

Janusz Łomotowski, Zbigniew Siwoń

Wykorzystanie programów symulujących skład jonowy wody do oceny stabilności chemicznej wody wodociągowej

Osady w przewodach wodociągowych powstają najczęściej jako skutek korozji, odkładania się związków wytrąconych z wody oraz tworzenia obrostów biologicznych, czyli tzw. biofilmu [1–6]. Stabilność chemiczna wody najczęściej jest utożsamiana z jej równowagą węglanowo-wapniową. Takie podejście jest uproszczone, choć w większości wypadków procesy wytrącania węglanów lub rozpuszczania związków nieorganicznych pod wpływem agresywnego dwutlenku węgla dominują podczas przepływu wody w sieci wodociągowej [4].

W ostatnich latach nastąpił rozwój programów komputerowych pozwalających symulować skład jonowy wody na podstawie wyników laboratoryjnych analiz wody. Programy te mogą być wykorzystywane do sprawdzania poprawności wykonanych analiz oraz oceny stabilności substancji nieorganicznych pozostających w kontakcie z wodą. W obliczeniach tych – w oparciu o dane termodynamiczne – uwzględnia się stopień dysocjacji danego związku w zależności od siły jonowej wody. W tabeli 1 przedstawiono wykaz ważniejszych programów komputerowych do symulacji składu jonowego wody, natomiast tabela 2 zawiera ogólny opis dostępnych w nich funkcji obliczeniowych. Celem artykułu było przedstawienie możliwości wykorzystania tych programów w praktyce wodociągowej.

Materiał i metody

Do obliczeń zastosowano program PHREEQC 2.3, który może być wykorzystany do obliczeń składu jonowego wody w zakresie temperatur 0÷50 °C i sile jonowej wody poniżej 0,1 mol/dm³. Obliczenia opierają się na teorii asocjacji jonowej w roztworach wodnych i regule Debye-Huckle'a. Program ten jest wykorzystywany do:

- wyznaczania form występowania związków chemicznych w wodzie, tj. składu jonowego wody oraz stężeń związków pozostających w postaci niejonowej,
- obliczania indeksów nasycenia związków nieorganicznych mogących się wytrącać z wody lub być przez nią rozpuszczanych,
- obliczania odwracalnych i nieodwracalnych równowag zachodzących na granicy faz woda–gaz, woda–powierzchnia stała, w tym wymiany jonowej,

– określania stabilności związków nieorganicznych podczas mieszania się wód o różnej jakości lub zmiany temperatury wody,

– wyszukiwania grup związków nieorganicznych lub gazów odpowiedzialnych za zmiany składu wody podczas jej przepływu przez warstwę wodonośną lub urządzenia technologiczne.

Program PHREEQC jest dotychczas wykorzystywany do badania stabilności składu wód kopalnianych, wydzielania i określania stabilności odpadów radioaktywnych, analizy migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych, symulacji procesów zachodzących podczas gromadzenia wody w zbiornikach. Program ten pozwala na określenie kierunków reakcji chemicznych, lecz nie jest możliwe określenie ich kinetyki.

Do wykazania możliwości zastosowania tego programu w praktyce wodociągowej wykorzystano cztery losowo wybrane analizy składu wody podawanej do sieci wodociągowej Łodzi przez pompownię „Chojny” (tab. 3) [5].

Dyskusja wyników

Posługując się programem PHREEQC dokonano oceny poprawności wyników analiz wody oraz obliczeń składu jonowego wód i indeksów nasycenia związków nieorganicznych. Poprawność wykonania analizy wody można ocenić w oparciu o:

– bilans jonowy wody: analiza jest poprawna wówczas, gdy spełniony jest warunek:

$$\frac{|K_t - A_n|}{K_t + A_n} \cdot 100\% \leq 10\% \quad (1)$$

w którym:

$$K_t = \sum_{i=1}^n m_i^{K_t} z_i^{K_t} \quad (2)$$

$$A_n = \sum_{j=1}^k m_j^{A_n} z_j^{A_n} \quad (3)$$

$m_i^{K_t}$ – stężenie kationów, mol/dm³

$m_j^{A_n}$ – stężenie anionów, mol/dm³

$z_i^{K_t}$ – wartościowość kationów, –

$z_j^{A_n}$ – wartościowość anionów, –

W wypadku gdy nie jest spełniony warunek (1), analiza jest obciążona dużym błędem analitycznym i nie może być wykorzystana do obliczeń składu jonowego wody, czego najczęstszą przyczyną jest brak oznaczeń zawartości sodu i potasu,

Dr hab. inż. J. Łomotowski: Akademia Rolnicza we Wrocławiu, Instytut Budownictwa i Architektury Krajobrazu, pl. Grunwaldzki 24, 50–363 Wrocław lomot@ozi.ar.wroc.pl

Prof. dr hab. inż. Z. Siwoń: Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław zbigniew.siwon@pwr.wroc.pl

Tabela 1. Programy komputerowe przystosowane do symulacji równowag chemicznych związków mineralnych w wodach naturalnych

Nazwa programu	Sposób rozpowszechniania	System operacyjny	Źródło informacji
CHEAQS	Ogólnie dostępny	Windows	http://home.tiscali.nl/cheaqs/
ChemEQL	Ogólnie dostępny	Windows	http://www.eawag.ch/research/surf/forschung/chemeql.html
EQ3/6	Ogólnie dostępny	DOS	http://eed.llnl.gov/geosciences/esd/geochem/eq36.html
HYDROGEOCHEM	Program komercyjny	DOS Windows	http://www.scisoftware.com/
MINTEQA2	Program komercyjny	Windows	http://www.scisoftware.com/
MINTEQL+	Program komercyjny	Windows	http://www.mineql.com/mineql.html
PHREEQC	Ogólnie dostępny	Windows UNIX	http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/
PHRQPITZ	Ogólnie dostępny	DOS UNIX	http://water.usgs.gov/software/phrqpitz.html
REACT	Ogólnie dostępny	DOS	http://www.ccl.net/cca/software/MS-DOS/react/index.shtml

Tabela 2. Charakterystyka możliwości obliczeniowych programów do symulacji równowag chemicznych w wodach naturalnych

Nazwa programu	Funkcje dostępne w programie												
	Niska siła jonowa	Wysoka siła jonowa	Wyznaczanie składu jonowego	Rozpuszczanie/wytrącanie	Reakcje redukcyjno-utleniające	Adsorpcja powierzchniowa	Wymiana jonowa	Modelowanie miareczkowania titrometrycznego	Analiza reakcji złożonych	Indeksy nasycenia	Rozwiązywanie transportu związków rozpuszczonych	Wpływ temperatury	Faza gazowa
CHEAQS	+	-	+	+	+	-	-	-	-	+	-	+	+
ChemEQL	+	-	+	+	+	-	-	-	-	+	-	+	+
EQ3/6	+	-	+	+	+	-	-	-	+	+	-	+	+
HYDROGEOCHEM	+	-	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	-
NTEQA2	+	-	+	+	+	+	-	+	-	+	-	+	+
MINTEQL+	+	-	+	+	+	+	-	+	-	+	-	+	+
PHREEQC	+	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
PHRQPITZ	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	+	-
REACT	+	-	+	+	+	-	-	+	+	+	-	+	+

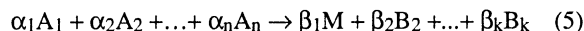
– porównanie oznaczonego pH wody (pH_{ozn}) z wartością pH ustaloną w drodze obliczeń (pH_{obl}). Analizę wody uważa się za poprawną wówczas, gdy zachodzi nierówność:

$$|pH_{ozn} - pH_{obl}| \leq 0,2 \quad (4)$$

W tabeli 4 zestawiono wyniki obliczeń sprawdzających poprawność wykonania analiz wody wodociągowej. Obliczenia wykazały, że analizy wody były obciążone bardzo niskim błędem analitycznym, pomimo braku oznaczeń zawartości sodu i potasu. W tabeli 5 przedstawiono przykładowy skład wody, obliczony w oparciu o analizę wody z 3 stycznia 2002 r.

Program na podstawie pH i zasadowości wody oraz pozostałych składników oblicza zawartość wolnego dwutlenku węgla w wodzie. W tabeli 6 porównano wartości oznaczone laboratoryjnie z wartościami obliczonymi. Wartości te znacząco różniły się między sobą.

Dla reakcji chemicznej opisanej ogólnym równaniem:



w wyniku której powstaje trudno rozpuszczalny w wodzie związek nieorganiczny (M), wprowadza się pojęcie iloczynu rozpuszczalności:

$$K_M = \prod_{i=1}^n [A_i]^{\alpha_i} \quad (6)$$

w którym:

$[A_i]$ – stężenie i-tego jonu w stanie równowagi, z udziałem którego tworzy się związek M, mol/dm³

α_i – współczynniki stechiometryczne reakcji (5),–

Indeks stabilności związku nieorganicznego (M) opisuje zależność:

$$I_s^M = \log \frac{\prod_{i=1}^n [A_i]^{\alpha_i}}{K_M} \quad (7)$$

w której: $[A_i^*]$ – stężenie i-tego jonu w wodzie, mol/dm³

Tabela 3. Wartości wybranych losowo wskaźników jakości wody podawanej przez pompownię „Chojny” do miasta w 2002 r.

Wskaźnik, jednostka	03-01 2002	03-04 2002	03-07 2002	02-10 2002
Temperatura, °C	2,8	6,6	20,3	13,9
Barwa, gPt/m ³	5,0	4,0	4,0	2,0
Mętność, NTU	0,43	0,41	0,41	0,39
pH,–	7,65	7,65	7,49	7,47
Utlenialność, gO ₂ /m ³	2,40	2,40	2,72	2,59
Żelazo og., gFe/m ³	0,01	0,01	0,01	0,01
Mangan, gMn/m ³	0,030	0,040	0,020	0,015
Azot amon., gNH ₄ ⁺ /m ³	0,051	0,064	0,079	0,039
Tlen rozp., gO ₂ /m ³	6,5	12,2	9,2	10,2
Zasadowość og., val/m ³	2,55	2,36	1,92	2,45
Dwutlenek węgla wolny, gCO ₂ /m ³	9,90	5,75	7,26	10,12
Dwutlenek węgla agr., gCO ₂ /m ³	4,30	1,79	4,46	4,92
Chlorki, gCl/m ³	16,8	34,7	17,1	31,4
Siarczany, gSO ₄ ²⁻ /m ³	95,0	26,2	107,1	25,7
Wapń, gCa/m ³	87,56	67,52	72,21	66,83
Magnez, gMg/m ³	3,54	5,97	6,71	6,03
Tward. og., gCaCO ₃ /m ³	229,2	180,7	203,8	188,2
Tward. węgl., gCaCO ₃ /m ³	127,6	118,1	96,1	122,6
Indeks Ryznara,–	8,02	8,17	7,71	8,03

Tabela 4. Ocena poprawności wykonania analiz wody

Wskaźnik	03-01 2002	03-04 2002	03-07 2002	02-10 2002
$\frac{ Kt - An }{Kt + An}, \%$	3,71	0,21	5,84	0,41
pH oznaczone laboratoryjnie,–	7,65	7,65	7,49	7,47
pH obliczone programem PHREEQC 2.3,–	7,616	7,619	7,456	7,439
Różnica wartości pH,–	0,034	0,031	0,034	0,031

Teoretycznie dany związek wytrąca się z wody wówczas, gdy $I_s^M > 0$, natomiast rozpuszczanie następuje jeżeli $I_s^M < 0$. Ze względu na przybliżony charakter ustalenia stężenia jonów w roztworach rzeczywistych przyjmuje się, że równowaga chemiczna pomiędzy substancją wytrącaną a wodą ma miejsce wówczas, gdy spełniony jest warunek $I_s^M \in (-0,5; 0,5)$. Na podstawie obliczonych stężeń jonów obecnych w wodzie można określić indeksy stabilności związków, które z niej mogą się wytrącać lub w niej rozpuszczać.

W tabeli 7 zebrano indeksy stabilności obliczone dla wód o składzie przedstawionym w tabeli 3. W analizowanych wodach węglan wapnia, który może się wytrącać w postaci aragonitu lub kalcytu, wykazuje stabilność, natomiast w wypadku kontaktu wody z anhydrytem, dolomitem, gipsem, melanteritem, pyrochroitem, rhodochroitem i syderytem zachodzić będzie rozpuszczanie tych minerałów. Z wody wytrącać się mogą goethyt, hausmannit, hematyt, manganit oraz piroluzyt. Na uwagę zasługuje fakt, że uwodnione wodorotlenki żelaza(III) były w wodzie stabilne. Także produkty korozji (uwodnione wodorotlenki Fe(III) i goethyt) nie były rozpuszczane przez przepływającą wodę.

Tabela 5. Wyniki obliczeń składu jonowego wody dla danych z 3 stycznia 2002 r.

Jon/związek	Stężenie mol/dm ³	Jon/związek	Stężenie mol/dm ³
OH ⁻	7,340·10 ⁻⁸	FeOH ⁺	4,309·10 ⁻²⁰
H ⁺	2,421·10 ⁻⁸	FeHSO ₄ ⁺	1,855·10 ⁻²⁵
H ₂ O	5,551	Fe(OH) ₃	1,149·10 ⁻⁷
HCO ₃ ⁻	2,500·10 ⁻³	Fe(OH) ₂ ⁺	6,216·10 ⁻⁸
CO ₂	1,789·10 ⁻⁴	Fe(OH) ₄ ⁻	1,953·10 ⁻⁹
CaHCO ₃ ⁺	2,638·10 ⁻⁵	FeOH ²⁺	1,359·10 ⁻¹¹
CaCO ₃	5,127·10 ⁻⁶	FeSO ₄ ⁺	5,732·10 ⁻¹⁶
CO ₃ ²⁻	3,742·10 ⁻⁶	Fe ³⁺	2,756·10 ⁻¹⁶
MgHCO ₃ ⁺	2,717·10 ⁻⁶	Fe(SO ₄) ₂ ⁻	6,832·10 ⁻¹⁸
MgCO ₃	1,742·10 ⁻⁷	Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	2,706·10 ⁻²⁰
MnHCO ₃ ⁺	6,409·10 ⁻⁸	FeHSO ₄ ²⁺	4,920·10 ⁻²³
MnCO ₃	6,050·10 ⁻⁸	Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	6,492·10 ⁻²⁴
FeHCO ₃ ⁺	4,204·10 ⁻⁸	Mg ²⁺	1,354·10 ⁻⁴
FeCO ₃	1,068·10 ⁻⁸	MgSO ₄	7,297·10 ⁻⁶
Ca ²⁺	2,017·10 ⁻³	MgHCO ₃ ⁺	2,717·10 ⁻⁶
CaSO ₄	1,365·10 ⁻⁴	MgOH ⁺	1,962·10 ⁻⁹
CaOH ⁺	1,160·10 ⁻⁸	Mn ²⁺	4,016·10 ⁻⁷
CaHSO ₄ ⁺	1,584·10 ⁻¹¹	MnSO ₄	1,928·10 ⁻⁸
Cl ⁻	4,739·10 ⁻⁴	MnOH ⁺	5,090·10 ⁻¹¹
MnCl ⁺	5,531·10 ⁻¹⁰	MnSO ₄	1,928·10 ⁻⁸
MnCl ₂	9,566·10 ⁻¹⁴	MnOH ⁺	5,090·10 ⁻¹¹
MnCl ²⁻	1,249·10 ⁻¹⁷	Mn ³⁺	1,862·10 ⁻¹⁹
FeCl ²⁺	1,184·10 ⁻¹⁸	NH ₄ ⁺	3,598·10 ⁻⁶
FeCl ⁺	1,096·10 ⁻²⁰	NH ₄ SO ₄ ⁻	2,762·10 ⁻⁸
FeCl ₂ ⁺	3,765·10 ⁻²¹	NH ₃	1,525·10 ⁻⁸
FeCl ₃	1,492·10 ⁻²⁵	SO ₄ ²⁻	8,451·10 ⁻⁴
Fe ²⁺	2,348·10 ⁻¹⁷	NH ₄ SO ₄ ⁻	2,762·10 ⁻⁸
FeSO ₄	1,149·10 ⁻¹⁸	HSO ₄ ⁻	9,197·10 ⁻¹⁰

Tabela 6. Porównanie oznaczonych i obliczonych zawartości wolnego dwutlenku węgla w wodzie

Zawartość wolnego dwutlenku węgla	03-01 2002	03-04 2002	03-07 2002	02-10 2002
Oznaczona laboratoryjnie, gCO ₂ /m ³	9,90	5,75	7,26	10,12
Obliczona programem PHREEQC, gCO ₂ /m ³	7,78	6,64	5,88	8,86
Różnica, gCO ₂ /m ³	2,12	-0,89	1,38	1,26
Różnica w stosunku do wartości oznaczonej, %	21,41	-15,48	19,01	12,45

W okresie przerw w przepływie wody przez rurociągi często dochodzi do odtlenienia wody. Zanik tlenu w wodzie ma miejsce także w końcówkach sieci przy wydłużaniu się czasu przetrzymania wody w układzie dystrybucji. Tlen rozpuszczony w wodzie jest zużywany w procesach korozji lub na drodze biochemicznej, najczęściej przez bakterie chemoautotroficzne. Zmianie ulega równowaga chemiczna na granicy pomiędzy osadami zalegającymi w rurociągu a przepływającą wodą. W celu określenia skutków odtlenienia wody, obliczono wartości indeksów stabilności tych związków nieorganicznych, które wytrącały się z wody w obecności tlenu (tab. 8).

Tabela 7. Wartości indeksów stabilności obliczonych dla minerałów mogących wytrącać się z wody

Minerał	Wzór chemiczny	03-01-2002	03-04-2002	03-07-2002	02-10-2002
Anhydryt	CaSO ₄	-1,71	-2,35	-1,76	-2,37
Aragonit	CaCO ₃	-0,19	-0,23	-0,28	-0,28
Kalcyt	CaCO ₃	-0,03	-0,08	-0,13	-0,13
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	-1,48	-1,15	-1,00	-1,12
Uwodniony wodorotlenek żelaza(III)	Fe(OH) ₃	2,19	1,95	1,08	1,45
Goethyt	FeOOH	7,23	7,15	6,80	6,93
Gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-1,46	-2,09	-1,53	-2,12
Hausmannit	Mn ₃ O ₄	3,61	5,13	6,59	3,43
Hematyt	Fe ₂ O ₃	-6,36	16,21	15,59	15,82
Manganit	MnOOH	5,57	5,71	4,92	4,25
Melanerit	FeSO ₄ ·7H ₂ O	-17,48	-18,42	-18,77	-18,20
Pirochroit	Mn(OH) ₂	-6,44	-6,30	-6,93	-7,08
Piroluzyt	MnO ₂	7,84	8,69	10,11	7,84
Rhodochrocyt	MnCO ₃	-1,07	-0,89	-1,24	-1,35
Syderyt	FeCO ₃	-11,61	-11,90	-12,65	-11,58

Tabela 8. Wartości indeksów stabilności minerałów tlenkowych żelaza i manganu przy zmianie warunków na beztlenowe

Minerał	Wzór chemiczny	03-01-2002	03-04-2002	03-07-2002	02-10-2002
Uw. wodorotlenek żelaza(III)	Fe(OH) ₃	-2,03	-1,90	-2,05	-2,25
Goethyt	FeOOH	3,01	3,29	3,68	2,34
Hausmannit	Mn ₃ O ₄	-24,39	-22,87	-21,41	-23,57
Hematyt	Fe ₂ O ₃	7,91	8,50	9,34	8,42
Manganit	MnOOH	-8,43	-8,18	-9,08	-9,25
Piroluzyt	MnO ₂	-20,16	-19,31	-17,89	19,16

Wykazano, że powstanie warunków beztlenowych przyczyniło się do zmiany wartości indeksów stabilności dla uwodnionych wodorotlenków Fe(III) oraz minerałów zawierających mangan. Substancje te będą zatem rozpuszczane w wodzie. Jest to jedna z przyczyn pogarszania się jakości wody w systemie wodociągowym podczas długotrwałych przerw w przepływie wody, spowodowanej np. awarią sieci wodociągowej.

Podsumowanie

Przeprowadzone rozważania wykazały, że zastosowanie programów komputerowych do symulacji składu jonowego wody i obliczania indeksów stabilności związków nieorganicznych

obecnych w wodzie i osadach zdeponowanych w sieci wodociągowej może okazać się cennym narzędziem diagnostycznym dla przedsiębiorstw wodociągowych.

LITERATURA

1. R. ADRIEN, M. ELLAWAY, J. LIN: Study of corrosion material accumulated on the inner wall of steel water pipe. *Corrosion Science*, 2001, Vol. 43, No. 11, pp. 2065–2081.
2. W. BALCERZAK, K. KNAPIK, K. KUBALA: Zmiany jakości wody w systemie jej dystrybucji. *Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę i jakość wód”*, PZITS, Gdańsk 2002, ss. 615–823.
3. A. L. KOWAL: Przyczyny i zapobieganie zmianom jakości wody w systemach wodociągowych. *Ochrona Środowiska*, 2003, nr 4, ss. 3–6.
4. J. ŁOMOTOWSKI, M. RADOSZ: Stabilność wody w systemach wodociągowych. *Mat. konf. „Wspomaganie komputerowe w projektowaniu i eksploatacji systemów wodociągowych i kanalizacyjnych”*, Świnoujście–Kopenhaga 2002.
5. Z. SIWOŃ, J. ŁOMOTOWSKI: Ekspertyza dot. możliwości dalszej eksploatacji grawitacyjnego układu przesyłu wody między stacją uzdatniania w Kalinku a pompownią Chojny oraz propozycje rozwiązań docelowych. Wrocław 2003 r. (praca nie publikowana).
6. M. TATARA: Wtórne zanieczyszczenie wody wodociągowej podczas jej dystrybucji w aspekcie pogorszenia fizykochemicznej jakości wody. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2001, nr 6, ss. 201–205.

Łomotowski, J., Siwoń, Z. Assessing the Chemical Stability of Tap Water by Means of the Software for Ionic Composition Simulation. *Ochrona Środowiska* 2004, Vol. 26, No. 4, pp. 13–16.

Abstract: Mineral precipitation in the water-pipe network occurs due to the change in the hydraulic conditions or in the chemical composition of the water. But there are some other contributing factors, e.g. the change in the treatment train applied, variations in the composition of raw water (especially at surface water intakes), or the water mix produced in the pipeline by the inflow from a variety of intakes. It seemed therefore advisable to evaluate the chemical stability indexes for the pipe water with the help of the software for simulating the ionic

composition of the water, as this was likely to be a useful diagnostic tool. For the purpose of the study reported on in this paper, use was made of the software PHREEQC for ionic composition simulation in water distribution engineering. The software was found to be of utility in predicting mineral precipitation from the tap water and in assessing the reliability of chemical analyses. The study has shown that with the chemical stability indexes obtained *via* the described method it is possible to predict the processes occurring in the water distribution networks.

Keywords: Tap water, precipitation, ionic composition, water stability.