

Magdalena Domańska, Janusz Łomotowski

Wpływ osadów wodociągowych na kinetykę zużycia chloru i dwutlenku chloru w wodzie

W przewodach wodociągowych powszechnie obserwuje się powstawanie osadów, jako wynik procesów korozji, wytrącania z wody związków mineralnych i organicznych oraz powstawania biofilmu na wewnętrznej powierzchni rurociągów. Osady zalegające w sieci, instalacjach i urządzeniach wodociągowych wpływają na jakość i bezpieczeństwo wody dostarczanej odbiorcom [1,2]. Skład osadów jest zmienny i zależy od jakości wody oraz rodzaju materiałów, z jakich zbudowane są rurociągi. Wody o małym pH i zasoleniu wykazują agresywność, natomiast wody o dużym pH mają zdolność do wytrącania osadów węglanowych, zwiększając intensywność korozji wżerowej [3,4].

Najłatwiej ulegają korozji przewody stalowe i żeliwne bez powłok ochronnych [5–8], co prowadzi do zmniejszenia ich przepływności [9]. W składzie osadów korozyjnych w rurociągach stalowych dominują substancje bezpostaciowe oraz formy krystaliczne, takie jak getyt (α -FeOOH), magnetyt (Fe_3O_4) i lepidokrokit (γ -FeOOH). W przewodach z tworzyw sztucznych procesy korozji i starzenia zachodzą bardzo wolno, ale na wewnętrznych powierzchniach tych rurociągów dosyć szybko powstaje biofilm [8]. Przyczyną utraty stabilności biologicznej wody w systemie wodociągowym jest wtórny rozwój drobnoustrojów w transportowanej wodzie lub uwalnianie komórek bakteryjnych z biofilmu obecnego na wewnętrznych ściankach przewodów wodociągowych. Zjawisku temu sprzyja wydłużenie czasu przetrzymania wody w sieci, obecność w wodzie substancji biogennych [10, 11] oraz mała zawartość lub brak środka dezynfekcyjnego [12–14]. Do powstawania biofilmu na ściankach przewodów wodociągowych wystarczy obecność w wodzie tlenu, azotu ogólnego powyżej $0,2 \text{ gN/m}^3$, fosforu biologicznie przyswajalnego powyżej $0,01 \text{ gP/m}^3$ oraz przyswajalnego węgla organicznego w ilości $0,03 \text{ gC/m}^3$ [8]. W pracy [15] wykazano, że czynnikami wpływającymi na wzrost liczby bakterii w wodzie wodociągowej są jej temperatura, zawartość biodegradowalnego węgla organicznego oraz środka dezynfekcyjnego, a także obecność produktów korozji i nagromadzonych osadów w przewodach wodociągowych. Uważa się, że w celu zapewnienia

stabilności biologicznej wody wodociągowej jej temperatura powinna wynosić $<15^\circ\text{C}$, zawartość przyswajalnego węgla organicznego nie powinna przekraczać $0,1 \text{ gC/m}^3$, a zawartość chloru nie powinna być mniejsza od $0,5 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ (chloraminy $>1 \text{ g/m}^3$) [15]. Należy podkreślić, że zapewnienie tych warunków w warunkach technicznych jest praktycznie niemożliwe.

W obecności w wodzie wodociągowej tlenu, jonów żelaza(II) i manganu(II) oraz azotu amonowego w biofilmie, stwierdza się rozwój bakterii żelazowych, manganowych i nityfikacyjnych. Mikroorganizmy te wytwarzają egzopolisacharydy wchodzące w skład kompleksów metaloorganicznych powstających w strefie biofilmu [16]. Rozwój mikroorganizmów w strefie biofilmu intensyfikuje korozję rurociągów stalowych i żeliwnych.

W czasie uderzeń hydraulicznych, zmiany kierunku lub wzrostu prędkości przepływu wody przez rurociąg obserwuje się odrywanie cząstek biofilmu z powierzchni wewnętrznych rurociągów i pogorszenie jakości wody wodociągowej. Do pogorszenia jakości wody wodociągowej dochodzi również po okresowych przerwach w dostawie wody wywołanych awariami. Podczas braku przepływu wody w rurociągu następuje zmiana warunków tlenowych w powierzchniowej warstwie osadów (biofilmu), co skutkuje w starych rurociągach stalowych i żeliwnych uwalnianiem do wody produktów korozji w postaci cząstek koloidalnych [6]. Jest to zbieżne z poglądem podanym w pracy [17], w której przyczynę pogorszenia jakości wody w skorodowanych przewodach stalowych (żeliwnych) przy przerwach w przepływie wody tłumaczy się zachodzeniem reakcji:



w wyniku której do wody uwalniane są z osadów jony $\text{Fe}(\text{II})$ oraz uwodnione cząstki koloidalne o złożonym składzie chemicznym.

W piśmiennictwie brak jest danych o wpływie wynoszonych cząstek koloidalnych z osadów zalegających na ściankach skorodowanych rurociągów stalowych na szybkość zużycia chloru i dwutlenku chloru w wodzie wodociągowej. W celu rozpoznania tego zjawiska przeprowadzono badania w warunkach laboratoryjnych.

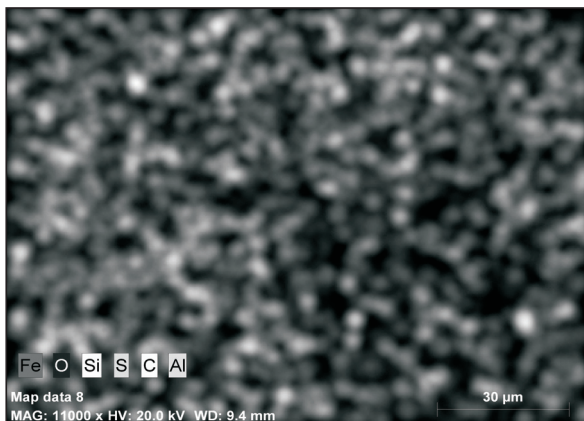
Metodyka badań

Do badań pobrano osad zalegający na powierzchni wewnętrznych ścianek rurociągu przesyłowego w czasie prowadzenia prac remontowych na tym przewodzie. Sucha masa osadu pobranego bezpośrednio z rurociągu wynosiła

Dr inż. M. Domańska: Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, Zakład Inżynierii Wodnej i Hydrotransportu, pl. Grunwaldzki 24, 50–363 Wrocław
magdalena.domanska@up.wroc.pl

Prof. dr hab. inż. J. Łomotowski: Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, Zakład Infrastruktury i Techniki Sanitarnej, pl. Grunwaldzki 24, 50–363 Wrocław; Politechnika Świętokrzyska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25–314 Kielce, *janusz.lomotowski@gmail.com*

2926 g/m³. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe zdjęcie mapy rozmieszczenia atomów pierwiastków na powierzchni osadu, wykonane mikroskopem skaningowym z przystawką EDS (energy dispersive spectrometry). Analiza zdjęć skaningowych wykazała, że w zakresie identyfikowanych tą metodą pierwiastków największy udział miały atomy żelaza i tlenu. W osadzie stwierdzono ponadto znaczne ilości atomów krzemu, siarki, węgla, glinu i manganu. Analizując histogramy nasycenia barw na wykonanych zdjęciach map rozmieszczenia pierwiastków można stwierdzić, że atomy poszczególnych pierwiastków były rozmieszczone w miarę równomiernie na całej powierzchni osadu. W badanym osadzie dominowały uwodnione tlenki żelaza. Obecność atomów węgla i siarki, przy braku identyfikacji atomów wapnia i magnezu może świadczyć o obecności w osadach substancji organicznych.



Rys. 1. Przykładowa mapa rozmieszczenia pierwiastków na powierzchni osadu użytego w badaniach

Fig. 1. Example of a map of elements distributed on the surface of the deposit used in the study

Przed rozpoczęciem badań osad pobrany z rurociągu w ilości 10 cm³ rozcieńczono w kolbie miarowej wodą destylowaną do objętości 1 dm³. Skład tak przygotowanego osadu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład fizyczno-chemiczny rozcieńczonego osadu użytego w badaniach

Table 1. Physicochemical composition of the diluted deposit used in the study

| Wskaźnik, jednostka | Wartość |
|-----------------------------------|---------|
| Mętność, NTU | 30 |
| Żelazo ogólne, gFe/m ³ | 3,4 |
| Żelazo(II), gFe/m ³ | 0,9 |
| Żelazo(III), gFe/m ³ | 2,5 |
| Mangan, gMn/m ³ | 0,65 |
| pH | 5,9 |
| Przewodność właściwa, µS/cm | 102,5 |

Przeprowadzono dwie serie badań z użyciem rozcieńczonego osadu oraz wody wodociągowej o składzie podanym w tabeli 2. W wodzie wodociągowej nie stwierdzono obecności chloru. W pierwszej serii badań do wody wodociągowej o objętości 1 dm³ dodano odpowiednio 5 cm³ i 10 cm³ rozcieńczonego osadu, natomiast w drugiej serii odpowiednio 20 cm³, 30 cm³ i 50 cm³. Do tak przygotowanych próbek wody dodano następnie chlor w ilości 0,65 gCl₂/m³ lub dwutlenek chloru w ilości 0,40 gClO₂/m³.

Tabela 2. Skład fizyczno-chemiczny wody wodociągowej użytej w badaniach

Table 2. Physicochemical composition of the tap water used in the study

| Wskaźnik, jednostka | Wartość |
|---|---------|
| Mętność, NTU | 0,19 |
| Barwa, gPt/m ³ | 5 |
| pH | 6,8 |
| Zasadowość ogólna, gCaCO ₃ /m ³ | 150 |
| Twardość ogólna, gCaCO ₃ /m ³ | 286 |
| Żelazo ogólne, gFe/m ³ | 0,05 |
| Mangan, gMn/m ³ | 0,05 |
| Chlorki, gCl ⁻ /m ³ | 54 |
| Azot amonowy, gNH ₄ ⁺ /m ³ | <0,05 |
| Azotyny, gNO ₂ ⁻ /m ³ | 0,03 |
| Azotany, gNO ₃ ⁻ /m ³ | 15 |
| Utlenialność, gO ₂ /m ³ | 3,3 |
| Wapń, gCa/m ³ | 80 |
| Magnez, gMg/m ³ | 19 |

Po określonym czasie w próbkach oznaczono odpowiednio zawartość chloru lub dwutlenku chloru. Równocześnie przeprowadzono badania szybkości zużycia chloru i dwutlenku chloru w wodzie wodociągowej bez obecności osadu.

Zmianę zawartości utleniacza w wodzie modelowano równaniem reakcji pierwszego rzędu:

$$c(t) = a \exp(kt) \quad (2)$$

w którym:

a – początkowa zawartość utleniacza w badanej próbce wody, g/m³

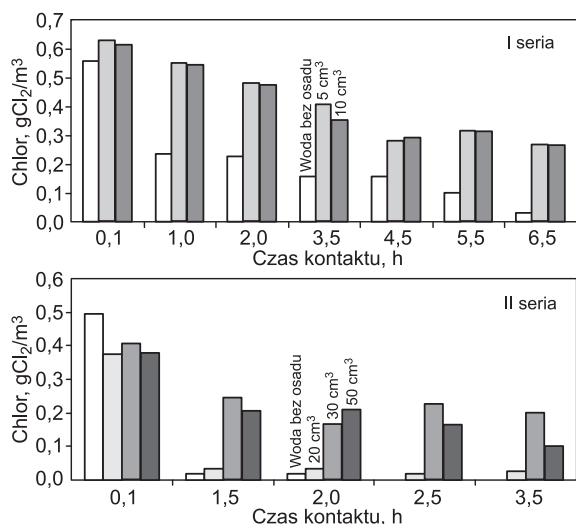
k – stała szybkości zużycia utleniacza w wodzie, 1/h

t – czas, h

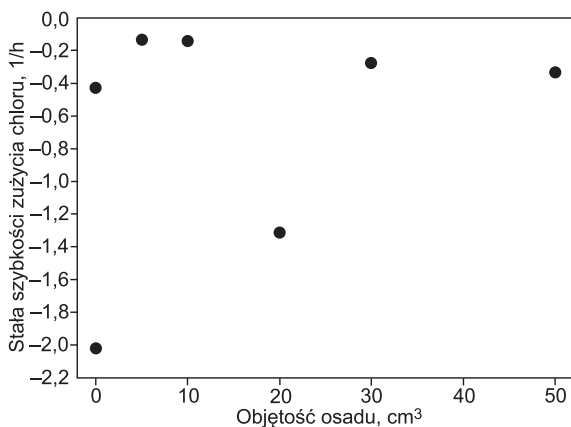
Stałą szybkości (k) estymowano z użyciem programu STATISTICA 9.1 z zastosowaniem algorytmu Levenberga-Marquardta. Statystyczną istotność modeli oszacowano współczynnikiem determinacji R².

Wyniki badań

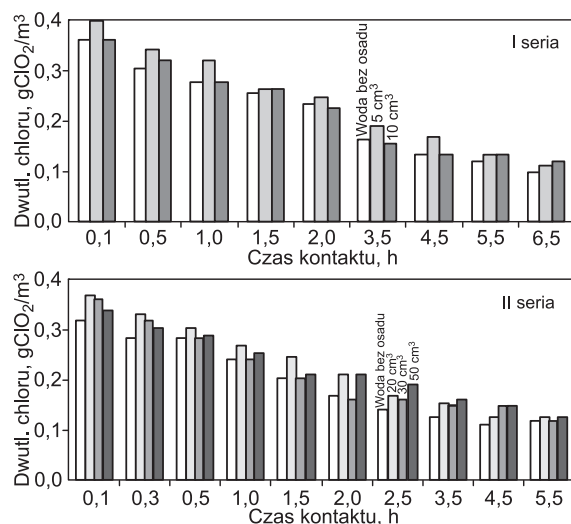
Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 2–5. W próbkach, do których dodano rozcieńczony osad stwierdzono wolniejsze zużycie chloru niż w próbkach kontrolnych (rys. 2). Wraz ze wzrostem objętości dodanego osadu zaobserwowano zmniejszanie wartości współczynnika szybkości zużycia chloru w wodzie (rys. 3). Świadczyło to o wpływie ilości osadu na szybkość zużycia chloru, jednakże zawsze chlor zanikał wolniej w obecności osadu niż w próbkach kontrolnych. Zjawisko to można wytłumaczyć zdolnością sorpcyjną osadów wodociągowych. Zawarte w osadach uwodnione tlenki żelaza, wykazujące rozwiniętą powierzchnię właściwą, mogą poprzez sorbowanie substancji podanych na utlenianie chlorem wpływać na kinetykę szybkości zużycia chloru w wodzie. Obecność osadu nie miała natomiast istotnego wpływu na szybkość zużycia dwutlenku chloru w wodzie (rys. 4). Wartości stałych szybkości zużycia dwutlenku chloru w wodzie zarówno bez, jak i w obecności osadu były porównywalne (rys. 5).



Rys. 2. Zużycie chloru w badanych próbkach
Fig. 2. Chlorine decay in the samples examined

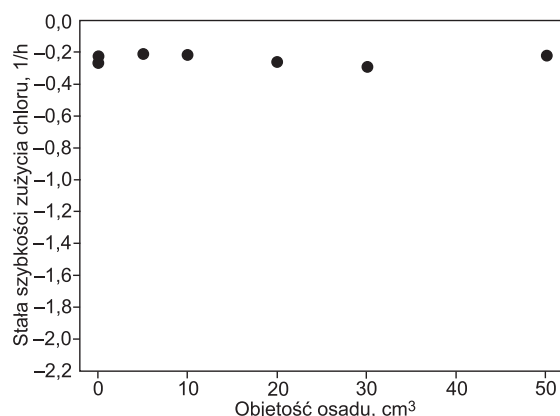


Rys. 3. Wpływ osadu wodociagowego na stałą szybkości zużycia chloru w wodzie
Fig. 3. Effect of the amount of deposit on the rate constant of chlorine decay



Rys. 4. Zużycie dwutlenku chloru w badanych próbkach
Fig. 4. Chlorine dioxide decay in the samples examined

Uzyskane wyniki potwierdzają znany fakt różnicy mechanizmu utleniania związków organicznych i mineralnych chlorem i dwutlenkiem chloru. Chlor w wodzie występuje w formie zdysocjowanej, co uwidacznia się jego dużą reaktywnością chemiczną. W wodach o pH w zakresie 6÷8



Rys. 5. Wpływ osadu wodociagowego na stałą szybkości zużycia dwutlenku chloru w wodzie
Fig. 5. Effect of the amount of deposit on the rate constant of chlorine dioxide decay

dwutlenek chloru praktycznie nie ulega hydrolizie i występuje w postaci rozpuszczonej, podobnie jak tlen czy azot. To powoduje, że reaktywność chemiczna dwutlenku chloru jest znacznie mniejsza niż chloru.

Wnioski

♦ Potencjalnie uwalniane do wody cząstki osadów z wewnętrznych ścianek przewodów stalowych, powstające w czasie długoletniej eksploatacji sieci wodociągowej, w małym stopniu wpływały na kinetykę zużycia dwutlenku chloru w wodzie. O szybkości zużycia dwutlenku chloru decydował głównie skład wody wodociągowej, a w małym stopniu obecność cząstek osadów wodociągowych.

♦ W warunkach przeprowadzanych badań obecność cząstek osadu spowolniła szybkość zużycia chloru, w porównaniu do szybkości zużycia chloru w wodzie bez osadu. Było to prawdopodobnie wynikiem sorpcji substancji organicznych na cząstkach osadu i wskazuje, że jony OCl^- powstające w czasie dysocjacji chloru mają mniejsze zdolności do utleniania substancji zaadsorbowanych na cząstkach stałych niż rozpuszczonych w wodzie wodociągowej.

LITERATURA

1. J. ŁOMOTOWSKI: Przyczyny zmian jakości wody w systemach wodociagowych. Instytut Badań Systemowych PAN, Seria: Badania Systemowe, tom 55, Warszawa 2007.
2. I. ZIMOCZ: Bezpieczeństwo działania systemu zaopatrzenia w wodę w warunkach zmian jakości wody w sieci wodociągowej. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, ss. 51–55.
3. Ł. RUDNICKA, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Skład chemiczny osadów z wrocławskiej sieci wodociągowej. *Ochrona Środowiska* 1995, vol. 17, nr 3, ss. 63–65.
4. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Czynniki współdecydujące o potencjale powstania i rozwoju biofilmu w systemach dystrybucji wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 3, ss. 7–13.
5. J. LIN, M. ELLAWAY, R. ADRIEN: Study of corrosion material accumulated on the inner wall of steel water pipe. *Corrosion Science* 2001, No. 43, pp. 2065–2081.
6. P. SARIN, V.L. SNOEYINK, J. BEBEE, K.K. JIM, M.A. BECKETT, W.M. KRIVEN, J.A. CLEMENT: Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: Effect of dissolved oxygen. *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 5, pp. 1259–1269.
7. P. SARIN, V.L. SNOEYINK, J. BEBEE, W.M. KRIVEN, J.A. CLEMENT: Physico-chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes. *Water Research* 2001, Vol. 35, No. 12, pp. 2961–2969.

8. M.J. LEHTOLA, I.T. MIETTINEN, M.M. KEINÄNEN, T.K. KEKKI, O. LAINE, A. HIRVONEN, T. VARTIAINEN, P.J. MARTIKAINEN: Microbiology, chemistry and biofilm development in a pilot drinking water distribution system with copper and plastic pipes. *Water Research* 2004, Vol. 38, pp. 3769–3779.
9. A. KOTOWSKI: Analiza hydrauliczna zjawisk wywołujących zmniejszenie przepływności rurociągów. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 27–32.
10. P. DOHNALIK, P. WYTRWAŁ: Wpływ stanu technicznego i niektórych czynników eksploatacyjnych na ryzyko wtórnego zanieczyszczenia wody wodociągowej. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2005, nr 11, ss. 31–33.
11. M.J. LEHTOLA, T. K. NISSINEN, I.T. MIETTINEN, P.J. MARTIKAINEN, T. VARTIAINEN: Removal of soft deposits from the distribution system improves the drinking water quality. *Water Research* 2004, Vol. 38, pp. 601–610.
12. M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Skutki braku stabilności biologicznej wody wodociągowej. *Ochrona Środowiska* 2003, vol. 25, nr 4, ss. 7–12.
13. A.L. KOWAL: Przyczyny i zapobieganie zmianom jakości wody w systemach wodociagowych. *Ochrona Środowiska* 2003, vol. 25, nr 4, ss. 3–6.
14. M. DOMAŃSKA, J. ŁOMOTOWSKI: Badania nad szybkością zaniku chloru i dwutlenku chloru w wodzie w sieci wodociągowej. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 4, ss. 47–50.
15. M. ZHANG, M.J. SEMMENS, D.SCHULER, R.M. HOZALSKI: Biostability and microbiological quality in a chloraminated distribution system. *Journal American Water Works Association* 2002, Vol. 94, No. 9, pp. 112–122.
16. I.B. BEECH, J. SUNNER: Biocorrosion: Towards understanding interactions between biofilms and metals. *Current Opinion in Biotechnology* 2004, Vol. 15, pp. 181–186.
17. A. KUCH: Investigations of the reduction and re-oxidation kinetics of iron(III) oxide scales formed in waters. *Corrosion Science* 1988, Vol. 28, No. 3, pp. 221–231.

Domanska, M. Lomotowski, J. Effect of Water-pipe Deposits on the Kinetics of Chlorine and Chlorine Dioxide Decay in Tap Water. *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, No. 3, pp. 43–46.

Abstract: Undesired events that occur in water distribution systems (sudden pressure drop, change in flow direction, pipe failure) may activate the deposits in the pipelines. This triggers a rise in turbidity, color intensity and iron content of the tap water. The paper here presents the results of laboratory investigations into the influence of the pipe deposit (collected from the internal walls of a pipeline

in service) on the rate of chlorine and chlorine dioxide decay in tap water. The study has demonstrated that chlorine decay proceeds at a slower rate when the particles of the deposit are present in the water than when they are absent. The presence of these particles does not significantly affect the rate of chlorine dioxide decay. The results of the investigations suggest that the particles of the deposit penetrating the tap water during failure events do not increase its demand for either of the two disinfectants.

Keywords: Water disinfection, water-pipe deposit, chlorine, chlorine dioxide, rate constant of disinfectant decay.