

Maria Świdarska-Bróz, Małgorzata Wolska

## Przyczyny zużycia chloru wolnego w systemie dystrybucji wody

Bardzo skuteczna dezynfekcja wody wprowadzanej do systemu dystrybucji nie jest wystarczająca do zapewnienia wymaganej jakości sanitarnej wody dostarczanej odbiorcom, ponieważ w sieci wodociągowej możliwy jest wtórny rozwój mikroorganizmów patogennych i potencjalnie patogennych. Aby zapobiec wtórnemu skażeniu mikrobiologicznemu wody, musi być ona pozbawiona substratów pokarmowych dla mikroorganizmów heterotroficznych oraz w całym systemie dystrybucji zawierać dezynfektant pozostały [1,2]. Spełnienie tych warunków jest w praktyce bardzo trudne, a czasami nawet niemożliwe, szczególnie w przypadku rozległych i eksploatowanych przez długi czas systemów wodociągowych.

Do dezynfekcji wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi w dalszym ciągu często stosowany jest chlor. Jak wynika z analizy informacji literaturowych [2–8] oraz badań własnych, zużycie chloru wolnego w systemie dystrybucji jest bardzo duże, co stwarza warunki do wtórnego rozwoju mikroorganizmów.

Chlor wolny używany jest na utlenianie zredukowanych substancji nieorganicznych i organicznych obecnych w wodzie oraz w osadach chemicznych i biologicznych zgromadzonych na wewnętrznych powierzchniach rurociągów, dezaktywację mikroorganizmów, chlorowanie związków organicznych, jonizację metalowych elementów systemu dystrybucji i utlenianie zredukowanych produktów korozji. Reasumując, o całkowitym zmniejszeniu zawartości chloru wolnego w wodzie w systemie dystrybucji decyduje jego zużycie w reakcjach zachodzących równocześnie w strumieniu wody i na powierzchni przewodów wodociągowych oraz innych elementów tego systemu, np. zbiorników sieciowych.

### Kinetyka zużycia chloru

W zużyciu chloru można wyróżnić dwie fazy. W pierwszej – szybkiej, która zachodzi w czasie 2+4 godz. – dominują reakcje chloru wolnego z łatwo utleniającymi się składnikami wody. Ma ona miejsce zwykle w zakładach oczyszczania wody i w pierwszych odcinkach sieci wodociągowej. Druga faza przebiega przede wszystkim w dalszych fragmentach systemu dystrybucji wody. Zdaniem wielu autorów [5,9,10], reakcja zużycia chloru wolnego w strumieniu wody jest reakcją pierwszego rzędu. Brak jest natomiast jednomyślności w kwestii rzędowości reakcji tego utleniacza z materiałem,

z którego są wykonane przewody wodociągowe oraz ze składnikami osadów zdeponowanych na wewnętrznej powierzchni sieci, instalacji i urządzeń wodociągowych. Według jednych autorów [10,11] są to reakcje I rzędu, a według innych [3,9] – rzędu zerowego. Rzędowość reakcji zużycia chloru wolnego zależy od rodzaju materiału, z którym się kontaktuje oraz od stanu technicznego jego powierzchni. Autorzy pracy [3] uważają, że reakcja zerowego rzędu bardzo dobrze opisuje zużycie chloru wolnego na powierzchni materiałów korodujących, np. żeliwa. W takich warunkach o szybkości zaniku chloru wolnego nie decyduje jego stężenie, lecz intensywność korozji i uwalniania jonów Fe(II). W przypadku materiałów niekorodujących, ubytek chloru opisuje reakcja I rzędu. W związku z powyższym, w zależności od rodzaju materiału instalacyjnego, jego wieku i stopnia zniszczenia, do prognozowania zużycia chloru wolnego na powierzchni przewodów wodociągowych zaleca się stosowanie modelu reakcji pierwszego lub zerowego rzędu.

Mimo, że na szybkość zużycia chloru wolnego, poza jego stężeniem, wpływa stężenie innych substancji w układzie, a więc nie jest to czysta reakcja I rzędu, to jak wykazała weryfikacja różnych modeli, całkowitą zmianę tego utleniacza w systemie dystrybucji z wystarczającą dokładnością opisuje równanie kinetyki reakcji I rzędu [4,9–13]:

$$c = c_0 e^{-kt} \quad (1)$$

w którym:

$c_0$  i  $c$  – zawartość chloru wolnego, odpowiednio początkowa i po czasie  $t$ ,  $\text{gCl}_2/\text{m}^3$

$t$  – czas retencji wody w systemie dystrybucji, h

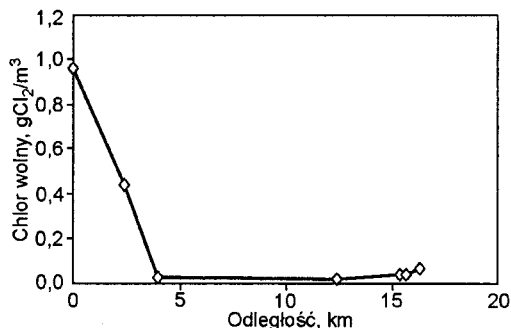
$k$  – stała szybkości zużycia chloru, 1/h

Ponieważ wartość  $k$  jest sumą stałych szybkości zużycia chloru w strumieniu wody ( $k_1$ ) i na powierzchni ścian rurociągów ( $k_2$ ), stąd:

$$k = k_1 + k_2 \quad (2)$$

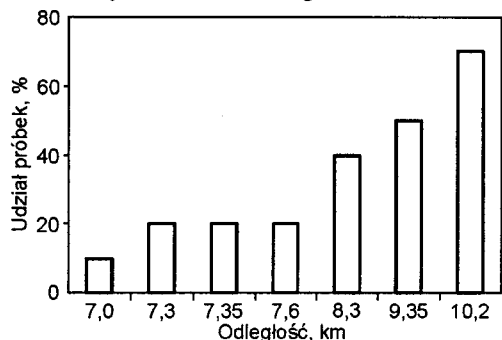
Wartość stałej  $k_1$  podawana przez różnych badaczy waha się w szerokim zakresie (0,01+0,74 1/h), co wskazuje, że zależy ona od wartości wskaźników jakości wody oraz parametrów hydraulicznych panujących w systemie dystrybucji wody [9,12]. Podobnie różna jest wartość stałej  $k_2$ , lecz najczęściej jest większa od  $k_1$ . W przewodach wodociągowych wykonanych z materiałów korodujących i w których zgromadzone są osady chemiczne oraz biologiczne, wartość stałej  $k_2$  najczęściej decyduje o całkowitym zużyciu chloru wolnego. Bez względu na wartości stałych  $k_1$  i  $k_2$ , zmniejszenie zawartości chloru wolnego w wodzie zwiększa się wraz z czasem jej przebywania w systemie dystrybucji. Potwierdzają to wyniki

badania własnych przeprowadzonych w dwóch systemach dystrybucji (A i B), z których próbki wody pobierano z zaworów czerpalnych zlokalizowanych w różnych odległościach od zakładu oczyszczania wody. Porównanie średniej zawartości chloru wolnego w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej oraz w systemie dystrybucji A przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Wpływ odległości punktów poboru wody od zakładu oczyszczania wody na średnią zawartość chloru wolnego

Zużycie chloru wolnego w systemie dystrybucji A było tak duże, że jedynie w 16 z 72 próbek wody pobranych w odległości od zakładu oczyszczania  $\geq 3,96$  km jego zawartość odpowiadała wymaganiom określonym w rozporządzeniu Ministra Zdrowia obowiązującym w okresie badań. Podobnie było w systemie dystrybucji B, udział próbek wody zawierających mniej chloru niż  $0,1 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$  z poszczególnych zaworów czerpalnych ogólnie zwiększał się wraz z wydłużającym się czasem przebywania wody w sieci wodociągowej (rys. 2), podczas gdy zawartość chloru w wodzie opuszczającej zakład oczyszczania wynosiła  $0,15+0,60 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ .



Rys. 2. Wpływ odległości zaworów czerpalnych od zakładu oczyszczania wody na udział próbek wody zawierających chlor w ilości  $<0,1 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$

### Czynniki współdecydujące o zużyciu chloru wolnego

Stopień szybkości zmniejszania zawartości chloru wolnego w wodzie wodociągowej zależy od wielu czynników, do których należą przede wszystkim:

- jakość wody wprowadzanej do sieci wodociągowej,
- czas przepływu wody w systemie dystrybucji i panujące w nim warunki hydrauliczne,
- rodzaj materiałów instalacyjnych i geometria przewodów wodociągowych,
- ilość osadów chemicznych i biologicznych (biofilm) zdeponowanych na wewnętrznych powierzchniach elementów systemu dystrybucji,
- szybkość transportu chloru wolnego i substancji pokarmowych z wody do powierzchni przewodów wodociągowych,

a w kierunku odwrotnym – substancji zużywających ten utleniacz,

– awaryjność systemu dystrybucji i ewentualna intruzja zanieczyszczeń ze środowiska zewnętrznego.

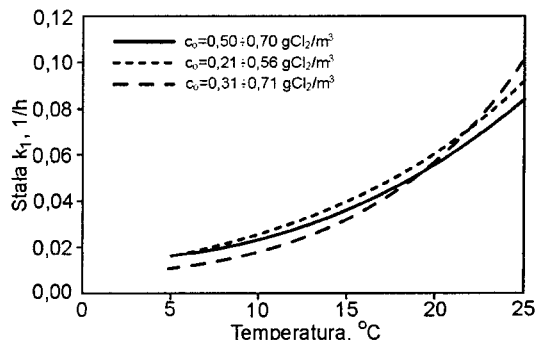
### Jakość wody wprowadzanej do sieci wodociągowej

Skład fizyczno-chemiczny oraz skuteczność dezynfekcji wody wprowadzanej do systemu dystrybucji współdecydują o intensywności zachodzących w nim procesów chemicznych i biologicznych. Do głównych wskaźników jakości wody wpływających na zużycie chloru wolnego – poza jego ilością – należą temperatura (T) i pH, zawartość zredukowanych składników nieorganicznych i organicznych oraz nieorganicznych form fosforu i azotu, a w przypadku rurociągów metalowych – również wskaźniki warunkujące korozję metali i jej szybkość. W pracy [4] wykazano, że wartość stałej szybkości zużycia chloru w strumieniu wody była odwrotnie proporcjonalna do  $c_0$ , co obrazuje ustalona w  $T=9^\circ\text{C}$  zależność:

$$k_1 = 0,018/c_0 - 0,024 \quad (3)$$

Zwiększenie wartości  $c_0$ , w wyniku dochlorowania wody, przy zachowaniu stałej temperatury, 3+10-krotnie zmniejszyło wartość stałej  $k_1$ . W przypadku  $c_0$  wynoszących  $0,25 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$  i  $0,5 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$  oraz  $T=12^\circ\text{C}$ , wartość stałej  $k_1$  wynosiła odpowiednio  $0,09 \text{ 1/h}$  i  $0,02 \text{ 1/h}$ . Taki sam wpływ początkowej zawartości chloru wolnego na stałą szybkości jego zużycia ( $k_2$ ) w reakcjach zachodzących na powierzchni mało reaktywnych materiałów (PVC, PE, materiały z wykładziną cementową) stwierdzono także w pracy [6].

Szybkość zużycia chloru wolnego, jak i większości reakcji chemicznych, zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury wody. Mimo że zmiany wartości tego parametru wody w sieci wodociągowej (poza okresami stagnacji) są zwykle małe, to wpływ temperatury wody stwierdzono w wielu systemach dystrybucji oraz w badaniach modelowych [4,7,10,12,14–16]. Spowodowane to jest tym, że wraz ze wzrostem temperatury zwiększają się intensywność korozji elektrochemicznej metali, liczebność mikroorganizmów i ich aktywność metaboliczna, a tym samym szybkość biokorozji oraz zawartość substancji zredukowanych, a także szybkość reakcji chloru wolnego ze zredukowanymi substancjami obecnymi w wodzie i powstającymi w wyniku korozji. Wpływ temperatury wody (próbki pobrane w zakładzie wodociągowym oraz z zaworu czerpalnego) na wartości stałej  $k_1$  obrazują dane przedstawione na rysunku 3, z których wynika, że wzrost temperatury od  $10^\circ\text{C}$  do  $20^\circ\text{C}$  spowodował ok. 2,5-krotne zwiększenie wartości stałej szybkości zużycia chloru wolnego w wodzie.

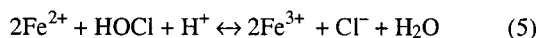


Rys. 3. Wpływ temperatury wody na wartości stałej  $k_1$  [12]

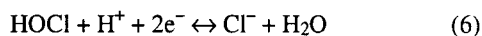
Podobną prawidłowość potwierdziły również inne badania [4], w których wykazano również, że wzrost temperatury wody z 12 °C do 15 °C, zawierającej chlor w ilości 0,34 gCl<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, spowodował zwiększenie wartości stałej k<sub>1</sub> z 0,04 1/h do 0,06 1/h, a w T=6+20 °C i c<sub>0</sub>=0,12+0,34 gCl<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> ustalono zależność:

$$k_1 c_0 = 0,005e^{0,0841T} \quad (4)$$

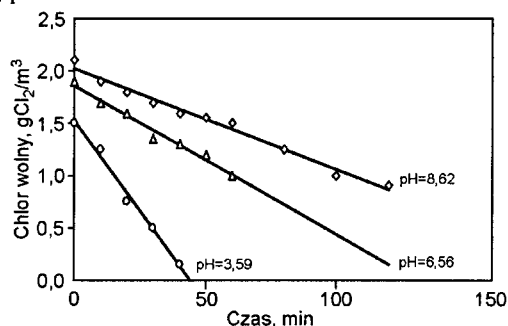
Kolejnym ważnym wskaźnikiem jakości wody wpływającym na zużycie chloru wolnego jest wartość pH. Stężenie jonów H<sup>+</sup> decyduje o formie występowania chloru wolnego w wodzie. Wraz ze wzrostem stężenia jonów H<sup>+</sup> zwiększa się ilość niezdisocjowanego HOCl, który jest bardziej reaktywny w utlenianiu substancji zredukowanych niż jon OCl<sup>-</sup>, a tym samym zwiększa się jego zużycie. Wartość pH decyduje o agresywności korozyjnej wody, stąd jest szczególnie ważna w przypadku metalowych materiałów instalacyjnych. Wraz ze zwiększającym się stężeniem jonów H<sup>+</sup> (akceptorów elektronów) zwiększa się intensywność korozji elektrochemicznej metali (żelaza, cynku, miedzi, ołowiu), co w przypadku często stosowanego żeliwa oraz stali jest równoznaczne ze zwiększeniem ilości powstających jonów Fe(II) zużywających chlor wolny zgodnie z reakcją:



Zdaniem wielu autorów [3,7,9,17], ilość chloru wolnego zużywanego w tej reakcji jest głównym powodem zmniejszenia jego zawartości, które jest wprost proporcjonalne do gęstości prądu korozyjnego. W środowisku kwasowym niszczone są ponadto warstwy antykorozyjne, co ułatwia postęp korozji elektrochemicznej i zwiększa zużycie chloru wolnego, będącego akceptorem elektronów zgodnie z reakcją:



Wpływ pH na ubytek chloru wolnego potwierdziły wyniki badań przeprowadzonych z użyciem skorodowanych rurociągów żeliwnych z systemu dystrybucji eksploatowanego przez 70 lat (rys. 4). Ilość chloru wolnego zużytego w reakcjach zachodzących na powierzchni skorodowanego żeliwa stanowiła aż 92% całkowitego ubytku utleniacza. Przyczyną było zarówno utlenianie przez chlor wolny żeliwa, jak i zredukowanych składników osadów zdeponowanych na jego wewnętrznej powierzchni.



Rys. 4. Wpływ pH na zużycie chloru wolnego w reakcjach zachodzących na powierzchni skorodowanego żeliwa (v=0,16 m/s) [3]

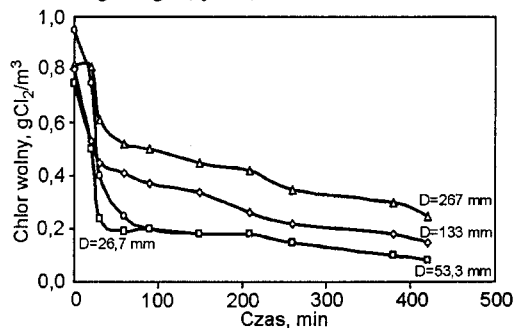
Zakwaszenie środowiska reakcji powodują również pozakomórkowe polimery organiczne wydzielane przez mikroorganizmy zasiedlające biofilm, co w przypadku metalowych materiałów instalacyjnych skutkuje zwiększeniem intensywności ich korozji. Polimery te zużywają ponadto chlor wolny

oraz wiążą jony korodujących metali. Zużycie chloru wolnego na jonizację metali – głównie żelaza, a następnie utlenianie Fe(II) – maleje wraz ze wzrostem zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie, mimo że jest on słabszym utleniaczem niż chlor wolny. Spowodowane to jest utlenianiem przez tlen rozpuszczony jonów Fe(II) do Fe(III) i powstawaniem zwartej tlenkowej warstwy antykorozyjnej, która ogranicza transport chloru wolnego do powierzchni korodującego metalu i ilość uwalnianego Fe(II) [3].

Przyczyną powstawania biofilmu na powierzchniach metalowych i niemetalowych przewodów wodociągowych jest między innymi obecność w wodzie, a także w osadach zgromadzonych na tych powierzchniach biodegradowalnych rozpuszczonych substancji organicznych (BRWO), a głównie ich przyswajalnych frakcji (PWO) [13,17]. W konsekwencji, obecność związków organicznych w wodzie zwiększa zużycie chloru wolnego zarówno w wodzie, jak i na powierzchni elementów systemu dystrybucji. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości BRWO w wodzie zwiększa się liczebność bakterii heterotroficznych w biofilmie oraz wartość stałej szybkości zużycia chloru wolnego przez biomasę (k<sub>b</sub>, 1/min), co obrazuje zależność [13]:

$$k_b = 0,00932[\text{BRWO}] + 0,000217 \quad (7)$$

Wykazano również, że wpływ aktywności metabolicznej mikroorganizmów na zużycie chloru wolnego w systemie dystrybucji jest odwrotnie proporcjonalny do średnicy przewodu wodociągowego (rys. 5).



Rys. 5. Wpływ czasu i średnicy rurociągu na zużycie chloru wolnego przez biofilm [13]

Przedstawione w tabeli 1 wyniki badań wpływu pH oraz zawartości OWO w wodzie jednoznacznie wskazują, że wraz ze wzrostem zawartości OWO i jonów H<sup>+</sup> w wodzie rosta w niej szybkość zużycia chloru wolnego.

Tabela 1. Wpływ pH i zawartości OWO w wodzie na wartości stałych k<sub>1</sub> i k<sub>2</sub> (t=24 godz., T=21+23 °C) [18]

| pH  | OWO gC/m <sup>3</sup> | k <sub>1</sub> , 1/d |         | k <sub>2</sub> , 1/d |          |
|-----|-----------------------|----------------------|---------|----------------------|----------|
|     |                       | zakres               | średnia | zakres*              | średnia* |
| 8,0 | 2,0                   | 0,152+0,367          | 0,251   | 2,10+3,15            | 2,45     |
| 8,0 | 2,1                   | 0,164+0,502          | 0,266   | 2,03+4,69            | 3,44     |
| 7,3 | 2,8                   | 0,293+0,782          | 0,492   | 1,53+3,57            | 2,72     |

\*wycinki przewodów wodociągowych ze skorodowanego żeliwa sferoidalnego

Kolejnym dowodem potwierdzającym wzrost zapotrzebowania na chlor wolny w wodzie przez substancje organiczne są wyniki badań modelowych, przeprowadzonych dla wody destylowanej o temperaturze 20 °C i zawierającej różne ilości kwasów humusowych [4]. Wykazano w nich, że wartości k<sub>1</sub> zwiększały się od 0,112 1/h do 0,230 1/h wraz ze wzrostem ilorazu początkowych stężeń kwasów humusowych do chloru wolnego zmienianego w zakresie 1,04+2,78.

Również w pracy [12] stwierdzono, że wartość stałej  $k_1$  przy  $c_o=0,5 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$  i  $T=15 \text{ }^\circ\text{C}$  zwiększała się wraz z rosnącym poziomem zanieczyszczenia organicznego wody, co obrazują korelacje [12]:

– przy  $\text{OWO}=0,9+3,0 \text{ gC}/\text{m}^3$ :

$$k_1 = 0,043[\text{OWO}] + 0,005 \quad (8)$$

– przy  $\text{OWO}=3,3+4,2 \text{ gC}/\text{m}^3$ :

$$k_1 = 0,36[\text{OWO}] - 1,09 \quad (9)$$

– przy absorpcji w  $\text{UV}_{254\text{nm}}^{\text{I}} = 0,025+0,046$ :

$$k_1 = 1,16[\text{UV}] - 0,02 \quad (10)$$

Większy wpływ absorpcji w UV niż OWO wynika z faktu, iż jest ona miarą zawartości związków organicznych z nienasyconymi wiązaniami, a więc potencjalnych substratów reakcji z chlorem wolnym. Tę samą prawidłowość stwierdzono w przypadku wody, w której (w zależności od stopnia jej oczyszczenia) zawartość OWO zmieniała się w zakresie  $0,03+1,60 \text{ gC}/\text{m}^3$ , a wartość absorpcji w  $\text{UV}_{254\text{nm}}^{\text{I}}$  wynosiła od 0,020 do 0,034, natomiast początkowa zawartość chloru wolnego była stała [17]. Wpływ organicznego zanieczyszczenia wody (OWO, UV) na wartości stałej szybkości zużycia chloru wolnego w reakcjach zachodzących na powierzchni skorodowanego żeliwa sferoidalnego pokrytego produktami korozji i biofilmem był odwrotny – zmniejszenie zawartości związków organicznych w wodzie (w wyniku ich adsorpcji na węglu aktywnym) tworzących kompleksy z Fe(II) oraz zmiana struktury ligandów organicznych (w wyniku ozonowania) skutkowało wzrostem stężenia wolnych jonów Fe(II) reagujących z wolnym chlorem. Również wyniki badań przedstawione w tabeli 1 wskazują, że wpływ zawartości OWO w wodzie na wartości stałej  $k_2$  nie był tak jednoznaczny, jak w odniesieniu do stałej  $k_1$ .

Chlor wolny zużywany jest również na chlorowanie związków organicznych obecnych w wodzie, biofilmie oraz osadach chemicznych. Jak podano w pracy [15], po 4 d przebywania wody w systemie dystrybucji całkowitemu zużyciu chloru wolnego towarzyszył wzrost zawartości THM o  $40+60\%$ . Intensywność równoczesnego zużycia chloru wolnego i powstawania THM była większa w miesiącach letnich. Potwierdzają to także wyniki badań przeprowadzonych w innych systemach dystrybucji wody [13,18]. Szybkość zużycia chloru wolnego w reakcjach ze związkami organicznymi maleje wraz z wydłużającym się czasem kontaktu substratów reakcji. Spowodowane to jest nie tylko równoczesnym zmniejszaniem się ilości utleniacza i substancji zredukowanych, ale również reaktywności tych ostatnich [12].

### Rodzaj materiału instalacyjnego

Rodzaj materiału decyduje o zużyciu chloru wolnego w procesie korozji, a w jej następstwie – w reakcjach ze zredukowanymi produktami korozji i składnikami biofilmu. W efekcie chlor wolny najszybciej zużywany jest w elementach systemu dystrybucji wykonanych z materiałów korodujących i niezabezpieczonych warstwą antykorozyjną. Biofilm może się tworzyć na wszystkich materiałach instalacyjnych, lecz z większą intensywnością powstaje na powierzchniach korodujących i charakteryzujących się dużą chropowatością [3,6,17]. Wpływ tych osadów biologicznych na zużycie chloru wolnego zależy także od rodzaju podłoża, na którym się

rozwijają. Ich obecność na powierzchni materiałów niekorodujących zwykle zwiększa zapotrzebowanie na utleniacz, natomiast w przypadku materiałów korodujących mogą spowodować skutek odwrotny. Zużycie chloru w reakcjach ze składnikami biofilmu zmniejsza jego ilość oraz transfer do powierzchni metali, ograniczając tym samym intensywność korozji elektrochemicznej oraz całkowite zużycie chloru wolnego [6,17]. Badania przeprowadzone w systemach dystrybucji wody wykazały, że wartość stałej szybkości zużycia chloru wolnego na powierzchni ścian rurociągów ( $k_2$ ) zmniejszała się zgodnie z szeregiem [6]: żeliwo szare ( $0,67 \text{ l/h}$ ) > żeliwo sferoidalne z powłoką cementową ( $0,13 \text{ l/h}$ ) > PVC ( $0,09 \text{ l/h}$ ) > polietylen o średniej gęstości ( $0,05 \text{ l/h}$ ). Również szereg reaktywności materiałów instalacyjnych z chlorem wolnym [17]: żeliwo szare > żeliwo sferoidalne z powłoką cementową > azbestocement > PVC, a także wyniki innych badań [3,10] potwierdzają najszybsze i największe zużycie tego utleniacza w przewodach wykonanych z żeliwa szarego.

Jak wykazały badania przeprowadzone na wycinkach rurociągów (z systemu dystrybucji) o różnym czasie eksploatacji (do 55 lat), zabezpieczenie antykorozyjne żeliwa powłoką cementową zmniejszyło szybkość zużycia chloru wolnego na powierzchni tych rurociągów, które były eksploatowane przez 20 lat. W przypadku starszych przewodów, zużycie to zwiększało się wraz z ich wiekiem. Czas ochronnego działania powłok galwanicznych jest także ograniczony. W pracy [10] stwierdzono, że w wycinku rurociągu galwanizowanego, eksploatowanego przez 30+40 lat, chlor wolny został całkowicie zużyty w ciągu kilku minut, podczas gdy w nowym rurociągu w czasie 24 godz. nie zmniejszyła się ilość tego utleniacza.

### Geometria przewodów wodociągowych

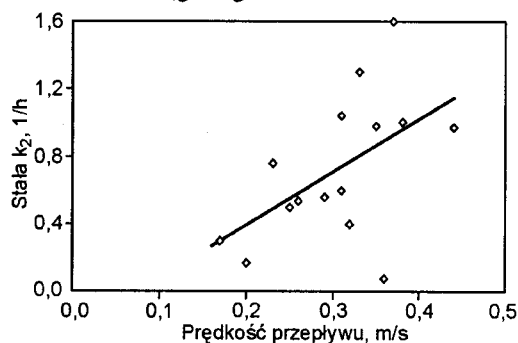
O zużyciu chloru wolnego na ściankach rurociągu współdecyduje również stosunek powierzchni (F) do jednostkowej objętości wody (V). W przypadku rurociągów o przekroju kołowym  $F/V=4/D$ , lecz wartość ta może być większa w przypadku powierzchni skorodowanych lub na których rozwinął się biofilm. Zgromadzone osady zwiększają bowiem powierzchnię właściwą (kontakt) i równocześnie zmniejszają efektywną średnicę przewodu wodociągowego. Wraz ze wzrostem stosunku F/V rośnie zużycie chloru wolnego, ponieważ zwiększa się powierzchnia kontaktu i ilość miejsc, w których ten utleniacz może być zużywany. Ponadto, zmniejszenie średnicy (promienia hydraulicznego) skraca drogę transportu utleniacza z wody do ściany rurociągu. Prawidłowość taką stwierdzono wielokrotnie [5,9,10,13,19] i obrazują ją również dane przedstawione na rysunku 5.

### Prędkość przepływu wody

Na zużycie chloru wolnego na powierzchni rurociągów ma wpływ także prędkość przepływu wody. Decyduje ona o szybkości transportu chloru wolnego oraz innych składników wody do ścian przewodów wodociągowych oraz substancji zredukowanych w kierunku odwrotnym, a także o stabilności warstwy antykorozyjnej i biofilmu. Zwiększenie prędkości przepływu może być korzystne, jeżeli woda jest przesycona węglanem wapnia lub dawki są do niej inhibitory korozji, ponieważ przyspiesza tworzenie się warstw antykorozyjnych, lecz zbyt duża turbulencja wody może spowodować zniszczenie istniejących już warstw [20]. Podobny wpływ prędkości przepływu wody stwierdzono w odniesieniu do biofilmu [21]. O znaczeniu tego parametru hydraulicznego w zużyciu chloru wolnego współdecydują jakość wody oraz

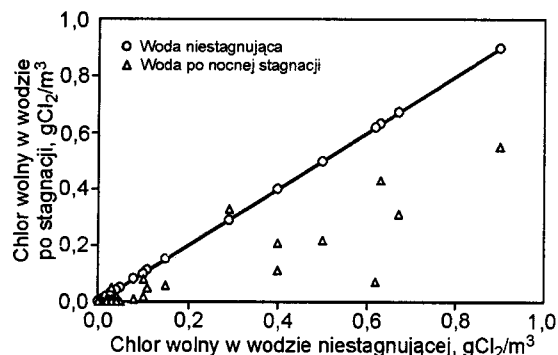
rodzaj materiałów instalacyjnych. Jeżeli woda charakteryzuje się agresywnością korozyjną, to wzrost prędkości przepływu, przyspieszając przepływ czynników agresywnych, w tym chloru wolnego, zwiększa intensywność korozji metali. Ponadto w warunkach dużej turbulencji uwalnianie nowych (świeżych) produktów korozji i fragmentów biofilmu oraz niszczenie warstwy ochronnej ułatwia dostęp chloru wolnego do metali i zwiększa jego zużycie na ich utlenianie [3,6,20,22].

Wpływ prędkości przepływu wody w żeliwnych przewodach wodociągowych na wartości stałej  $k_2$  przedstawiono na rysunku 6. Taką samą zależność, w przypadku prędkości przepływu wody do 1 m/s, stwierdzono w pracy [5]. Wykazano równocześnie, że wartość stałej szybkości całkowitego zużycia chloru wolnego była odwrotnie proporcjonalna do średnicy przewodu wodociągowego.



Rys. 6. Wpływ prędkości przepływu wody na wartość stałej szybkości zużycia chloru wolnego  $k_2$  na powierzchni rurociągów żeliwnych [6]

W przypadku materiałów niereaktywnych, znaczenie prędkości przepływu wody na zużycie chloru wolnego jest zdecydowanie mniej istotne [6], co potwierdza jego zużycie przede wszystkim na utlenianie metali oraz zredukowanych produktów ich korozji, a głównie Fe(II). Ekstremalnie mała prędkość przepływu wody umożliwi natomiast sedymentację cząstek stałych obecnych w wodzie oraz gromadzenie produktów korozji na powierzchni rurociągu, co ułatwia tworzenie biofilmu, powodującego biokorozję i zwiększenie zużycia chloru wolnego. Stagnacja wody, powodująca zwiększenie jej temperatury, intensyfikuje to zjawisko [16,23]. Porównanie zawartości chloru wolnego w wodzie niestagnującej i po stagnacji (w godzinach nocnych) pobranej w tych samych punktach systemu dystrybucji przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Zawartość chloru wolnego w wodzie niestagnującej i po stagnacji

W badaniach tych stwierdzono również, że zużycie chloru wolnego podczas stagnacji wody było tym większe, im punkt poboru wody był zlokalizowany bliżej zakładu oczyszczania wody (miejsca dezynfekcji). Tę samą prawidłowość ustalono również w pracy [19] w przypadku dwóch różnych systemów dystrybucji wody.

## Wnioski

♦ W systemach dystrybucji wody zmniejszenie zawartości chloru wolnego spowodowane jest jego zużyciem w reakcjach utleniania i chlorowania, zachodzących zarówno w strumieniu wody, jak i na powierzchni ścian przewodów wodociągowych i zależy od jakości wody, rodzaju użytych materiałów instalacyjnych oraz ich stanu technicznego i sanitarnego.

♦ Całkowite zużycie chloru wolnego zwiększa się wraz z wzrostem temperatury wody, czasu jej retencji w systemie dystrybucji, reaktywności materiałów instalacyjnych z tym utleniaczem, a także ilości i szybkości dopływu chloru wolnego z wody do powierzchni przewodu, jak również zawartości substancji zredukowanych obecnych w wodzie oraz osadach chemicznych i biologicznych zdeponowanych na wewnętrznej powierzchni przewodów wodociągowych.

♦ Ilość chloru wolnego zużywanego w reakcjach zachodzących na powierzchni rurociągów wykonanych z materiałów korodujących i niezabezpieczonych antykorozyjnie jest zdecydowanie większa niż wykonanych z tworzyw sztucznych.

♦ Zapotrzebowanie na chlor wolny zmniejsza się wraz ze zwiększającą się średnicą metalowych (korodujących) przewodów wodociągowych oraz tych, w których zgromadzone są osady i rozwija się biofilm.

♦ W przypadku systemów dystrybucji wody, w których jest duże zapotrzebowanie na chlor wolny, aby zapobiec wtórnemu skażeniu mikrobiologicznemu wody dostarczanej odbiorcom powinno się stosować jej dochlorowanie w sieci wodociągowej.

## LITERATURA

1. C.J. VOLK, M.W. LeCHEVALLIER, Impacts of the reduction of nutrient levels on bacterial water quality in distribution systems. *Appl. and Envir. Microbiology*, 1999, No. 11, pp. 4957–4966.
2. M.A. GOSKO *et al.*: Coliform occurrence and chlorine residual in small water distribution systems. *Journal AWWA*, 1983, No. 7, pp. 371–374.
3. F.A. DIGIANO, W. ZHANG: Pipe section reactor to evaluate chlorine-wall reaction. *JAWWA*, 2005, No. 1, pp. 74–85.
4. F. HUA *et al.*: Modelling of chlorine decay in municipal water supplies. *Wat. Res.*, 1999, Vol. 33, No. 12, pp. 2735–2746.
5. L.A. ROSSMAN *et al.*: Modelling chlorine residuals in drinking water distribution systems. *Jour. of Envir. Eng.*, 1994, Vol. 120, No. 4, pp. 803–820.
6. N.B. HALLAM *et al.*: The decay of chlorine associated with the pipe wall in water distribution systems. *Wat. Res.*, 2002, Vol. 36, No. 14, pp. 3479–3488.
7. I. FRATEUR *et al.*: Free chlorine consumption induced by cast iron corrosion in drinking water distribution systems. *Wat. Res.*, 1999, Vol. 33, No. 8, pp. 1781–1790.
8. M.W. LeCHEVALLIER *et al.*: Disinfecting biofilm in a model distribution system. *JAWWA*, 1990, No. 7, pp. 87–99.
9. J.J. VASCONCELOS *et al.*: Kinetics of chlorine decay. *Journal AWWA*, 1997, No. 7, pp. 54–65.
10. A.O. AL-JASSER: Chlorine decay in drinking water transmission and distribution systems: Pipe service age effect. *Wat. Res.*, 2007, No. 2, Vol. 41, pp. 387–396.
11. H.H.P. FANG *et al.*: Effect of toxic metals and chemicals on biofilm and biocorrosion. *Wat. Res.*, 2002, Vol. 36, No. 19, pp. 4709–4716.

12. J.C. POWELL *et al.*: Factors which control bulk chlorine decay rates. *Wat. Res.*, 2000, Vol. 34, No. 1, pp. 117–126.
13. W. LU *et al.*: Chlorine demand of biofilms in water distribution systems. *Wat. Res.*, 1999, Vol. 33, No. 3, pp. 827–835.
14. N.B. HALLAM *et al.*: The potential for biofilm growth in water distribution systems. *Wat. Res.*, 2001, Vol. 35, No. 17, pp. 4063–4071.
15. W.J. CHEN *et al.*: Halogenated DBP concentrations in a distribution system. *JAWWA*, 1998, No. 4, pp. 151–163.
16. M.W. LeCHEVALLIER *et al.*: Full scale studies of factors related to Coliform regrowth in drinking water. *Appl. and Envir. Microbiology*, 1996, No. 7, pp. 2201–2211.
17. L.A. ROSSMAN: The effect of advanced treatment on chlorine decay in metallic pipes. *Wat. Res.*, 2006, Vol. 40, No. 13, pp. 2493–2502.
18. L.A. ROSSMAN *et al.*: DBP formation kinetics in simulated distribution system. *Wat. Res.*, 2001, Vol. 35, No. 14, pp. 3483–3489.
19. M. PREVOST *et al.*: Service lines: their effect on microbiological quality. *JAWWA*, 1997, No. 7, pp. 78–91.
20. M.R. SCHOCK: *Water Quality and Treatment*. McGraw-Hill Inc., 1990.
21. U. TELGMANN *et al.*: Influence of growth history on sloughing and erosion from biofilms. *Wat. Res.*, 2004, Vol. 38, No. 17, pp. 3671–3684.
22. M.J. LEHTOLA *et al.*: The effects of changing water flow velocity on the formation of biofilms and water quality in pilot distribution system consisting of copper or polyethylene pipes. *Wat. Res.*, 2006, Vol. 40, No. 11, pp. 2151–2160.
23. A.F. CANTOR *et al.*: Effect of chlorine on corrosion in drinking water systems. *JAWWA*, 2003, No. 5, pp. 112–123.

---

**Świdarska-Bróz, M., Wolska, M. Causes Underlying Free Chlorine Decay in the Water Distribution System. *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, No. 3, pp. 19–24.**

**Abstract:** The factors that affect the free chlorine decay in the water distribution system are diverse. In this paper consideration is given to the deactivation of microorganisms, oxidation of organic and inorganic reduced substances that are present in the water and biofilm, ionization of corroding structural materials, oxidation of corrosion products, and chlorination of organic compounds. To describe the variations in the content of free chlorine in the water distribution system, use is made predominantly of the

kinetic equation for a first-order reaction, and the rate constant of the total consumption of free chlorine is the sum of the rate constants of the consumption of this disinfectant in the water stream and on the pipe walls. The paper also addresses the problem of how the quality of the water entering the pipeline, the type and condition (both technical and sanitary) of the structural materials, and the hydraulic conditions in the water distribution system contribute to the decrease in the content of free chlorine in the water during transport in the pipeline.

**Keywords:** Water distribution system, free chlorine, decay, biofilm, rate constant of chlorine consumption.