

Izabela Zimoch

Modelowanie zmian zawartości trójhalemetanów w wodzie wodociągowej

Pomimo podjęcia wszelkich możliwych i ekonomicznie uzasadnionych środków zapobiegawczych, praktycznie nie ma możliwości pełnego zabezpieczenia wody dostarczonej odbiorcom przed potencjalną możliwością zmiany jej składu. Wdrażanie wysokoefektywnych procesów technologicznych zapewnia uzyskanie wymaganej skuteczności oczyszczania wody (stabilność chemiczna i biologiczna), jednak nie przekłada się to bezpośrednio na minimalizację ryzyka zmian jakości wody w sieci. Konsekwencją zmniejszenia zapotrzebowania na wodę są małe prędkości przepływu, a co za tym idzie – długi czas przebywania wody w sieci wodociągowej (kilka–kilkanaście dób) oraz zmienne kierunki przepływu wody w sieci, co powoduje odkładanie się na przewodach osadów, nie tylko mineralnych ale również organicznych (biofilm) [1, 2]. Takie uwarunkowania pracy sieci wodociągowej w obecności chloru w wodzie zwiększają ryzyko powstawania w niej trójhalemetanów (THM). Modelowanie matematyczne zmian jakości wody w systemie wodociągowym jest zadaniem trudnym i złożonym. Pomimo złożoności tych zagadnień podejmowane są próby szacowania zagrożenia zmian jakości wody w sieci wodociągowej, m.in. w funkcji zmian zawartości chloru i THM w transportowanej wodzie [3–8].

Podstawy teoretyczne modeli jakościowych

Transport, mieszanie i zmiana ilości rozpatrywanej substancji w wodzie wodociągowej są podstawowymi procesami fizycznymi i chemicznymi, które winny być uwzględniane podczas symulacji zmian jakości wody w sieci. Substancje organiczne i nieorganiczne występujące w wodzie w modelach jakościowych traktowane są jako:

– zachowawcze (niereaktywne), czyli takie, które nie biorą udziału w żadnych procesach chemicznych i biologicznych w czasie transportu wody,

– niezachowawcze (reaktywne), czyli takie, których zawartość w wodzie zmienia się w czasie i przestrzeni na skutek zachodzących reakcji chemicznych i biologicznych.

Doświadczenia literaturowe [3–16] wykazały, że procedury analityczne symulacyjnych modeli jakościowych transportu wody w sieci wodociągowej oparte są na bilansie masy substancji w strumieniu wody. W modelach tych dla obydwóch typów substancji uwzględniony jest mechanizm ich transportu (transport adwekcyjny i dyspersyjny) oraz w przypadku substancji reaktywnej uwzględniana jest

kinetyka reakcji. Ogólne równanie bilansu masy w przypadku substancji reaktywnej w modelu dwuwymiarowym ma postać:

$$\frac{\partial c_A(x, r, t)}{\partial t} + v(x, r, t) \frac{\partial c_A(x, r, t)}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 c_A(x, r, t)}{\partial x^2} + D_r \frac{\partial^2 c_A(x, r, t)}{\partial r^2} + R_A(c_A, c_{D_i}, k_A, n_i) = 0 \quad (1)$$

w której:

$c_A(x, r, t)$ – zawartość substancji (A) w strumieniu wody po czasie (t) w punkcie (x, r), g/m³

x – odległość wzdłuż rurociągu od jego początku, m

r – odległość od środka rurociągu, m

t – czas transportu wody, s

v(x, r, t) – profil prędkości wody, m/s

D_x – współczynnik dyspersji osiowej, m²/s

D_r – współczynnik dyspersji promieniowej, m²/s

$v(x, r, t) \frac{\partial c_A(x, r, t)}{\partial x}$ – funkcja opisująca transport adwekcyjny w osi rurociągu

$D_x \frac{\partial^2 c_A(x, r, t)}{\partial x^2}$ – funkcja opisująca transport dyspersyjny w osi rurociągu

$D_r \frac{\partial^2 c_A(x, r, t)}{\partial r^2}$ – funkcja opisująca transport dyspersyjny promieniowy

$R_A(c_A, c_{D_i}, k_A, n_i)$ – funkcja opisująca kinetykę reakcji w zależności od ilości substancji reaktywnej (A) i innych domieszek wody (c_{D_i}) biorących udział w reakcji oraz parametrów określających rząd i warunki jej przebiegu:

$$R_A(c_A, c_{D_i}, k_A, n_i) = \frac{dc_A}{dt} = \pm k_A c_A^a c_{D_1}^{n_1} c_{D_2}^{n_2} \dots c_{D_N}^{n_N} \quad (2)$$

w której:

k_A – współczynnik szybkości reakcji, 1/s

$c_A, c_{D_1}, \dots, c_{D_N}$ – zawartość substancji A, D₁, ..., D_N, g/m³

a, n_1, \dots, n_N – wykładniki reakcji substancji A, D₁, ..., D_N ($a + n_1 + \dots + n_N = n_i$)

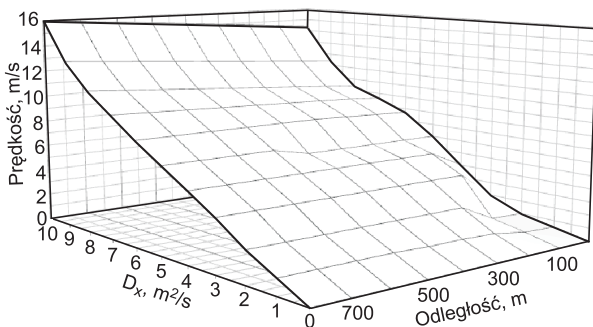
W przypadku modelowania substancji niereaktywnej w równaniu (1) człon funkcji opisującej kinetykę reakcji $R_A(c_A, c_{D_i}, k_A, n_i)$ przyjmuje wartość zero.

Dwuwymiarowa postać modelu uwzględnia zmiany stężenia substancji reaktywnej (A) wywołane nie tylko transportem strumienia wody wzdłuż osi rurociągu, ale również będące efektem transportu dyspersyjnego promieniowego w kierunku biofilmu i ścian przewodu [10–12, 14, 17–20]. Rozwiązanie powyższego modelu jest zadaniem pracochłonnym i bardzo trudnym wymagającym rozważenia w procedurach analitycznych różnorodnych przypadków

eksploatacji sieci z uwzględnieniem zarówno rozmiaru przewodu, charakteru przepływu, wielkości współczynnika dyfuzji oraz jego związku z prędkością przepływu strumienia wody.

W celu uproszczenia postaci równania bilansu masy (1) w licznych rozważaniach naukowych [4, 9, 13, 16, 17, 20] w modelach jakościowych pomijany jest człon promieniowego transportu dyspersyjnego, a udział tego zjawiska w zmianie ilości substancji (A) ujęty jest w modelu kinetyki reakcji, w postaci stałej szybkości. Ponadto dla większości warunków hydraulicznych panujących w sieci wodociągowej (przepływ turbulentny), w pełni uzasadnione jest założenie, że zmiana zawartości substancji reaktywnej (A) na skutek transportu adwekcyjnego strumienia wody dominuje nad osiowym transportem dyspersyjnym. Jednakże w okresach niewielkiego poboru wody w systemie, występujących najczęściej w godzinach nocnych, kiedy prędkości przepływu zmniejszają się istotnie (ruch laminarny), zmiany ilości substancji reaktywnej mogą w znaczącym stopniu wynikać z transportu dyspersyjnego [4, 10, 11].

Jak wykazały badania opisane w pracy [4], wpływ rodzaju transportu na zmianę ilości substancji w strumieniu wody jest ściśle określony związkiem pomiędzy graniczną prędkością przepływu i współczynnikiem dyspersji w określonym położeniu osiowym. Zależność między prędkością przepływu i współczynnikiem dyspersji (rys. 1), zapewniająca przepływ w sieci wodociągowej w obszarze poniżej płaszczyzny granicznej, określa wpływ procesu dyspersji na zmianę ilości substancji (A). W sytuacji odwrotnej, tj. gdy punkt charakterystyki prędkości i współczynnika dyspersji leży powyżej płaszczyzny granicznej, wówczas udział procesu dyspersji w zmianie ilości substancji (A) jest nieistotny, a w modelowaniu jakościowym, w równaniu bilansu masy, uwzględnia się jedynie osiowy przepływ adwekcyjny.



Rys. 1. Uwarunkowania transportu dyspersyjnego i adwekcyjnego w rurociągu

Fig. 1. Conditions for the occurrence of dispersive and advective transport in the pipeline

Zatem w warunkach hydraulicznych panujących w sieci wodociągowej, odpowiadających w większości przepływowi turbulentnemu, w pełni uzasadnione jest przyjęcie uproszczenia równania zmian stężenia substancji (A) w czasie z postaci (1) do postaci jednowymiarowej (3), uwzględniającej jedynie transport adwekcyjny i kinetykę reakcji:

$$\frac{\partial c_A(x,r,t)}{\partial t} + v(x,r,t) \frac{\partial c_A(x,r,t)}{\partial x} + R_A(c_A, c_D, k_A, n_i) = 0 \quad (3)$$

przy warunkach początkowych i brzegowych w postaci $c_A(x,0) = c_A^*(x)$, $c_A(0,t) = c_A^{**}(t)$, w której $c_A^*(x)$ i $c_A^{**}(t)$ są znanymi funkcjami zawartości substancji reaktywnej (A), zależnymi odpowiednio od położenia (x) i czasu (t).

W modelach jakościowych zmiana stężenia substancji reaktywnej (A) jest skutkiem procesów chemicznych zachodzących zarówno w strumieniu wody, jak i na ściankach przewodów wodociągowych. Procesy chemiczne w strumieniu wody najczęściej przedstawia się następującą zależnością, jako kinetykę reakcji n-tego rzędu:

$$R_{A,b}(c_{A,b}, k_b, n) = \frac{dc_{A,b}}{dt} = k_b c_{A,b}^n \quad (4)$$

w której:

$R_{A,b}(c_{A,b}, k_b, n)$ – funkcja kinetyki reakcji n-tego rzędu w strumieniu wody, g/m^3s

$c_{A,b}$ – zawartość substancji (A) w strumieniu wody, g/m^3

k_b – stała szybkości reakcji n-tego rzędu w strumieniu wody, $(g/m^3)^{(1-n)}/s$

W przypadku reakcji chemicznych z granicznym stężeniem określającym zakres zmian ilości substancji (A) w strumieniu wody, równanie kinetyki (4) przyjmuje postać:

– reakcja przyrostu:

$$\forall_{\substack{n>0 \\ k_b>0}} R_{A,b}(c_{A,b}, c_L, k_b, n) = k_b (c_L - c_{A,b}) c_{A,b}^{n-1} \quad (5)$$

– reakcja zaniku:

$$\forall_{\substack{n>0 \\ k_b<0}} R_{A,b}(c_{A,b}, c_L, k_b, n) = k_b (c_{A,b} - c_L) c_{A,b}^{n-1} \quad (6)$$

W rozpatrywanych modelach jakościowych kinetyka zmian ilości substancji (A) na powierzchni ścian rurociągu została wyrażana równaniem:

$$R_{A,w}(c_{A,w}, k_w, n) = \frac{dc_{A,w}}{dt} = \frac{A}{V} k_w c_{A,w}^n \quad (7)$$

w którym:

$R_{A,w}(c_{A,w}, k_w, n)$ – funkcja kinetyki reakcji n-tego rzędu zachodząca na powierzchni ścian rurociągu, g/m^3s

A – powierzchnia rurociągu, m^2

V – objętość rurociągu, m^3

k_w – stała szybkości reakcji na powierzchni ścian rurociągu, g/m^3s (reakcja 0-rzędu), m/s (reakcja 1-rzędu)

Zastosowanie modeli jakościowych do prognozowania zmian składu wody w rzeczywistych systemach wodociągowych odnosi się najczęściej do zawartości chloru w wodzie oraz ilości powstających trójhalemetanów. W znanych modelach [5, 9, 10, 14–17, 21, 22] zmiana ilości substancji reaktywnej (A) zarówno w strumieniu wody, jak i w warstwie przyściennej przebiega zgodnie z reakcją pierwszego rzędu:

$$R_A(c_A, K, 1) = \frac{dc_A}{dt} = \pm k_b c_A \pm \frac{k_f}{r_H} (c_A - c_{A,w}) = \pm K c_A \quad (8)$$

w której:

$R_A(c_A, K, 1)$ – funkcja kinetyki reakcji 1-rzędu, g/m^3s

c_A – zawartość substancji reaktywnej (A) w strumieniu wody w chwili (t), g/m^3

$c_{A,w}$ – zawartość substancji reaktywnej (A) w warstwie przyściennej w chwili (t), g/m^3

k_b – stała szybkość reakcji 1-rzędu w strumieniu wody, $1/s$

k_f – współczynnik wymiany masy między strumieniem wody a warstwą przyścinną, m/s

$r_H = A/V$ – promień hydrauliczny, m

K – całkowita stała szybkości reakcji 1-rzędu, $1/s$, wyznaczona wg formuły [4, 14, 23]:

$$K = k_b + \frac{k_w k_f}{r_H (k_w + k_f)} \quad (9)$$

Uogólniając, równanie kinetyki reakcji zmian zawartości substancji reaktywnej (A) jest funkcją trzech parametrów (k_b , k_w i k_f). Zastosowanie tego modelu do symulacji jakości wody w sieci wodociągowej wymaga określenia stałych szybkości reakcji prowadzących do zmian ilości substancji (A) w strumieniu transportowanej wody (k_b) oraz w warstwie przyściennej (k_w), doświadczalnie lub na drodze estymacji, natomiast wartość współczynnika wymiany masy (k_f) obliczana jest z równania [14, 24]:

$$k_f = \frac{Sh D_M}{d} \quad (10)$$

w którym:

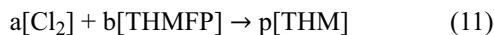
Sh – bezwymiarowa liczba Sherwooda, zależna od warunków hydraulicznych panujących w rurociągu

D_M – współczynnik dyfuzji molekularnej danej substancji w wodzie, m^2/s

d – średnica rurociągu, m

Najnowsze osiągnięcia dotyczące charakterystyki przebiegu poszczególnych etapów dezynfekcji wody chlorem [7, 12, 21, 25, 26] wskazują na występowanie dwóch faz reakcji, określających całkowite zapotrzebowanie wody na chlor. Rozpoznanie dezynfekcji, jako procesu składającego się dwóch podstawowych faz szybkiego i wolnego zużycia chloru w wodzie dały impuls do rozpoczęcia intensywnych badań nad modelami jakościowymi uwzględniającymi kinetykę reakcji 2-rzędu. Modele te są próbą uwzględnienia w równaniu bilansu masy wiedzy na temat ubocznych produktów dezynfekcji. Matematyczna interpretacja mechanizmu szybkiego i wolnego zużycia chloru w wodzie jest zadaniem trudnym, jednak badanym od wielu lat [5, 21, 27].

Dotychczasowe doświadczenia w zakresie modelowania zmian ilości trójhalemetanów w wodzie wodociągowej [5, 8, 21, 27–33] wykazały, że zadowalającą precyzję predykcji daje model kinetyki reakcji 1-rzędu ich powstawania zarówno w strumieniu wody, jak i w warstwie przyściennej. Niewątpliwie rozpatrzenie tego mechanizmu jako kinetyki reakcji 2-rzędu powstawania w sieci wodociągowej ubocznych produktów dezynfekcji pozwala uzyskać większą dokładność modelowania, jednak wymaga szerokiej analizy czynników określających jego przebieg. W badaniach [7, 21, 27] w matematycznym opisie mechanizmu tworzenia THM rozważano kinetykę reakcji 2-rzędu jako 1-rzędu względem chloru i 1-rzędu względem wolno reagujących prekursorów trójhalemetanów (THMFP), przebiegającą według schematu:



w którym równania kinetyki mają postać:

$$\frac{dc_{Cl_2}}{dt} = -K_{Cl_2} c_{Cl_2} c_{THMFP} \quad (12)$$

$$\frac{dc_{THMFP}}{dt} = -K_{THMFP} c_{Cl_2} c_{THMFP} \quad (13)$$

$$\frac{dc_{TTHM}}{dt} = K_{TTHM} c_{Cl_2} c_{THMFP} \quad (14)$$

w których:

a , b , p – współczynniki stechiometryczne reakcji

c_{Cl_2} – zawartość chloru w chwili (t), gCl_2/m^3

c_{THMFP} – zawartość wolno reagujących prekursorów THM w chwili (t), g/m^3

c_{TTHM} – zawartość ubocznych produktów chlorowania definiowanych jako suma trójhalemetanów, g/m^3

K_{THM} , K_{Cl_2} , K_{THMFP} – stałe szybkości reakcji tworzenia THM oraz zużycia chloru i wolno reagujących prekursorów THM w równaniu 2-rzędu, $m^3/g \cdot s$

Podobny kierunek interpretacji mechanizmu powstawania THM w wodzie, w funkcji zawartości chloroformu, przyjęto w badaniach [31], w których założono, że druga faza reakcji z wolno reagującymi prekursorami THM rozpoczyna się po trzech godzinach od dodania do wody chloru i przebiega zgodnie z równaniami kinetyki (12)–(14). Wynikiem tych prac było określenie stałej szybkości reakcji drugiej fazy tworzenia THM (K_{THM}) w postaci:

$$K_{THM} = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{c_{Cl_2}(3) - c_{THMFP_T}} \ln \frac{c_{THMFP_T} c_{Cl_2}(t)}{c_{Cl_2}(3) [c_{THMFP_T} - c_{THM}(t)]} \right] \quad (15)$$

w której:

t – czas reakcji, h

$c_{Cl_2}(t)$ – zawartość chloru w chwili (t), $mmol/m^3$

$c_{Cl_2}(3)$ – początkowa zawartość chloru (po $t=3$ h) w drugiej fazie tworzenia THM, $mmol/m^3$

$c_{THM}(t)$ – zawartość sumy THM w chwili (t), $mmol/m^3$

c_{THMFP_T} – całkowita zawartość wolno reagujących prekursorów THM, $mmol/m^3$, określona formułą:

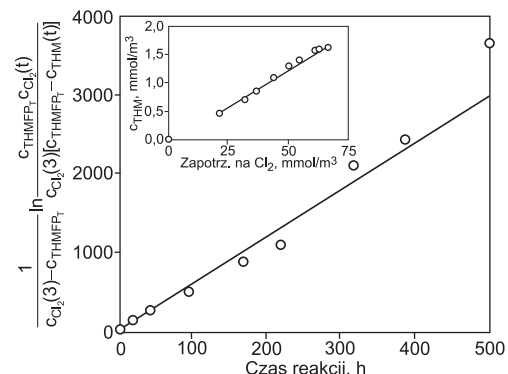
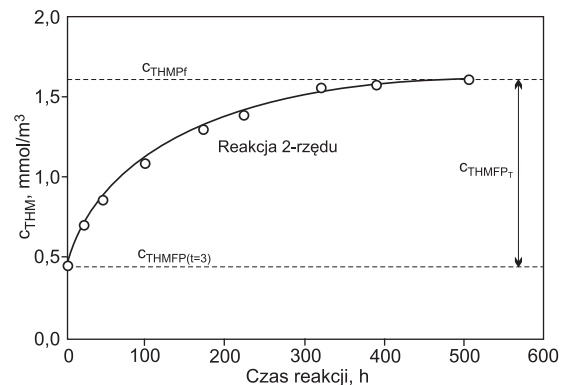
$$c_{THMFP_T} = c_{THMFP_f} - c_{THMFP}(3) \quad (16)$$

w której:

c_{THMFP_f} – całkowita zawartość prekursorów THM w wodzie, $mmol/m^3$

$c_{THMFP}(3)$ – początkowa zawartość THM (po $t=3$ h) w drugiej fazie, $mmol/m^3$

Interpretacja uzyskanej postaci matematycznej równania kinetyki 2-rzędu wolno reagujących prekursorów THM (rys. 2) wskazuje na bardzo dobre dopasowanie funkcji liniowej ($R^2=0,970$), w przypadku której wartość stałej szybkości reakcji $K_{THM}=0,017 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$ (zmienność w zakresie $0,011 \div 0,124 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$).



Rys. 2. Przebieg reakcji 2-rzędu powstawania THM w wodzie wodociągowej

Fig. 2. Second-order reaction of THM formation in tap water

Stosowanie modelu kinetyki z dwoma grupami substancji jest szczególnie istotne w badaniach przebiegu procesu w rzeczywistych sieciach wodociągowych, w których pierwsza faza szybkich reakcji jest zakończona przed wtłoczeniem wody do sieci. Jednak ze względu na złożoność mechanizmu zmian zawartości THM w wodzie, w pełni uzasadnione jest założenie [15,28,34], że ich powstanie zarówno w strumieniu wody, jak i w warstwie przyściennej przebiega zgodnie z równaniem kinetyki 1-rzędu. Taka postać modelu kinetyki w równaniu bilansu masy jest powszechnie wykorzystywana w procedurach symulacyjnych wielu programów jakościowych (EPANET, PICCOLO, Mike Net, DWQM).

Model hydrauliczny systemu zaopatrzenia Wrocławia w wodę

System zaopatrzenia w wodę Wrocławia zaspokaja potrzeby wodne ponad 680 tysięcy mieszkańców miasta i okolic, wynoszące średnio ok. 120 tys. m³/d. Maksymalną wydajność systemu (220 tys. m³/d) zapewniają trzy zakłady oczyszczania wody, tj. „Mokry Dwór”, „Na Grobli” i „Leśnica”. Woda na terenie miasta rozprowadzana jest siecią pierścieniową o łącznej długości rurociągów 1790 km. Sieć wodociągowa, użytkowana od ponad 130 lat, cechuje się dużym zróżnicowaniem pod względem materiałowym oraz wiekowym. Dominującą część wodociągu stanowią przewody żeliwne, stalowe oraz z PVC. Ważnym elementem wrocławskiej sieci wodociągowej jest centralna pompownia przy ul. Bystrzyckiej, zasilająca w wodę strefę wysokiego ciśnienia, dostarczając wodę do mieszkańców dużych osiedli (Nowy Dwór, Kozanów, Gądów, Muchobór Mały). Ponadto pracują dwie strefowe hydrofornie na terenie osiedla Gaj. Integralnymi elementami wspomagającymi pracę sieci wodociągowej są zbiorniki wody (łączna poj. 45 tys. m³), zlokalizowane na terenie zakładów oczyszczania wody [16,35].

Matematyczny model systemu wodociągowego Wrocławia opracowano wykorzystując program komputerowy EPANET 2. W modelu tym w procesie schematyzacji uwzględniono wszystkie przewody sieci tranzytowej, magistralnej i rozdzielczej, obejmującej zakres średnic powyżej 100 mm. Na strukturę przestrzenną modelu składają się trzy układy zasilania (zakłady oczyszczania wody), przepompownia centralna przy ul. Bystrzyckiej oraz hydrofornie przy ul. Orzechowej i ul. Krynickiej, obsługujące lokalnie strefę dzielnicy Gaj. Ponadto model ten składa się z 781 węzłów, 1053 odcinków, 25 pomp i 24 zasuw [35]. Tak opracowany model matematyczny sieci w czasie realizacji programu badawczego [16] został poddany kalibracji. Oceny zgodności dopasowania modelu hydraulicznego dokonano za pomocą statystyki niezgodności Theila, które wskazują jedynie na występowanie tzw. błędu niesystematycznego, charakterystycznego w przypadku modeli dynamicznych [16,35,36].

Model symulacyjny powstawania THM w sieci wodociągowej Wrocławia

Skalibrowany model hydrauliczny stanowił podstawę do budowy dynamicznego modelu jakościowego, który został opracowany z wykorzystaniem procedur symulacyjnych programu komputerowego EPANET 2. Przyjęty w badaniach matematyczny model zmian zawartości substancji reaktywnej, oparty na równaniu bilansu masy (3),

w algorytmach analitycznych uwzględnia zarówno mechanizm jej transportu, jak i kinetykę reakcji 1-rzędu powstawania THM zarówno w strumieniu wody, jak i na ściankach przewodów. Zatem w przypadku modelu jakościowego systemu wodociągowego Wrocławia w funkcji stężenia THM przeprowadzono kalibrację, której celem było dopasowanie stałych szybkości reakcji (k_b i k_w) tak, aby prognozowana zawartość chloroformu w wodzie odpowiadała rzeczywistym ilościom w punktach pomiarowych monitoringu.

Realizacja prac badawczych (2006–2007) wraz z kalibracją modeli jakościowych składała się z dwóch etapów [16,33,37–40]. W pierwszym etapie walidacji, w badaniach laboratoryjnych kinetyki reakcji powstawania trójhalometanów w strumieniu wody uwzględniono podstawowe czynniki wpływające na ich powstawanie, tj. zawartość prekursorów THM, dawkę chloru, temperaturę, pH oraz czas reakcji. W modelach wykorzystano wyniki analiz zawartości THM (chloroform, bromodichlorometan, dibromochlorometan i bromoform) w czasie. Wodę do badań pobrano przed jej dezynfekcją chlorem w zakładzie „Mokry Dwór”. Przeprowadzono trzy serie badań (marzec, lipiec i listopad 2006 r.), które pozwoliły uchwycić zmienność występowania związków organicznych w wodzie, stanowiących prekursorów THM. Próbkę wody zateżono w układzie membranowym, uzyskując zawartość OWO ok. 15 gC/m³. Z tak zateżonej próbki przygotowano próbki o zawartości OWO od 0,5 gC/m³ do 10,0 gC/m³. W tak przygotowanych próbkach oznaczono zawartość prekursorów, wyrażoną jako OWO, ChZT oraz absorbancja w nadfiolecie ($\lambda=254$ nm i $\lambda=272$ nm). Wskaźniki jakości wody oznaczono zgodnie ze standardowymi procedurami analitycznymi.

Realizacja poszczególnych serii badań polegała na określeniu zmian ilości THM w czasie w próbkach o różnej zawartości substancji organicznych i różnej dawce chloru. Testy laboratoryjne stanowiły podstawę do wyznaczenia współczynnika szybkości reakcji pierwszego rzędu, z granicznym poziomem stężenia substancji reaktywnej w strumieniu wody. Graniczna zawartość THM w wodzie (c_L), określona po 168 h reakcji prekursorów z chlorem, osiągnęła 163,7 mg/m³. W przyjętym modelu kinetyki reakcji w strumieniu wody określonym równaniem:

$$c(t) = c_L(1 - e^{-k_b t}) \quad (17)$$

stałą szybkości reakcji (k_b) wyznaczono metodą MNK (tab. 1) przez transformację modelu wykładniczego do modelu liniowego z zerowym wyrazem wolnym:

$$y(t) = -k_b t \quad (18)$$

w którym:

t – czas reakcji, h

c_L – zawartość graniczna określająca przyrost THM w strumieniu wody, mg/m³

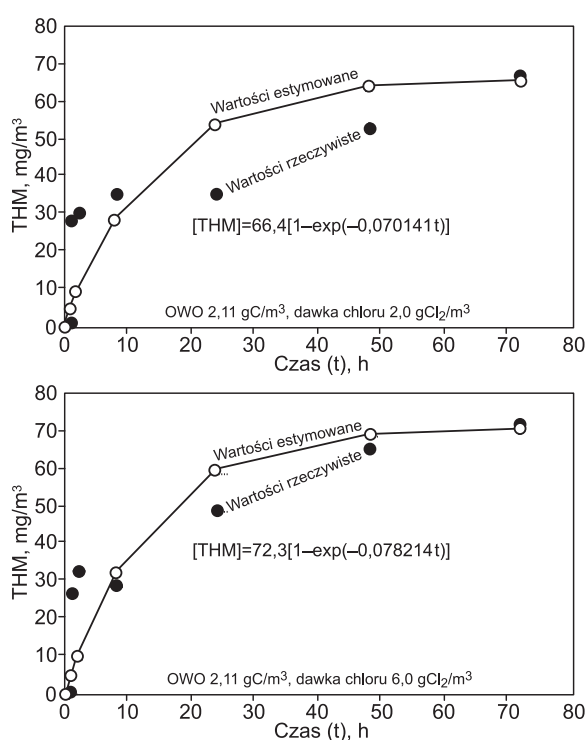
$c(t)$ – zawartość THM w chwili (t), mg/m³

k_b – stała szybkości reakcji 1-rzędu w strumieniu wody, 1/h

Modele liniowe charakteryzują się wysoką korelacją (tab. 1). Współczynniki determinacji (R^2) w przypadku blisko połowy modeli przyjmują wartość większe od 0,85. Oznacza to, że w ponad 85% zmienna zależna wyjaśniona jest liniowymi równaniami regresji o współczynniku kierunkowym (k_b), będącym stałą szybkości reakcji 1-rzędu powstawania THM w strumieniu wody (rys. 3). Średnia wartość stełej szybkości reakcji 1-rzędu powstawania ubocznych produktów dezynfekcji (THM) we wrocławskiej sieci wodociągowej wynosiła 1,90 1/d (1,58÷2,49 1/d).

Tabela 1. Wartości stałej szybkości reakcji (k_b) powstawania THM w strumieniu wody
Table 1. Values of the reaction rate constant (k_b) of THM formation in bulk flow

| Dawka chloru gCl ₂ /m ³ | Ogólny węgiel organiczny gC/m ³ | Stała szybkości reakcji (k_b) 1/h | Parametr regresji | | |
|--|---|--|-------------------|----------------|------------------------|
| | | | R | R ² | R ² skoryg. |
| 2,0 | 1,02 | 0,0661 | 0,9092 | 0,8266 | 0,7977 |
| 2,0 | 2,11 | 0,0701 | 0,9267 | 0,8588 | 0,8353 |
| 2,0 | 3,04 | 0,0819 | 0,9808 | 0,9619 | 0,9555 |
| 2,0 | 4,00 | 0,0735 | 0,9109 | 0,8297 | 0,8013 |
| 2,0 | 8,17 | 0,0871 | 0,9052 | 0,8194 | 0,7993 |
| 6,0 | 1,02 | 0,0697 | 0,9321 | 0,8688 | 0,8470 |
| 6,0 | 2,11 | 0,0782 | 0,9713 | 0,9436 | 0,9342 |
| 6,0 | 3,04 | 0,0780 | 0,9413 | 0,8860 | 0,8670 |
| 6,0 | 4,00 | 0,0830 | 0,9514 | 0,9051 | 0,8893 |
| 6,0 | 8,17 | 0,1038 | 0,9942 | 0,9884 | 0,9865 |



Rys. 3. Modele kinetyki 1-rzędu powstawania THM w wodzie wodociągowej

Fig. 3. First-order reaction of THM formation in tap water: kinetic models

W drugim etapie kalibracji określono stopień oddziaływania ścian na wielkość powstających ubocznych produktów dezynfekcji wody chlorem, czyli tzw. stałą szybkości reakcji w warstwie przyściennej (k_w). Opierając się na przeprowadzonych (w wytypowanych punktach pomiarowych) badaniach THM w latach 2006–2007 dokonano pełnej walidacji symulacyjnego modelu jakościowego. W pierwszej fazie kalibracji w procedury analityczne programu EPANET wprowadzono jedynie stałą szybkości reakcji w strumieniu przepływającej wody (k_b), uzyskując w ten sposób zmienność ilości THM w wodzie w czasie i przestrzeni, w przeciętnych warunkach eksploatacji systemu wodociągowego (rys. 4). Ten etap badań pozwolił oszacować poziom oddziaływania ścian przewodów na wielkość powstających w systemie trójhalemetanów. Wartość współczynnika reakcji oddziaływania ścian wyznaczono metodą prób i błędów. Na podstawie badań przyjęto współczynnik reakcji oddziaływania ścian na poziomie 0,2 m/d.

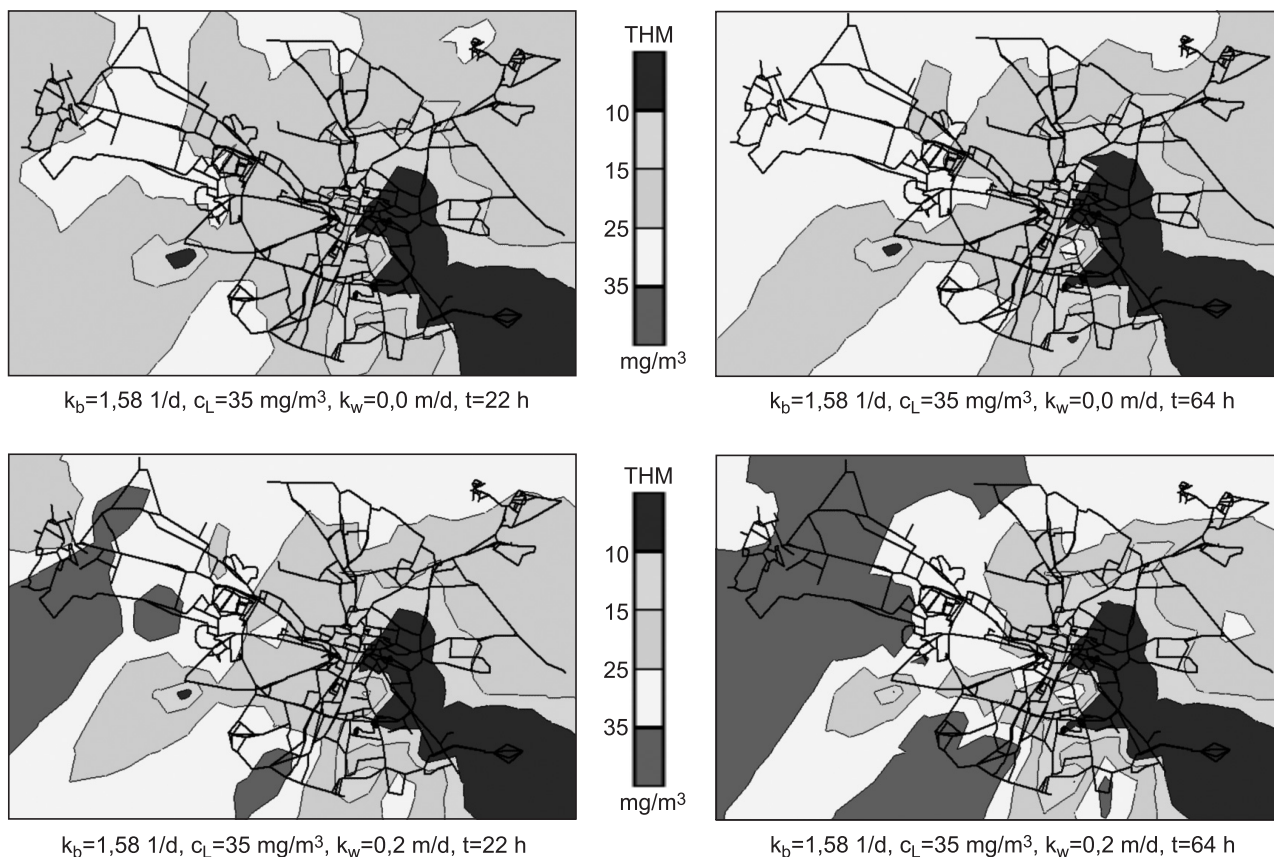
Ocenę odchyień wartości uzyskanych podczas symulacji od wartości rzeczywistych przeprowadzono wykorzystując pomiary zawartości THM w wodzie na przełomie czerwca i lipca 2007 r. (tab. 2).

Tabela 2. Wartości błędów zawartości THM w wodzie wodociągowej

Table 2. Values of errors in the THM content of tap water

| Ulica (węzeł modelu) | Godzina symulacji | | | |
|-------------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|
| | 6. | 35. | 60. | 84. |
| błąd bezwzględny, mg/m ³ | | | | |
| Grabiszyńska105 (1148) | 1,48 | 8,47 | 5,77 | 11,30 |
| Czekoladowa 49 (1051) | 0,85 | 13,47 | 16,52 | 6,48 |
| Ziemowita 1/9 (118) | 1,33 | 3,38 | 2,26 | 9,72 |
| Rawicka 2 (1285) | 8,51 | 0,43 | 0,67 | 6,25 |
| Bystrzycka-pompownia (320) | 8,18 | 6,12 | 4,48 | 0,32 |
| Żmigrodzka-Mamut (194) | 17,46 | 11,70 | 13,28 | 8,68 |
| Bolesława Krzywoustego 290 (410) | 0,97 | 16,68 | 11,48 | 28,30 |
| błąd względny, % | | | | |
| Grabiszyńska105 (1148) | 13,70 | 22,95 | 24,76 | 28,11 |
| Czekoladowa 49 (1051) | 6,12 | 45,82 | 71,21 | 18,51 |
| Ziemowita 1/9 (118) | 9,78 | 14,02 | 9,70 | 31,25 |
| Rawicka 2 (1285) | 41,92 | 1,24 | 1,66 | 18,06 |
| Bystrzycka-pompownia (320) | 39,52 | 18,32 | 14,18 | 1,19 |
| Żmigrodzka-Mamut (194) | 54,22 | 29,32 | 33,28 | 24,59 |
| Bolesława Krzywoustego 290 (410) | 8,43 | 47,79 | 33,67 | 64,32 |

Analiza stopnia dopasowania modelu jakościowego do rzeczywistych zmian zawartości ubocznych produktów dezynfekcji (THM) w sieci wodociągowej Wrocławia wykazała wysoki poziom walidacji, przy którym średni błąd względny we wszystkich punktach pomiarowych nie przekraczał 26%, (1,19÷71,21%). Maksymalną wartość tego błędu odnotowano w węźle 1051 (ul. Czekoladowa 49), zlokalizowanym w odległych południowo-zachodnich dzielnicach Wrocławia, w strefie zasilania zakładu „Mokry Dwór”. Równocześnie węzeł ten charakteryzował się największą zmiennością dopasowania modelu jakościowego, którego błąd względny mieścił się w zakresie 6,12÷71,21%, co odpowiadało błędowi bezwzględnemu z przedziału od 0,85 mg/m³ do 16,52 mg/m³. Wysoki poziom walidacji



Rys. 4. Rozkład przestrzenny ilości THM w sieci wodociągowej
 Fig. 4. Spatial distribution of THM in the water-pipe network

uzyskano w przypadku węzłów 320 (pompownia przy ul. Bystrzyckiej), 1285 (ul. Rawicka 2) i 118 (ul. Ziemowita 1/9), w których przeciętne odchylenia wartości symulowanych THM od rzeczywistych nie przekraczały 5 mg/m^3 , co pozwoliło uzyskać średnią wartość błędów względnego poniżej 20%. Najmniejszą precyzją kalibracji charakteryzował się węzeł 410 (ul. Bolesława Krzywoustego 290), zlokalizowany w północno-wschodnich dzielnicach miasta. W przypadku tego węzła uzyskano największą niezgodność między rzeczywistą ilością THM a wartościami symulowanymi (zakres zmienności błędów bezwzględnych $0,97\div 28,30 \text{ mg/m}^3$). Charakteryzował się on średnią wartością błędów bezwzględnych $14,36 \text{ mg/m}^3$ oraz błędów względnym $38,55\%$.

Podsumowanie

Analiza odchylenia wartości symulowanych od rzeczywistej zawartości ubocznych produktów dezynfekcji wody w sieci wodociągowej Wrocławia pozwoliła przyjąć, że opracowany model jakościowy jest wystarczająco zwalidowany do oceny zmian jakości wody w różnych sytuacjach eksploatacyjnych systemu zaopatrzenia w wodę. Większość różnic wartości zmierzonych i symulowanych THM (76%) zawiera się w granicy błędów pomiaru metody analitycznej. Jednocześnie żaden z symulowanych wyników nie przekraczał wartości rzeczywistej o 100%, która to wartość odpowiada powszechnie akceptowanemu kryterium oceny modeli jakościowych [30, 41]. Odchylenia te były następstwem wielu czynników, a przede wszystkim stopnia schematyzacji budowy przestrzennej sieci wodociągowej, weryfikacji modelu na podstawie zmiennych dyskretnych

oraz braku zharmonizowania czasoprzestrzennego poboru próbek do analizy z rzeczywistymi czasami przepływu wody w systemie wodociagowym.

Zarządzanie siecią wodociagową, oparte na zasadzie jej traktowania jako współzależnego zespołu obiektów z ujęciem wody oraz jej odbiorcą, daje podstawy do zapewnienia bezpiecznego funkcjonowania systemu zaopatrzenia w wodę w odniesieniu do zmian jakości transportowanej wody. Zatem opracowany i skalibrowany model hydrauliczny i jakościowy Wrocławia stanowi narzędzie analityczne, pozwalające na badanie różnych zdarzeń eksploatacyjnych o charakterze losowym. Model ten, przez uwzględnienie takich parametrów, jak horyzont czasowy symulacji oraz jej krok, umożliwia badanie systemu zaopatrzenia w wodę w warunkach dynamicznych, najbardziej zbliżonych do rzeczywistości.

Wykorzystanie wyników analiz komputerowych funkcjonowania systemu zaopatrzenia w wodę zarówno w warunkach typowych, jak i ekstremalnych umożliwia podejmowanie kroków minimalizujących skutki nieoczekiwanych zdarzeń losowych, a co za tym idzie – zmniejsza ryzyko, jakie ponoszą firmy wodociagowe wynikające z obszaru ich działalności. Ponadto takie analizy mogą być pomocne w podejmowaniu decyzji dotyczących kierunków racjonalnej modernizacji i rozbudowy systemów wodociagowych. Poza tym wyniki komputerowego modelowania zmian jakości wody w sieci wodociagowej pozwalają wyznaczyć obszary systemu wodociagowego o zwiększonym zagrożeniu powstawania dużych ilości THM w transportowanej wodzie, a co za tym idzie – opracować właściwe procedury postępowania w ramach realizacji planów bezpieczeństwa wody.

LITERATURA

1. M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Czynniki współdecydujące o potencjale powstawania i rozwoju biofilmu w systemach dystrybucji wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 3, ss. 7–13.
2. A. KOTOWSKI: Analiza hydrauliczna zjawisk wywołujących zmniejszenie przepływności rurociągów. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 27–32.
3. A.S. AL-OMARI, M.H. CHAUDHRY: Unsteady-state inverse chlorine modelling in pipe networks. *Journal of Hydraulic Engineering* 2001, Vol. 127, No. 8, pp. 669–677.
4. D.H. AXWORTHY, B.W. KERNEY: Modeling low velocity/high-dispersion flow in water distribution systems. *Journal of Water Resources Planning and Management – ASCE* 1996, Vol. 122, No. 3, pp. 218–221.
5. D.L. BOCCCELLI, M.E. TRYBY, J.G. UBER, R.S. SUMMERS: A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions. *Water Research* 2003, Vol. 37, No. 11, pp. 2654–2666.
6. R.M. CLARK: Modeling water quality changes and contaminant propagation in drinking water distribution system: A US perspective. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua* 1994, Vol. 43, No. 3, pp. 133–143.
7. R.M. CLARK: Chlorine demand and TTHM formation kinetics: A second order model. *Journal of Environmental Engineering* 1998, Vol. 124, No. 1, pp. 16–24.
8. K. DUZINKIEWICZ: Zintegrowane sterowanie systemami zaopatrzenia w wodę pitną. *Monografie AGH* nr 147, Kraków 2005.
9. U. OLSIŃSKA, K. SKIBIŃSKA: Modelowanie zmian jakości wody w systemie dystrybucji. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 2, ss. 33–40.
10. O.N. OZDEMIR, A.M. GER: Realistic numerical simulation of chlorine decay in pipes. *Water Research* 1998, Vol. 32, No. 11, pp. 3307–3312.
11. O.N. OZDEMIR, A.M. GER: Unsteady 2-D chlorine transport in water supply pipes. *Water Research* 1999, Vol. 33, No. 17, pp. 3637–3645.
12. O.N. OZDEMIR, A. UCAK: Simulation of chlorine decay in drinking-water distribution systems. *Journal of Environmental Engineering* 2002, Vol. 118, No. 1, pp. 31–39.
13. K. PARK, A.Y. KUO: A multi-step computation scheme: Decoupling kinetic processes from physical transport in water quality models. *Water Research* 1996, Vol. 30, No. 10, pp. 2255–2264.
14. L.A. ROSSMAN, R.M. CLARK, W.M. GRAYMAN: Modeling chlorine residuals in drinking-water distribution systems. *Journal of Environmental Engineering* 1994, Vol. 120, No. 4, pp. 803–820.
15. L.A. ROSSMAN, R.A. BROWN, P.C. SINGER, J.R. NUCKOLA: DBP formation kinetics in simulated distribution system. *Water Research* 2001, Vol. 35, No. 14, pp. 3483–3489.
16. I. ZIMOCH: Zintegrowana metoda analizy niezawodności i bezpieczeństwa systemów zaopatrzenia w wodę. *Monografie Politechniki Śląskiej* nr 323, Gliwice 2011.
17. M. DOMAŃSKA, J. ŁOMOTOWSKI: Badania nad szybkością zanikania chloru i dwutlenku chloru w wodzie w sieci wodociągowej. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 4, ss. 47–49.
18. K.E. LANSEY, W. EL-SHORBAGY, I. AHMED, J. ARAUJO, C.T. HAAN: Calibration assessment and data calibration for water distribution network. *Journal of Hydraulic Engineering* 2001, Vol. 127, No. 4, pp. 270–280.
19. P. LAURENT, P. SERVAIS, M. REVOST, D. GATEL, B. CLEMENT: Testing the SANCHO model on distribution systems. *Journal American Water Works Association* 1997, Vol. 89, No. 7, pp. 92–103.
20. V.G. TZATCHKOV, A.A. ADAMA, F.I. ARREGUIN: Advection-dispersion-reaction modeling in water distribution networks. *Journal of Water Resources Planning and Management* 2002, Vol. 128, No. 5, pp. 334–342.
21. R.M. CLARK, M. SIVAGANESAN: Predicting chlorine residuals in drinking water: Second order model. *Journal of Water Resources Planning and Management* 2002, Vol. 128, No 2, pp. 152–161.
22. N.B. HALLAM, J.R. WEST., C.F. FORSTER, J.C. POWELL, I. SPENCER: The decay of chlorine associated with the pipe wall in water distribution systems. *Water Research* 2002, Vol. 36, No. 14, pp. 3479–3488.
23. G. TAYLOR: The dispersion of matter in turbulent flow through a pipe. *Proceedings the Royal of Society A* 1954, Vol. 223, pp. 446–468.
24. D.K. EDWARDS, V.E. DENNY, A.F. MILLS: *Transport Processes*. McGraw-Hill, New York 1976.
25. J.J. VASCONCELOS, L.A. ROSSMAN, W.M. GRAYMAN, P.F. BOULOS, R.M. CLARK: Kinetics of chlorine decay. *Journal American Water Works Association* 1997, Vol. 89, No. 7, pp. 54–65.
26. G.R. ZHANG, L. KEINE, O. WABLE, U.S. CHAN, J.P. DUGGET: Modeling of chlorine residual in the water distribution system network of Macao. *Environmental Technology* 1992, Vol. 13, pp. 937–946.
27. R.M. CLARK, M. SIVAGANESAN: Predicting chlorine residuals and formation of TTHM-s in drinking water. *Journal of Environmental Engineering* 1998, Vol. 124, No. 12, pp. 1203–1210.
28. M. ABD EL-SHAFY, A. GRÜNWALD: THM formation in water supply in South Bohemia, Czech Republic. *Water Research* 2000, Vol. 34, No. 13, pp. 3453–3459.
29. R.G. COYLE, D. EXELBY: The validation of commercial system dynamics models. *System Dynamics Review* 2000, Vol. 16, pp. 27–41.
30. 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.
31. H. GALLARD, U. von GUNTEN: Chlorination of natural organic matter: Kinetics of chlorination and of THM formation. *Water Research* 2002, Vol. 36, No. 1, pp. 65–74.
32. W. SUNG, B.R. MATTHEWS, K. O'DAY, K. HERRIGAN: Modeling DBP formation. *Journal American Water Works Association* 2000, Vol. 92, No. 5, pp. 53–63.
33. I. ZIMOCH: Szacowanie zmian jakości wody w systemie dystrybucji na podstawie analizy powstawania trihalometanów. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 4, ss. 49–52.
34. L.A. ROSSMAN: EPANET 2 – users manual. EPA/600/R-00/057. National Risk Management Research Laboratory Office of Research and Development. U.S. EPA, Cincinnati 2000.
35. I. ZIMOCH: Komputerowe wspomaganie eksploatacji wodociągów. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 3, ss. 31–35.
36. I. ZIMOCH, E. ŁOBOS: Application of the Theil statistics to the calibration of a dynamic water supply model. *Environment Protection Engineering* 2010, Vol. 36, No. 4, pp. 105–115.
37. I. ZIMOCH: Model of secondary contamination in water supply system in aspect of THM formation. *Polish Journal of Environmental Studies* 2007, Vol. 16, No. 3B, pp. 538–542.
38. I. ZIMOCH, E. ŁOBOS: Analysis of spatial water quality changes in water pipe network as a function that describes THM formation. *Polish Journal of Environmental Studies* 2008, Vol. 17, No. 3A, pp. 627–631.
39. I. ZIMOCH, A. STOLARCZYK: Raman spectroscopy in estimating THM formation potential in water-pipe network. *Environment Protection Engineering* 2010, Vol. 36, No. 1, pp. 55–64.
40. I. ZIMOCH: Bezpieczeństwo działania systemu zaopatrzenia w wodę w warunkach zmian jakości wody w sieci wodociągowej. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, ss. 51–55.
41. J.L. GAGNON: Chlorine modeling case study for the Seine network located in the Paris suburbs area. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 1998, t. 2, ss. 425–443.

Zimoch, I. Modeling of Trihalomethane Concentrations in Tap Water. *Ochrona Srodowiska* 2011, Vol. 33, No. 3, pp. 35–42.

Abstract: In this work use is made of a model that describes the kinetics of THM formation in tap water. For this model presented is the method of determining the reaction coefficients in both bulk flow and wall area. Based on many years' studies of the operating conditions and water quality in the water supply system for the city of Wrocław, and aided by the computer software EPANET, the principles to the construction of a real model for the simulation of the changes in the THM content of the transported water are presented. Analysis of the deviation of the simulated values

from those of the real THM content measured in the water-pipe network allows the assumption that the quality model proposed is sufficiently validated for the assessment of water quality variations under different operating conditions in the water supply system. Most of the differences (76%) between measured and simulated THM content are within the range of the measuring error for the analytical method. Moreover, none of the simulated results exceeds the real value by 100%, *i.e.* the value corresponding to the commonly accepted criterion for the assessment of quality models.

Keywords: Water-pipe network, quality model, first-order reactions, second-order reactions, kinetics, dynamic model, calibration, trihalomethanes.