

Magdalena DOMAŃSKA, Janusz ŁOMOTOWSKI

Uniwersytet Przyrodniczy
Katedra Budownictwa i Infrastruktury
Wrocław

BADANIA NAD ZANIKIEM CHLORU I DWUTLENKU CHLORU W WODACH WODOCIĄGOWYCH

RESEARCH OF CHLORINE AND CHLORINE DIOXIDE DECAY IN RAW AND TREATED WATER SUPPLY

This article is intended to describe chlorine and chlorine dioxide disappearance mechanism in water distribution system and tries to explain which factors affect the oxidants decay. Kinetics of chlorine concentration changes in water distribution systems is well known. This kind of phenomenon is described in many publications in detail. If we look at chlorine dioxide problem the situation is not so simple. There are not many publications describing its kinetics and decay constants. On the contrary, our knowledge of the way it behaves during water distribution is poor. As a result an experiment has been conducted. The experiment enabled us to do more detailed research of chlorine and chlorine dioxide concentration changes. The results of the experiment have shown us considerable differences in kinetics of both oxidants.

1. Wprowadzenie

Woda wprowadzana do sieci wodociągowej musi być stabilna biologicznie i chemicznie. Taki stan równowagi nie jest możliwy bez zastosowania dezyntekanta. Obecnie stosowane środki do dezyntekcji wody są skuteczne, ale ich dawka zależy od wielu czynników, przede wszystkim jakości wody oraz zjawisk zachodzących wewnątrz sieci. W związku z tym dobór odpowiedniego dezyntekanta i jego ilość muszą być skrupulatnie dobierane i regularnie sprawdzane, gdyż warunki w sieci mogą ulegać zmianie [6, 9]. Podstawowym kryterium dezyntekcji wody wodociągowej powinno być eliminowanie zjawiska wtórnego rozwoju drobnoustrojów w sieci, przy zachowaniu dopuszczalnego stężenia dezyntekanta w całej sieci wodociągowej oraz minimalnego stężenia na końcówkach sieci rozumianego jako stężenie, które uniemożliwia namnażanie się mikroorganizmów w wodzie i na biofilmach powstających na ściankach przewodów wodociągowych.

Do dezyntekantów najczęściej stosowanych na świecie zalicza się chlor, dwutlenek chloru i chloraminy. Nie można stwierdzić jednoznacznie, który z nich jest najlepszy. Wybór odpowiedniego jest zazwyczaj dyktowany tym, jaki efekt chcemy osiągnąć.

W technologii oczyszczania wody stosuje się również ozon. Jest to bardzo silny utleniacz skutecznie niszczący bakterie i wirusy oraz wpływający na poprawę właściwości organoleptycznych wody (barwę i smak wody). Mimo licznych zalet ozon charakteryzuje się szybkim zanikiem stężeń w systemach dystrybucji wody i powstawaniem związków aktywujących wtórny rozwój mikroorganizmów. Ozon nie jest w stanie zapewnić utrzymania stabilności biologicznej wodzie wodociągowej, dlatego w technologii oczyszczania wody jest stosowany jako silny utleniacz wspomagający usuwanie domieszek biologicznych i związków organicznych.

Chlor przy znacznych stężeniach sprawia, że woda ma nieprzyjemny zapach i smak a ponadto w kontakcie ze związkami organicznymi tworzy uboczne produkty dezynfekcji, których przeważającą grupę stanowią trihalometany [3,7].

Tworzenie chlorowanych związków organicznych, przyczyniło się do poszukiwania dezyfektanta, który byłby pozbawiony tych cech, a jednocześnie był równie skuteczny. Dwutlenek chloru jest alternatywnym dezyfektantem do chloru. Przy stosowaniu dwutlenku chloru powstaje mniejsza ilość ubocznych produktów dezynfekcji i wykazuje wysoką zdolność do dezynfekcji w szerokim zakresie odczynu wody. Wadą stosowania dwutlenku chloru jest powstawanie w wodzie jonu chlorynowego i chloranowego, których wpływ na zdrowie nie jest obojętny.

Kinetyka zmian stężenia chloru w sieci wodociągowej jest stosunkowo dobrze rozpoznana [1, 2, 11]. Inaczej jest w przypadku dwutlenku chloru. Wyniki badań nad wpływem jakości wody na szybkość zmian stężeń dwutlenku chloru w wodzie można znaleźć w pracach Możaryna [5] i Wąsowskiego [12]. W publikacjach brak jest wyników badań nad porównaniem kinetyki zmian stężenia chloru i dwutlenku chloru dla tych samych wód poddawanych dezynfekcji tymi reagentami chemicznymi. Celem przeprowadzonych badań było wykazanie, czy prawdziwa jest teza, że dwutlenek chloru wolniej ulega zanikowi w wodzie niż chlor.

2. Metodyka badań

Badania przeprowadzono na wodzie surowej i uzdatnionej pobranej z 5 stacji uzdatniania wody znajdujących się na terenie Dolnego Śląska. Każdą z próbek poddano dezynfekcji odpowiednią dawką dezyfektanta, przy temperaturze zbliżonej do tej, jaka panuje w sieci wodociągowej. Następnie sprawdzano stężenia w poszczególnych próbkach, w określonych odstępach czasu za pomocą metody DPD z wykorzystaniem spektrofotometru [8].

Dla każdej próbki określano pięciominutowe zużycie dezyfektanta (PZD), definiowane jako różnica pomiędzy stężeniem początkowym a stężeniem dezyfektanta po 5 minutach. PZD określa poziom związków organicznych i mineralnych zawartych w wodzie, łatwo podatnych na utlenienie silnym utleniaczem.

Kinetykę zaniku chloru i dwutlenku chloru określano przyjmując jako stężenie początkowe stężenie dezyfektanta po 5 minutach. Zmiany stężeń dezyfektanta modelowano równaniem reakcji pierwszego rzędu:

$$C(t) = a \cdot \exp(-k t) \quad (1)$$

gdzie:

- | | |
|-----|---|
| a | - wyestymowane stężenie początkowe dezyfektanta, mg/dm ³ ; |
| k | - stała szybkości zaniku dezyfektanta w wodzie; h ⁻¹ . |

Parametry równania (1) w oparciu o uzyskane wyniki badań laboratoryjnych estymowano z użyciem program STATISTICA 7.1 z zastosowaniem rekurencyjnych algorytmów optymalizacyjnych opartych o funkcję straty definiowaną, jako różnica pomiędzy wartościami pomierzonymi a wyliczonymi z modelu. Statystyczną istotność modeli szacowano współczynnikiem determinacji R^2 .

3. Wyniki badań

W tabelach 1 i 2 zestawiono wyniki badań odpowiednio uzyskane dla wód surowych i uzdatnionych. W przypadku wód surowych PZD dla chloru było znacznie wyższe od PZD dla dwutlenku chloru z wyjątkiem wody pobranej na stacji uzdatniania w Dzierżonowie. Dla wód pobranych z ujęć w Dankowicach, Ludowie Polskim, Górcu i Dzierżonowie dwutlenek chloru zanikał z większą szybkością niż chlor. Jedynie dla wody z ujęcia w Kobierzycach obserwowano szybszy zanik chloru w porównaniu do dwutlenku chloru.

Tab. 1. Wyniki badań nad zanikiem chloru i dwutlenku chloru w wodach surowych

Tab. 1. Results of research chlorine and chlorine dioxide decay in raw water

Stacja uzdatniania wody	Stężenie żelaza	Stężenie manganu	Pięciominutowe zużycie dezynfekanta PZD	Wystymowane parametry równania 1		Współczynnik determinacji
	mg Fe/dm ³	mg Mn/dm ³	mg /dm ³	a	k	R ²
Chlor						
Dankowice	2,3	0,13	1,51	1,4421	0,0688	0,9001
Ludów Polski	3,3	0,11	2,83	0,1656	0,1141	0,7034
Górzec	1,6	0,12	4,01	0,9629	0,2718	0,9856
Kobierzyce	1,0	0,1	3,71	0,2137	0,8238	0,4889
Dzierżonów	8,0	0,68	1,78	1,1975	0,1904	0,9851
Dwutlenek chloru						
Dankowice	2,3	0,13	0,21	2,2554	0,1911	0,9169
Ludów Polski	3,3	0,11	0,21	1,6277	0,2670	0,8715
Górzec	1,6	0,12	0,59	1,3545	0,3943	0,9715
Kobierzyce	1,0	0,1	0,60	1,3028	0,2706	0,9655
Dzierżonów	8,0	0,68	1,93	0,0659	0,4512	0,9180

Tab. 2. Wyniki badań nad zanikiem dwutlenku chloru w wodach uzdatnionych

Tab. 2. Results of research chlorine and chlorine dioxide decay in treated water

Stacja uzdatniania wody	Stężenie żelaza	Stężenie manganu	Pięciominutowe zużycie dezynfekanta PZD	Wyestymowane parametry równania (1)		Współczynnik determinacji
	mg Fe/dm ³	mg Mn/dm ³	mg Cl ₂ /dm ³	a	k	
Chlor						
Dankowice	0,05	0,02	1,18	1,8145	0,3976	0,9958
Ludów Polski	0,05	0,03	1,27	1,7205	0,2443	0,9946
Górzec	ślady	0,02	1,98	3,0123	0,0302	0,9759
Kobierzyce	ślady	0,07	2,56	1,3397	0,1090	0,3286
Dzierżoniów	0,15	0,03	0,34	2,7399	0,0100	0,1047
Dwutlenek chloru						
Dankowice	0,05	0,02	0,21	1,7016	0,4076	0,9728
Ludów Polski	0,05	0,03	0,00	2,1318	0,3442	0,9339
Górzec	ślady	0,02	0,04	1,9915	0,5274	0,9863
Kobierzyce	ślady	0,07	0,36	1,5689	0,6939	0,9868
Dzierżoniów	0,15	0,03	0,00	4,8958	0,4361	0,9974

Dla wszystkich wód uzdatnionych PZD dla chloru było wyższe w porównaniu do PZD dla dwutlenku chloru, natomiast dwutlenek chloru szybciej zanikał od chloru.

Z uzyskanych badań wynika, że chlor szybko utlenia związki organiczne i mineralne zawarte w wodzie, lecz po początkowej fazie natychmiastowego dużego zużycia wykazuje wolniejszy zanik stężenia w wodach uzdatnionych w porównaniu do dwutlenku chloru. Przy rozległych systemach wodociągowych, w których dla utrzymania stabilności biologicznej wody wymagana jest postdezynfekcja wody bardziej celowa jest dezynfekcja wody chlorem niż dwutlenkiem chloru. W tym wypadku należy również rozpatrywać zastosowanie do dezynfekcji wody obu dezynfekantów, a wyboru dawek chloru i dwutlenku chloru należy dokonywać na podstawie optymalizacji wielokryterialnej, kierując się szybkością tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji wody, szybkością zaniku dezynfekanta w wodzie oraz kosztami eksploatacyjnymi.

4. Podsumowanie

Przeprowadzony eksperyment wykazał, że celowe jest prowadzenie dalszych, bardziej obszernych badań nad kinetyką zaniku stężenia chloru i dwutlenku chloru w wodach uzdatnionych oraz tworzeniem się ubocznych produktów dezynfekcji wody. Pomimo, że dwutlenek chloru wykazuje większą zdolność do niszczenia drobnoustrojów w wodzie przy niższych stężeniach w porównaniu do chloru [10], to jego szybszy zanik w uzdatnionej

wodzie może przyczyniać się do utraty stabilności biologicznej wody w dużych systemach wodociągowych. Uzyskane wyniki wyraźnie pokazują różnice w kinetyce zaniku obu dezynfekantów w wodach wodociągowych. Skład wody ma istotny wpływ na PZD i stałe szybkości zaniku stężenia dwutlenku chloru i chloru. Celowe jest prowadzenie badań nad zanikiem stężenia obu dezynfekantów w sieciach wodociągowych, w których istotny wpływ na ich zanik ma materiał, z którego jest wykonana sieć wodociągowa, i procesy zachodzące na granicy ścianki rurociągu (osady i biofilmy) - woda [4].

Bibliografia

- [1] Al-Jasser A.O.: Chlorine decay in drinking – water transmission and distribution systems: Pipe service age effect. *Water Research*, 2007, vol. 41, pp. 387-396.
- [2] Fang H., West J. R., Barker R. A., Forster C. F.: Modeling of chlorine decay in municipal water supplies. *Water Research*, 1999, vol. 33, no. 12, pp. 2735-2746.
- [3] Guanghui H., Reckhow D. A. Comparison of disinfection byproducts formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Research*, 2007, vol. 41, pp. 1667-1678.
- [4] Łomotowski J.: Przyczyny zmian jakości wody w systemach wodociągowych. *Badania Systemowe*, tom 55. Instytut Badań Systemowych PAN, Warszawa 2007.
- [5] Możaryn W. Korelacja pomiędzy jakością wody a jej zapotrzebowaniem na dwutlenek chloru do dezynfekcji. *Ochrona Środowiska*, 1997, nr 3, ss. 51-53.
- [6] Raczyk-Stanisławiak U., Świetlik J., Nawrocki J.: Badania wpływu chloru, dwutlenku chloru i ozonu na stabilność biologiczną wody. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 3, ss. 33-37
- [7] Richardson S. D., Thruston A. D., JR., Caughran T. V., Chen P. H., Collette T. W., Schenck K. M., Lykins B. W., JR., Rav-Acha C., Glezer V.: Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramines and chlorine. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2000, 123: 95–102.
- [8] Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition 1995.
- [9] Świdorska-Bróż M.: Skutki braku stabilności biologicznej wody wodociągowej. *Ochrona Środowiska*, 2003, nr 4, ss. 7-12.
- [10] Treatment of drinking water with chlorine dioxide (ClO₂). Technical Data Sheet Vulcan Chemicals 1-800-873-4898.
- [11] Vieira P., Coelho S.T., Loureiro D. (2004): Accounting for the influence of initial chlorine concentration, TOC, iron and temperature when modelling chlorine decay in water supply. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, 53, 7: 457-467.
- [12] Wąsowski J.: Analiza wpływu jakości wody na dawkę dwutlenku chloru. *Ochrona Środowiska*, 2001, nr 4, ss. 33-35.

