



Получена: 20.02.2017 г.

Приета: 17.05.2017 г.

АНАЛИТИЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ ВЪРХУ ИЗЧЕРПВАНЕТО НА СВОБОДНИЯ АКТИВЕН ХЛОР (САХ) В ГРАДСКИТЕ ВОДОСНАБДИТЕЛНИ МРЕЖИ

Р. Тонев¹, Г. Димова², С. Димитрова³

Ключови думи: свободен активен хлор, коефициент на масови реакции, ключови йони, коефициент на стенни реакции

РЕЗЮМЕ

В настоящата статия е разгледано влиянието на характерни за питейните води ключови йони (NO_2^- ; NH_4^+ ; Fe^{2+} и Mn^{2+}) върху изменението на концентрацията на свободния активен хлор във водоснабдителните системи. Получените резултати свидетелстват, че при ниски концентрации, съпоставими с нормативните стойности, коефициентът на масовите реакции – k_b , не се повлиява значително, дори и при промяна на температурата на водата. Коефициентът на стенни реакции k_w , е определен за реална вода, като е използван лабораторен метод.

1. Въведение

По смисъла на „НАРЕДБА № 9 за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели“ [1], водата е безопасна, когато не съдържа микроорганизми и паразити в брой или концентрация, които представляват потенциална опасност за здравето

¹ Радослав Тонев, инж., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на водите“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: radoslaw_tonew@abv.bg

² Галина Димова, доц. д-р. инж., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на водите“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: dimova_fhe@uacg.bg

³ Соня Димитрова, доц. д-р. инж. хим., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на водите“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: son_fhe@uacg.bg

на човека (чл. 3, ал. 2). Патогенните микроорганизми могат да проникнат във водоснабдителните системи на всички нива – от водоизточника до крана на потребителите [2].

Поддържането на остатъчен бактерициден ефект в селищната водоснабдителна мрежа инхибира микробиологичното замърсяване в нея. Такъв ефект се осигурява от хлорните реагенти и затова те се използват най-често като дезинфектант (активен хлор, монохлорамини или хлорен диоксид). Най-разпространен в България е активният хлор.

Бактерицидният ефект се обуславя от остатъчната концентрация на свободния активен хлор (САХ), след осигурен минимален 30-минутен контакт с водата. Тя обаче не е постоянна величина и се променя по дължина на водоснабдителната мрежа. Това изменение може да бъде моделирано посредством изведени математически зависимости. За целта най-често се използват компютърни симулационни модели, които са силен инструмент за идентифициране на потенциални проблеми с качеството на водата [3].

Компютърните симулационни модели са математически методи, базирани на установени закони, за приближено описание на поведението на водата във водоснабдителните мрежи [4]. За да може да се предскаже изменението на химичните показатели в мрежата, повечето симулационни модели използват принципа на еднодименсионален, осово-реактивен транспорт във водопроводите, т.е. приема се, че масата на изследвания химичен реагент се движи със скорост, равна на скоростта на потока, а надлъжната дисперсия се negliжира [4, 5]. Изменението на концентрацията на даден химичен параметър в тръбопроводите се задава като функция на изминатата дължина и време и може да се опише с т.нар. *адвективно уравнение*, което има следният общ вид [4, 6]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{Q_i}{A_i} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \theta(C_i), \quad i = 1, \dots, P, \quad (1)$$

където C_i е средна концентрация на изследваното вещество в i -тата тръба, g/m^3 ;

Q_i – протичащо водно количество, m^3/h ;

A_i – времето, h ;

$\theta(C_i)$ – реакционно условие, $g/m^3/h$.

Най-широко разпространеният модел, описващ реакционното условие във форм. (1) е предложеният от Росман, Кларк и Грейман [7]:

$$\theta(C) = KC, \quad (2)$$

където K е общ коефициент на реакционната скорост, $1/h$.

Форм. (2) е от първа степен и за първи път е приложена, именно за процесите на изчерпването на САХ в градските водоснабдителни мрежи [7]. Общият коефициент на реакционната скорост – K , държи сметка за процесите, които настъпват както в обема на водата, така и върху контактната повърхност между вътрешността на стените на тръбопроводите и водата (или много близо до нея). Скоростта на реакцията на тези две места може да бъде различна, като в предложения модел се залага предпоставката, че изчерпването на САХ в следствие на стенни реакции е пряко свързано с коефициента на масов пренос (т.е. наблюдава се физичен пренос) от флуида към стената. По този начин за общия коефициент K може да се запише:

$$K = - \left(k_b + \frac{k_w k_f}{r_h (k_w + k_f)} \right), \quad (3)$$

където k_b е коефициент на масови реакции, 1/h;
 k_w – коефициент на стенни реакции, m/h;
 k_f – коефициент на масов пренос, m/h;
 r_h – хидравличен радиус, m.

Коефициентът на масови реакции k_b (*bulk reaction coefficient*) е параметърът, който отразява скоростта на изчерпването на САХ във водоснабдителните мрежи в резултат на взаимодействия, настъпващи в обема на водата [4]. Самият процес най-често отново се описва с уравненията на Росман [7]:

$$\theta(C) = \frac{\partial C}{\partial t} = -k_b C^n, \quad (4)$$

където n е степен (порядък) на реакцията.

Порядъкът на реакцията n може да бъде нулев, първи или втори. Що се отнася до моделите, описващи изчерпването на САХ във водоснабдителните мрежи, най-често се установява, че $n = 1$, когато изменението на САХ не се асоциира с формиране на органични вторични продукти (например трихалометани) [4 – 6].

Установено е, че основните фактори, от които значително се повлияват стойностите на k_b , са: а) температурата на водата, б) началната концентрация на САХ и в) наличието на органични замърсители в нея [8].

Коефициентът на стенни реакции k_w (*wall reaction coefficient*) отразява изменението на остатъчната концентрация на САХ, следствие на взаимодействия, настъпващи при стените на тръбата. В практиката е установено, че стенните реакции, свързани с активния хлор във водоснабдителните мрежи, са от нулев или от първи порядък. като ако k_w е от нулев порядък, форм. (2) придобива следния вид [9]:

$$\theta(C) = - \left(k_b C + \min \left(\frac{k_w}{r_h}; \frac{k_f C}{r_h} \right) \right). \quad (5)$$

Най-общо казано, масовият пренос описва относителното движение на веществата в смеси, породено от наличието на концентрационни градиенти (т.е. от разлика в техните концентрации).

Що се отнася до компютърните симулационни модели, k_f може да се изчисли автоматично за всеки един участък от мрежата, ако са известни хидравличните ѝ особености.

Рязка промяна в концентрацията на изследвания химичен агент (например САХ) във водоснабдителната мрежа може да настъпи при смесване на водните потоци във възлите, тъй като това води до разреждане [4, 5].

Основната цел на извършените изследвания е да се установи влиянието на неорганичния състав на водата върху k_b . За целта е изследвано изменението на остатъчния хлор в моделна вода с наличие на един от следните ключови йони:

- Нитрити (NO_2^-);
- Амониеви йони (NH_4^+);
- Желязо (Fe^{2+});
- Манган (Mn^{2+}).

Авторите не са запознати със съществуването на такова проучване към настоящия момент.

За разлика от коефициента на масови реакции, за определянето на коефициента на стенни реакции – k_w , няма разработена общоприета методика (вж. т. 4). Съществуват основно два типа изследвания, които целят неговото определяне – полеви и лабораторен. При полевия метод се използва компютърен симулационен модел, който се калибрира посредством промяна на стойностите на k_w , до момента, до който не се получат вече измерените концентрации на САХ в различни точки от мрежата. При лабораторния метод се използват различни лабораторни установки, които най-често представляват спирали и кръгове от тръбопроводи, в които водата циркулира [4, 6].

Втората основна цел на настоящото изследване е да се направи лабораторен модел за определянето на k_w и да се проведат тестове с реална вода. Изпълнението на тази цел ще послужи като база за последващи експериментални изследвания.

2. Използвани методи и материали

За определянето на коефициента на масови реакции k_b е използван така нареченият *метод на бутилката* [4]. От предварително обработена дестилирана вода, чрез добавяне на натриев хипохлорит (белина), се приготвя моделна вода с определена концентрация на САХ. В някои от случаите е извършена корекция на рН с 0,01 N р-р на Na(OH) до достигане на стойности, характерни за водите, използвани за питейно-битови нужди. След това към моделната вода се добавя съответният ключов йон в желаната концентрация, като за целта са използвани стандартни разтвори, производство на фирма HACH.

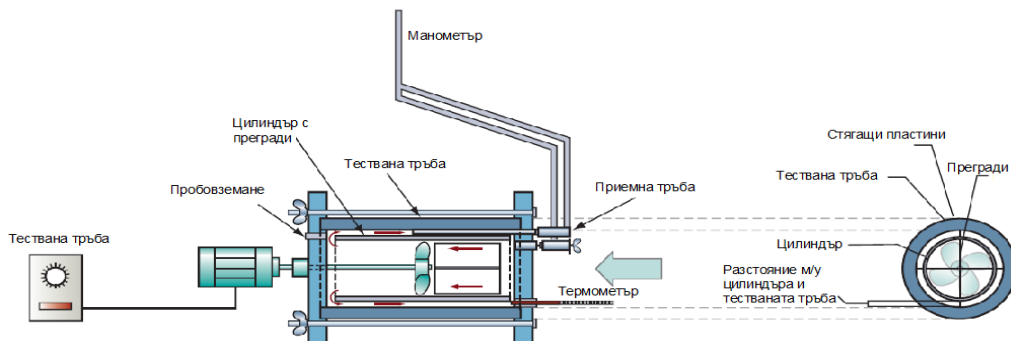
Така приготвената моделна вода се разбърква в продължение на около 25 мин, чрез електромагнитна бъркалка при средни обороти. По този начин се симулират изисквания по „НАРЕДБА № 9 за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели” [1] и „НАРЕДБА № 2 от 22.03.2005 г. за проектиране, изграждане и експлоатация на водоснабдителни системи” [10] за 30-минутен контакт на водата с активния хлор, преди подаването ѝ към градската водоразпределителна мрежа. След това с моделната вода се напълват тъмни, стъклени бутилки от 100 ml, до момента на тяхното преливане, затварят се херметически и се поставят на тъмно. Бутилките са предварително дезинфекцирани, добре измити, промити с обработена дестилирана вода и оставени да изсъхнат. Точно 30 минути след добавянето на изследвания йон се отваря първата бутилка и се изследва за наличната концентрация на САХ, като тази процедура се повтаря през различни интервали от време в рамките на 24 часа от началото на теста (добавянето на ключовия йон).

Използваният метод за определянето на САХ е стандартизиран DPD (N, N-диетил-1,4 фенилендиамин сулфат) колориметричен метод [11]. За целта е използван Pocket Colorimeter II производство на фирма HACH с точност при ниска концентрация (0,02 – 2 mg/l) $\pm 0,05$ и при висока концентрация (0,1 – 8 mg/l) $\pm 0,2$ (95% доверителен интервал).

Изследванията с реална вода бяха извършени с вода от градската мрежа в София. Източниците бяха два – кран на потребител в жк „Студентски град” и кран в лаборатория 107 на УАСГ. Преди да бъде взета пробата, водата беше оставена да тече в продължение на около 10 минути с цел резултатите да не бъдат повлияни от застояла в сградната мрежа вода. За пробонабирането са използвани чисти пластмасови бутилки от минерална вода, предварително промити с обработена дестилирана вода.

Пробата първоначално беше изпитана за наличие на NO_2^- ; NH_4^+ ; Fe^{2+} и Mn^{2+} с използване на спектрофотометър DR2800, производство на фирма HACH. За определянето на температурата беше използван прецизен термометър – живачна скала, а за определяне на рН – рН метър HQ11D на фирма HACH.

Избраната методика за определяне на k_w е базирана на лабораторен метод, предложен от Диджиано и Занг [12] – вж. фиг. 1. Неговите основни елементи са: тестова тръба; цилиндър, който се монтира вътре в тръбата и в който е разположен миксер, чиято функция е да създава рециркуляционен поток между вътрешната стена на тестваната тръба и външната стена на цилиндъра. Подобна установка е използвана за определянето на k_w и при използване на хлорамини като вторичен дезинфектант [13].



Фиг. 1. Лабораторен модел за определяне на k_w , [13]

Поради факта, че скоростта на движение на водата е висока и разстоянието между вътрешния цилиндър и тестовата тръба е малко, влиянието на коефициента на масов пренос се пренебрегва и по този начин форм. (2) придобиват следния вид:

$$\frac{dC}{dt} = -KC = -\left(k_b + \frac{k_w}{r_h}\right)C. \quad (6)$$

Изпитванията бяха извършени с реална вода. За определянето на K и k_b първоначално се напълни 30 l бидон, в който се добави натриев хипохлорит с цел постигане на желаната концентрация на САХ. След разбъркване се напълни лабораторната установка (предварително промита) и се стартира миксера, а останалата вода се използва за определянето на k_b , като преди напълването на бутилките се взе проба за САХ, което се счита и за началото на теста.

3. Резултати

3.1. Коефициент на масови реакции k_b

3.1.1. Базова линия

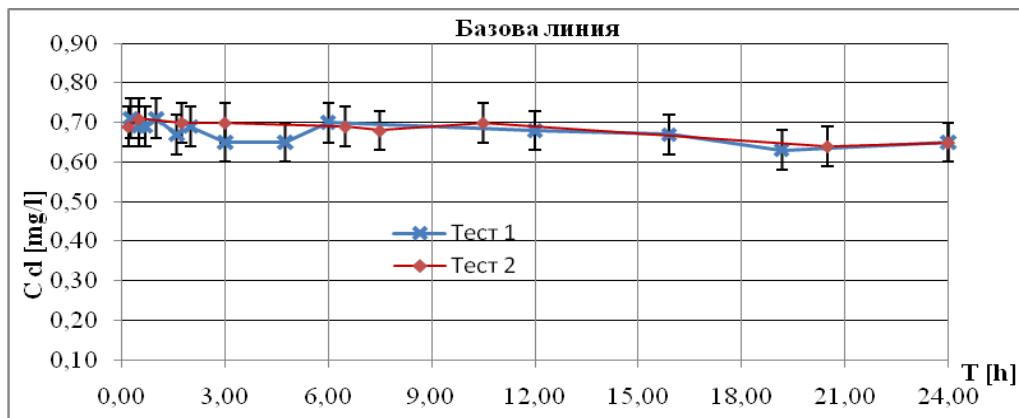
Първоначално за приготвянето на моделната вода беше използвана дестилирана вода, с оглед на това, че би следвало хлоропогълщаемостта ѝ да бъде нула. При определянето на базовата линия обаче се наблюдаваше рязък пад на концентрацията на САХ

в порядъка на 0,14 – 0,18 mg/l през първите 2,5 – 3 часа. След този интервал от време измерените стойности оставаха постоянни. Най-вероятната причина за това явление е наличието на замърсители в много ниски концентрации, което се потвърди и след взета проба, в която се установи наличие на $\text{NH}_4\text{-N}$ от порядъка на 0,03 – 0,04 mg/l.

Това наложи допълнителна обработка, като за целта бяха изпробвани два подхода. Първият е базиран на литературни данни за направата на *вода с нулева хлоропоглъщаемост – chlorine-demand-free-water* [11, 14] и се свежда до свърххлориране на дестилираната вода ($C_{\text{Cl}} > 2 \text{ mg/l}$) в рамките на 24 часа и последващо разпадане на САХ до хлоридни йони (Cl^-) по физичен или химичен път.

Беше установено, че този подход не задоволява нуждите на предвидените експерименти. Разпадът на САХ до Cl^- посредством облъчване с UV светлина в рамките на 24 часа е прекалено нисък. При определянето на базовата линия след химичното дехлориране, падът на САХ в рамките на първите няколко часа от 0,14 – 0,18 mg/l намаля до 0,07 – 0,10 mg/l.

Вторият приложен подход беше базиран на последователна филтрация на дестилираната вода през две колони – първата заредена с активен въглен, а втората с клиноптилолит. След филтрацията, измерената концентрация на $\text{NH}_4\text{-N}$ беше под минималната откриваема (0,015 mg/l). Бяха проведени два теста на бутилката, резултатите от които са показани на фиг. 2.



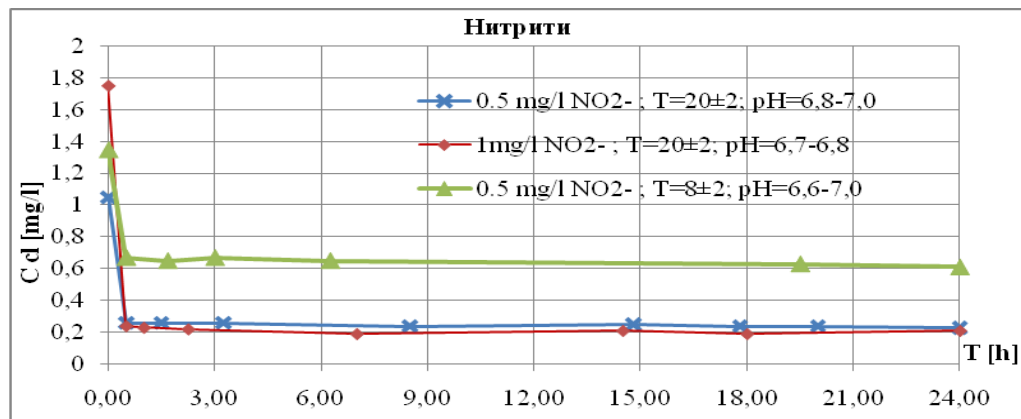
Фиг. 2. Изменение на концентрацията на САХ в обработена дестилирана вода при стайна температура $20 \pm 2 \text{ C}^\circ$ и рН 6,4 – 6,7

Вижда се, че и при двата теста всички стойности са съпоставими и попадат в границите на грешката на уреда – 0,05 mg/l, което задоволява нуждите за приготвянето на моделна вода. Получените стойности за k_b при модел от първа степен са 0,003 и 0,004 h^{-1} , при начални концентрации – C_0 съответно 0,69 и 0,71 mg/l.

3.1.2. Нитрити

Съдържанието на нитрити във водата, предназначена за питейно-битови нужди, е лимитирано до 0,5 mg/l. Окислението им със САХ е сложен процес, който към настоящия момент не е напълно изучен, но най-вероятно се осъществява на няколко етапа. За нуждите на настоящия експеримент е важно да се спомене, че САХ участва само в първия етап на взаимодействието. Стехиометричната доза за окислението на 1 mg $\text{NO}_2\text{-N}$ е 5 mg Cl_2 [15 – 17].

Бяха проведени три серии тестове, като при всяка от тях началното рН на водата след корекция и непосредствено преди внасянето на ключовия йон беше 7. На фиг. 3 са обобщени получените резултати по отношение на концентрацията САХ при различните условия на провеждането на експериментите.



Фиг. 3. Изменение на концентрацията на САХ в моделна вода със съдържание на нитрити

Определянето на k_b и C_0 е извършено след прилагане на форм. (4). Получените стойности на коефициента на масови реакции са ниски и съпоставими с тези, установени при базовата линия. Ако началната концентрация на САХ е 0,4 mg/l, при k_b в диапазона 0,003 – 0,006 h⁻¹, след 24 часа се очакват концентрации на САХ в порядъка на 0,37 – 0,35 mg/l. След 30 минути концентрацията на нитрити беше под откриваемата стойност на измерване на уреда – 0,015 mg NO₂-N. Това свидетелства, че наличието на нитрити не би следвало да доведе до промяна в концентрацията на САХ в градската водоразпределителна мрежа. Най-вероятната причина за това е, че САХ е реагент само в първия етап от химичната реакция.

Полученото теглово отношение на [Cl₂]/[NO₂-N] е изключително високо (4,5 – 5,2 mg/mg) и кореспондира добре със стехиометричната доза. Това означава, че при директно вторично замърсяване на водата в тръбната мрежа с нитрити, дори и в ниска концентрация, ще настъпи драстично снижение на концентрацията на САХ.

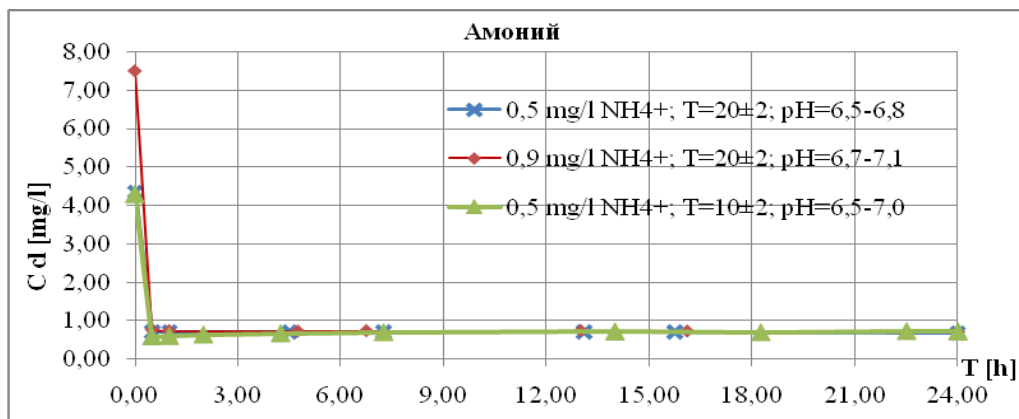
3.1.3. Амониеви йони

Максималната допустима концентрация на амония във водите, използвани за питейно-битови нужди (ПБН), е 0,5 mg/l. Взаимодействието на амония със САХ протича в много етапи, като процесът е силно зависим от рН, температура, време за реакция и най-вече отношението Cl₂/N. При рН в диапазона 6,5 – 8,5 и отношение на Cl₂/N ≤ 5:1 по маса, доминантният изходен продукт на реакцията е монохлорамин – NH₂Cl. [18] Образоването на монохлорамини във водата е процес, протичащ в рамките на секунди, до няколко минути. С увеличаване на отношението Cl₂/N > 5:1, при гореспоменатия диапазон на рН, се наблюдава образуването и на дихлорамини – NHCl₂, азотен трихлорид NCl₃, молекулен азот N₂ и нитрати NO₃⁻, което води до изчерпването на САХ. Теоретично това се наблюдава при отношение Cl₂/N = 7,6:1 по маса, но в реални условия това отношение може да достигне и 10:1. Този момент в химичната реакция се нарича *точка на пречупване*. При последващо внасяне на хлор във водата се наблюдава наличието на

NCl_3 , HOCl и OCl^- [18]. Сумата от NH_2Cl , NHCl_2 и NCl_3 се нарича *комбиниран (свързан) хлор (КХ)*, а сумата от САХ и КХ се нарича *общ хлор (ОХ)*.

За разлика от процеса на сформирание на монохлорамини, достигането до точката на пречупване е по-бавен процес. Така например при рН 6,7; $t = 20^\circ\text{C}$ и $[\text{Cl}_2]/[\text{N}] = 1,8$ са необходими повече от 30 мин за протичането на целия процес [18]. Самата кинетика на хлорирането до точката на пречупване е съпроводена от множество междинни реакции, което я прави изключително сложна и не напълно изяснена към настоящия момент [15].

Резултатите от проведените тестове са обобщени на фиг. 4, а получените стойности на k_b и C_0 при $n = 1$, както и на отношението $[\text{Cl}_2]/[\text{N}]$ след 30 минутен контакт са обобщени в табл. 1. Тъй като необходимата доза на САХ беше много висока, началното рН на водата преди внасянето на амония в нея беше в диапазона 7,5 – 8,3 при трите теста.



Фиг. 4. Изменение на концентрацията на САХ в моделна вода със съдържание на амоний

Таблица 1. Анализ на получените резултати от тестовете на моделна вода с амоний

Тест №	$\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{-N}$ след 30 min, mg/mg	k_b , 1/h	C_0 , mg/l
1	9,84	0,001	0,71
2	9,96	0,002	0,74
3	10,49	-0,007	0,61

Прави впечатление, че при температура около 10°C , рН = 6,5 – 7,0 и отношение на $[\text{Cl}_2]/[\text{N}] \approx 11$, стойността на k_b е отрицателна ($-0,007\text{ h}^{-1}$). Това се дължи на факта, че бе установено увеличаване на съдържанието на САХ в моделната вода, основно през първите 6 часа. През този период концентрацията на САХ нарастна от 0,58 mg/l на 30-ата минута, до 0,69 mg/l на 6-ия час. Успоредно с това бе наблюдаван и рязък пад в концентрацията на ОХ – от 1,82 mg/l на 30-ата минута до 0,82 mg/l на 6-ия час. След този период бе наблюдавано стабилизиране и на двата показателя в диапазона 0,69 – 0,72 mg/l за САХ и 0,83 – 0,79 mg/l за ОХ, съизмерим с грешката на уреда.

Подобно явление на „освобождаване” на САХ е наблюдавано от редица автори [19 – 22]. Предложени са няколко механизма, като те са базирани основно на декомпозицията на NHCl_2 и NCl_3 във водна среда. За нуждите на настоящото изследване може да

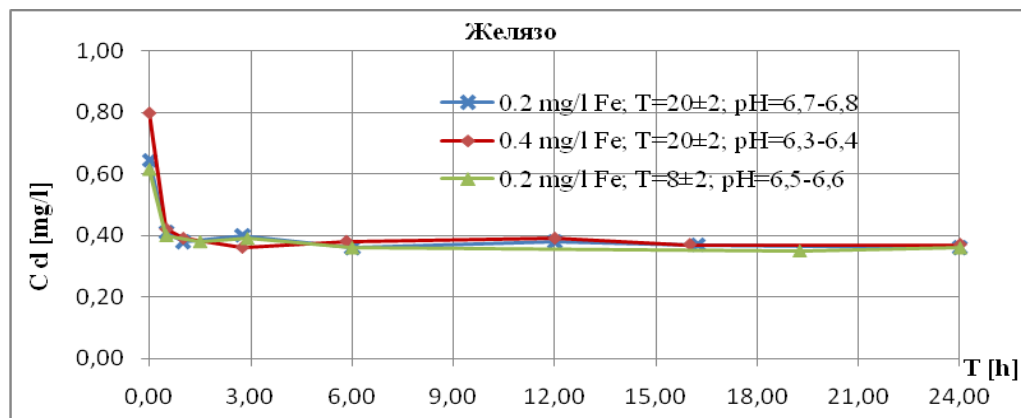
се заключи, че наличието на амоний във водите за ПБН обуславя много ниски стойности на k_b и не влияе значително на намаляването на концентрацията на САХ в градските водоснабдителни мрежи, при положение че е осъществен 30-минутен контакт на водата с хлора.

Установените концентрации на амоний след 30-минутния контакт 0,017, 0,023 и 0,033 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ (0,022, 0,029 и 0,043 mg/l NH_4^+), кореспондиращи съответно на Тест 1, Тест 2 и Тест 3, са съответно 4,4 %, 3,2% и 8,6% от началната концентрация. Един час след началото на тестовете остатъчният амоний бе под откриваемата стойност на измерване на уреда – 0,015 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$. Това означава, че в реални условия пълното изчерпване на амония е в интервала 0,5 – 1 час след внасянето на хлор във водата, при стойности на рН в диапазона 6,5 – 7,1. Въпреки това, в този интервал от време, максималното снижение на концентрацията на САХ бе едва 0,03 mg/l, установено при Тест 2, което е в диапазона на грешката на уреда. Поради тази причина, получените отношения на $[\text{Cl}_2]/[\text{NH}_4\text{-N}]$ в порядъка на 9,84 – 10,49 след осъществен 30-минутен контакт, са междувременно. Тези стойности са по-високи от теоретичното отношение $[\text{Cl}_2]/[\text{NH}_4\text{-N}] = 7,6:1$, но кореспондират добре с упоменатото в реални условия $[\text{Cl}_2]/[\text{NH}_4\text{-N}] = 10:1$.

3.1.4. Желязо

Максималната концентрация на желязо (Fe) във водите, използвани за ПБН, е нормирана на 0,2 mg/l. В природните води то се среща във феро (Fe^{2+} ; Fe(II)) – разтворима форма и фери (Fe^{3+} , Fe(III)) – неразтворима форма. Окислението на Fe(II) със САХ е почти мигновено в рН диапазона от 4 до 10. Теоретичната стехиометрична доза за окислението на 1 mg Fe(II) йон е 0,62 mg Cl_2 [15]. Непосредствено преди внасянето на желязото във водата беше извършена корекция на рН до 7,0 – 7,1.

Изменението на САХ след 30-ата минута от проведените 3 броя експерименти е съизмеримо с грешката на използвания метод – вж. фиг. 5. Получените стойности на k_b са напълно съпоставими с тези, наблюдавани при установяването на базовата линия 0,003 – 0,004 h^{-1} . Това еднозначно свидетелства, че реакцията между САХ и Fe(II) е протекла в рамките на 30 минути.



Фиг. 5. Изменение на концентрацията на САХ в моделна вода със съдържание на желязо

За определянето на отношението $[\text{Cl}_2]/[\text{Fe(II)}]$ е използвана разликата между началната измерена концентрация на САХ и тази след 30 мин, отнесена към то началната концентрация на Fe, тъй като метод за определяне на Fe(II) не бе наличен. Полученият

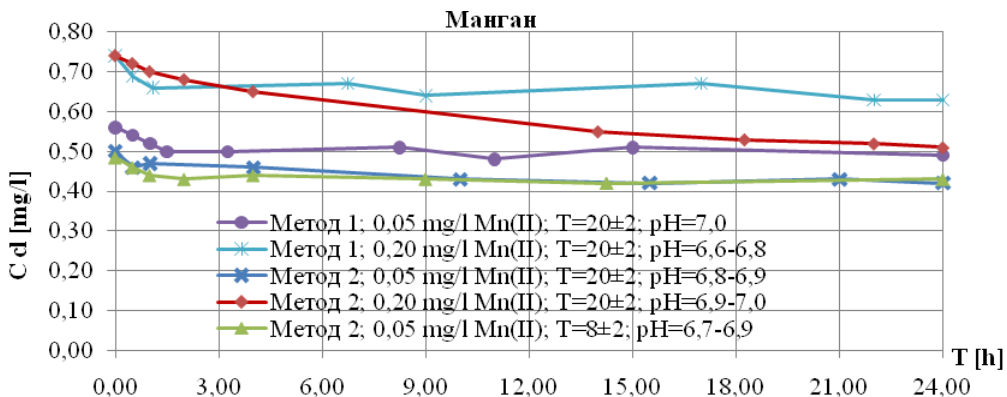
диапазон от 0,95 – 1,18 не кореспондира добре с теоретичния такъв, поради което бяха извършени два допълнителни теста, чиято цел беше да установи необходимата доза на хлора за окислението на 1 mg желязо. Те бяха проведени при стайна температура, а преди началото бе извършена и корекция на рН до 7. При първия допълнителен тест (Тест 4) началната концентрация на САХ бе 0,98 mg/l, а при втория (Тест 5) – 1,56 mg/l. Беше внесено такова количество желязо, че получената му концентрация в моделната вода да е 1 mg/l. След 5-минутно разбъркване бе взета проба за САХ, която установи липсата му във водата от Тест 4 и пад от 0,99 mg/l във водата от Тест 5. Следващите проби не показаха значителна промяна в рамките на 30 минути. Извършените допълнителни тестове (4 и 5) потвърдиха наблюдаваните от предишните тестове (1, 2 и 3) диапазони на $[Cl_2]/[Fe(II)]$, а именно 0,95:1 – 1.18:1.

3.1.5. Манган

Максималната допустима концентрация на мангана във водите, използвани за ПБН, е 0,05 mg/l. Подобно на желязото, той се среща в природните води в разтворено (Mn^{2+} , $Mn(II)$) и неразтворено (окислено) състояние.

Тук, за разлика от взаимодействието с нитритите, САХ е реагент във всеки един от етапите на окисление. Установено е, че рН на водата, наличието на катализатор на реакцията – манганов диоксид (MnO_2) и отношението САХ/ $Mn(II)$ оказват голямо влияние по отношение на скоростта на реакцията. Пълното окисление на $Mn(II)$ е в рамките на минути, до няколко часа, като по-високите стойности на рН и температура ускоряват процеса [23]. Стехиометричната доза за окислението на 1 mg $Mn(II)$ е 1,3 mg Cl_2 [15].

Първоначално извършените тестове установиха пад на САХ основно в рамките на първите 30 – 60 минути след добавянето на $Mn(II)$ във водата, като при повишена концентрация на манган – 0,2 mg/l – не се достигна до стехиометричната доза. В рамките на 24 часа общият пад на САХ възлизаше на 0,11 mg/l, което от своя страна обуславя отношение $[Cl_2]/[Mn(II)] = 0,55:1$. Поради тази причина тестовете бяха дублирани. Единствената разлика се изразяваше в това, че водата не се пресипва в бутилки, а беше постоянно разбърквана до края на експеримента.



Фиг. 6. Изменение на концентрацията на САХ в моделна вода със съдържание на манган

И при двата метода, при концентрация на $Mn(II)$ от 0,05 mg/l, която е и максималната допустима според действащата нормативна уредба, максималният наблюдаван пад на САХ в рамките на 24 часа е 0,07 – 0,08 mg/l. Въпреки че подобни ниски концентрации са много близки до грешката на измерване на уреда, те предопределят отношение

на $[Cl_2]/[Mn(II)]$ от порядъка на 1,4 – 1,6, което корелира добре с теоретичната стехиометрична доза. Получените стойности на k_b при тази концентрация на мангана (0,05 mg/l), а именно 0,002 и 0,004 $[h^{-1}]$, са изключително ниски и не би следвало да повлияят значително на изчерпването на САХ във водоснабдителните мрежи.

Таблица 2. Анализ на получените резултати от тестовете на моделна вода с манган

Тест №	Концентрация на манган, mg/l	Начална к-ция на САХ, mg/l	T, °C	k_b , h^{-1}	C_0 , mg/l
1	Метод 1 – 0,05 mg/l Mn(II)	0,56	20 ± 2	0,002	0,52
2	Метод 1 – 0,20 mg/l Mn(II)	0,74	20 ± 2	0,003	0,68
3	Метод 2 – 0,05 mg/l Mn(II)	0,50	20 ± 2	0,004	0,46
4	Метод 2 – 0,20 mg/l Mn(II)	0,74	20 ± 2	0,014	0,70
5	Метод 2 – 0,05 mg/l Mn(II)	0,49	8 ± 2	0,004	0,45

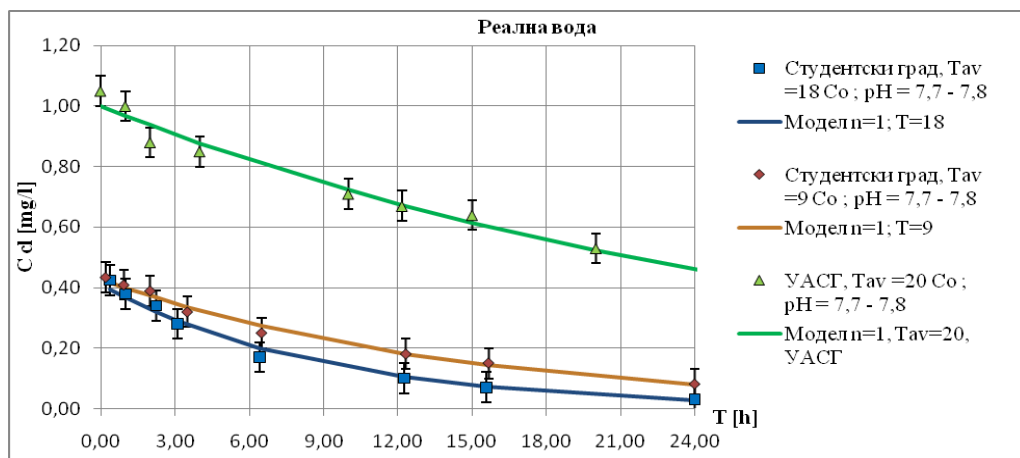
Двата приложени метода на изпитване показаха значителна разлика в случаите, когато съдържанието на манган е завишено – 0,2 mg/l. За това свидетелстват и получените различия в стойностите на k_b . При втория метод полученото максимално отношение $[Cl_2]/[Mn(II)]$ е 1,15:1 за период от 24 часа. От представените резултати се вижда, че пълното окисление на мангана е настъпило след 4-ия час, докато стабилизирането на концентрациите на САХ при първия метод се наблюдава след 1-ия час. Този резултат може да се обясни с факта, че полученият MnO_2 след първия етап на реакцията е лесно утаим и най-вероятно полепва по дъното и стените на бутилките. При постоянно разбъркване се създават по-добри хидравлични условия за неговото действие като катализатор през втория и третия етап на окислението. Тъй като във водоснабдителните мрежи движението на водата е турбулентно, може да се заключи, че меродавен е вторият метод.

3.1.6. Реална вода

Тъй като съдържанието на САХ беше ниско и в двата пункта на пробовземане, се наложи добавянето на натриев хипохлорит с цел повишаване на концентрацията. След разбъркване в рамките на 5 – 8 минути посредством електромагнитна бъркалка водата беше пресипана в бутилки, като водата от жк Студентски град беше съхранявана при две различни температури (T_{av}) – стайна и при постоянно охлаждане с течаща вода от водопроводната мрежа.

Таблица 3. Качества на тестваната реална вода от двата пункта на пробонабиране

Пункт	pH	t, °C	Mn, mg/l	Fe, mg/l	NO_2^- , mg/l	NH_4^+ , mg/l	САХ, mg/l	ОХ, mg/l
жк Студентски град	7,8	4,8	0,000	0,00	0,000	0,000	0,18	0,29
УАСГ	7,8	10,1	0,000	0,56	0,000	0,000	0,00	0,14



Фиг. 7. Резултати от проведените тестове с реална вода по отношение на изчерпването на САХ. Съпоставка между измерени и изчислени стойности при $n = 1$

Анализът на получените резултати включваше и определяне на степента на реакция. Обобщение е представено в табл. 4. При модел от първа степен се постига най-добра корелация между замерените и изчислените (приведени) стойности. От фиг. 7 ясно се вижда, че при максималното отклонение между математическия модел при $n=1$ и замерените концентрации на САХ не надвишава повече от 0,05 mg/l.

Таблица 4. Резултати от извършените анализи на получените данни за реална вода

Тест	Нач. САХ, mg/l	k_b , $n = 0$	C_0 , $n = 0$	R^2	k_b , $n = 1$	C_0 , $n = 1$	R^2	k_b , $n = 2$	C_0 , $n = 2$	R^2
Студентски град, $T_{av} = 18\text{ }^\circ\text{C}$	0,43	0,017	0,36	0,85	<u>0,112</u>	<u>0,41</u>	<u>0,99</u>	1,194	-3,06	0,91
Студентски град, $T_{av} = 9\text{ }^\circ\text{C}$	0,44	0,015	0,40	0,93	<u>0,070</u>	<u>0,43</u>	<u>0,99</u>	0,396	0,60	0,94
УАСГ, $T_{av} = 20\text{ }^\circ\text{C}$	1,05	0,023	0,98	0,96	<u>0,032</u>	<u>1,00</u>	<u>0,98</u>	0,048	1,05	0,97

След прилагането на уравнението на Аурениус са изчислени и стойностите на k_b при различни температури за пункт жк „Студентски град”, като данните са обобщени в табл. 5. Всички получени стойности кореспондират добре с няколко изследвания за различни действителни водоснабдителни системи, където стойностите на k_b варират в порядъка на 0,01 – 0,74 h⁻¹ [7].

Таблица 5. Стойности на k_b при различни температури за жк „Студентски град”

t , $^\circ\text{C}$	5	9	10	15	18	20	25
k_b , $n = 1$	0,056	0,070	0,074	0,096	0,112	0,124	0,158

3.2. Коефициент на стенни реакции k_w

За изработването на тестовата лабораторна установка са използвани материали, които да не влияят върху получените резултати. Моделът е оборудван с диференциален манометър, свързан към тръба на Пито и устройство за вземане на проби. Направляващите прегради, закрепването им, валът и пропелерът за разбъркване, тръбата на Пито са от неръждаема стомана, както и тръбните разводки, с малки изключения. Вътрешният цилиндър (D 200 mm), както и стягащите плоскости в двата края, са от акрилна пластмаса. За уплътняване е използван специален силикон, резистентен към хлор, производство на фирмата Sika. Използваният миксер за разбъркване е с възможност за регулиране на оборотите – от 100 min^{-1} до 2000 min^{-1} .

В допълнение на това е изработен и резервоар, с вместимост от около 3 l, чиято функция е да поддържа постоянен напор в установката и да предотвратява изпразването на установката при вземане на проби. Тестовата тръба е изведена от експлоатация стоманена тръба, взета от град Стара Загора с DI 270 mm и L 400 mm. Във вътрешността на тръбата имаше ръждиви тумори, които лесно се отронват, най-вероятно вследствие на отложения. Най-големите от тях са с дебелина около 15 mm.

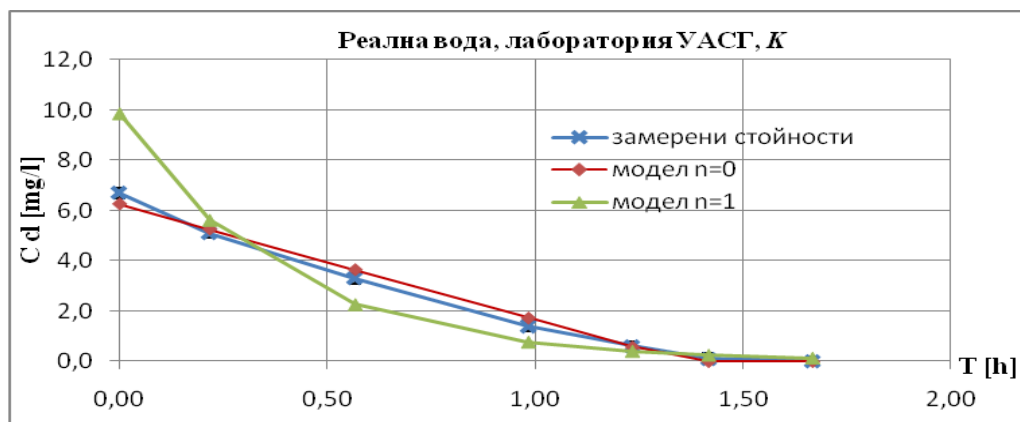
Тръбата на Пито не отчете значим спад в налягането при запълнена с вода установка и максимални обороти на бъркалката. Това може да се дължи на факта, че диаметърът на пропелера е твърде малък, за да създаде достатъчна скорост, а оттам и достатъчно голямо диференциално налягане, за да се определи скоростта на движение на водата. Друго възможно обяснение е фактът, че наличните отложения създават напречно движение на водата и така водата попада в статичната тръба с начална скорост. При наполовина пълна тръба и включен миксер на 2000 min^{-1} обаче, се наблюдаваше чисто визуално „повдигане” на водната повърхност от порядъка на 1 – 2 cm при сблъсък на водата с предната стягаща плоскост. В допълнение на това се наблюдаваше движение на мехурчета въздух с относително висока скорост между акрилният цилиндър и вътрешността на тестовата тръба, което може да свидетелства за наличие на турбулентен поток, въпреки, че с наличната техника скоростта не можа да бъде измерена.

Първоначално беше извършен тест, при който след началото на експеримента беше измерена концентрация на САХ $1,05 \text{ mg/l}$. Около десет минути след това беше взета проба, в която не се установи наличие на САХ, т.е. изчерпването на хлор беше изключително бързо. Беше подготвен втори тест със значително по-висока концентрация на САХ. При измерване във високия диапазон ($0,1 - 8 \text{ mg/l}$), грешката на Pocket Colorimeter II уреда е $\pm 0,2 \text{ mg/l}$.

Данни за изходните качества на водата са предоставени в табл. 6, а анализ на получените резултати по отношение на K на фиг. 8.

Таблица 6. Качества на тестваната реална вода при определяне на k_w

Пункт	pH	t , °C	Mn, mg/l	Fe, mg/l	NO_2^- , mg/l	NH_4^+ , mg/l	САХ, mg/l	ОХ, mg/l
УАСГ	7,5	10	0,000	0,76	0,000	0,000	0,14	0,28



Фиг. 8. Резултати, получени по отношение на общия коефициент K

Модел от нулева степен добре описва получените резултати. Пълното изчерпване на САХ е в рамките на около 1,5 часа. В този интервал от време не се наблюдава изчерпване на САХ вследствие на масови реакции, респективно може да се заключи, че k_b може да се пренебрегне. При тези условия, решението на форм. (6) би се свело до следното:

$$C = C_0 - (k_w / r_h)t. \quad (10)$$

От изведения наклон на графиката е установено, че компонентата k_w/r_h е 4,608 mg/l/h, а C_0 е 6,26 mg/l. Това са необичайно високи стойности на k_w , като едно възможно обяснение е разликата в качествата на водата между водоснабдителна система Стара Загора и София-град. Необходими са допълнителни измервания за установяване на меродавни зависимости.

Въпреки всичко може да се заключи, че след предприемане на корекции по отношение на диаметър на пропелера и/или диаметъра на тестваната тръба, избраният метод за определяне на k_w е приложим за бъдещи изследвания.

4. Изводи и заключения

Изследваните ключови йони (NO_2^- ; NH_4^+ ; Fe^{2+} и Mn^{2+}) във водите за ПБН, в концентрации в границите на регламентирани с *Наредба 9*, не влияят значително върху изчерпването на САХ във водоснабдителните мрежи, ако е осъществен 30-минутен контакт на водата с хлора. Получената максимална стойности на $k_b = 0,005 \text{ h}^{-1}$, изчислена след теста с нитрити с концентрация 0,5 mg/l (като NO_2^-), е съпоставима със стойностите, получени при тестовите с обработена дестилирана вода.

Стехиометрично изчислените дози и експериментално получените дози за окисление съвпадат за всички изследвани ключови йони, с изключение на желязото. Експериментално получената необходимата доза хлор за окисление на Fe^{2+} е в диапазона 0,95:1 – 1,18:1, а не 0,62:1 – както е по литературни данни.

Високи концентрации на манган във водите за ПБН могат да повлияят значително на стойностите на k_b . Междинният продукт (MnO_2) има каталитично действие за процеса на окисление и за получаване на меродавен резултат е необходимо осъществяването на предпоставки за пълното хомогенизиране на разтвора.

Модел от първа степен описва много добре коефициента на масови реакции на водата, използвана за ПБН в гр. София. Това твърдение следва да се подкрепи и с допълнителни тестове с реална вода от различни точки от водоснабдителната мрежа на града.

Проведените изследвания за коефициента на стенни реакции с тръба, изведена от експлоатация, от водоснабдителната мрежа на гр. Стара Загора показаха твърде високи стойности на изчерпване на хлора, вероятно поради наличие на силна инкрустация в следствие на окисни отложения по вътрешната стена на тръбата. Изработеният лабораторен стенд е приложим за по-нататъшни изследвания, които следва да верифицират приложимостта на метода в практиката.

Благодарности

Изказваме нашите благодарности на ЦНИП при УАСГ (договор Д-90/2016) за оказаната финансова помощ, както и на ВиК Стара Загора ЕООД и на Софийска Вода АД, за тяхната безвъзмездна помощ при осъществяване на настоящото проучване.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наредба № 9 за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели. 2001.
2. *LeChevallier, M. W. et al.* Water Treatment and Pathogen Control: Process Efficiency in Achieving Safe Drinking Water. WHO, IWA Publishing, 2004.
3. *Ainsworth, R.* Safe Piped Water: Managing Microbial Water Quality in Piped Distribution Systems. WHO, IWA Publishing, 2004.
4. *Haestad Methods.* Advanced Water Distribution Modeling and Management – 1 ed. Haestad Methods Inc., 2003.
5. AWWA. Computer Modeling of Water Distribution Systems – 3 ed. AWWA manual M32, American Water Works Association, 2012.
6. *Rossman, L. A.* EPANET 2 – Users Manual. USEPA, 2000.
7. *Rossman, L. A., Clark, R. M., Grayman, W. M.* Modeling chlorine residuals in drinking water distribution systems in “Journal of Environmental Engineering” Vol. 120, No. 4, ASCE Publications, 1994, pp 803 – 820.
8. *Powell, J. C. et al.* Factors which Control Bulk Chlorine Decay Rates. Water Research Vol. 34, No. 1, Elsevier Ltd., 1999, pp 117 – 126.
9. *Vasconcelos, J. J. et al.* Kinetics of chlorine decay. AWWA Journal Vol. 89, No. 7, American Water Works Association, 1997, pp 54 – 65.
10. Наредба № 2 за проектиране, изграждане и експлоатация на водоснабдителни системи. 2005.
11. *Clescerl, L. S., Greenberg, A. E., Andrew.* Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – 20 ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999.
12. *Digiano, F. A., Zhang, W.* Pipe Section Reactor to Evaluate Chlorine – Wall Reaction. AWWA Journal Vol. 97, No. 1, American Water Works Association, 2005, pp 74 – 85.
13. *Westbrook, A., Digiano, F. A.* Rate of Chloramine Decay at Pipe Surfaces. AWWA Journal Vol. 101, No. 3, American Water Works Association, 2009, pp 59 – 70.
14. *Megregian, S.* Notes on the Preparation of Chlorine-Demand-Free Water. Public Health Reports, Vol. 63, No. 5, SAGE Publications inc., 1948, pp 129 – 160.
15. *White, G. C.* Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants – 5 ed. Black & Veatch Corporation, John Wiley & Sons Inc. Publishing, 2010.

16. Johnson, D. W., Margerum, D. W. Non-Metal Redox Kinetics: A Reexamination of the Mechanism of the Reaction between Hypochlorite and Nitrite Ions. Inorganic Chemistry Vol. 30, No. 25, ACS Publications, 1991, pp 4845 – 4851.
17. Lahoutifard, N., Lagrange, P., Lagrange, J. Kinetics and mechanism of nitrite oxidation by hypochlorous acid in the aqueous phase. Chemosphere 50, Elsevier Ltd., 2002, pp 1349 – 1357.
18. EPA. Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual. USEPA, 1999.
19. Wei, I. W. Chlorine-Ammonia Breakpoint Reactions: Kinetics and Mechanism, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 1972.
20. Palin, A. T. A Study of the Chloro Derivatives of Ammonia and Related Compounds, with Special Reference to Their Formation in the Chlorination of Natural and Polluted Water, Water and Water Engineering, Vol. 54, 1950.
21. Saguinsin, J. L., Morris, J. C. The chemistry of aqueous nitrogen trichloride. Disinfection of Water and Wastewater, Ann Arbor Science Publishers Inc., 1975, pp 2379 – 2383.
22. Kumar, K., Shinness, R. W., Margerum, D. W. Kinetics and Mechanisms of the Base Decomposition of Nitrogen Trichloride in Aqueous Solution. Inorganic Chemistry Vol. 26, No. 21, ACS Publications, 1987, pp 3430 – 3434.
23. Hao, O. J., Davis, A. P., Chang, P. H. Kinetics of Manganese (II) Oxidation with Chlorine. Journal of Environmental Engineering Vol. 117, No. 3, ASCE Publications, pp 359 – 374.

ANALYTICAL STUDIES ON FREE CHLORINE DECAY IN URBAN WATER SUPPLY NETWORKS

R. Tonev¹, G. Dimova², S. Dimitrova³

Keywords: *free available chlorine, bulk reaction coefficient, inorganic compounds in drinking water, wall reaction coefficient*

ABSTRACT

The paper discusses the influence of typical drinking water inorganic compounds (NO_2^- ; NH_4^+ ; Fe^{2+} and Mn^{2+}) over the decay of free available chlorine in distribution systems. At low concentration, comparable to regulated values, bulk reaction coefficient – k_b was not significantly affected even at different water temperatures. Wall reaction coefficient k_w , was determined for real water using a laboratory method.

¹ Radoslav Tonev, Eng., Dept. “Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment”, UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: radoslaw_tonew@abv.bg

² Galina Dimova, Assoc. Prof. Dr. Eng., Dept. “Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment”, UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: dimova_fhe@uacg.bg

³ Sonja Dimitrova, Assoc. Prof. Dr. Eng. Chem., Dept. “Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment”, UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: son_fhe@uacg.bg