

Magdalena Domańska, Janusz Łomotowski

Badania nad szybkością zaniku chloru i dwutlenku chloru w wodzie w sieci wodociągowej

Na jakość wody w systemie wodociągowym wpływa wiele czynników związanych z procesami zachodzącymi zarówno w wodzie, jak również na granicy faz woda–ścianki urządzeń technologicznych kontaktujących się z wodą. O jakości wody u odbiorców decydują złożone procesy chemiczne, biochemiczne i fizykochemiczne, które zależą od stanu technicznego urządzeń i materiałów, z jakich są one wykonane, czasu przebywania wody w systemie oraz jakości wody wprowadzanej do systemu wodociągowego [1–4].

Woda stabilna chemicznie nie ma tendencji do rozpuszczania materiałów, z którymi się styka, ani też do wytrącania w postaci osadów związków rozpuszczonych w niej zawartych. Skutki braku stabilności chemicznej wody zależą od materiału, z jakim się kontaktuje i są bardziej widoczne w przypadku rurociągów ulegających korozji [5–6]. Biologiczna stabilność wody jest związana zarówno z brakiem mikroorganizmów w wodzie wprowadzanej do systemu, jak również brakiem substratów pokarmowych dla mikroorganizmów mogących przedostawać się do wody. Utrzymanie takiego stanu nie jest możliwe bez procesu dezynfekcji [7].

Stworzenie warunków do rozwoju mikroorganizmów może skutkować pojawieniem się biofilmu na wewnętrznych ściankach rurociągów i znacznym pogorszeniem jakości wody w całym systemie dystrybucji [8,9]. Czynniki te mają bezpośredni wpływ na kinetykę zmian stężenia dezynfektantów w wodzie stosowanych w celu ochrony przed wtórnym rozwojem mikroorganizmów w systemie wodociągowym [10]. Ponadto czynnikami wpływającymi na zawartość chloru i dwutlenku chloru są temperatura, dawka dezynfektanta, a także zawartość substancji organicznych w wodzie [11]. Ten ostatni czynnik ma wpływ nie tylko na tworzenie środowiska dogodnego do rozwoju mikroorganizmów, ale przede wszystkim na możliwość powstawania ubocznych produktów dezynfekcji wody [12–14].

Podjęmowano wiele prób modelowania zmian jakości wody w systemach wodociągowych, w tym zaniku środka

dezynfekcyjnego [15–17]. W badaniach nad zanikiem dezynfektanta w wodzie wodociągowej wykorzystywano stacjonarne lub dynamiczne modele hydrauliczne, pozwalające na określenie czasu przebywania wody w systemie wodociągowym oraz ustalano w warunkach laboratoryjnych lub technicznych współczynniki szybkości zaniku dezynfektanta. Wartości współczynnika zaniku są zależne od jakości wody wodociągowej i warunków panujących w danym systemie dystrybucji wody [18–21]. Najczęściej przyjmuje się, że wartości stałej szybkości zaniku chloru lub dwutlenku chloru nie ulegają zmianie w systemie wodociągowym. Przeprowadzone w niniejszej pracy badania miały określić poprawność tego założenia.

Badania wartości stałych zaniku chloru i dwutlenku chloru w wodzie wodociągowej

Wykonano badania nad szybkością zaniku chloru i dwutlenku chloru w wodzie oczyszczonej pobranej z 14 stacji wodociągowych zlokalizowanych na Dolnym Śląsku. Do każdej z próbek dodano odpowiednią dawkę dezynfektanta i po 5 min oznaczono stężenie chloru lub dwutlenku chloru. Różnicę pomiędzy dawką a stężeniem dezynfektanta po 5 min nazwano pięciominutowym zapotrzebowaniem na chlor lub dwutlenek chloru. Stężenie dezynfektanta po 5 min traktowano jako jego stężenie początkowe. Po określonym czasie oznaczono stężenie dezynfektanta w badanych wodach. Oznaczenie chloru i dwutlenku chloru w wodzie wykonano metodą DPD z wykorzystaniem spektrofotometru [22]. Obserwowane zmiany stężeń dezynfektantów modelowano równaniem kinetyki reakcji pierwszego rzędu:

$$c(t) = c(0)\exp(-kt) \quad (1)$$

w którym:

$c(0)$ – początkowe stężenie dezynfektanta, g/m^3

k – stała szybkości zaniku dezynfektanta w wodzie, $1/\text{h}$

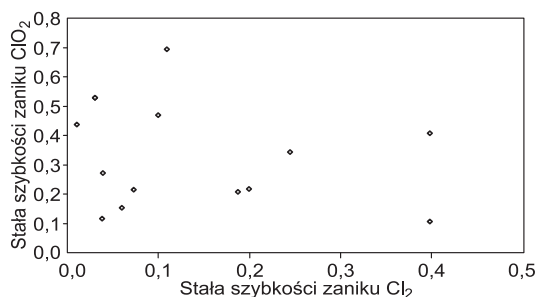
t – czas, h

Na rysunku 1 przedstawiono wartości stałych szybkości zaniku chloru i dwutlenku chloru, wyznaczonych w warunkach laboratoryjnych. Można stwierdzić, że wartości tych stałych w tej samej wodzie nie były ze sobą skorelowane.

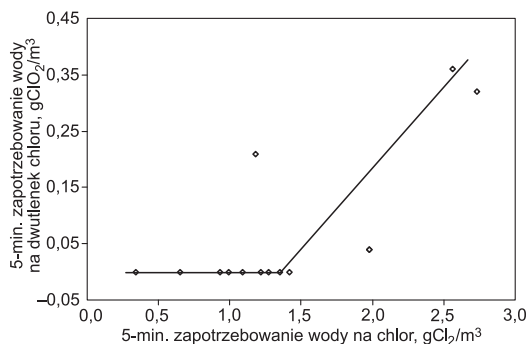
Badania wykazały, że przy pięciominutowym zapotrzebowaniu na chlor mniejszym od około $1,4 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ nie obserwowano zużycia dwutlenku chloru w czasie pierwszych 5 min (rys. 2).

Mgr inż. M. Domańska: Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, Katedra Budownictwa i Infrastruktury, pl. Grunwaldzki 24, 50–363 Wrocław magdalena.domanska@up.wroc.pl

Dr hab. inż. J. Łomotowski: Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25–314 Kielce; Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, Katedra Budownictwa i Infrastruktury, pl. Grunwaldzki 24, 50–363 Wrocław, janusz.lomotowski@up.wroc.pl

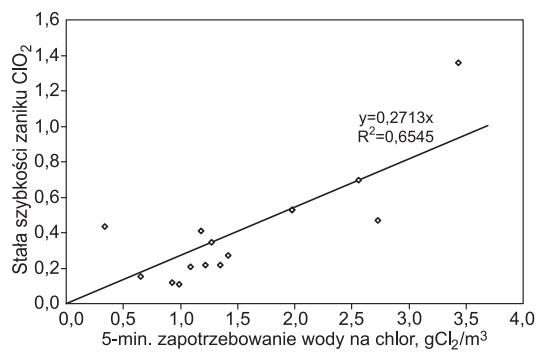


Rys. 1. Punkty określone przez pary wartości stałych zaniku chloru i dwutlenku chloru w tej samej wodzie
Fig. 1. Points defined by pairs of values of the coefficients of chlorine decay and chlorine dioxide decay in the same water



Rys. 2. Zależność pomiędzy 5-min. zapotrzebowaniem wody na chlor a 5-min. zapotrzebowaniem wody na dwutlenek chloru
Fig. 2. Relation between 5-minute chlorine demand and 5-minute chlorine dioxide demand

Wraz ze wzrostem pięciominutowego zapotrzebowania wody na chlor powyżej tej wartości stwierdzono zwiększenie zużycia dwutlenku chloru w czasie pierwszych 5 min kontaktu tego dezynfektanta z wodą. Wykazano istnienie korelacji pomiędzy pięciominutowym zapotrzebowaniem wody na chlor, a stałą szybkości zaniku dwutlenku chloru w wodzie (rys. 3).

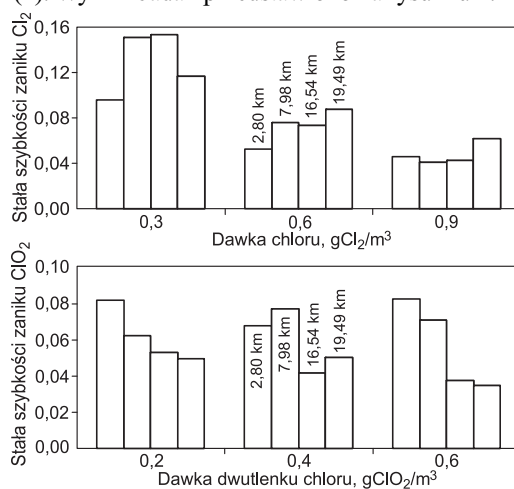


Rys. 3. Zależność pomiędzy stałą szybkości zaniku dwutlenku chloru w wodzie a 5-min. zapotrzebowaniem wody na chlor
Fig. 3. Relation between the rate constant of chlorine dioxide decay in the water and the 5-minute chlorine demand of the water

Skorelowanie stałej szybkości zaniku dwutlenku chloru z pięciominutowym zapotrzebowaniem wody na chlor sugeruje, że o szybkości zaniku dwutlenku chloru w systemie wodociągowym decyduje ilość związków obecnych w wodzie podatnych na utlenianie. Ilość tych związków będzie ulegała zmianie w czasie transportu wskutek obecności dezynfektanta w wodzie wodociągowej oraz procesów zachodzących w rurociągach. Można postawić hipotezę, że stała zaniku chloru (dwutlenku chloru) będzie ulegać zmianie w czasie transportu wody. W celu potwierdzenia prawdziwości tej tezy przeprowadzono badania testowe próbek wody pobranych z rurociągu tranzytowego.

Badania wody z rurociągu tranzytowego

Wodę do badań pobrano z czterech punktów znajdujących się na odcinku tranzytowym wrocławskiego systemu wodociągowego. Punkty poboru próbek wody zlokalizowane były w odległości kolejno 2,8 km, 7,98 km, 16,54 km i 19,49 km od zakładu oczyszczania wody. Na podstawie parametrów technicznych rurociągu i miesięcznego poboru wody określono czas przetrzymania wody w rurociągu (tzw. wiek wody). Do pierwszego punktu poboru prawdopodobny wiek wody określono na 0,7 d, a na kolejnych odcinkach odpowiednio 2,0 d, 3,5 d i 4,8 d. W próbkach wody pobranych do badań stwierdzono szczątkowe ilości dezynfektanta. Pobrane próbki wody poddano w warunkach laboratoryjnych powtórnej dezynfekcji chlorem (dwutlenkiem chloru), przy zachowaniu temperatury panującej we wnętrzu rurociągu. Zastosowano dawki chloru $0,3 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$, $0,6 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ i $0,9 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ oraz dwutlenku chloru $0,2 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$, $0,4 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ i $0,6 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$. Po czasie 12 h określono stałą kinetyki zaniku chloru (dwutlenku chloru) zgodnie z równaniem (1). Wyniki badań przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Zmiana stałych szybkości zaniku chloru i dwutlenku chloru w wodzie w miarę odległości od zakładu wodociągowego
Fig. 4. Variations in the rate constants of chlorine decay and chlorine dioxide decay in the water as a function of distance from the Water Treatment Plant

Stwierdzono wpływ początkowego stężenia dezynfektanta na wartość stałej szybkości jego zaniku. Wraz ze wzrostem początkowej dawki dezynfektanta malała wartość stałej szybkości zaniku [11]. Przeprowadzane badania wykazały, że w miarę oddalania się od stacji wodociągowej obserwowano wzrost stałej szybkości zaniku chloru, odwrotnie niż w przypadku dwutlenku chloru. Zaobserwowane zjawisko wymaga prowadzenia dalszych badań. Została potwierdzona teza, że przyjmowanie stałych wartości stałej szybkości zaniku przy modelowaniu zmian zawartości dezynfektantów w całej sieci wodociągowej nie jest podejściem właściwym.

Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że w przypadku wody, która charakteryzuje się dużym natychmiastowym zapotrzebowaniem na chlor następuje szybszy zanik dwutlenku chloru w wodzie. Zatem nie jest prawdziwa teza, że dwutlenek chloru w systemach wodociągowych ulega wolniejszemu zanikowi, w porównaniu do chloru. Szybkość zaniku dwutlenku chloru zależy od składu wody poddawanej dezynfekcji. Stałe szybkości zaniku dezynfektantów powinny być zatem ustalane w przypadku każdego systemu wodociągowego.

Badania wody z eksploatowanego rurociągu tranzytowego wykazały różnice w kinetyce zaniku chloru i dwutlenku chloru w czasie przepływu wody w sieci wodociągowej. Uzyskane wyniki wskazują na potrzebę prowadzenia indywidualnych badań nad szybkością zaniku dezynfektantów w celu prognozowania ich stężeń w wodzie transportowanej systemem wodociągowym. Przeprowadzenie badań technologicznych jest niezbędne, zwłaszcza w przypadku zmiany dezynfektanta, a także przy ustalaniu punktów dodatkowej dezynfekcji wody w rozległych systemach wodociągowych.

Badania wykonano w ramach projektu współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

LITERATURA

1. A.L.KOWAL: Przyczyny i zapobieganie zmianom jakości wody w systemach wodociągowych. *Ochrona Środowiska* 2003, vol. 25, nr 4, ss. 3–6.
2. J.ŁOMOTOWSKI: Przyczyny zmian jakości wody w systemach wodociągowych. *Monografie Instytutu Badań Systemowych PAN* 2007, Seria Badania Systemowe, tom 55.
3. M.ZHANG, M.J.SEMMENS, D.SCHULER, R.M.HOZALSKI: Biostability and microbiological quality in a chloraminated distribution system. *Journal AWWA* 2002, Vol. 94, No. 9, pp. 112–122.
4. J.T.O'CONNOR, L.HASH, A.B.EDWARDS: Deterioration of water quality in distribution systems. *Journal AWWA* 1975, Vol. 67, No. 3, pp. 113–116.
5. L.A.ROSSMAN: The effect of advanced treatment on chlorine decay in metallic pipes. *Water Research* 2006, Vol. 40, pp. 2493–2502.
6. N.B.HALLAM, J.R.WEST, C.F.FORSTER, J.C.POWELL, I.SPEBCER: The decay of chlorine associated with the pipe wall in water distribution systems. *Water Research* 2002, Vol. 36, No. 14, pp. 3479–3488.
7. M.ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Skutki braku stabilności biologicznej wody wodociągowej. *Ochrona Środowiska* 2003, vol. 25, nr 4, ss. 7–12.
8. P.J.OLLOS, P.M.HUCK, R.M.SLAWSON: Factors affecting biofilm accumulation in model distribution systems. *Journal AWWA* 2003, Vol. 95, No. 1, pp. 87–97.
9. W.LU, L.KIÉNÉ, Y.LÉVI: Chlorine demand of biofilms in water distribution systems. *Water Research* 1999, Vol. 33, No. 3, pp. 827–835.
10. M.ŚWIDERSKA-BRÓŹ, M.WOLSKA: Przyczyny zużycia chloru wolnego w systemie dystrybucji wody. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 3, ss. 19–24.
11. P.VIEIRA, S.T.COELHO, D.LOUREIRO: Accounting for the influence of initial chlorine concentration, TOC, iron and temperature when modelling chlorine decay in water supply. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua* 2004, pp. 453–467.
12. G.HUA, D.A.RECKHOW: Comparison of disinfection by-products formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Research* 2007, Vol. 41, pp. 1667–1678.
13. E.VESCHETTI, B.CITTADINI, D.MARESCA, G.CITTI, M.OTTAVIANI: Inorganic by-products in waters disinfected with chlorine dioxide. *Microchemical Journal* 2005, Vol.79, pp. 165–170.
14. R.SADIQ, M.J.RODRIGUEZ: Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence. *Sci. of the Total Env.* 2006, No. 321, pp. 21–46.
15. M.BESNER, V.GAUTHIER, B.BARBEAU, R.MILLETTE, R.CHAPLEAU, M.PRÉVOST: Understanding distribution system water quality. *Journal AWWA* 2001, Vol. 93, No. 7, pp. 101–114.
16. B.WARTON, A.HEITZ, C.JOLL, R.KAGI: A new method for calculation of the chlorine demand of natural and treated waters. *Water Research* 2006, Vol. 40, pp. 2877–2884.
17. U.OLSIŃSKA, K.SKIBIŃSKA: Modelowanie zmian jakości wody w systemie dystrybucji. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 2, ss. 34–40.
18. A.ROSSMAN, R.A.BROWN, P.C.SINGER, J.R.NUCKOLS: DBP formation kinetics in a simulated distribution system. *Water Research* 2001, Vol. 35, No. 14, pp. 3483–3489.
19. W.E.ELSHORBAGY, H.ABU-QDAIS, M.K.ELSHEAMY: Simulation of THM species in water distribution systems. *Water Research* 2000, Vol. 34, No. 13, pp. 3431–3439.
20. S.H.MAIER, R.S.POWELL, C.A.WOODWARD: Calibration and comparison of chlorine decay models for a test water distribution system. *Water Research* 2000, Vol. 34, No. 8, pp. 2301–2309.
21. F.HUA, J.R.WEST, R.A.BARKER, C.F.FORSTER: Modelling of chlorine decay in municipal water supplies. *Water Research* 1999, Vol. 33, No. 12, pp. 2735–2746.
22. Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA, WEF, 21th Edition, 2005.

Domanska, M., Lomotowski, J. Rate of Chlorine and Chlorine Dioxide Decay in the Water-pipe Network. *Ochrona Środowiska* 2009, Vol. 31, No. 4, pp. 47–49.

Abstract: This paper presents original results of a study on the rate of chlorine and chlorine dioxide decay in treated water. Samples were taken from 14 water distribution systems which are in service in Lower Silesia. The study has revealed that when the water is characterized by a high 5-minute chlorine demand, the decay of chlorine dioxide occurs at a faster rate. It is therefore necessary to verify the thesis that the decay of chlorine dioxide in the water distribution system proceeds at a slower rate than the decay of chlorine. It has furthermore been observed that the value of the rate constant of disinfectant decay undergoes

changes during tap water transport. The investigations into a segment of Wrocław's water pipeline have revealed differences in the kinetics between chlorine decay and chlorine dioxide decay during water flow in the water-pipe network. The results obtained corroborate the necessity of conducting point tests to determine the local rate of decay for both the disinfectants in the water with the aim to predict their concentrations in the entire water distribution system. Such tests are indispensable when replacing the disinfectant used with another one, or when determining additional disinfection points in large water distribution systems.

Keywords: Tap water, disinfection, chlorine, chlorine dioxide, rate constant of disinfectant decay.