

# **A nitrogén-triklorid kilevegőzésének hatása a fedett uszodák vízminőségére**

**Fabien Gérardin<sup>a</sup>, Michel Héry<sup>b</sup>**

*Institut National de Recherche et de Sécurité .*

*Avenue de Bourgogne - B.P.27- 54501 Vandoeuvre cedex - France.*

<sup>a</sup> *Département Ingénierie des Procédés - Laboratoire PROCEP. E-mail :*

*fabien.gerardin@inrs.fr; Tel : +33383509820*

<sup>b</sup> *Direction scientifique. E-mail : michel.hery@inrs.fr*

## **1. Az INRS feladata és annak háttere**

A klór különböző formáiban (klórgáz, fehérítő, stb.) igen széleskörűen alkalmazott baktericid, amelyet a vízi létesítményektől kezdve (uszodák, fürdő- és szabadidő központok) a tisztított friss zöldségek készítéséig számos területen használnak. Szabadidős célú uszodák levegőjében évek óta nagy koncentrációjú klóramin szennyezést mutatnak ki. A legfőbb szennyező ebben a közegben a nitrogén-triklorid (triklóramin,  $\text{NCl}_3$ ), amely súlyos szem- és nyálkahártya irritációt okoz [1]. Erős irritáló hatása, valamint csekély vízdoldhatósága miatt feltételezések szerint ez a legfőbb oka az úszásoktatók körében megfigyelt káros hatásoknak. A nitrogén-triklorid a klór és az úszók által bevitt nitrogén tartalmú anyagok (izzadság, vizelet, bőr, stb.) összetett reakciójának terméke.

A területi egészségbiztosítókkal (CRAM) és az Országos Vízügyi Igazgatósággal együttműködve az INRS (Országos Biztonsági Kutatóintézet) multidisziplináris kutatást kezdeményezett a klóraminok káros hatásairól. Az első lépés egy gázfázisú  $\text{NCl}_3$  mennyiségi kimutatására alkalmas analitikai módszer kidolgozása volt, amelynek segítségével megbecsülhető az adott helyszínen a vízügyi intézmények expozíciója [2]. Egy 13 intézményben végzett mérésorozat eredményeképpen javasolható volt a nitrogén-trikloridra egy „kényelmi” határérték ( $0,5 \text{ mg/m}^3$ ), amelynél dolgozók nem éreztek szem-, illetve légzőszervi irritációt [3].

Ez az érték megfelel az egereken végzett toxikológiai vizsgálat eredményének, amely a klór és a nitrogén-triklorid irritáló hatását hasonlította össze [4]. Az INRS által végzett epidemiológiai felmérés 63 létesítmény úszómesterei körében megerősítette a  $\text{NCl}_3$  expozíciós szint és a szem, orr, garat vagy légzőszervi irritáció intenzitása közötti összefüggést [5].

Az INRS vizsgálta az uszodák levegőjében mért nitrogén-triklorid koncentráció csökkentése révén történő megelőzés lehetőségeit.

## 2. A munkahelyi nitrogén-triklorid szint csökkentés technikai lehetőségei

A megelőzés hagyományos formái (légcseré, a problémás termék kiváltása) nem megfelelőek, mivel azok a nagy beruházási és fenntartási költségek mellett a dolgozók számára is kényelmetlenek. Az alternatív megelőzési mód a probléma gyökeréhez nyúl vissza. Két lehetőség áll rendelkezésre: vagy a klóramin keletkezésének csökkentése, vagy a vegyület eltávolítása a vízből. Az első nem megoldható, mivel elkerülhetetlen a nitrogénvegyületek folyamatos utánpótlása a fürdőzők révén, amely a klóraminok képződéséhez vezet. Ennek ellenére a klóraminok szintjének csökkentése elérhető a fürdőzés higiéniai alapszabályaira vonatkozó széleskörű felvilágosító kampány segítségével. A második megoldást választottuk, mivel a rendkívül illékony triklóramin könnyűszerrel eltávolítható a vízből gáz/folyadék érintkeztetők (kilevegőztető oszlop, buborék oszlop, stb.) segítségével a vízforgatási folyamat jelentős módosítása nélkül [6]. Mint ismeretes, valamennyi fürdőlétesítmény vízforgató rendszerében található legalább egy vízkielégítő tartály. Így az INRS javaslata szerint a puffertartályokat kell gáz/folyadék érintkeztetővel felszerelni; ezek a tartályok fogadják a visszaforgatott medencevizet, valamint egyenlítik ki a medence terheléséből származó ingadozásokat. Ez a technikai megoldás az uszodák üzemeltetői szempontjából is kedvező, mivel egyszerű, és nem igényel komplex felszerelést vagy beruházást.

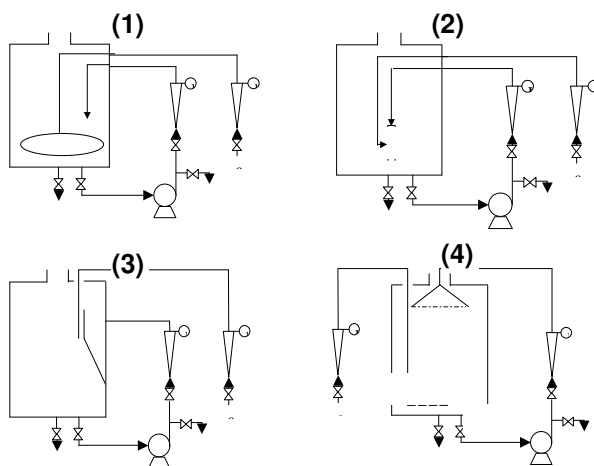
Az INRS felmérést végzett az uszodákban, hogy megtalálja az uszoda üzemeltetők számára optimális kilevegőztető eljárást. Ezt a vizsgálatot a Nancy-i Nemzeti Vegyipari Főiskola (Franciaország), valamint a Lyon-i Kémiai, Fizikai és Elektronikai Főiskola (Franciaország) közreműködésével végezte. A vizsgálat tárgyát olcsó és egyszerű kilevegőztető eljárások képezték.

### 2.1.1. A kilevegőztető berendezések felépítése

Négy kilevegőztető berendezés hatékonyságát vizsgáltuk laboratóriumi körülmények között, ebből kettőben folyadék, kettőben gáz volt a folytonos fázis [7].

- ♦ **Levegőbefújó rendszer a tartály alján (1):** a levegő bevezetése egy gyűrűs csövön keresztül a tartály alján történik a minél nagyobb felszínen történő elosztatás érdekében
- ♦ **Venturi rendszer (2):** a Venturi rendszer konvergencia-divergencia elven alapul. A víz a Venturi-csőben folyik keresztül, ezáltal nyomáscsökkenést idéz elő a folyadékáramban, és elősegíti a vízzel való keveredést.

- ♦ **Kaszád rendszer (3):** a tartály tetején, a vízbevezetés közelében egy vályú rendszerű vízelosztó van. A levegőelosztó egy egyszerű, teljes hosszán végig lyuggatott cső, amely a kaszkád alatt helyezkedik el.
- ♦ **Finom szórófejes elosztó a tartály tetején (4):** A víz bevezetése a tartály tetején történik. A cső végén egy finom porlasztófej van, a légbefúvórendszer azonos a kaszkád rendszerrel leírtakkal.



1. ábra A gáz-folyadék érintkeztetők működési elve

A négy kilevegőztető rendszer nagyon hasonló, és nagyon hatékonyak a nitrogén-triklorid eltávolításában (75-99 %). A három berendezés, ami a kiegyenlítő tartályra szerelhető, (levegőbefúvás a tartály alján, Venturi rendszer, finom szórófejes porlasztó) kb. 20 %-kal jobb hatásfokkal működik, mint a hagyományos kilevegőztető berendezések, mint pl. a kaszkád rendszerek.

A szórófejes rendszerek tervezése rendkívül egyszerű, így a tervezési költség is alacsony. A folytonos folyadék fázisú rendszerek a működési feltételektől függetlenül elérik az elméleti tömegátviteli állapotot (99 %-ot meghaladó hatékonyság) Azok a technológiák, amelyek a gáz folyadékba való diffúzióján alapulnak, bonyolultabbak, mint a szórófejes rendszerek, a tervezési és a működtetési költség magasabb.

### 2.1.2. Alkalmazás: egy szabadidős fürdőközpont kiegyenlítő tartályban

A gáz-folyadék érintkeztető berendezésekre vonatkozó laboratóriumi vizsgálatok után teljes méretű kilevegőztető rendszert terveztünk és alakítottunk ki egy uszodában.

A vizsgált uszoda üzemeltetési jellemzői:

- Egyszerre maximum 250 fürdőző használja;

- Átlagos levegőhőmérséklet 26– 27 °C;
- Átlagos páratartalom: 65 ± 10 %;
- Diatom szűrők;
- Szellőzés: 35000 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.

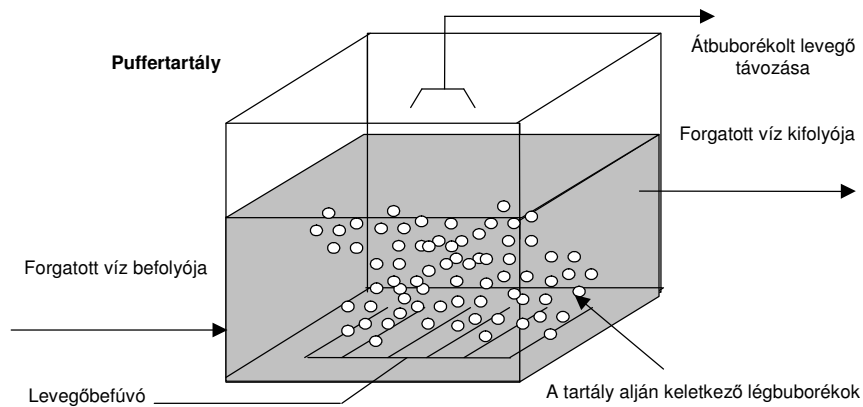
	Térfogat (m <sup>3</sup> )	Felszín (m <sup>2</sup> )	Víz hőmérséklet (°C)	Vízforgatás sebessége (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )
<b>Úszómedence</b>	536	312	28	165
<b>Pihenő medence</b>	296	450	29	190
<b>Pancsoló medence</b>	11	-	29	25
<b>Hidromasszázs medence</b>	12	-	-	60
<b>Élménymedence</b>	43	-	34	30

*1. táblázat az uszoda különböző medencéinek jellemzői*

Az uszoda elsősorban sport- és szabadidő célú (pihenő ill. élmény-) medencékből áll. A medencék külön vízkegyenlítő tartállyal rendelkeznek, amelyet gáz-levegő érintkeztetővel szereltünk fel. Az úszómedence puffertartálya, amelynek térfogata kb. 26 m<sup>3</sup>, fogadja a vizet az úszó- és a pancsolómedencéből, a teljes vízforgatási sebesség kb. 190m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. A pihenőmedence kiegyenlítőtartálya szintén kb. 26 m<sup>3</sup> térfogatú, a pihenőmedence és a csúzdákkal felszerelt élménymedence vizét gyűjti, a teljes forgatott vízáram kb. 220 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.

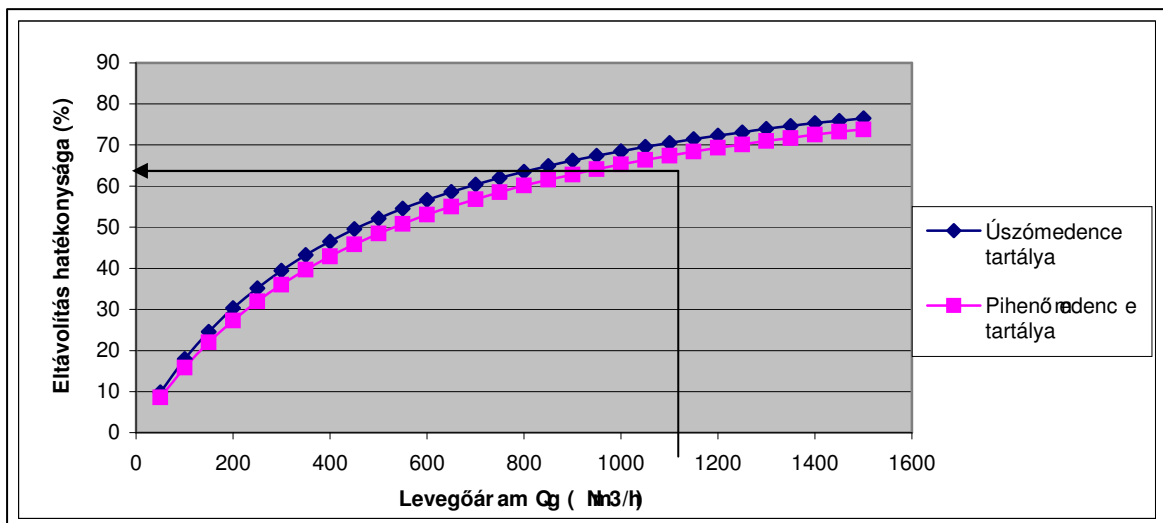
A laboratóriumban tanulmányozott valamennyi kilevegőztető berendezés hatékonysága kielégítő volt. Ennek ellenére a tartály alján történő levegőbefúvást választottuk, mivel ez a legkönnyebben kialakítható. A buborékoszlop tervezése jóval egyszerűbb, mint a túlfolyó elven alapuló berendezésé.

A levegő bejuttatására kialakított berendezés a tartály alján elhelyezett levegőbefúvóból és vízszintesen elhelyezett, lyuggatott csövekből kialakított elosztóból áll.

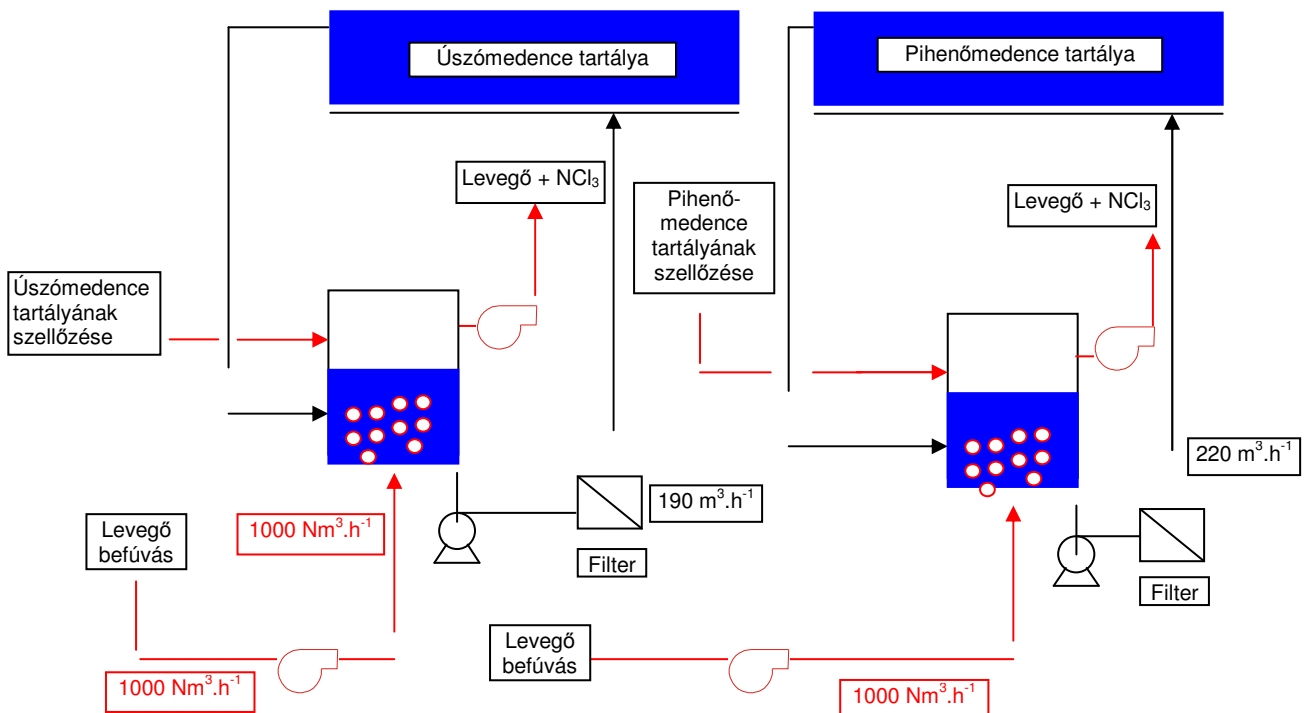


2. ábra A berendezés vázlatja

Mivel a tartályok legalább 1,5 m mélyek, mindegyik esetében megvizsgáltuk az elméleti tömegátviteli képességet. A tömegegyensúly becslése után a - technikai és gazdasági tényezők kompromisszumaként meghatározott - 70 %-os nitrogén-triklorid eltávolítási hatékonysághoz szükséges levegőáramot az egyes tartályokra  $1000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ -ra becsültük.



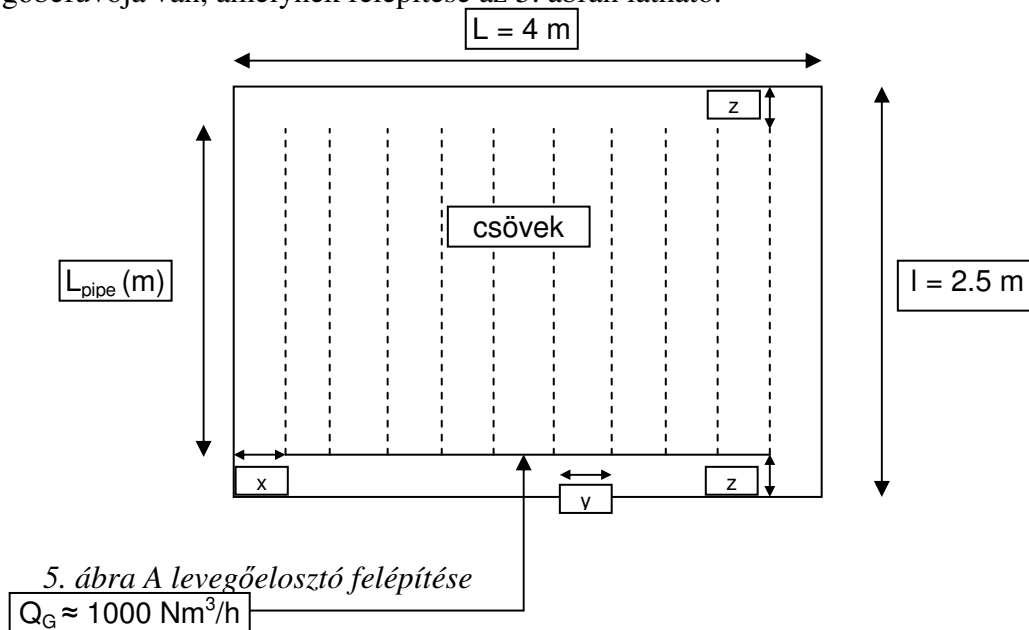
3. ábra Nitrogén-triklorid kilevegőztetés hatékonysága a levegőáram függvényében



4. ábra A gáz-levegő érintkeztetővel és külön levegőbefűvéssel felszerelt puffertartályok felépítése

A javasolt elosztó tíz 150 mm átmérőjű PVC csőből áll, amelyek párhuzamosan helyezkednek el, és egy közös bevezető csőhöz csatlakoznak. Minden csövön 50 db 15 mm-es lyuk található, egyenletesen elosztva a cső felső részén. A berendezés miatt fellépő nyomáscsökkenés a vízmagassághoz képest minimális (néhány 100 Pa).

A két tartály mérete kb. azonos: 4 m x 2,5 m x 2,6 m (hasznos térfogat). Mindkettőnek saját levegőbefűvója van, amelynek felépítése az 5. ábrán látható.



5. ábra A levegőelosztó felépítése

$Q_G \approx 1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$

<b>Az elosztó jellemzői</b>	
$Q_G$ (Nm <sup>3</sup> /h)	<b>1000</b>
Csövek száma	<b>10</b>
X (m)	0,35
Y (m)	0,2
Z (m)	0,25
<b>A csövek jellemzői</b>	
Hossz (m)	<b>2</b>
$Q_G$ (cső)(m <sup>3</sup> /h)	100
Keresztmetszeti felszín (m <sup>2</sup> )	0,02
Átmérő (m)	0,15
Áramlási sebesség (m/s)	1,57
Reynolds szám	15294,17
<b>A lyukak jellemzői</b>	
Csőenkénti lyukszám	<b>50</b>
Átmérő (m)	0.015
Lyukméret (m <sup>2</sup> )	0.009
Levegő sebesség (m/s)	3.1
Nyomásesés (Pa)/cső	14.8
Összes nyomáscsökkenés (Pa)	<b>148.2</b>

2. táblázat A levegőelosztó jellemzői

### 2.1.3. A berendezés hatékonyságának vizsgálata

A levegőbefúvó berendezések felszerelését követően a kilevegőztetés hatékonyságát a gyakorlatban is meghatároztuk. A kilevegőztető berendezés egy hónapos működése után a helyszínen mérésorozatot végeztünk, amelynek célja a következő volt:

- Nitrogén triklorid tömegmérleg számítása a bemenő, illetve a kimenő gáz- és folyadékfázisra,
- Az úszómesterek NCl<sub>3</sub> expozíciójának meghatározása.

A kiegyenlítőtartályok tömegegyensúlyának kiszámításához azonban szükséges volt egy pontos és megbízható mintavételi és analitikai módszer kidolgozására, amely alkalmas nitrogén-triklorid oldatból való kimutatására. Soulard és munkatársai kimutatták, hogy nincs megbízható abszorpciós módszer a különböző klóraminok vizes közegben történő meghatározására [8]. Egyéb módszerek, mint a fordított fázisú poláris megosztófázisú kromatográfia oktadecil-szilika töltettel, UV detektálás mellett alkalmasak a klóraminok kimutatására, de csak nagy koncentrációk esetén, mivel a klóraminok alacsony UV elnyelése miatt a kimutatási határ  $\sim 10^{-5}$  M [9]. Így ez a módszer nem megfelelő úszómedencék vizsgálatára, ahol a NCl<sub>3</sub> koncentrációja a vízben kb.  $10^{-7}$  M ( $\approx 10$  mg.m<sup>-3</sup>).

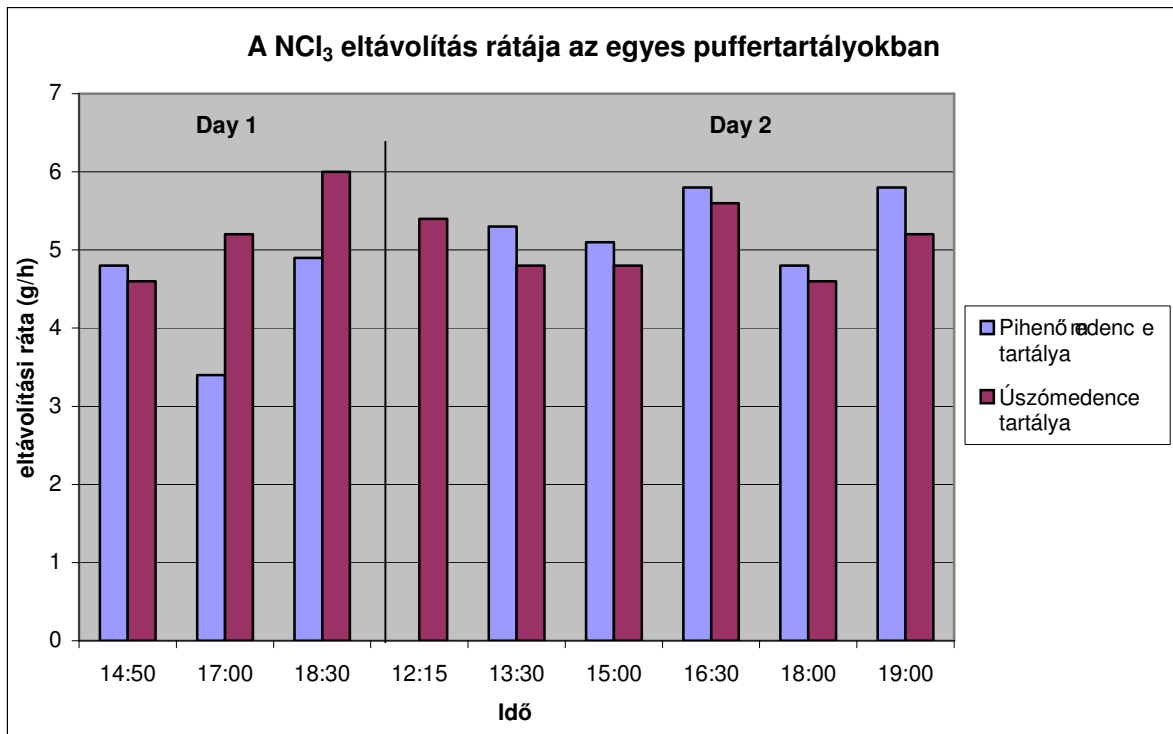
### **2.1.3.1. Mintavétel és analitikai módszer nitrogén-triklorid oldatból történő meghatározására**

A módszer alapja a nitrogén-triklorid extrakciója levegővel laboratóriumi töltött oszlopon [10-11]. Miután a triklóramin átkerült gázfázisba, a hagyományos levegőből való klóramin meghatározási módszer segítségével kimutatható [2]. Ezután egy egyszerű tömegegyensúly számítással meghatározható a víz nitrogén-triklorid koncentrációja. Ez az egyszerű és megbízható módszer nagyon kis koncentráció esetén ( $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>) is alkalmazható. Az egyéb technikák (UV, kolorimetria) érzékenysége két nagyságreddel kisebb. A jobb kimutatási határ mellett ez a módszer az üvegbe való mintavétel reprezentatív voltával kapcsolatos aggályokat is eloszlatja. A nitrogén-triklorid nagy gőznyomása miatt valóban feltehető, hogy üvegbe történő mintavétel esetén az analízisig eltelt időben csökken a vizes fázis koncentrációja. Az általunk kidolgozott módszerrel a mintavétel közel két óra, így a kapott koncentráció egy átlagértéket jelent. A kifejlesztett mintavevő berendezés használata nem nehezebb, mint az uszoda levegőjéből történő mintavétel.

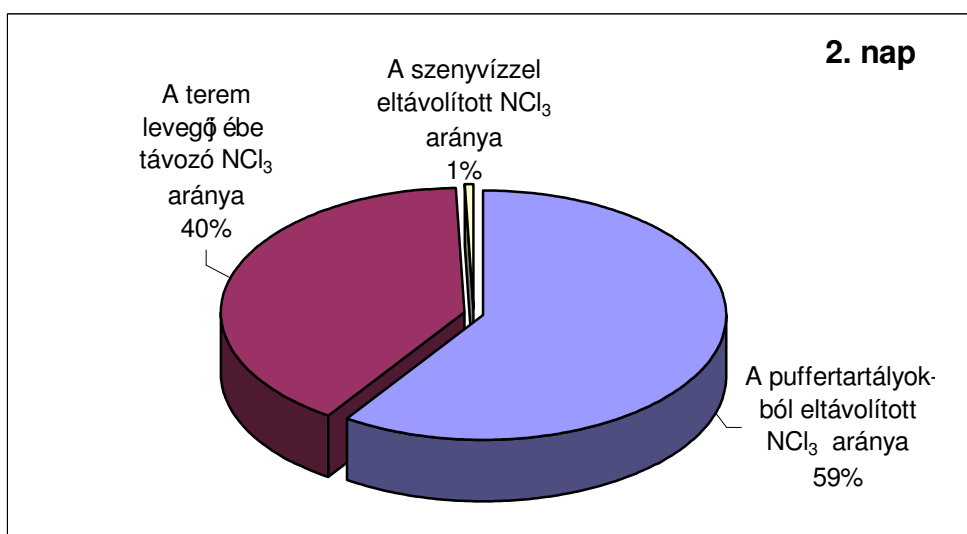
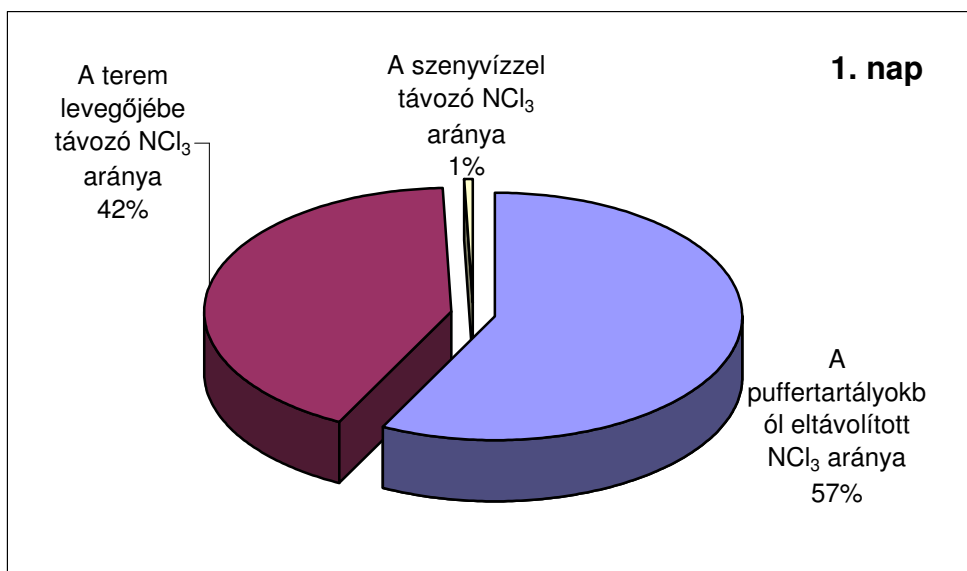
### **2.1.3.2. A kilevegőztető berendezés hatékonysága [12]**

A kilevegőztető berendezés üzembehelyezése után az uszoda levegőjének, valamint az úszó-, illetve a pihenőmedence puffertartályának be- és kifolyó vizének vizsgálata az oldott nitrogén-triklorid koncentráció kb. 75 %-os csökkenését mutatta. Ez még a várt hatékonyságnál is kedvezőbb, mivel a levegőbefúvás valós sebessége a tervezett 1000 Nm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> helyett 1600 Nm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> volt. A puffertartályok kifolyó vizében a koncentráció mindössze kb. 10 mg m<sup>-3</sup> volt. A triklóramin kilevegőztési sebessége mindkét berendezés esetében kb. 10 g h<sup>-1</sup>. A puffertartályokból kivont triklóramin az összes távozó mennyiségnek kb. 60 %-át jelenti, a fennmaradó részt az uszoda általános szellőzése távolítja el. A kilevegőztető berendezés egész nap korlátozta az oldott triklóramin koncentrációját az uszodavízben, valamint közvetlenül hozzájárult az uszoda levegőjében levő triklóramin mennyiség csökkenéséhez. Emellett az átbuborékolatott levegő, amelynek hőmérséklete az elosztóból kilépve majdnem 40 °C, néhány tized fokkal a vizet is fűti. Azt azonban megerősítettük, hogy a kilevegőztetés nem megfelelő módszer az alacsony gőznyomású klóraminok eltávolítására. Nem volt kimutatható a víz fertőtlenítőszer igényének megnövekedése.



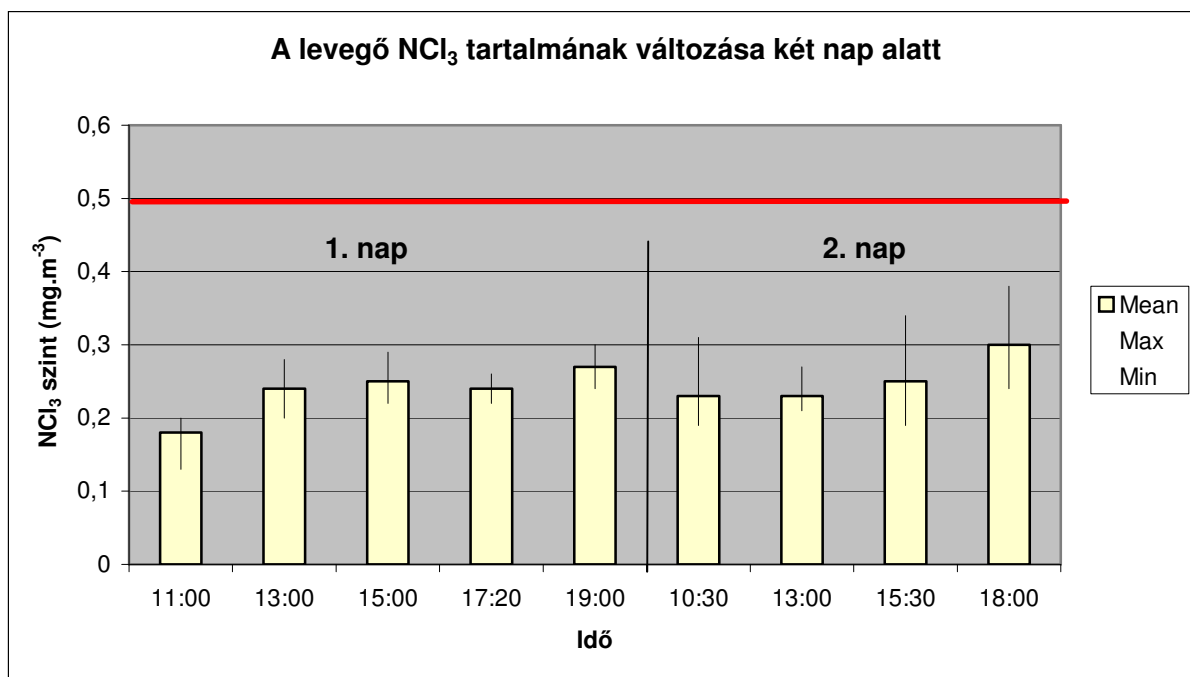


6. ábra A nitrogén-triklorid eltávolítási rátája a puffertartályokban ( $\text{g h}^{-1}$ )



7. ábra Az uszodavízből eltávolított triklóramin megoszlása

A kilevegőztető berendezés hatását az úszásoktatókra levegőminták elemzésével vizsgáltuk: a mérésorozat kétóránkénti mintavétellel két napig tartott. Az eredmények szerint az átlagos expozíció kb.  $0,2 \text{ mg m}^{-3}$  (nitrogén-trikloridban kifejezve), amely jóval alatta marad a francia  $0,5 \text{ mg m}^{-3}$ -es határértéknek. A napi látogatottság az uszodában ebben a periódusban kb. 700 fő volt, ami átlagosnak tekinthető. A legnagyobb koncentrációt este tapasztaltuk, amikor a legtöbben használták az uszodát, de az értéke akkor is  $0,4 \text{ mg m}^{-3}$  alatt maradt. Ezen felül az úszóoktatók is kevesebb irritációs tünetről számoltak be, egyenes összefüggésben a mérési eredményekkel. Korábbi mérések azt mutatták, hogy már 450 fő napi látogatottság esetén is elérte a nitrogén-triklorid koncentráció a  $0,7 \text{ mg m}^{-3}$ -t.



8. ábra A  $\text{NCl}_3$ -szint meghatározása az uszoda levegőjében két nap során

### 3. Összefoglalás

A klór, mint könnyen használható, hatékony és olcsó fertőtlenítőszer feltehetően még évekig használatban marad. A klórtartalmú szerek megfelelő felhasználási módja, valamint a helyes üzemeltetés csökkentheti mind a dolgozók terhelését, mind az általános szennyezést.

Létező kilevegőztető berendezések egyszerű adaptációjával csökkenthető az uszodák levegőjének klóramin koncentrációja. A befektetési és üzemeltetési költségek általában alacsonyabbak, mint más vízkezelő rendszereké (UV, aktív szén). A kilevegőztető rendszer nem változtatja meg a víz fizikai és kémiai jellemzőit (pH, keménység, oldott szén-dioxid, stb.)

A hatékony nitrogén-triklorid eltávolítás mellett elképzelhető, hogy a gáz-levegő érintkeztetők segítségével csökkenthető egyéb toxikus vegyületek (pl. haloformok) okozta terhelés is mind az uszodákban, mind a tisztítva árusított zöldségek előkészítével foglalkozó dolgozók esetében.

A klóraminok másik eltávolítási módja UV besugárzáson alapul. Ez a technika számos kérdést vet fel az oldott kötött klórvegyületek koncentrációjának csökkenésével, a levegőminőség javulásával, a haloformok és különösen a kloroform keletkezésével kapcsolatosan [13]. Az INRS ezzel kapcsolatosan is végez egy kiegészítő tanulmányt.

Végezetül egyes ipari társaságok a klóros vízfertőtlenítést ózonkezeléssel próbálják kiváltani. Az INRS figyelemmel kísérte olyan zöldsgéztisztítási eljárások kifejlesztését, ahol ózonnal tisztított vizet alkalmaztak, és azt tapasztalta, hogy berendezések tisztítása során a dolgozókat nagy volt a dolgozók terhelése. Munkavédelmi szempontból nincs a tisztított zöldség iparban biztonságosan használható ózonos fertőtlenítő berendezés, ezek bevezetése komoly fejlesztéseket igényel.

#### Irodalom

- [1] Héry M., Hecht G., Gerber J.M., Gendre J.C., Hubert G., Rebuffaud J., *Exposure to chloramines in the atmosphere of indoor swimming pools*, Annals of Occupational Hygiene, 39 (1995), 427-439
- [2] Héry M., Gerber J.M., Hecht G., Subra I., Possoz C., Dieudonné M., André J.C., *Exposure to chloramines in a green salad processing plant*, Annals of Occupational Hygiene, 42 (1998), 437-451
- [3] Héry M., Hecht G., Gerber J.M., Gendre J.C., Hubert G., Blachère V., Rebuffaud J., Dorotte M., *Exposition aux chloramines dans les atmosphères des halls de piscine*, INRS, Cahiers de Notes Documentaires, 156 (1994), 285-292
- [4] Gagnaire F., Azim S., Bonnet P., Hecht G., Héry M., *Comparison of the sensory irritation response in mice to chlorine and nitrogen trichloride*, Journal of Applied Toxicology, 14 (1994), 405-409
- [5] Massin N., Bohadana A., Wild P., Héry M., Toamain J.P., Hubert G., *Respiratory symptoms and bronchial responsiveness in lifeguards exposed to nitrogen trichloride in indoor swimming pools*, Occupational and Environmental Medicine, 55 (1998), 258-263
- [6] Gérardin F., Gerber J.M., Héry M., Quenis B., *Extraction de chloramines par contact gaz/liquide dans les eaux de piscines*, INRS, Cahiers de Notes Documentaires, 177 (1999), 21-29
- [7] Gérardin F., Muller-Rodriguez N., Quenis B., *Strippage de la trichloramine dans les bacs tampons des piscines - Etude de différents contacteurs gaz/liquide*, INRS, Cahiers de Notes Documentaires 184 (2000), 25-35
- [8] Soulard M., Bloc F., Hatterer A., *Etude expérimentale critique de trois méthodes absorptiométriques pour le dosage des halogènes et des halogénamines en solution aqueuse*, Analusis, 9 (1981), 35-46
- [9] Brunetto M., Colin C., Rosset R., *Chromatographie en phase liquide des chloramines*, Analusis, 15 (1987), 393-398

- [10] Holzworth G., Balmer R.G., Sony L., *The rate of chlorine and chloramines in cooling towers. Henry's law constants for flashoff.* Water Research, 18 (1984), 1421-1427.
- [11] Gérardin F., Subra I., *Mise au point d'une méthode de prélèvement et d'analyse du trichlorure d'azote en phase aqueuse,* Cahiers de Notes Documentaires, 194 (2004) 39-50.
- [12] Gérardin F., Subra I., *Intervention à la piscine Aquarive à Quimper (29), les 02 et 03 mars 2004,* Compte rendu d'intervention (2004).
- [13] Bisted O. - Activated carbon and UV for pool water treatment. 3rd International Conference on Pool Water Quality and Treatment, Cranfield University, November (2002).