

WPŁYW SUBSTANCJI DEZYNFEKUJĄCYCH NA TRWAŁOŚĆ USZCZELNIEŃ ELASTOMEROWYCH W SYSTEMACH WODOCIĄGOWYCH.

1. Wstęp

Od ponad pięćdziesięciu lat materiały elastomerowe są powszechnie wykorzystywane przy konstruowaniu systemów wodociągowych. Zapewniają szczelność połączeń w zaworach, hydrantach, armaturze łazienkowej, czy kuchennej i muszą zagwarantować ją przez dziesiątki lat.

Elastomery sprawdzają się we wszystkich typach materiałów rurowych, zarówno w rurociągach wykonanych z żeliwa, stali, miedzi, PVC, PE i innych materiałów - te wykonane z tworzyw sztucznych mają relatywnie najmniej połączeń. Ogólnie rzecz ujmując, doskonale pełnią powierzoną im rolę w systemach przesyłu wody.

Niestety wszystkie rurociągi są podatne na uszkodzenia spowodowane utratą parametrów technicznych przez gumę. Wraz ze zmianą czynników dezynfekujących obserwuje się wzrost liczby uszkodzeń uszczelnień gumowych. Defekty uszczelnień były, i są, przyczyną wycieków oraz przerw w dostawach wody. Powodują wzrost nakładów finansowych związanych z nadzorowaniem i naprawą wodociągów. Utrudniają zaplanowanie właściwego budżetu, a przede wszystkim są niezwykle irytujące dla odbiorców wody.¹

2. Metody uzdatniania wody a produkty uboczne ²

Woda jest środowiskiem występowania rozmaitych składników i organizmów, które mogą być szkodliwe dla ludzi. Woda ujmowana do celów wodociągowych musi podlegać procesom uzdatniania i dezynfekcji, aby nie zagrażała zdrowiu i życiu konsumentów.

Dezynfekcję wody prowadzić można wykorzystując metody fizyczne (promieniowania UV, ultradźwięki, techniki termiczne) lub chemiczne (chlor, dwutlenek chloru, chloraminy, ozon, nadmanganian potasu). Najbardziej rozpowszechnioną ze względu na swoją wysoką skuteczność i najtańszą metodą dezynfekcji wody jest chlorowanie za pomocą chloru gazowego. Powszechnie znane efekty towarzyszące procesowi chlorowania wody to jej nieprzyjemny smak i zapach, który może jednak być usunięty poprzez gotowanie lub chłodzenie w lodówce.

Podczas reakcji chloru ze związkami organicznymi mogą powstawać liczne produkty dezynfekcji, a wiele z nich w nadmiernej ilości nie jest obojętnych dla zdrowia człowieka. Najlepiej poznaną grupą ubocznych produktów chlorowania są trihalometany (THM). Przy ich tworzeniu powstaje również szereg innych związków chloroorganicznych (np.

¹) Thomas D. Rockaway, Performance of Elastomeric Components in Contact with Potable Water, AWWARF, 2008

²) http://wsse.krakow.pl/strona/index.php?view=article&catid=87%3Awoda&id=446%3Aprodukty-uboczne-dezynfekcji-wody-pitnej&tmpl=component&print=1&page=&option=com_content&Itemid=106

chlorofenole). Poważnym problemem jest to, że trihalometany powstają nie tylko w miejscu uzdatniania, ale także w sieci rozprowadzającej wodę, przy czym im dalej płynie woda, tym ich stężenie jest wyższe i tym większa różnorodność. Proces tworzenia trwa do momentu wyczerpania jednego ze składników reakcji: chloru lub substancji organicznej. Im gorsza jest jakość wody poddawanej chlorowaniu, tym więcej może powstawać szkodliwych trihalometanów.

Dwutlenek chloru – obok ozonu – jest coraz częściej stosowany do dezynfekcji zamiast chloru gazowego. Ma on silne właściwości bakteriobójcze, wirusobójcze oraz zarodnikobójcze. Hamuje rozmnażanie glonów, niszczy fito- i zooplankton. Ten sposób dezynfekcji pozwala także wyeliminować szkodliwe trihalometany tworzące się w przypadku stosowania gazowego chloru. ClO_2 w wodzie jest bardzo trwałe i po zakończonej dezynfekcji jego nadmiar utrzymuje się w sieci przez dłuższy czas. Wadą stosowania dwutlenku chloru jest niebezpieczeństwo powstawania chloranów i chlorynów, które są silnymi utleniaczami.

W ostatnim czasie pojawiają się doniesienia, głównie z Europy południowej o awariach sieci wodociągowych z PE, dezynfekowanych dwutlenkiem chloru³. Ostrzeżenie w tej sprawie wydało również australijskie stowarzyszenie Plastics Industry Pipe Association of Australia Ltd⁴. Badania laboratoryjne w warunkach przyspieszonego starzenia (przy wyższych stężeniach dwutlenku chloru i w podwyższonej temperaturze) również wskazują na wyższy poziom agresywności ClO_2 wobec rur z PE w stosunku do gazowego chloru bądź podchlorynu sodu oraz na znaczące skrócenie czasu życia rur z PE. Awarie w krajach południowej Europy mogą być spowodowane wyższą temperaturą wody w sieciach, długim okresem stosowania dwutlenku chloru (a co za tym idzie działaniem ClO_2 na rury z PE pierwszej generacji) i wyższym stężeniem środka dezynfekującego.

Alternatywą wobec chlorowania wody jest stosownie ozonu, który pomimo niezaprzeczalnych zalet posiada również pewne wady. Jest on zarówno bardzo silnym utleniaczem, jak i dezynfektantem. Proces ozonowania wód jest przyczyną utleniania jednego z naturalnych ich składników, tj. bromków, w wyniku czego powstają bromiany.

Istotną wadą ozonu, jako dezynfektanta jest jego mała trwałość, przez co ozonowana woda pozostaje aseptyczna przez krótki czas dlatego nie można wyeliminować chloru z procesu uzdatniania.

Ze względu na pogarszającą się jakość wody wzrasta w niej stężenie substancji dezynfekujących, chociaż woda przeznaczona dla konsumentów musi spełniać wymagania Rozporządzenia Ministra Zdrowia i jest monitorowana przez Stacje Sanitarno-Epidemiologiczne pod względem zawartości wszystkich związków ujętych w rozporządzeniu.

Uboczne produkty dezynfekcji, o których mowa powyżej znajdują się w wodzie do spożycia w ilościach śladowych, często tak małych, że nie można oznaczyć ich ilościowo jednak ich wpływ na właściwości uszczelnień gumowych stosowanych w systemach wodociągowych nie pozostaje niezauważony.

³) <http://www.prik.pl/> Stosowanie ClO_2 do dezynfekcji wody pitnej - oświadczenie PRIK

⁴) Chlorine Dioxide Disinfectant for Drinking Water –

Effect on pipe and seal materials

, Plastics Industry Pipe Association of Australia Ltd

3. Materiały stosowane do produkcji uszczelnień

Właściwości artykułów gumowych zależą w dużej mierze od zastosowanego kauczuku, jego masy cząsteczkowej, budowy chemicznej itd. Jak wiadomo, w strukturze wulkanizatów występują wolne przestrzenie zapewniające pożądaną giętkość gumy. Jednak umożliwiają one również wnikanie mediów do wnętrza materiału i odpowiadają za występowanie niepożądanych zjawisk – relaksacji naprężeń i pełzania, skracających czas eksploatacji wyrobów gumowych.

Właściwościami tymi można jednak sterować poprzez właściwy wybór pozostałych składników mieszanki, którymi są: napelniacze, substancje pomocnicze (ułatwiający przetwórstwo), zmiękczacze (plastyfikatory), środki antyrewersyjne, przeciwutleniające, przyspieszacze wulkanizacji i substancje wulkanizujące - w tabeli 1 przedstawiono poglądowy skład mieszanki gumowej. Niestety określenie trwałości wyrobów gumowych pozostających w kontakcie z wodą jest zadaniem niezwykle skomplikowanym.

Tabela 1. Przykładowy skład mieszanki gumowej

Składnik	cz.wag.
kauczuk	100
zmiękczacze	0-100
napelniacz	0-200
antyutleniacz	0,5-3
antyozonant	0-3
stearyna	0,5-2,5
tlenek cynkowy	1,5-20
przyspieszacze	0,8-2
siarka	0-4
przykład	
kauczuk KER 1500	100
naftolen	8
sadza N-330	45
antyutleniacz	1,5
stearyna	1,5
ZnO	5
przyspieszacze	1,2
siarka	1,8

Przeprowadzono szereg badań mających na celu określenie czynników wpływających na degradację elastomerów w systemach wodociągowych. Starano się również w sposób ilościowy określić trwałość uszczelnień, czas w którym będą niezawodne, jak również dostarczyć branży wodociągowej odpowiednie narzędzia pozwalające oszacować ryzyko powstawania uszkodzeń oraz koszty związane z ich naprawą.

Zazwyczaj stosowano metodę przyspieszonego starzenia w warunkach laboratoryjnych, a uzyskane wyniki ekstrapolowano do warunków rzeczywistych. Oszacowanie zmian właściwości fizyko-chemicznych uszczelnień w trakcie eksploatacji wiąże się bowiem z wysokimi kosztami i jest czasochłonne. Jednak znane są też prace, w których porównywano wpływ chloru i pH na zmiany twardości, czy naprężenia w materiałach uszczelniających poddanych przyspieszonemu starzeniu i próbek uszczelnień eksploatowanych w systemach wodociągowych.

Najpowszechniej stosowanym do produkcji uszczelnień wodociągowych polimerem jest kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy (EPDM) ze względu na doskonałą odporność na działanie wody, chemikaliów oraz ozonu. EPDM dopuszczony jest również przez normy międzynarodowe do kontaktu z wodą pitną. Producenci często sięgają też po kauczuk nitrylowo-butadienowy (NBR), jednak musi on być dodatkowo zabezpieczony przed działaniem ozonu i zmianami starzeniowymi.

W przypadku uszczelnień najczęściej wybieranym napełniaczem jest sadza. Przy wyborze napełniaczy jasnych należy pamiętać, że niewłaściwie wyselekcjonowany surowiec będzie negatywnie wpływał na pęcznienie w wodzie. Zazwyczaj dobre rezultaty uzyskuje się stosując talk lub kaolin.

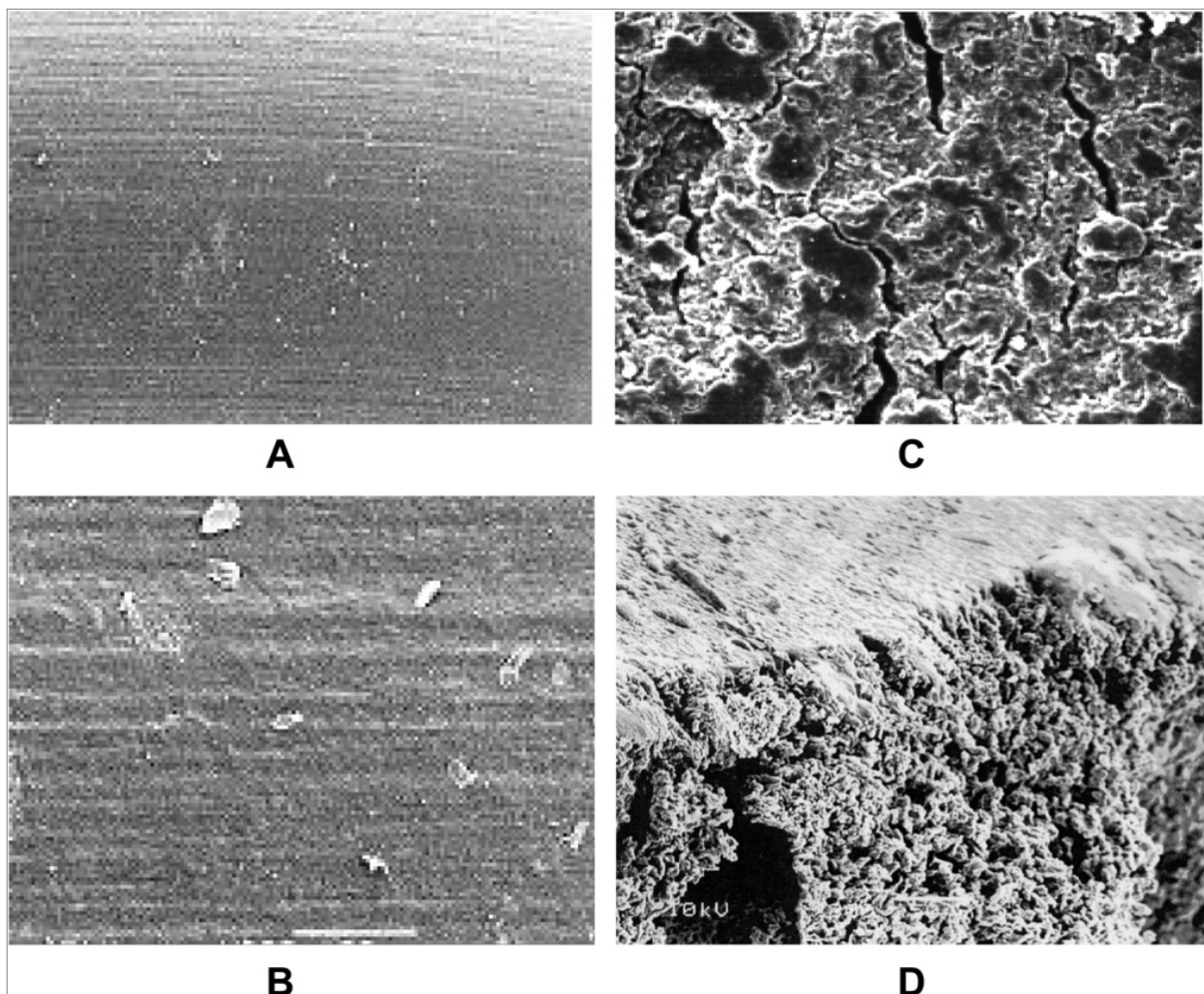
Listy surowców wchodzących w skład wyrobów gumowych dopuszczonych do kontaktu z wodą pitną, obejmujące środki pomocnicze, plastyfikatory, stabilizatory, zespoły wulkanizujące i koagenty wulkanizacji, różnią się w poszczególnych krajach. Większość substancji stabilizujących można stosować w ograniczonych ilościach.

4. Substancje dezynfekujące a trwałość uszczelnień gumowych

W ostatnich 15 latach odnotowano wzrost liczby uszkodzeń uszczelnień wykonanych z EPDM wskutek rosnącego stężenia chloru rozpuszczonego w wodzie. Dodatkowo, poprawa standardu życia skłania mieszkańców obszarów zurbanizowanych do zwiększonego zużycia ciepłej wody, co dodatkowo obniża trwałość dotychczas stosowanych uszczelnień gumowych. Chlor rozpuszczony w wodzie, w podwyższonej temperaturze niezwykle szybko uszkadza powierzchnię wulkanizatów EPDM.

Nakamura ze współpracownikami przeprowadził badania nad degradacją uszczelnień wykonanych z EPDM użytkowanych w systemie wodociągowym przez około 3 lata w temperaturze 20-45°C.⁵ Stwierdzili oni, że zmieniły się twardość i gęstość usieciowania badanych uszczelnień, zaś powierzchnia wyrobów została w znacznym stopniu uszkodzona przez wodę. Na podstawie zdjęć uzyskanych z elektronowego mikroskopu skaningowego FIB-SEM obliczyli, że uszczelnienia zostały uszkodzone na głębokość ok. 40µm.

⁵) Tsutomu Nakamura, Oraphin Chaikumpollert, Yoshimasa Yamamoto, Yoshito Ohtake, Seiichi Kawahara, Degradation of EPDM seal used for water supplying system, Polym. Degrad. Stab. 96 (2011) 1236-1241



Rys. 1. Zdjęcia SEM uszczelnienia EPDM: (A) przed eksploatacją (x35), (B) przed eksploatacją (x300), (C) po eksploatacji (x35), (D) po eksploatacji (x300)³

W zarejestrowanych widmach FT-IR dla próbek po eksploatacji zaobserwowano sygnały pochodzące od wiązań podwójnych węgiel-węgiel oraz grup karbonylowych, których nie było wcześniej. Nakamura przyjął hipotezę, że zmiany we właściwościach badanych próbek EPDM wynikają z zachodzących w materiale reakcji utleniania i degradacji łańcuchów polimerowych.

Postępując się mikrosondą elektronową (*ang. Electron Probe Microanalyzer – EPMA*) na powierzchni innych uszczelnień EPDM, użytkowanych przez 10 miesięcy, stwierdzono obecność dużej ilości chloru do głębokości 140 nm. Odnotowano również obecność tlenu, z czego wywnioskowano, że równoległe z absorpcją i dyfuzją chloru w głąb materiału zachodzą reakcje utleniania.

W innym artykule⁶, Nakamura zaproponował mechanizm powstawania uszkodzeń w uszczelnieniach wodociągowych. Przygotowano próbki wulkanizatów EPDM sieciowanych siarką, zawierających ZnO, przyspieszacz itd. oraz dwa odmienne rodzaje sadzy HAF i FT,

⁶) Tsutomu Nakamura, Yoshimasa Yamamoto, Yoshito Ohtake, Seiichi Kawahara, Degradation mechanism of EPDM packing with chlorine in city water, Polym. Degrad. Stab. 96 (2011) 1236-1241

różniące się wielkością cząstek i chemią powierzchni. Skład próbek oraz ich właściwości przed i po badaniu zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Skład i właściwości uszczelnień EPDM⁴

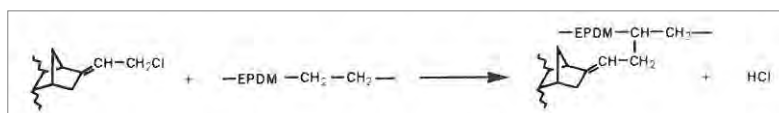
Materiał	Próbka nr 1	Próbka nr 2
EPDM	100	100
ZnO	5	5
Kwas stearynowy	1	1
Olej naftenowy	50	50
Sadza HAF	80	-
Sadza FT	-	80
Siarka	1,5	1,5
TMTD	1	1
MBT	0,5	0,5
Warunki wulkanizacji	160°C x 15 min	160°C x 15 min

Zespół Nakamury stwierdził, że wulkanizaty EPDM napełnione sadzą HAF o cząstkach wielkości 26-30nm absorbują więcej chloru rozpuszczonego w wodzie wodociągowej i szybciej ulegają zniszczeniu, niż próbki zawierające sadzę FT o cząstkach 101-200nm. EPDM po kontakcie z chlorowaną wodą kruszył się i rozpadał. Mechanizm zaproponowany przez Nakamurę był następujący:

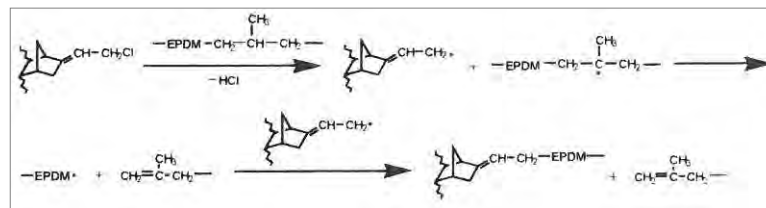
1. w pierwszym etapie chlor rozpuszczony w wodzie absorbuje się na powierzchni cząstek sadzy;
2. następnie chlor atakuje grupy metylowe rozmieszczone w rozgałęzieniach łańcucha polimeru, wydzielając HCl;



3. następuje proces utwardzania gumy:
-- poprzez sieciowanie



- - rozpad łańcuchów polimerowych przy węglu □



Autorzy badań podkreślają jednak, że bardzo ważny jest wyjściowy skład mieszanki kauczukowej i właściwy dobór ilościowy i jakościowy jej składników.

Interesujące badania zostały opisane w artykule Simmonsa i Evansona w czasopiśmie „Rubber World”. Dotyczyły one wpływu chloramin wykorzystywanych do dezynfekcji wody na uszczelnienia gumowe, których czas użytkowania skrócił się z 3-5 lat do kilku miesięcy⁷. Przebadano uszczelnienia wykonane z kauczuków: butylowego, halobutylowego, EPDM i akrylonitrylowego.

Przyspieszone starzenie uszczelnień z kauczuku akrylonitrylowego przeprowadzono w roztworze zawierającym 300 ppm chloraminy. Na skutek pęcznienia, objętość próbki zwiększyła się o 70% i jeśli roztwór wymieniano codziennie obserwowano dalsze negatywne zmiany. Jeśli wulkanizat zanurzony był stale w tym samym roztworze aktywność chloraminy z czasem się zmniejszała, a jej stężenia w roztworze spadało o czym świadczyła zmiana pH z 10,9 do 9,0.

Chloraminy obecne w wodzie wywierały również wpływ na zespół wulkanizacyjny, ponieważ zmieniała się zawartość siarki i tlenku cynku w spęcznialych próbkach. Większą odpornością na działanie chloroamin charakteryzowały się wulkanizaty sieciowane za pomocą nadtlentków.

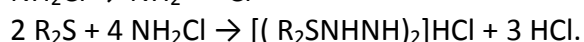
Jeśli chodzi o badania próbek kauczuków butylowego, chlorobutylowego i bromobutylowego sieciowanych siarką lub nadtlentkowo, to istotne zmiany w wyglądzie próbek (przed i po starzeniu chemicznym) zaobserwowano wulkanizatów butylowych. Ich powierzchnia była lepka i gąbczasta.

Chloraminy reagują z wulkanizatami tych kauczuków w różny sposób, prawdopodobnie wg reakcji:

- wywołanych obecnością wolnych rodników



- oraz elektrofilowej addycji HCl.



Na podstawie powyższych przykładów widać, jak trudno jest oszacować wpływ substancji stosowanych do dezynfekcji wody na trwałość uszczelnień.

⁷) Simmons, C.L. and Evanson, P.P., "Effects of domestic water systems additives on rubber vulcanizates," Rubber World 32:1:16 (1988)

Jeśli wyroby gumowe mają służyć w systemach wodociągowych przez wiele lat, należy zadbać szczególnie o jakość i czystość surowców wykorzystywanych do ich produkcji oraz korzystać z usług sprawdzonych dostawców.

W artykule wykorzystano również informacje pochodzące z książek:

"Poradnik technologa gumy", polski przekład "Rubber Technologist's Handbook", wyd. RAPRA Technology Limited, pod red. J.R. White i S.K. De; I wydanie w 2001 r.; polska wersja - czerwiec 2003, Instytut Przemysłu Gumowego "Stomil", Piastów

„Guma; Poradnik Inżyniera i Technika” wyd. 2 popr. i uaktual., praca zbiorowa, Wydawnictwa Naukowo-techniczne, Warszawa 1981