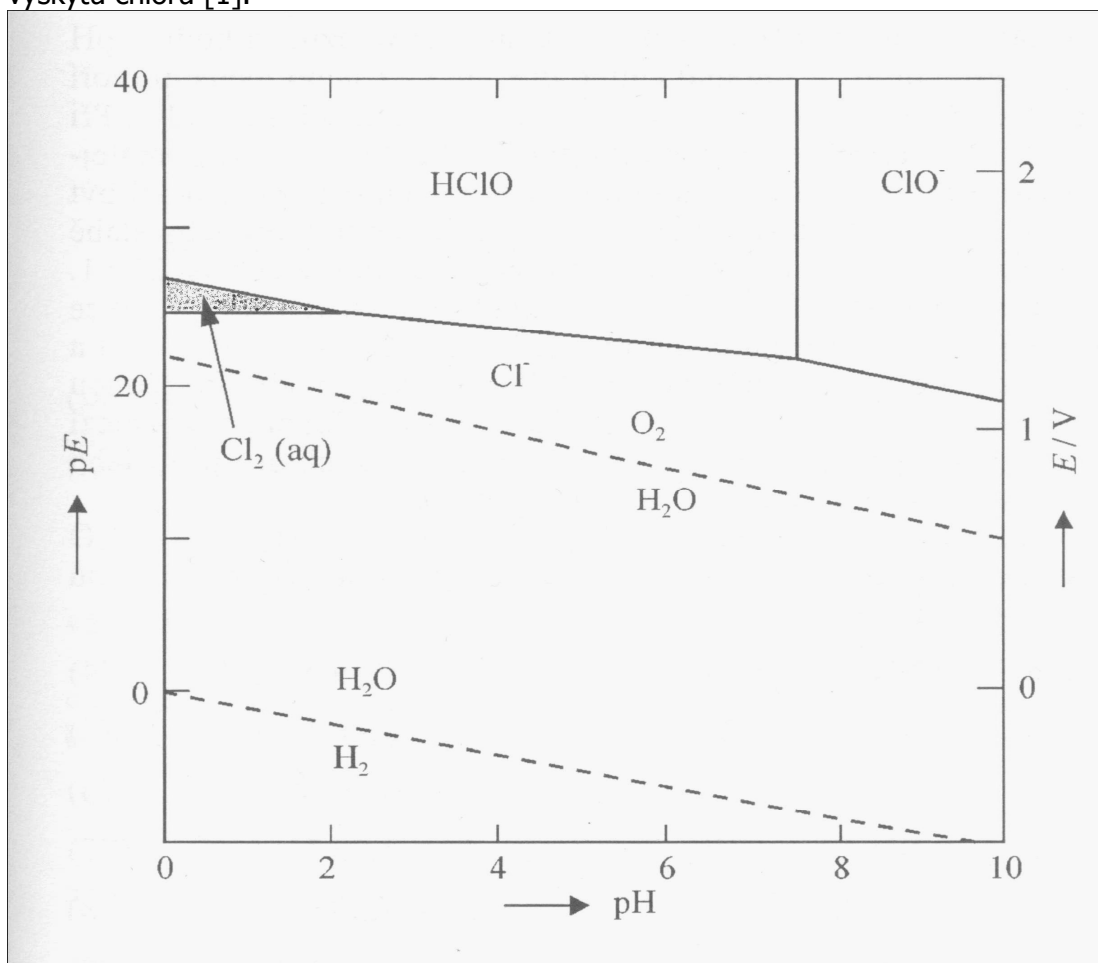
Hodnota rovnovážné konstanty této reakce činí $K = 10^{-3,4}$ [1]. Jaké to má praktické důsledky pro vodárenství? V reálných podmínkách se vodíkové a chloridové ionty neuvolňují do roztoku pouze výše uvedenou reakcí, ale jejich koncentrace ve vodě je dána spíše „pozadovou“ koncentrací pocházející ze surové vody. Pro jednoduchý výpočet si vezměme například celkovou koncentraci chloridů 1 mmol/l a pH vody 7, resp. 2 (všechny koncentrace jsou molární). Vidíme, že i v případě pH = 2 naprosto převládá kyselina chlorná nad rozpuštěným chlorem. Hodnota pH = 2 je samozřejmě pro vodárenství a pitnou vodu naprosto extrémní, snad kromě zásobních dávkovacích roztoků, kde nás ovšem probíraná situace až tak nezajímá. Teprve až i při vyšších koncentracích chloridů začíná ve vodě při nízkém pH převládat rozpuštěný chlor nad kyselinou chlornou (viz tab XX). Z pohledu vodárenství se ovšem v tomto případě jedná o extrémní koncentraci chloridů. Nutno podotknout, že se jedná o rovnovážné koncentrace při 25 °C, avšak rychlost reakce je dostatečná k tomu, abychom mohli tvrdit, že za běžných okolností se rozpuštěný molekulární chlor v pitné vodě nevyskytuje. Jako forma výskytu volného aktivního chloru bude tedy naprosto převládat kyselina chlorná; v alkaličtější oblasti pH společně s chlornanovým aniontem (hodnota disociační konstanty kyseliny chlorné je při 25 °C $K = 10^{-7,53}$ [1]).

Tabulka 1. Závislost distribučního poměru $c(\text{HClO}):c(\text{Cl}_2\text{aq})$ na pH a koncentraci chloridů

pH vody	Koncentrace chloridů [mmol/l]	Poměr $c(\text{HClO}):c(\text{Cl}_2\text{aq})$
7	1	$10^{6,6}$
2	1	$10^{1,6}$
2	40	1

Z uvedených úvah je tedy naprosto zřejmé, že i když mluvíme o chloru v pitné vodě, měli bychom si být vědomi, že tomu tak ve skutečnosti není a za běžných okolností (tedy v obvyklých rozmezích koncentrací chloridů a pH pitné vody) se bude aktivní chlor vyskytovat ve formě nedisociované HClO a chlornanového aniontu ClO⁻ v koncentračním poměru daném pouze hodnotou pH. Uvedené skutečnosti dokresluje

obr. 1, na kterém je uveden diagram forem převažující existence různých forem výskytu chloru [1].

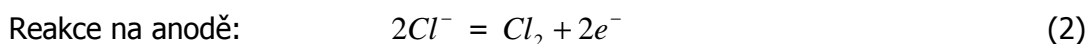


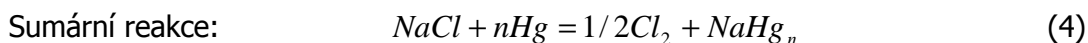
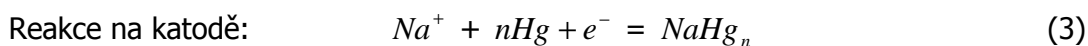
Obr. 1. Diagram oblastí převažující existence pro chlor [1]

VÝROBA CHLORU A HYDROXIDU SODNÉHO V ELEKTROLYZÉRECH SE RTUŤOVOU KATODOU

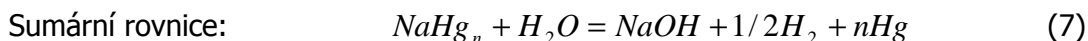
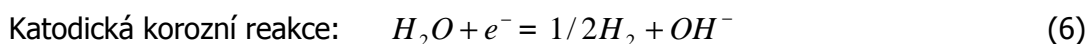
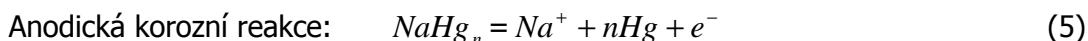
V ČR se chlor a louh sodný průmyslově vyrábějí dvoustupňovým procesem založeným na elektrolýze nasycené solanky (320 g/l NaCl) s využitím rtuťové katody a rozměrově stálé anody na bázi Ti/TiO₂, RuO₂, viz. rovnice (2) – (4). Ve druhém stupni je na katodě vzniklý amalgam sodíku o koncentraci 0,25 % Na po oddělení od solanky veden do rozkladače, kde se rozkládá vodou elektrochemickou korozní reakcí v přítomnosti grafitu za vzniku louhu sodného, vodíku a rtuti, která je přečerpávána zpět do elektrolýzéry, viz. rovnice (5) – (7). Přítomný grafit urychluje katodickou korozní reakci, rovnice (6). Louh sodný vyrobený v rozkladači má obvykle koncentraci 50% NaOH. Louh odcházející z rozkladače amalgamu se v niklových chladičích ochladí a pro odstranění rozptýlených stop rtuti filtruje. Sumární rovnici celého procesu uvádí vztah (8).

Elektrolýza solanky:

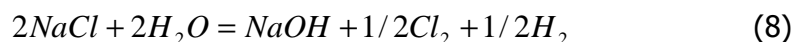




Rozklad amalgamu sodíku elektrochemickou korozní reakcí:



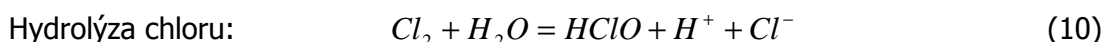
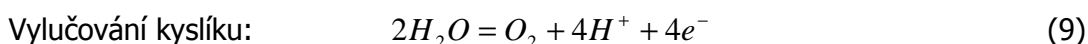
Sumární rovnice celého procesu:



Chlor odcházející z elektrolyzáru má teplotu cca 80 °C je nasycen vodní parou. Před dalším použitím musí být ochlazen vodou a vysušen protiproudě skrápěnou 96 – 98 % H₂SO₄. Chlor musí být za sušící stanicí zbaven stržené kyseliny sírové filtrací na keramickém materiálu. Dále je veden přímo ke zpracování do provozů chlorace, nebo na zkapalnění [2].

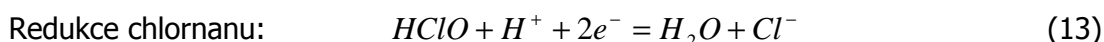
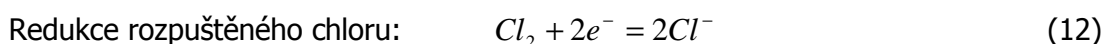
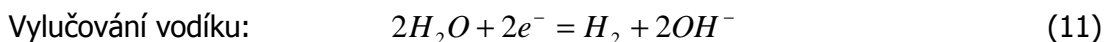
Kromě výše uvedených hlavních reakcí probíhají na elektrodách i v objemové fázi elektrolytu vedlejší reakce, které mohou vést ke zvýšenému obsahu nežádoucích sloučenin ve finálních produktech. Je nutné zdůraznit, že je snaha vedením technologického procesu vedlejší reakce hydrolýzy chloru, vylučování vodíku na katodě i následné reakce v objemové fázi elektrolytu za vzniku chlornanu a chlorečnanu co nejvíce omezit. Diskuzi optimálních podmínek vedení procesu elektrochemické výroby chloru a hydroxidu sodného a chemické a elektrochemické výroby chlornanu sodného uvádí ve své knize Regner [3].

Vedlejší anodické reakce:

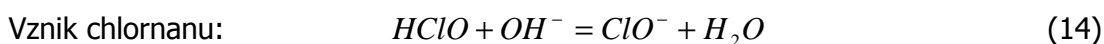


Okyselením vstupní solanky do elektrolyzáru na hodnotu pH = 3 – 4 se omezuje hydrolýza chloru podle rovnice (10).

Vedlejší katodické reakce:

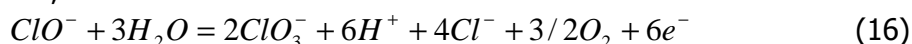


Prostředí u katody se díky reakci (11) alkalizuje, což vede k možným reakcím v objemové fázi elektrolytu za vzniku chlornanových iontů a v dalším stupni i chlorečnanových iontů chemickou nebo elektrochemickou cestou.





Vznik chlorečnanu, elektrochem.:



Z hlediska použití chloru jako produktu elektrolýzy solanky ve vodárenství a dezinfekci bazénů a louhu sodného a chloru jako výchozích surovin pro průmyslovou výrobu chlornanu sodného bude pozornost zaměřena na obsahy chlorečnanu sodného a bromu a sloučenin bromu, především bromičnanu sodného.

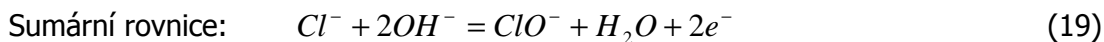
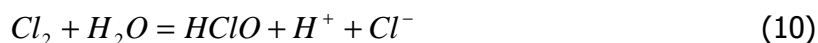
Materiálový list hydroxidu sodného používaného pro úpravu vody určené k lidské spotřebě [4] uvádí obsah chlorečnanu sodného v citované kvalitě hydroxidu sodného max. 0,7 %. Obsah bromu v chloru je závislý na obsahu alkalických bromidů v dodávaném chloridu sodném vyjádřeném jako obsah bromu (Br), který obvykle odpovídá stovkám miligramů Br na 1 kg chloridu sodného. Materiálový list chloru kapalného pro úpravu pitné vody určené k lidské spotřebě [5] uvádí v technických požadavcích max. obsah bromu 450 mg.kg⁻¹ výrobku.

VÝROBA CHLORNANU SODNÉHO

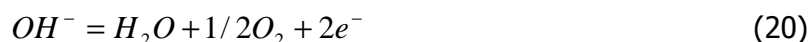
Vzhledem k nestálosti tuhých hydrátů chlornanu sodného se v průmyslové praxi připravují pouze jeho vodné roztoky. Připravují se buď elektrochemicky s obsahem 12 – 30 g aktivního chloru/l, nebo chemicky s obsahem asi 150 g aktivního chloru/l. Průmyslová výroba preferuje ekonomičtější chemickou přípravu chlornanu sodného [2].

A. Elektrochemická výroba chlornanu sodného

Chlornan sodný se připravuje bezdiafragmovou elektrolýzou roztoku chloridu sodného. Pochody, které se uskutečňují na anodě (která může být rozměrově stála Ti elektroda, poplatinovaný titan, platinová nebo grafitová) a reakce v objemové fázi elektrolytu lze vyjádřit následujícími rovnicemi, z nichž některé odpovídají rovnicím uvedeným výše v textu:



Z uvedených chemických reakcí je nejpomalejším dějem rozpouštění chloru. Ztráty na anodických proudových výtěžcích jsou způsobeny především současně probíhajícím vylučováním kyslíku:



Na katodě, která bývá z grafitu, niklu, nebo z nerezové oceli se jako hlavní děj uskutečňuje vylučování vodíku podle rovnice:



Vznikající hydroxylové ionty migrují a difundují směrem k anodě a reagují s produkty hydrolýzy chloru za vzniku chlornanu.

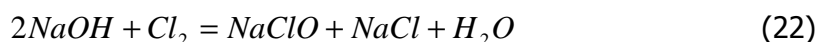
Jako vedlejší reakce se na katodě uplatňuje zejména redukce chlornanových iontů:



Pro zamezení této reakce se do elektrolytu někdy přidává 2 – 3 g/l chromanu nebo dvojchromanu sodného. Redukcí chromanových iontů vznikne hydratovaný oxid $\text{CrO}(\text{OH})$ nebo $\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4$, který jako polopropustný film vytvářející kvazidiafragmu pokryje katodu a omezuje přístup chlornanových iontů k povrchu elektrody. Kvazidiafragma zmenšuje ztrátu chlornanu způsobenou jeho redukcí na katodě asi z 30 % na 0,5 – 1,0 % [3]. Kde by vadilo zabarvení roztoků chromany se kvazidiafragma na katodě vytváří pomocí chloridu vápenatého se solemi nebo estery mastných kyselin. Vedle primárně vyloučeného chloru a sekundárně vyloučeného chlornanu může vznikat ještě nežádoucí chlorečnan, viz rovnice (15) a (16). Vznik chlorečnanu chemickou cestou podle rovnice (15) závisí značně na teplotě. Její průběh lze potlačit dostatečným chlazením roztoku; teplota se při výrobě chlornanu udržuje na 15 – 30 °C. Za extrémního režimu vedení elektrolýzy charakterizovaného nízkou koncentrací již reakcí spotřebovaného chloridu sodného v elektrolytu, se při pokračující elektrolýze začnou chlorečnanové ionty dále oxidovat až na chloristanové [3]. Jako elektrolytu se používá solanka o koncentraci 110 – 200 g/l NaCl, nebo přímo mořská voda obsahující 18 – 35 g/l NaCl. Elektrolyzéry pracují při napětí 3,5 – 6 V, při proudových hustotách 50 – 200 mA/cm² a dosahuje se v nich proudových výtěžků 60 – 95 %. Příčinou velkého napětí jsou přepětí na elektrodách a velké ohmické ztráty v elektrolytu. Spotřeba elektrické energie je 3,5 – 7 kWh/kg aktivního chloru, je tedy dokonce až dvakrát větší, než spotřeba při elektrochemické výrobě chloru.

B. Chemická výroba chlornanu sodného

V ČR se roztok chlornanu sodného s obsahem cca 150 g/l aktivního chloru se vyrábí absorpcí vzduchem zředěného chloru ve zředěném, cca 20 % roztoku hydroxidu sodného exotermní reakcí:



Standardní změna reakční entalpie pro reakci vyjádřenou rovnicí (22) představuje –95 kJ. Absorpce se provádí ve skrápěných věžích s výplní. Proces může být veden kontinuálně nebo šaržovitě. Zejména je nutné dbát na odvod tepla, pracovní teplota nemá přesáhnout 30° C. Jinak by docházelo k rozkladu chlornanu na chlorid a kyslík a mohlo by docházet také ke zvýšené tvorbě chlorečnanu, viz. rovnice (15). Chlazení se provádí v trubkových titanových chladičích. Za optimální teplotu pro reakci se považuje rozmezí 18 – 23 °C.

Technické požadavky v materiálovém listě chlornanu sodného s obsahem min. 150 g/l aktivního chloru používaný pro úpravu vody určené k lidské spotřebě [6] uvádějí pro obsah chlorečnanu sodného přepočtený na % aktivního chloru max. 5,4 %. Co se týče obsahu bromičnanů v 1 kilogramu chlornanu sodného uvádí citovaný materiál 30 mg/kg výrobku.

Výše uvedený text byl zaměřen především na průmyslovou přípravu produktů anorganické chlorové chemie. Ve všech případech výše uváděného obsahu nečistot ve

finálních produktech je nutné, pro jejich konečnou bilanci v systému, brát v úvahu reálné ředění dezinfekčních prostředků při vlastní aplikaci.

Za zmínku snad stojí i to, že v posledních letech se věnuje celkově pozornost výskytu chloristanů v životním prostředí. Jejich původ je jednak přirozený, například v chilském ledku, kde vznikal dosud ne úplně jasným způsobem (zřejmě oxidací chloridů v atmosféře [7]), jednak antropogenního původu – používal se jako součást raketového paliva.

VÝROBA CHLORU NEBO CHLORNANU PŘÍMO V MÍSTĚ SPOTŘEBY NA ÚPRAVNĚ VODY

Menší elektrochemické jednotky vyrábějí velmi zředěné chlorové/chlornanové roztoky o pH 7 – 8,5 s obsahem 3 – 10 g/l aktivního chloru určených pro desinfekci pitných, užitkových i odpadních vod. Při aplikacích malých elektrolyzérů na výrobu chloru nebo chlornanu sodného přímo v místě použití, lze logicky hůře zabezpečit velmi přísné a časově téměř konstantní nároky na čistotu soli a její čištění a případnou debromaci solanky, na čistotu vstupní vody, na dodržování podmínek optimálního vedení procesu, případné čištění produktů před expedicí a jejich atestovanou analytickou kontrolu čistoty atd. Příprava produktů je zde samozřejmě vedena za všeobecně nižších koncentrací vstupních i výstupních složek. Proces není kontrolními mechanizmy jednoznačně veden ke vzniku požadovaného produktu, ale mohou začít nabývat na významu vedlejší elektrodové reakce a vedlejší reakce v objemové fázi a tím může docházet k relativně zvýšenému obsahu nežádoucích produktů (chlorečnanu, bromičnanu). Potom přítomné nečistoty z použité soli a hlavně napájecí vody mohou při dlouhodobé aplikaci negativně ovlivnit katodickou i anodickou proudovou účinnost, kvalitu povrchu elektrod a ztrátu původních elektrochemických vlastností membrány a její hydraulický i elektrický odpor, je-li membrána použita. Výše uvedené skutečnosti se musí také odrazit v energetické náročnosti procesu. Vzhledem k obecně malým objemům produkce aktivních činidel vyráběných na těchto jednotkách se může zdát výše uvedená rozvaha nepodstatná. Ale i významné světové firmy v oblasti výroby průmyslových elektrolyzérů věnují pozornost optimalizaci konstrukčního řešení i provozních podmínek malých elektrolyzérů [2,8].

Výrobci a dodavatelé zdůrazňují především nesporné výhody použití malých elektrolyzérů přímo na místě, tedy to, že není zapotřebí převážet žravinu a agresivní látku a nakládat s ní, proces běží automaticky a zvyšuje se bezpečnost práce.

Na našem trhu jsou také nabízeny elektrolyzéry pro místní použití, které podle dodavatelů, produkuje elektrolýzou vodného roztoku chloridu sodného, tzv. směsné oxidanty s ověřenou vyšší oxidační schopností, než klasicky aplikovaný chlornan sodný nebo chlor. Elektrochemická metoda generování směsných oxidantů pro desinfekci je stále studována a rozvíjena. U potenciálních uživatelů mohou ovšem doposud poskytované informace o této metodě vyvolávat určité pochybnosti. Nejsou totiž, ani v obecné rovině, naznačeny použité elektrodové materiály, především anodový materiál a také je nejasně uváděno kvalitativní i kvantitativní složení dané směsi oxidantů.

Literatura

1. Pitter P.: Hydrochemie, 4. vydání, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009
2. Srb V.: Anorganická technologie IV, Elektrolytická výroba anorganických látek, skripta VŠCHT Praha, SNTL, Praha 1984
3. Regner A.: Technická elektrochemie 1, Elektrochemie anorganických látek, Academia, Praha 1967
4. Materiálový list: Hydroxid sodný používaný pro úpravu vody určené k lidské spotřebě, Spolana Neratovice 2006, www.spolana.cz
5. Materiálový list: Chlor kapalný používaný pro úpravu pitné vody určené k lidské spotřebě, Spolana Neratovice 2006, www.spolana.cz
6. Materiálový list chlornanu sodného s obsahem min. 150 g/l aktivního chloru používaný pro úpravu vody určené k lidské spotřebě, Spolana Neratovice 2006, www.spolana.cz
7. Purnendu K. Dasgupta, P. Kalyani Martinelango, W. Andrew Jackson, Todd A. Anderson, Kang Tian, Richard W. Tock, Srinath Rajagopalan: The Origin of Naturally Occurring Perchlorate: The Role of Atmospheric Processes, Environ. Sci. Technol. 39, 1569–1575 (2005)
8. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids, John Wiley – VCH Verlag GmbH, Weinheim 2005