

# PROVOZNÍ ZKUŠENOSTI S VÝROBOU CHLORNANU SODNÉHO ELEKTROLÝZOU SOLANKY V AREÁLU VDJ A ČS FLORA

**Ing. Petr Kelbich, Ing. Marek Červenka, Ing. Bohdana Tláskalová,  
Ing. Zuzana Nováková**

Pražské vodovody a kanalizace, a.s., Ke Kablu 971/1, 102 00 Praha 10;  
Petr.Kelbich@pvk.cz

## Úvod

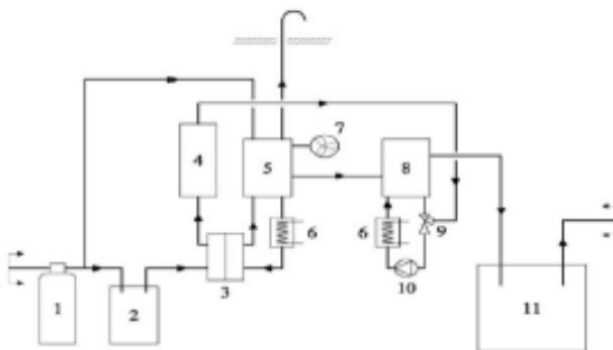
V roce 2015 proběhla rekonstrukce areálu VDJ a ČS Flora, a to i se změnou technologie hygienického zabezpečení pitné vody. Původní technologie spočívala v hygienickém zabezpečení přímým dávkováním plynného chloru do pitné vody, přičemž tato technologie vyžadovala zvýšené skladové zásoby plynného chloru v místě aplikace a postrádala dostatečné zabezpečení při úniku chloru z hlediska bezpečnosti s ohledem na toxicitu plynného chloru a umístění areálu VDJ a ČS Flora uvnitř obytné zástavby. V rámci plánování změny technologie hygienického zabezpečení byly posuzovány dvě varianty, a to jak z hlediska finančního (investiční a provozní náklady), tak z hlediska bezpečnosti. První varianta představovala doplnění neutralizační stanice pro případ úniku chloru a ponechání dávkování plynného chloru, zatímco druhá změnu technologie. Z posouzení obou variant vyplynulo, že investiční i provozní náklady jsou srovnatelné. Pro volbu změny technologie jednoznačně rozhodlo bezpečnostní hledisko. Nová technologie hygienického zabezpečení pitné vody je založena na principu výroby chlornanu sodného elektrolýzou solanky v místě aplikace. Vedle zvýšené bezpečnosti výroby a nenáročné obsluhy jsou dalšími výhodami čistota a čerstvost výsledného produktu, která je zajištěna řízením výrobní intenzity v závislosti na velikosti kontinuální spotřeby.

## Popis technologie

Nové zařízení Chlorinsitu III pro hygienické zabezpečení pitné vody bylo dodáno firmou ProMinent Dosiertechnik CS s.r.o. Výběr a dimenze zařízení vycházela z provozních parametrů vodojemu a čerpací stanice Flora tak, aby bylo možné zajistit požadované hygienické zabezpečení pitné vody v rozsahu jejích průtoků 200 až 1700 l/s. [1] Technologie je tvořena dvěma výrobními jednotkami, jednou zásobní nádrží pro skladování vyrobeného produktu o objemu 2000 l a třemi dávkovacími stanicemi pro zajištění aplikace chlornanu sodného do vodovodní sítě.

Voda potřebná pro výrobu solanky je z vodovodní sítě a je přiváděna do změkčovače vody, který na bázi iontové výměny zajistí demineralizaci této vstupní vody. Změkčená voda je čerpána do výrobníku solanky, což je nádrž naplněná tabletovou solí (NaCl), která musí splňovat požadavky čistoty s ohledem na membránovou jednotku a na kvalitu výsledného produktu. Zejména je nutné dodržet obsah vápníku v soli pod 70 mg/kg. V dalším kroku vstupuje vyrobená solanka do membránové buňky, kde je anodový a katodový prostor oddělen polopropustnou membránou. V anodovém prostoru dochází k oxidaci chloru z NaCl na Cl<sub>2</sub>, který je pravidelně odsáván k dalšímu zpracování. Zbýlý Na<sup>+</sup> migruje přes membránu do katodového prostoru. V katodovém prostoru dochází k redukci vodíku z H<sub>2</sub>O na H<sub>2</sub>, který je kontinuálně odsáván do atmosféry. Zbýlé OH<sup>-</sup> ionty vytvářejí s přicházejícími Na<sup>+</sup> ionty roztok NaOH, který je

pravidelně převáděn do nádoby na louh. Ve finální fázi dochází ke směšování roztoku NaOH s  $\text{Cl}_2$  v provozní nádobě za vzniku produktu NaClO. Reakce probíhá kvantitativně v poměru 1:1, během výrobního procesu vzniká pouze jediný vedlejší produkt, a to  $\text{H}_2$ , který je odváděn do atmosféry. Výsledný produkt vykazuje obsah volného chloru mezi 20 a 25 g/l. Použitím membrány mezi anodovým a katodovým prostorem je zajištěna vysoká čistota výsledného produktu. Finální produkt je skladován v zásobní nádrži, odkud je již odebírán k dávkování do vodovodní sítě. Schéma zařízení Chlorinsitu III je znázorněno na obrázku 1. [2]



**Obr. 1. Schéma jednotky Chlorinsitu III**

(1 – změkčovač vody, 2 – výrobek solanky, 3 – membránová buňka, 4 – regenerační trubka, 5 – nádoba na louh, 6 – výměník tepla, 7 – ventilátor, 8 – provozní nádoba, 9 – proudové čerpadlo, 10 – posilovací čerpadlo, 11 – nádoba na vyrobený chlornan sodný)

Maximální výrobní kapacita jedné jednotky činí 40 l/h NaClO. Zařízení elektrolyzy je dimenzováno na zvládnutí mimořádných stavů, při kterých by bylo potřeba zajistit hygienické zabezpečení pitné vody o průtoku až 1700 l/s. Běžný průtok vody se pohybuje okolo 700 l/s. Intenzita chodu výrobních jednotek se může pohybovat mezi 40 až 100 % jejich maximálního výkonu, případně může dojít i k jejich úplnému odstavení. Provoz jednotek je ovládán řídicím systémem „Smart production“, který upravuje jejich výkon podle odezvy hladinových čidel v zásobní nádrži produktu. Dávkování produktu roztoku NaClO je zaústěno do tří výstupních profilů. Chod dávkovacích čerpadel je řízen automaticky v závislosti na průtocích pitné vody v daných profilech. Dávkování do každého profilu je kontinuálně kontrolováno online měřením koncentrace volného chloru za dávkovacím profilem.[1]

### **Popis monitoringu zařízení po uvedení do provozu**

Zařízení Chlorinsitu III bylo uvedeno do provozu 22. 7. 2015, kdy byl ukončen provoz technologie dávkování plynného chloru. Nové zařízení muselo ihned přejít do „ostrého“ provozu, aby nedošlo k výpadku hygienického zabezpečení pitné vody. Z tohoto důvodu byl v následujícím období chod zařízení pravidelně monitorován, a to zejména s ohledem na kvalitu produkovaného NaClO, který musí vyhovět vyhlášce MZ č. 409/2005 Sb. o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou a na úpravu vody v platném znění. Během monitoringu byl sledován dopad změn provozních podmínek zařízení na kvalitu produktu. Proměnnými provozními podmínkami byly především intenzita výroby NaClO, teplota v místnosti s výrobníky či objem produktu v zásobní nádrži. Dále byl proveden specifický test stárnutí vyrobeného produktu NaClO v závislosti na teplotě skladování. Průběžně bylo ověřováno, zda je dosahováno předpokládané kvality vyráběného produktu v porovnání s komerčně dodávanými produkty. Sledovanými parametry byly zejména obsah volného chloru,

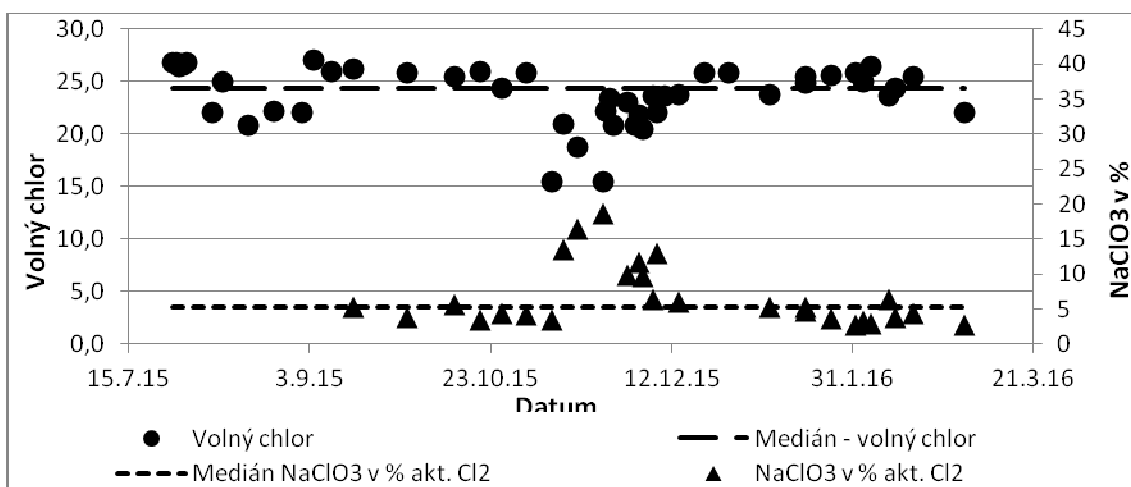
chlórečnany, bromičnany a chloritany. Na závěr byla provedena prvotní kalkulace provozních nákladů pro zhodnocení ekonomiky provozu.

Monitorování zařízení bylo komplikováno proměnlivostí průtoku hygienicky zabezpečené pitné vody a nebylo možné zcela předvídat spotřebu produktu  $\text{NaClO}$ . Důsledkem toho docházelo k nepředvídaným změnám, kdy po výraznějším poklesu spotřeby produktu řídicí systém odstavil některou z výrobních jednotek. Teplotu v okolí výrobního zařízení bylo možné nastavit pomocí termostatu, výrobce udává rozpětí teploty pro umístění zařízení mezi 10 až 35 °C.

## Výsledky a diskuse

### Vliv teploty při výrobě a rychlosti spotřeby produktu na jeho kvalitu

Kvalitu vyráběného produktu shrnuje obrázek 2. Z uvedeného je patrné, že výsledný produkt z 91,3 % případů plnil deklarovaný obsah volného chloru nad 20 g/l. Významné zhoršení kvality nastalo pouze v období mezi 9. 11. a 8. 12. 2015. Toto období je na obrázku 2 patrné poklesem koncentrace volného chloru pod 20 g/l a navýšením koncentrace chlorečnanů nad limitní hodnotu 5,4 %  $\text{NaClO}_3$  z celkového aktivního chloru (dle vyhl. MZ č. 409/2005 Sb. v platném znění). Medián tohoto parametru za celé sledované období ale vykazoval vyhovující hodnotu 5,2 %  $\text{NaClO}_3$  z celkového aktivního chloru. Také po naředění v hygienicky zabezpečené pitné vodě nedošlo k nárůstu koncentrace  $\text{ClO}_3^-$  na toxikologicky významnou úroveň. Podle České legislativy není koncentrace  $\text{ClO}_3^-$  v pitné vodě limitována. Dosahované hodnoty koncentrace  $\text{ClO}_3^-$  okolo 0,013 mg/l s maximy okolo 0,04 mg/l při provozních komplikacích byly stále hluboko pod limitní hodnotou 0,7 mg/l stanovenou WHO [3].



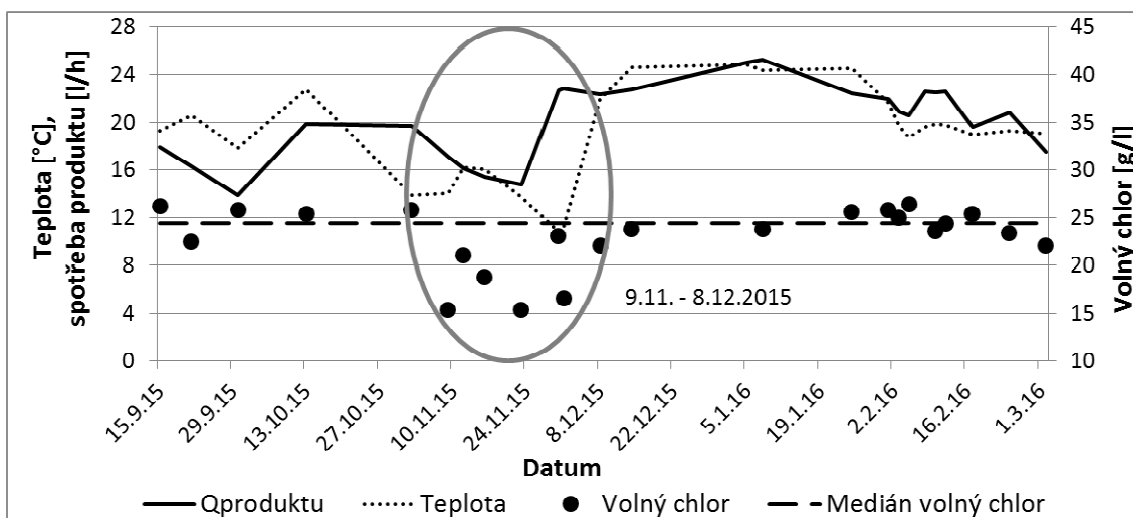
**Obr. 2. Obsah volného chloru a chlorečnanů v produktu**

Mezi koncentrací volného chloru a obsahem chlorečnanů ve vyrobeném produktu je možné pozorovat jasný trend. Při podlimitních koncentracích volného chloru byly vždy zaznamenány nadlimitní obsahy  $\text{ClO}_3^-$ . Zvýšená koncentrace  $\text{ClO}_3^-$  byla zaznamenána i v dalších případech, při kterých byla koncentrace volného chloru podprůměrná. Podprůměrné koncentrace volného chloru byly zaznamenány i během srpna 2015. Jednalo se ale o první měsíc provozu zařízení, během kterého docházelo k postupnému zprovoznování všech dávkovacích profilů a s tím souvisejícím provozním výkyvům (zejména kolísavá a nízká spotřeba vyrobeného produktu).

Vzhledem k náhlým výkyvům spotřeby vyrobeného produktu není snadné odhalit a vysvětlit všechny příčiny změněné kvality výroby. Závislost kvality produktu daná koncentracemi volného chloru na jeho průměrných týdenních spotřebách a průměrných

týdenních teplotách při výrobě, je patrná na obrázku 3. Zhoršení kvality produktu v období 9. 11. až 8. 12. 2015 koresponduje s obdobím snížené teploty při výrobě v období 22. 10. až 3. 12. 2015. V této době se týdenní průměrné teploty v okolí výrobních jednotek pohybovaly v rozpětí 10,8 až 16,2 °C. Během sledovaného období se jednalo o jediný významný pokles týdenní průměrné teploty, z důvodu snahy zamezení rychlejšímu stárnutí produktu. V ostatním čase průměrné týdenní teploty neklesaly pod 17,8 °C a pohybovaly se okolo 20 °C. Projev vlivu snížení teploty při výrobě na zhoršení kvality produktu měl určité zpoždění a během uvedeného období tento trend postupně gradoval. Po opětovném navýšení teploty do běžných hodnot okolo 20 °C došlo k návratu kvality produktu na vyhovující úroveň zhruba do týdne.

Další faktor, který se mohl na zhoršení kvality produktu v období 9. 11. až 8. 12. 2015 podílet, bylo snížení spotřeby vyrobeného produktu. Spotřeba vyrobeného produktu jednak ovlivňuje jeho stáří ve skladovací nádrži, ale zejména má vliv na režim výroby. Mezi 12. a 23. 11. 2015 se týdenní průměry spotřeby vyrobeného produktu pohybovaly spíše pod 16 l/h. Vzhledem k tomu, že výrobní kapacita každé jednotky činí až 40 l/h, lze předpokládat, že řídicí systém v případě nízkého odběru produktu pod 16 l/h udržuje v diskontinuálním provozu pouze jednu výrobní jednotku s minimálním výrobním výkonem. Při takovém režimu může docházet k dlouhodobému odstavení jedné výrobní jednotky, která po opětovném uvedení do provozu produkuje dočasně nevyhovující kvalitu produktu. Důvodem přechodně nevyhovující kvality produktu po delším odstavení může být jednak zestárnutí produktu v provozní nádobě výrobní jednotky a také dopad nežádoucího odstavení výrobní jednotky na jednotlivé výrobní kroky.



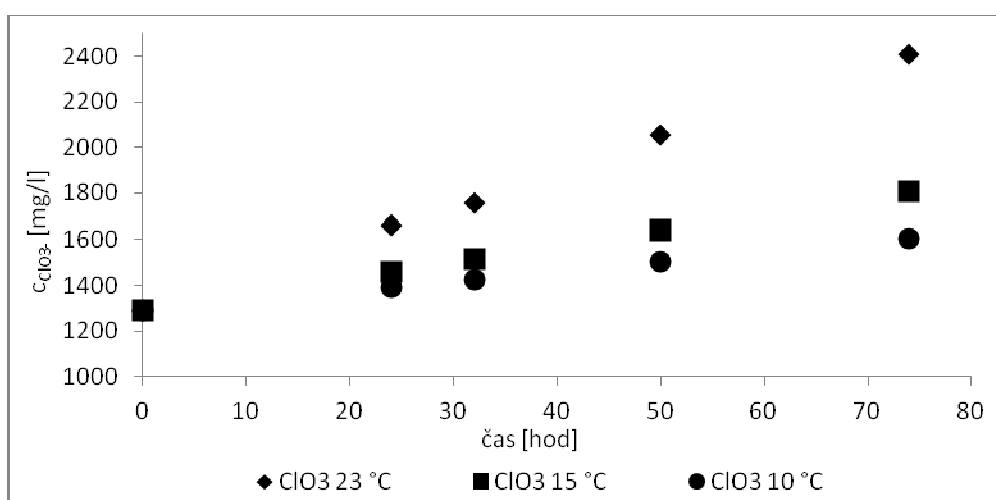
**Obr. 3. Závislost kvality produktu na jeho spotřebě a teplotě při výrobě**

### Vliv doby zdržení a teploty skladování na kvalitu produktu

Obecně je známo, že při skladování roztoku NaClO dochází k jeho degradaci a nárůstu obsahu nežádoucích složek, zejména  $\text{ClO}_3^-$ . V našem případě bylo stáří produktu ovlivněno spotřebou produktu na hygienizaci pitné vody a nastaveným objemem v nádobě na vyrobený NaClO. Od počátku provozu zařízení bylo za účelem větší čerstvosti produktu přistupováno ke snižování objemu v zásobní nádrži z 2000 litrů po zahájení provozu na hodnoty okolo 560 litrů dosahované od poloviny ledna 2016. Při shodných teplotách okolo 20 °C došlo při stáří produktu přes 2 dny k nárůstu koncentrace chlorečnanů průměrně na 1038 mg/l. Při stáří produktu do 1,5 dne činil průměrný nárůst koncentrace chlorečnanů pouze 703 mg/l. Z provozních zkušeností je

však zřejmé, že stáří produktu je nutné zohlednit, ale nejedná se o hlavní faktor působící na výslednou kvalitu produktu.

Za účelem nastavení optimální výrobní teploty a stáří produktu v zásobní nádrži byl proveden laboratorní experiment stárnutí vyrobeného NaClO při různých teplotách. Odebraný vzorek produktu byl rozdělen na tři části, každá část byla umístěna do jiného temperovaného prostoru (10 °C, 15 °C a 23 °C) a následně byly v rozmezí stáří roztoků 1 až 3 dny odebírány vzorky. Vzorek v čase 0 analyzován nebyl, neboť experiment byl zahájen s reálným vzorkem ze zásobního barelu, jehož stáří již činilo 24 hodin. Výsledky experimentu shrnuje obrázek 4. Koncentrace chlorečnanů v čase 0 je dopočtena z kinetiky růstu koncentrace  $\text{ClO}_3^-$ . Z obrázku je patrné, že s rostoucí teplotou se zvyšuje rychlost růstu koncentrace  $\text{ClO}_3^-$ . Při 10 °C narůstaly  $\text{ClO}_3^-$  rychlostí 4,3 mg/(l.h), při 15 °C rychlostí 7,0 mg/(l.h) a při 23 °C rostly rychlostí 15,2 mg/(l.h).



**Obr. 4. Závislost rychlosti stárnutí produktu na teplotě skladování**

Výsledné nastavení stáří produktu a výrobní teploty vychází z několika kompromisů. Objem v zásobní nádrži produktu byl snížen na hodnoty okolo 550 litrů, čímž bylo dosaženo stáří okolo 24 hodin. Nižší zásoba již není možná z důvodu určité provozní rezervy v případě výpadku výroby. Kompromis musel být zvolen i v případě nastavení teploty, kterou pro výrobu i skladování není možné z důvodu konfigurace zařízení odlišit. Z pohledu skladování by se vhodná teplota pohybovala okolo 10 °C. Z hlediska výroby však již při teplotách okolo 15 °C docházelo k provozním komplikacím. Jako výsledná tedy byla zvolena teplota 20 °C. Při nastavených podmínkách by mělo v zásobní nádrži stárnutím vznikat zhruba 366 mg/l  $\text{ClO}_3^-$ , což v parametru obsahu NaClO<sub>3</sub> vztaženého k obsahu celkového aktivního chloru odpovídá zhruba 2,3 %. Vyhláškou MZ č. 409/2005 Sb. v platném znění povolený limit pro tento parametr činí 5,4 %. V případě dosažení dostatečně vyhovující kvality výroby je zhoršení kvality vlivem probíhajícího stárnutí přípustné. Probíhající stárnutí nedosáhlo takové míry, při které by byl zaznamenán pokles koncentrace aktivní složky volného chloru. Změny nebyly pozorovány ani v dalších sledovaných parametrech (např.  $\text{ClO}_2^-$  či  $\text{BrO}_3^-$ ).

### **Porovnání získaného produktu s jinými komerčně dodávanými produkty**

Kvalita vyráběného NaClO byla monitorována v širokém spektru ukazatelů od toxických kovů (AS, Cd, Cr, Ni, Pb, Sb, Se, Hg), přes vedlejší produkty chlorace ( $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ), dále  $\text{Cl}^-$ , volný chlor až po hodnotu pH. Téměř všechny ukazatele vykazovaly trvale vyhovující hodnoty. Jak už bylo zmíněno výše, jediné parametry dočasně odchýlené od vyhovujících hodnot byly  $\text{ClO}_3^-$  a volný chlor. Celkově však vyrobený

produkt vykazoval vyhovující parametry a určité přednosti měl i při porovnání s jinými komerčními produkty podobného typu. Tabulka 1 ukazuje srovnání samostatně vyráběného produktu s dvěma komerčními produkty. Jednotka v tabulce mg/(l.g) představuje vztah koncentrace na 1 g volného chloru kvůli porovnatelnosti produktů s řádově odlišnými koncentracemi volného chloru. I když produkt vyráběný v areálu VDJ a ČS Flora obsahoval nepatrně více  $\text{ClO}_2^-$  a  $\text{BrO}_3^-$  na jednotku volného chloru, v parametru  $\text{ClO}_2^-$  oproti ostatním produktům držel neustále hodnoty pod mezi stanovitelnosti (0,01 mg/l).

**Tabulka 1. Kvalita produktu z Chlorinsitu III a běžných komerčních produktů**

	<b>Volný chlor</b> [g/l]	<b>NaClO<sub>3</sub></b> [% akt. chloru]	<b>ClO<sub>2</sub><sup>-</sup></b> [mg/(l.g)]	<b>BrO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> [mg/kg]	<b>BrO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> [mg/(l.g)]
Limit		5,4		30	
Produkt Chlorinsitu III	24,4	4,2	0	9,9	0,41
Komerční produkt A	142	2,9	2,8	27	0,19
Komerční produkt B	147	1,15	2,9	24	0,17

## Závěr

Z doposud získaných provozních zkušeností lze vyvodit následující závěry. Zhoršení kvality produktu, a to pouze v parametrech volného chloru a  $\text{ClO}_3^-$ , bylo důsledkem více vlivů. Zásadní byl diskontinuální režim výroby, způsobený nízkou spotřebou vyráběného produktu spolu s regulací výroby řídicím systémem. Eliminace tohoto vlivu by byla dosažena návrhem dimenze zařízení, při které by řídicí systém nemusel odstavovat zařízení z provozu. Dalším zjištěným významným faktorem byla teplota při výrobě. Výrobce udává minimální teplota při výrobě 10 °C, nicméně zhoršení kvality produktu bylo pozorováno po poklesu teplot na hodnoty mezi 10,8 až 16,2 °C. Vyhovující výsledky byly získávány při teplotách okolo 20 °C. Nejrazantnější zhoršení jakosti produktu nastává důsledkem nevyhovujících výrobních podmínek. Provedenými testy bylo zjištěno, že ke zhoršení kvality produktu může dojít i sekundárně, důsledkem jeho degradace v zásobní nádrži. Intenzita degradace narůstá s rostoucí teplotou a dobou skladování. Při vhodném provozním nastavení není tento vliv zásadní. Při minimální možné teplotě 20 °C byl zaznamenán nárůst  $\text{ClO}_3^-$  o 366 mg/l za 24 hodin. S ohledem na míru degradace produktu a na udržování jeho určité zásoby, se osvědčilo nastavit stáří produktu právě okolo 24 hodin.

Na základě zjištěných výsledků lze konstatovat, že zařízení navzdory testování při krajních provozních polohách produkovalo z 91,3 % vyhovující NaClO. Vyráběný NaClO vyhovoval v široké škále testovaných parametrů, což dokládá například také nulový obsah  $\text{ClO}_2^-$  v porovnání s jinými komerčními produkty. V žádném případě také nebyla ohrožena jakost hygienicky zabezpečované pitné vody. Výhoda zařízení Chlorinsitu III oproti původní aplikaci plynného chloru je zejména v bezpečnosti technologie pro své okolí a v neposlední řadě v ekonomice provozu. Po zahrnutí všech provozních nákladů, investic a odpisů přináší v daném rozsahu použití úsporu zhruba 50 000 Kč/rok oproti původnímu řešení. V ekonomickém porovnání není zahrnuta investice a provoz neutralizační stanice, která by nutně musela původní technologii dávkování plynného chloru doplnit.

## Literatura

- [1] Technická zpráva SWECO k rekonstrukci ČS Flora
- [2] Návod k montáži a provozu zařízení Chlorinsitu III od firmy ProMinent
- [3] Janda V., Kastl G., Pivokonský M., Jelínek L.: Oxyaniontyhalogenů v pitné vodě, Chemické listy 109, str. 360 – 363 (2015).