

RNDr. Jaroslav ŠÁŠEK
MUDr. František KOŽÍŠEK, CSc.
Státní zdravotní ústav

Výskyt sulfanu (sirovodíku) v teplé vodě

Část 2: Kazuistiky a řešení

Hydrogen Sulfide in Hot Water Part 2: Case Studies and Remedial Measures

Recenzent
MUDr. Ariana Lajčáková, CSc.

Článek rozebírá možnosti eliminace pachových obtíží v důsledku tvorby sulfanu v teplé vodě po jejím ohřevu v zásobníkovém ohřivači vody. Současně objasňuje podmínky, za nichž dochází ke tvorbě sulfanu v ohřívané vodě, zvláště je-li zdrojem vody studna. Je popsána i zajímavá kazuistika z jednoho většího objektu s několika ohřivači. Nejvhodnějším a nejtrvalejším řešením je záměna hořčíkové anody v ohřivači za zinkovou nebo hliníkovou. Naše práce zároveň dokumentovala na hodnotách anodového proudu, proč použití hliníkové či zinkové anody je vhodnější než hořčíkové anody: tvoří se méně elektronů, aktivita desulfurikačních bakterií je nižší a následně jsou nižší i pachové problémy se sulfanem v teplé vodě.

Klíčová slova: teplá voda, zápach, sulfan, hořčíková anoda, analýza příčin

The article discusses the possibilities of elimination of odor problems due to the formation of hydrogen sulfide in warm water after its heating in the boiler. At the same time, the article clarifies the conditions under which the sulfide is formed in hot water from the boiler especially when the water source is a well. Interesting case study from one bigger premise with several heaters is presented. The most suitable and sustainable solution is to replace the magnesium anode in a boiler with zinc or aluminum ones. Our work at the same time has documented on the anode currents, why the use of aluminum or zinc anodes is more suitable than magnesium anodes: lower electron formation, low activity of sulfur bacteria and subsequently fewer odor problems with sulfide in hot water.

Keywords: hot water, odour, hydrogen sulfide, magnesium anode, analysis of causes

ÚVOD

Druhý díl článku o problematice sulfanu (sirovodíku) v teplé vodě navazuje na úvodní část [1], která pojednává podrobně o příčinách vzniku sulfanového pachu teplé vody, vyskytujícího se v některých domácnostech, převážně zásobovaných z vlastní studny. Pokud není sulfan přítomen již ve zdroji vody, je příčinou vzniku problémů v teplé vodě kombinace několika faktorů: druh obětované anody (většinou hořčíková) k ochraně ohřivačů proti korozi, výskyt a činnost desulfurikačních bakterií, chemické složení vody, zejména výskyt síranů či jiných kyslíkatých anorganických sloučenin síry, a případně ještě dalších faktorů. Na základě omezených dostupných informací byla navržena možná řešení problému, vycházející především z návrhu zdravotních úřadů v arizonském Holbrooku a Minnesotě, USA [2], [3].

Řešení problému výskytu sulfanu v teplé vodě z ohřivačů s hořčíkovou anodou pro nás znamenalo získat řadu informací a znalostí jak z oblasti technické (konstrukce ohřivačů, složení anod, způsoby zajištění antikorozní ochrany těchto zařízení), tak z oblasti elektrochemie, hydrochemie, mikrobiologie (fyziologické skupiny bakterií, zodpovědné za redukci kyslíkatých sloučenin síry) apod. Vedle šetření na místě v dotčených objektech jsme prováděli rozboru teplé a studené vody po stránce chemické i mikrobiologické. Významná byla i spolupráce jak s techniky, zajišťujícími servis zařízení na ohřev teplé vody, tak i přímo s výrobcem těchto zařízení.

ŠETŘENÍ V DOTČENÝCH OBLASTECH

Informace o místech výskytu sirovodíkového pachu teplé vody jsme získali prostřednictvím výzvy na webových stránkách Státního zdravotního ústavu (SZÚ), na kterou se nám ozvalo několik desítek osob z různých míst ČR. Většinu těchto míst jsme posléze navštívili, provedli místní šet-

ření a odebrali vzorky vody. Nejzajímavější případ představujeme níže. Ve všech případech se jednalo o použití vody z domovní studny.

Pro srovnání s teplými vodami z objektů s individuálními zdroji vody, které se ohřívají v zásobníkových ohřivačích a odkud hlavně případy výskytu sulfanu v teplé vodě pocházejí, jsme vyšetřovali také teplé vody z velkých objektů, kde se jedná o dálkové vytápění (např. v areálu SZÚ, panelové domy pražských sídlišť, např. na Praze 10) s výměníkovými stanicemi. Žádné desulfurikační bakterie v teplé vodě ve velkých objektech s výměníkovými stanicemi jsme žádnou z použitých metod [4], [5] neprokázali. Přitom tyto metody a postup vyšetření na principu MPN (metoda nejpravděpodobnějšího počtu) vykazují velmi nízkou mez detekce a prokážou i počet 1 MPN (zhruba 1 KTJ)/100 ml vody. Na druhé straně jsme nezaznamenali ani žádné stížnosti na pachové, především sirovodíkové obtíže u těchto typů teplých vod. Je však třeba dodat, že pro přípravu teplé vody se v těchto případech používá pitná voda upravená vodárensky s použitím řady postupů, jež případné desulfurikační bakterie z vody při úpravě eliminují (flokulace, filtrace, dezinfekce chlorem, provzdušňování, ozonizace apod.).

Pro úplnost je nutné uvést, že ve většině případů ohřevu vody z vlastní studny, a to ani při použití zařízení s hořčíkovou elektrodou, k pachovým potížím vůbec nedochází, v některých případech jen občas, nebo se intenzita zápalu mění v čase, popř. časem pach úplně vymizí.

V jedné lokalitě (objekt S. na Mladoboleslavsku), která nám sloužila při řešení tohoto úkolu jako hlavní výzkumná báze a která je zásobována z jednoho zdroje vody (domovní studny), jsme řešili zdánlivě velice komplikovaný případ výskytu sulfanu v teplé vodě. V objektu jsou čtyři bytové jednotky, každá s vlastním zásobníkovým ohřivačem vody, různého typu a různého stáří (viz tab. 1). Dokud objekt využíval desítky let starou, asi 5 m hlubokou šachtovou studnu s vodou po chemické i mikrobiologické stránce na hranici závadnosti, žádný pach v teplé vodě

se nikdy neobjevil. Problémy s pachem teplé vody po sulfanu začaly krátce poté, co byl objekt v roce 2014 napojen na nový, asi 50 m hluboký vrt s kvalitní podzemní vodou, vzdálený od staré studny asi 35 m. Sulfanový pach se objevil poměrně náhle, nejprve ve vodě z jednoho ohříváče (OKC 125), později a se zvyšující se intenzitou ve vodě z dalších dvou ohříváčů (OKCV 160 a OKCE 160). Teplá voda z posledního ohříváče (ENERSAN 80 P) pachové problémy neměla, přestože všechny čtyři ohříváče měly hořčíkovou anodu.

V objektu S. byla z ohříváče OKC 125 nejprve odstraněna ochranná hořčíková anoda, čímž došlo sice skokově k poklesu intenzity pachu, ale ne k úplnému vymizení. Brzy se však objevily známky koroze v podobě hnědě zabarvené vody. Proto byla do ohříváče nainstalována zinková anoda (cca 95 % Zn + 4 % Al + 1 % Cu), přičemž byl ohříváč vyčištěn a následně voda přehřátá na 80 °C. Sulfanový zápach zeslábl a od té doby prakticky vymizel, resp. se pohybuje na hranici detekovatelnosti a není nijak obtěžující.

V dalších ohříváčích byla nejprve u OKCV 160 vyměněna hořčíková anoda za hliníkovou (95 % Al + 5 % Zn) [7] a u OKCE 160 byla zatím ponechána původní anoda hořčíková [6]. Voda v zásobníku byla přehřátá na 80 °C za účelem jejich dekontaminace od mikroflóry a nastavení stejných výchozích podmínek. Pak byly oba zásobníky provozovány v běžném režimu použití (se zapnutým či vypnutým ohřevem). Byl sledován případný vývoj sulfanu senzory (průměrná prahová koncentrace pachu pro sulfan činí 10 µg/l) a byl měřen anodový proud. U ohříváče OKCV 160 s hliníkovou elektrodou došlo záhy k vymizení sulfanového pachu. U ohříváče OKCE 160 nastalo jen přechodné zlepšení, během několika málo týdnů se pach s plnou intenzitou vrátil. Proto bylo posléze i zde přikročeno k výměně hořčíkové anody za hliníkovou, a poté i zde došlo prakticky k vymizení pachu.

Měření anodového proudu

U funkční anody by měl anodový proud podle výrobců ohříváčů činit > 0,3 mA; je-li < 0,3 mA nebo žádný, je anoda nefunkční a je nutná její výměna. V případě hořčíkové anody by měl být teoreticky anodový proud významně vyšší než u zinkové či hliníkové, což názorně dokumentuje tab. 1.

Pro hliníkovou anodu jsme použili slitinu EN AW-7075, která vykazuje zhruba 95 % Al a 5 % Zn [7], zinková anoda (od výrobce) měla složení cca 95 % Zn s příměsí Al a Cu. Norma ČSN EN 12438 [6], která se týká slitiny hořčíku pro lité anody, uvádí chemické složení slitin pro anody v hmotnostních procentech. U zásobníků je obvykle použita skupina sli-

tin MgAlZn, označená jako EN-MAMgAl6Zn3; ta obsahuje hlavně hořčík (více než 90 %), dále 5 až 7 % Al, 2 až 4 % Zn, 0,2 až 1 % Mn, ostatní kovy v desetinách či setinách procent.

Chemické složení anody je zodpovědné za velikost anodového proudu [8], a tedy i za množství generovaných elektronů, resp. množství generovaného vodíku (po reakci s protony ve vodě). Ten redukuje sírany biochemickou cestou s účastí desulfurikačních bakterií na sulfan. Změnou složení anody lze změnit velikost anodového proudu, tj. množství vzniklých elektronů, jejichž nadbytečné množství stojí na začátku problémů s výskytem sulfanu v teplé vodě. Proto je řešením vyměnit hořčíkovou anodu za zinkovou či hliníkovou, čímž se sníží množství generovaných elektronů, ale je stále ještě zachována protikorozi ochrana.

Výskyt desulfurikačních bakterií

Desulfurikační bakterie jsou v prostředí dosti rozšířené; prakticky na všech lokalitách po celé České republice, kde jsme problematiku výskytu sulfanu v teplé vodě šetřili, jsme je též prokázali i ve zdrojové vodě (ve studni). Neprokázali jsme je naopak v pražské, upravované a dezinfikované vodě, či v teplé vodě z ní vyrobené. Vzhledem k tomu, že redukce síranů je biochemický proces, je přítomnost těchto bakterií nutná, k chemické redukci síranů ve vodě za normálních podmínek nedochází.

Vliv složení vody

Tvorba sulfanového pachu, kromě jiných výše uvedených faktorů, závisí i na složení, zdá se však, že se nejedná o otázku pouhé koncentrace síranů jako prekurzorů sulfanu. Z výsledků rozborů vody řady lokalit jsme nebyli schopni určit jednoznačnou závislost na určitém chemismu vody. Sírany jsou běžnou součástí podzemních i povrchových vod. Na všech námi sledovaných lokalitách, kde se sulfan v teplé vodě při ohřátí tvořil, jsme nacházeli sírany, a to v koncentracích 40 až 480 mg/l. Jak diskutujeme níže, je možné, že klíčové jsou nikoli chemické, ale dosud nesledované fyzikální vlastnosti vody.

ŘEŠENÍ PROBLEMATIKY VÝSKYTU SULFANU V TEPLÉ VODĚ Z OHŘÍVÁČŮ

Objekt S. nám při šetření přinesl dvě zásadní otázky:

1. Proč jeden ze 4 zásobníků na téže zdroji vody nevykazoval vůbec tvorbu sulfanu?
2. Proč ke tvorbě sulfanu v teplé vodě z žádného zásobníku nedocházelo dříve, kdy byl objekt zásobován z jiného zdroje vody?

Tab. 1 Charakteristika sledovaných ohříváčů v objektu S., výsledky měření anodového proudu a závady s pachem po provedených opatřeních (všechny ohříváče využívají stejný zdroj vody – novou vrtanou studnu)

Tab. 1 Characteristics of monitored heaters in the building S, results of measurement of anode current and odour deficiency after application of the measures (all heaters use the same water source – new drilled well)

Typ ohříváče	Stáří ohříváče	Druh anody po výměně	Anodový proud (mA)	Tvorba sulfanu (senzory)	Teplota vody při měření
OKC 125 (*)	13 let	Zn zinek (> 90 %)	0,33 (9. 6. 2017) 0,14 (28. 11. 2017) 0,30 (26. 4. 2018)	ne	50 °C cca 15 °C 50 °C
OKCV 160 (*)	10 let	Mg hořčík (91,5 %) (anoda před výměnou)	4,26 (9. 6. 2017) 2,84 (28. 11. 2017) 1,03 (26. 4. 2018)	ano	50 °C cca 15 °C cca 15 °C
		Al hliník (95 % Al + 5 % Zn)	0,034 (18. 10. 2018)	ne	cca 15 °C
OKCE 160 (*)	10 let	Al hliník (95 % Al + 5 % Zn)	0,14 (26. 4. 2018)	ne	cca 15 °C
Enersan 80 P (**)	cca 20 let	Mg hořčík	Proud nebylo možné z technických důvodů změřit.	ne	

(*) Výrobce Družstevní závody Dražice (ČR).

(**) Výrobce neznámý (Itálie). Hořčíková anoda v tomto ohříváči nebyla nikdy vyměňována a v době přepojení na nový zdroj vody a našeho šetření již byla spotřebována, a tedy nefunkční.

Po získání informací a znalostí při šetření v této věci na různých jiných lokalitách bylo možno na tyto otázky alespoň částečně odpovědět a navrhnout, či spíše prověřit v praxi řešení tohoto problému, doporučené v zahraničí [2], [3]. Zahraniční doporučení bohužel neobjasňují, proč někdy k tvorbě sulfanu dochází a někdy ne, proč někdy vadí a jindy nevadí hořčíková anoda.

Odpověď na první otázku zní: jeden ze 4 ohřivačů, ze kterého teplá voda nevykazovala zápach po sulfanu (typ ENERSAN, model 80 P, asi z r. 1995), neměl již roky funkční anodu, protože ji majitel nikdy neměnil, takže sice neposkytovala ochranu proti korozi, ale ani neprodukovala nadbytečné elektrony. Přesto zde nebyly žádné známky koroze, voda nebyla nikdy zabarvená. Tím ale vznikla další otázka, proč zde nedocházelo ke korozi?

Obvyklou ochranou proti korozi u ohřivačů vody je použití nerezové oceli nebo vnitřní povrchové ochrany zařízení (obvykle smaltováním) a hořčíkové anody. Vnitřní povrchová úprava zařízení vykazuje obvykle drobné vady. I když vyhovují normě (DIN 4753-3:2017 – Vnitřní povrchová úprava zařízení; koroze ochrana), snižují účinnost ochrany. V případě výše zmíněného ohřivače ENERSAN se jednalo o „výjimečný, dobře udělaný výrobek“ (vyjádření servisního technika), který nekorodoval. To se také potvrdilo při jeho náhradě za nový, kdy jsme při jeho prohlídce anodu vůbec nenašli, jen topná tělesa a mnoho uhlíčitano-vápenatých usazenin; vnitřní plášť zásobníku byl hladký, bez známek koroze.

Odpověď na druhou otázku je dána pravděpodobně rozdílnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi vody ve staré a nové studni (méně pravděpodobně rozdílným mikrobiologickým oživením obou zdrojů). Jak již bylo řečeno výše, přítomnost síranů i desulfurikačních bakterií v podzemních zdrojích pitné vody (studnách) je téměř obecná, a tak zde budou zřejmě hrát roli další, dosud nerozpoznané „vodní faktory“. Teoreticky se nabízí např. hodnota oxidačně-redukčního potenciálu (ORP), která také souvisí s obsahem volných elektronů (molekulárního vodíku) ve vodě. Některé podzemní nechlorované vody mohou mít velmi nízké, i lehce záporné hodnoty ORP.

Naše práce na hodnotách anodového proudu dokumentovala, proč je hořčíková anoda **v některých případech** nevhodná pro zajištění antikoroze (z důvodu nadměrné produkce elektronů) a vhodnější se jeví hliníková či zinková anoda. Ty produkují méně elektronů, což je vidět na hodnotách anodového proudu, který je řádově menší, především u hodnot anodového proudu, měřených v provozním režimu zásobníků, tj. při teplotě 50 °C, viz tab. 1.

ZÁVĚRY

Na základě našich zkušeností můžeme jako nejlepší možnost a nejtrvalejší řešení, jak ovlivnit tvorbu nadměrného množství elektronů v teplé vodě ze zásobníků, na jejímž konci stojí vznik pachových stop po sulfanu, uvést **výměnu ochranné protikorozi anody v ohřivači** za takovou, která jich generuje méně. Výměnou nejčastěji používané hořčíkové anody za zinkovou nebo hliníkovou se obvykle problém okamžitě vyřeší (zároveň s výměnou anody je nutné zásobník pořádně vypláchnout čistou vodou, aby se odstranily stopy sulfanu, případně též následně přehřát vodu na 80 °C za účelem její dezinfekce). Typ hořčíkové anody obvykle používaný v ohřivačích obsahuje vysoký podíl hořčíku a ve srovnání s hliníkovou či zinkovou anodou nízké podíly hliníku, zinku, manganu a dalších kovů, a proto generuje daleko vyšší množství elektronů. Toto řešení, byť neefektivnější, u nás naráží na praktický problém, protože výrobci a prodejci ohřivačů zinkové nebo hliníkové elektrody k prodeji nenabízejí. Znamená to tedy nutnost objednat si takovou elektrodu v zahraničí (nabízí je řada e-shopů), pak ale může nastat problém se šroubením, které nemusí být kompatibilní s ohřivačem jiného výrobce. V takovém případě pak musí zámečník upravit elektrodu na správné šroubení. Pokud už je

toto nutné, vyjde možná levněji koupit si na tuzemském trhu hliníkovou tyč potřebných rozměrů (o průměru 25 až 30 mm), uříznout z ní asi 35 až 50 cm délky a upravit na šroubení z vašeho ohřivače. I tento postup jsme vyzkoušeli a je funkční (použili jsme hliníkovou kruhovou tyč lisovanou typ 7075.T6511, tedy s vyšším obsahem Zn – AlZn5,5MgCu).

Další možností je **odpojit anodu** vůbec a zrušit tak protikorozi ochranu zařízení, což přináší sice rychlou úlevu od produkce sulfanu, může však záhy vést ke korozi vnitřního pláště zásobníku (pokud není z nerezové oceli nebo nemá dokonalý nekorozní povlak) a k produkci rezavě zabarvené vody. Je tedy zřejmé, že se mohou objevit jiné problémy, a nejedná se proto o komplexní a udržitelné řešení.

Jinou možností je **tepelná dezinfekce** celého systému teplé vody, tedy přehřátí vody v zásobníku na 70 až 80 °C na několik hodin a následný proplach teplého rozvodu vody, nebo **chemická dezinfekce** chlorem či jiným vhodným biocidem. Tento postup sice přináší krátkodobou úlevu od produkce sulfanu, ale nepředstavuje řešení podstaty problému, takže po několika týdnech se obvykle hodnoty sulfanu vrátí na původní úroveň.

Možností je též použít **jiný systém protikoroziho zajištění ohřivačů** než systém katodické ochrany s obětovanou elektrodou (např. aktivní katodická ochrana s titanovou elektrodou a vloženým stejnosměrným proudem), nebo použít anodickou protikorozi ochranu. To by reálně představovalo pořídit si takovou značku ohřivače, která tento typ ochrany využívá.

Existují také technické možnosti **odstraňování sulfanu z vody** pro různé jeho koncentrace ve vodě. To by však znamenalo další náklady na úpravu vody, které by byly jistě vyšší, než v případě záměny hořčíkové anody za hliníkovou či zinkovou.

Kontakt na autora: jaroslav.sasek@szu.cz

Poděkování: Podpořeno MZ ČR – RVO (Státní zdravotní ústav – SZÚ, IČ 75010330). Děkujeme také manželům Pfeiferovým a pracovníkům Družstevních závodů Dražice-strojírna s.r.o. za technickou spolupráci na tomto projektu.

Použité zdroje:

- [1] ŠAŠEK, J., KOŽIŠEK, F. Výskyt sulfanu (sirovodíku) v teplé vodě. Část 1: Teoretický rozbor problému. *Vytápění, větrání, instalace*. 2016, 25(4): 208–210.
- [2] *My Water Smells Like Rotten Eggs! The Problem: Hydrogen Sulfide*. Navajo County Health Department, Holbrook, Arizona, b.d.
- [3] *Why Does My Water Smell Like Rotten Eggs? Hydrogen Sulfide and Sulfur Bacteria in Well Water*. Minnesota Department of Health, Well Management Section, Environmental Health Division. Saint Paul, b.d.
- [4] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19. ed. APHA, Washington, DC. 1995.
- [5] ŠTĚPÁNEK, M. a kol. *Biologické metody vyšetřování vod ve zdravotnictví*. Avicenum, Praha 1982.
- [6] ČSN EN 12438 (2000). Hořčík a slitiny hořčíku – Slitiny hořčíku pro lite anody.
- [7] ČSN EN 573-3 (2014). Hliník a slitiny hliníku – Chemické složení a druhy tvářených výrobků. Část 3: Chemické složení a druhy výrobků.
- [8] Řada napětí kovů [online]. Dostupné z: <http://www.e-chembook.eu/rada-napeti-kovu>

Technika a design čistých prostorů

Pro významný biotechnologický podnik v Belgii postavila firma Daldrop+Dr.Ing. Huber GmbH z Neckarailfingen výrobní prostory s 9 500 m² čistých prostor Shelmeq. Na barevné provedení a design jsou kladeny zvláštní požadavky. Zvláštní zřetel je brán na vysoké stropy a těsné chodby. Třídění prostorů je: třída A 50 m³, třída B 250 m³, třída C 2 200 m³, třída D 6 000 m³ a kontrolované, avšak neklasifikované prostory 1 000 m³. Zvláště dobře bylo naplánováno osvětlení a konstrukce stropů. U větrání se počítá s centrální přípravou vzduchu a s decentrálním odvětráváním. Celková spotřeba vzduchu je 832 000 m³/h.

Pramen: *Technik hoch zwei*, č. 01/2018, s. 14

(AB)