

Krzysztof Bortel  
Instytut IMPiB

## **WPŁYW ŚRODKÓW DEZYNFEKUJĄCYCH WODĘ NA WŁAŚCIWOŚCI ELEMENTÓW SIECI WYKONANYCH Z TWORZYW SZTUCZNYCH**

Woda surowa pozyskiwana z ujęć powierzchniowych lub infiltracyjnych, jest środowiskiem występowania rozmaitych składników i mikroorganizmów, z których wiele, zwłaszcza w nadmiernej ilości może być szkodliwych dla ludzi. Ze względu na zanieczyszczenia woda ujmowana do celów wodociągowych musi podlegać procesom uzdatniania i dezynfekcji.

Dotyczy to dezynfekcji wody pitnej, ale także wykorzystywanej w przemyśle wody użytkowej i procesowej, wody w systemach chłodniczych i w basenach kąpielowych. Jakość wody pod względem chemicznym i mikrobiologicznym do celów konsumpcyjnych jest rygorystycznie, definiowana, zarówno na poziomie międzynarodowym (Dyrektywa Europejska), jak i krajowym (Rozporządzenie Ministra Zdrowia).

Aby wyeliminować niebezpieczeństwo rozprzestrzeniania się chorób spowodowanych spożywaniem skażonej wody, poddaje się ją dezynfekcji, w celu zniszczenia żywych organizmów i ich form przetrwalnikowych oraz niedopuszczenie do ich wtórnego rozwoju w sieci wodociągowej. W ostatnich latach w coraz większym stopniu zwraca się uwagę na istnienie zagrożenia infekcją, wskutek występowania Legionelli w obiegach wody ciepłej i zimnej.

W dezynfekcji wody wykorzystuje się metody chemiczne oraz fizyczne. Chlor, ozon, podchloryny, chloraminy oraz ditlenek chloru należą do popularnych środków dezynfekujących wodę, wykazujących silne działanie utleniające nawet przy relatywnie małych stężeniach stosowanych w procesach uzdatniania wody. Zgodnie z wieloma doniesieniami literaturowymi środki stosowane w dezynfekcji wody w różnicowany sposób oddziałują na materiał z którego wykonane są elementy sieci służących do transportu uzdatnionej wody.

Im większy jest potencjał utleniający dezynfektanta, tym większa jest jego zdolność do utleniania domieszek lub zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych obecnych w dezynfekowanej wodzie. Potencjałowi utleniającemu nie odpowiada siła bakteriobójcza, która zależy nie tylko od wartości potencjału redoks, lecz również od zdolności dezynfektanta do penetracji przez błonę komórkową niszczonego organizmu i siły destrukcji.

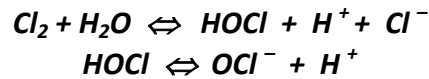
Aktywność biobójcza podstawowych dezynfektantów względem bakterii i wirusów zmienia się zgodnie z szeregiem: ozon > ditlenek chloru > wolny chlor > chloraminy.

Ostatnio, w celu zmniejszenia ilości ubocznych produktów dezynfekcji, zamiast wolnego chloru stosuje się coraz częściej dwutlenek chloru (ClO<sub>2</sub>) bądź chloraminy.

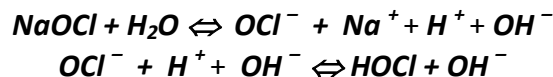
Jak już wspomniano pospolitymi metodami dezynfekcji wody są: wykorzystanie gazowego chloru, stosowanie podchlorynów sodu lub wapnia, chloramin, ditlenku chloru oraz ozonu.

Chlor ( $\text{Cl}_2$ ) w procesach dezynfekcji wody jest wprowadzany do niej w postaci gazowej lub podchlorynów. Rozpuszczony w wodzie chlor pozostaje w równowadze z kwasem podchlorawym ( $\text{HOCl}$ ) oraz jonem podchlorynowym ( $\text{OCl}^-$ ), co przedstawiono poniżej.

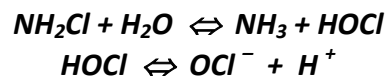
*dezynfekcja za pomocą chloru*



*dezynfekcja za pomocą podchlorynów sodu lub wapnia ( $\text{NaOCl}/\text{Ca}(\text{OCl})_2$ )*



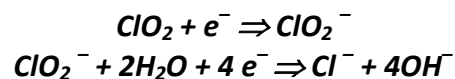
*dezynfekcja przy pomocy chloramin*



Stężenie kwasu podchlorawego oraz jonu podchlorynowego w wodzie zależy od odczynu wody, przy wyższych wartościach pH stężenie ww. rośnie, a tym samym utleniający charakter dezynfekowanej wody w stosunku do materiałów z których wykonano system przewodowy.

*dezynfekcja za pomocą ditlenku chloru*

Ditlenek chloru ( $\text{ClO}_2$ ) otrzymywany jest między innymi w reakcjach chlorku sodu ( $\text{NaClO}_2$ ) z kwasem solnym lub chlorem.  $\text{ClO}_2$  jest silnym utleniaczem, który przez przyłączenie elektronu tworzy jon chlorkowy ( $\text{ClO}_2^-$ ) [1].



Z kolei jon chlorkowy redukuje się do jonu chlorkowego ( $\text{Cl}^-$ ), angażując w to przejście 4 elektrony. W ww. reakcjach bierze udział 5 elektronów, co świadczy o dużym potencjale utleniającym  $\text{ClO}_2$ . Ditlenek chloru wykazuje ponad dwukrotnie większy potencjał utleniający w stosunku do wolnego chloru. Jak więc widać, między innymi tym faktem można tłumaczyć większą agresywność ditlenku chloru w porównaniu do innych środków dezynfekujących w stosunku do wszystkich materiałów z których wykonane są ciągi i instalacje do przesyłania wody, w tym również materiałów polimerowych.

Ditlenek chloru ze względu na duży potencjał utleniający oraz pozytywne właściwości sensoryczne i organoleptyczne uzdatnianej wody coraz szerzej stosowany do jej dezynfekcji.

Metody ozonowania oraz dezynfekcji wody promieniowaniem ultrafioletowym (UV) nie powodują powstawania substancji ubocznych, jednak wymagają stosowania również dezynfekcji chemicznej (w znacznie zredukowanych dawkach) w celu zabezpieczenia wody przed wtórnym zakażeniem.

Ograniczone znaczenie w uzdatnianiu wody odgrywają: dezynfekcja za pomocą srebra, sterylna filtracja, metoda termiczna dezynfekcji, powolna filtracja piaskowa oraz inne o mniejszym znaczeniu.

O agresywności dezynfekowanej wody w stosunku do materiału systemu rurowego decyduje jej pH, temperatura ale również ilość pozostałego w niej środka utleniającego po dezynfekcji. Poniżej w tabeli podano maksymalne stężenia podchlorynów wapnia i sodu w przeliczeniu na chlor, ditlenku chloru oraz ozonu w wodzie po dezynfekcji [2].

Tabela 1. Maksymalne stężenie Cl <sub>2</sub> , ClO <sub>2</sub> oraz O <sub>3</sub> w wodzie po dezynfekcji				
Kraj	Cl <sub>2</sub> Podchlorynu wapnia	Cl <sub>2</sub> Podchloryn sodu	ClO <sub>2</sub> Ditlenek chloru	O <sub>3</sub> Ozon
Niemcy	0,3 mg/l	0,3 mg/l	0,2 mg/l	<0,05 mg/l
Szwajcaria	0,1 mg/l	0,1 mg/l	0,05 mg/l	0,05 mg/l
Austria	0,3 mg/l	0,3 mg/l	0,4 mg/l	0,05 mg/l
Włochy	0,2 mg/l	0,2 mg/l	0,1 mg/l	
Francja	0,2 mg/l	0,2 mg/l		
Wielka Brytania		1,0 mg/l		
Szwecja	0,4 mg/l	0,4 mg/l		
Polska	0,3 mg/l	0,3 mg/l	*	0,05 mg/l
USA**	4 mg/l	4 mg/l	0,8 mg/l	
WHO	5 mg/l	5 mg/l		

\* Σ chloranów i chlorynów **0,7 mg/l**

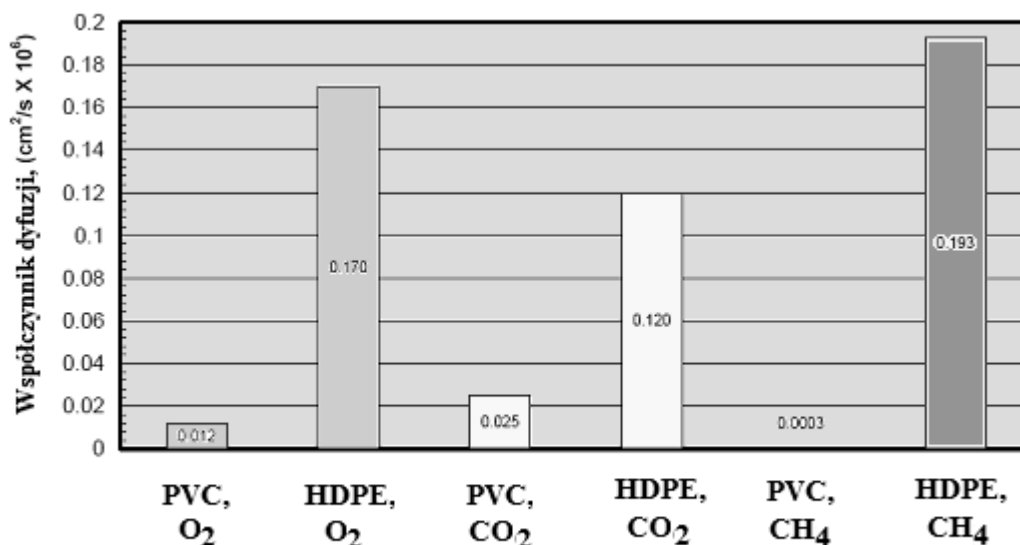
\*\* w praktyce stężenia te są znacznie niższe (ClO<sub>2</sub> - najczęściej ok. 0,15 mg/l Jana Lab. Inc.)

Poliolefiny, takie jak PE, PP, PB oraz inne, ze względu na budowę makrocząsteczki stosunkowo łatwo ulegają utlenianiu. Dlatego dostępne formy handlowe tych polimerów zawierają antyutleniacze (zazwyczaj fenolowe z dodatkiem fosforynów) chroniące materiał przed degradacją. Antyutleniacze dezaktywują wolne rodniki, przekształcając je w obojętne związki. Sytuacja taka między innymi ma miejsce gdy rura jest w kontakcie z wodą zawierającą środki dezynfekujące, wykazujące silnie właściwości utleniające. Dlatego stężenie antyutleniaczy w materiale rur zmniejsza się z postępem czasu i zależy od rodzaju środka dezynfekującego, temperatury i odczynu (pH) wody.

Viebke i współautorzy wykazali, że obecność systemu antyutleniaczy w materiale rur PE o ok. 12% wydłuża czas do ich kruchego zniszczenia w Obszarze III [3].

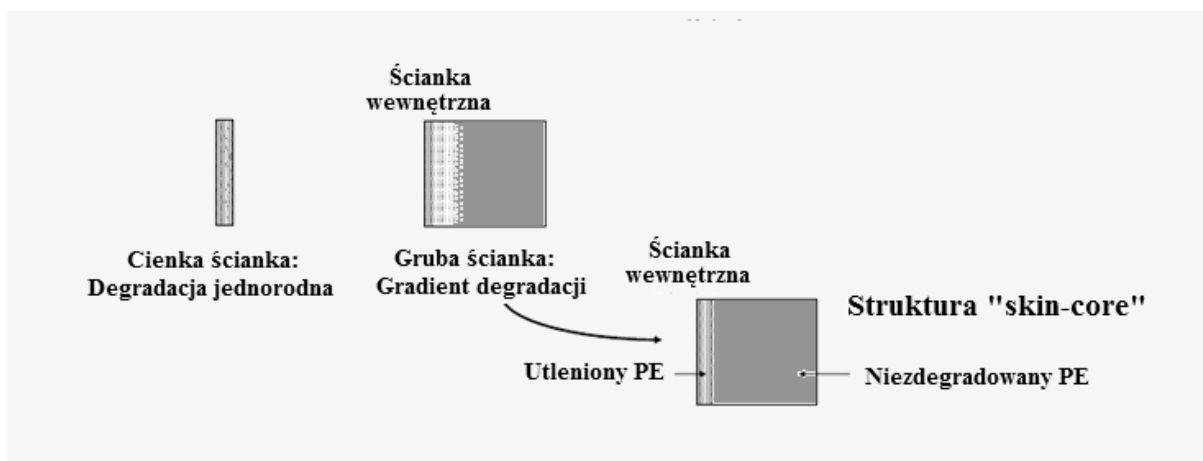
O zakresie degradacji chemicznej, wewnętrznej ścianki rury oraz jej postępie w głąb ścianki, decyduje możliwość dyfuzji czynnika utleniającego w strukturę matrycy polimerowej. Wykazano, że rury PE będące w kontakcie z wodą dezynfekowaną gazowym chlorem, podchlorynami, chloraminą oraz ClO<sub>2</sub> podlegają chemicznemu starzeniu, które prowadzi do powstawania przestrzennej sieci spękań materiału polimerowego.

Przykłady podatności nieplastyfikowanego PVC oraz polietylenu dużej gęstości na dyfuzję wybranych substancji gazowych, wyrażone współczynnikami dyfuzji, przedstawiono poniżej.



Rys.1. Współczynniki dyfuzji tlenu, ditlenku węgla oraz metanu dla uPVC oraz HDPE [4].

Wykazano także, że szybkość migracji antyutleniacza z materiału rury do wody wpływa na szybkość degradacji wewnętrznej warstwy ścianki [5]. Zależy ona także od struktury chemicznej antyutleniacza. Dowiedziono ponadto, że w rozgałęzionych polimerach etylenu zarówno procesy dyfuzji jak i migracji zachodzą wolniej aniżeli w polimerach liniowych.

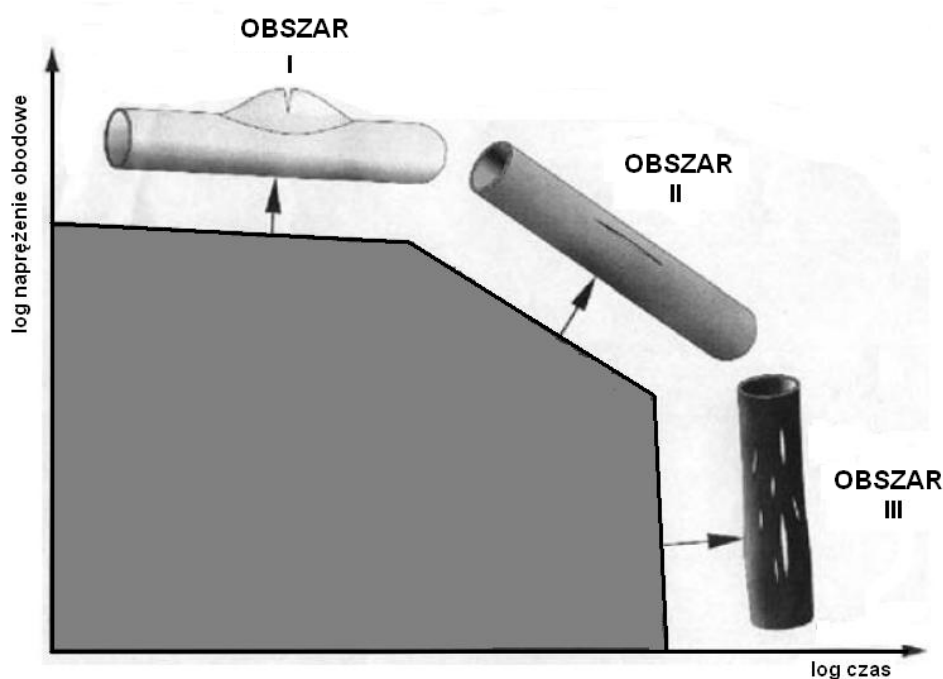


Rys.2. Wpływ grubości ścianki rury na ograniczenie dyfuzji i zakres zdegradowania PE

W ocenie stopnia degradacji materiału polimerowego rur wywołanego środkami dezynfekującymi, wykorzystywane są między innymi:

- mikroskopia optyczna i elektronowa mikroskopia skaningowa (SEM), umożliwiają one ocenę mechanicznych zniszczeń materiału rur, wywołane procesami chemicznymi oraz występującymi naprężeniami;

- skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC), wykorzystywana do wyznaczenia czasu indukcji utleniania (OIT) – stabilności cieplnej, głównie poliolefin pozwala na ilościowe określenie stopnia degradacji materiału;
- spektroskopia w podczerwieni, umożliwia określenie stężenia grup karbonylowych powstających w polimerze między innymi pod wpływem środków utleniających. Stężenie tych grup stanowi miarę degradacji materiału polimerowego;
- chromatografia żelowa, stosowana do oznaczania masy cząsteczkowej polimerów;
- ocena wytrzymałości hydrostatycznej rur poddanych działaniu środków dezynfekujących stanowi praktyczny wskaźnik degradacji materiału. Czas do zniszczenia, obszar zniszczeń rur oraz ich rodzaj potwierdzają lub wykluczają negatywne oddziaływanie środków utleniających na materiał ścianki rury.



Rys.3. Obszary zniszczeń rur z tworzyw sztucznych

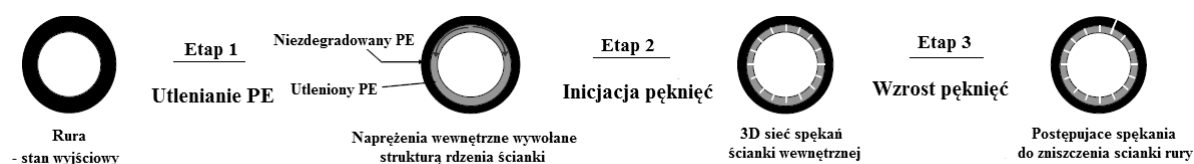
W obszarze I charakterystycznymi są pęknięcia plastyczne wywołane przekroczeniem dopuszczalnych naprężeń w ściance rury. Obszar II dotyczy kruchych pęknięć powiązanych z powolnym wzrostem pęknięć, nie spowodowanych jednak degradacją chemiczną. Z kolei kruche pęknięcia w obszarze III przypisuje się degradacji materiału wywołanej procesami utleniania. Przykłady tego typu pęknięć obserwuje się dla rur poliolefinowych pozostających w kontakcie z środowiskami utleniającymi.

Zainteresowanie wpływem środków dezynfekujących na trwałość rur i kształtek z tworzyw syntetycznych wzrosło w ostatnich latach w związku z doniesieniami, głównie z Europy południowej o kruchych pęknięciach rur w sieciach wodociągowych z PE, dezynfekowanych ditlenkiem chloru. Awarie w krajach południowej Europy mogą być zapewne spowodowane wyższą temperaturą wody w sieciach oraz długim okresem stosowania  $\text{ClO}_2$  na rury z PE pierwszej generacji.

Problematykę wpływu środków dezynfekujących na zmianę właściwości wytrzymałościowych materiałów polimerowych stosowanych w produkcji rur i armatury przedstawiono w oparciu o przykładowe rezultaty badań wykonanych w różnych laboratoriach.

Devillers i współpracownicy (Francja) oceniali wpływ  $\text{ClO}_2$  na wytrzymałość rur PE. Przyspieszone badania wykonano stosując pętlę w której cyrkulowała woda o temp.  $40^\circ\text{C}$  zawierająca 70 ppm  $\text{ClO}_2$ . Właściwości rur oceniano po 25, 51 i 99 dniach [6].

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że proces utleniania wewnętrznej ścianki rury postępuje na głębokość od 100 do 200  $\mu\text{m}$ . Utlenienie wewnętrznej ścianki rury osłabia jej wytrzymałość na naprężenia wewnętrzne, co początkowo prowadzi do tworzenia się sieci spękań, degradacji warstwy. Na tym etapie naprężenia wewnętrzne są już tylko przenoszone przez część niezdegradowanej ścianki rury, lecz z postępowaniem czasu spękania te inicjują kruche pęknięcia ścianki rury (Obszar III).

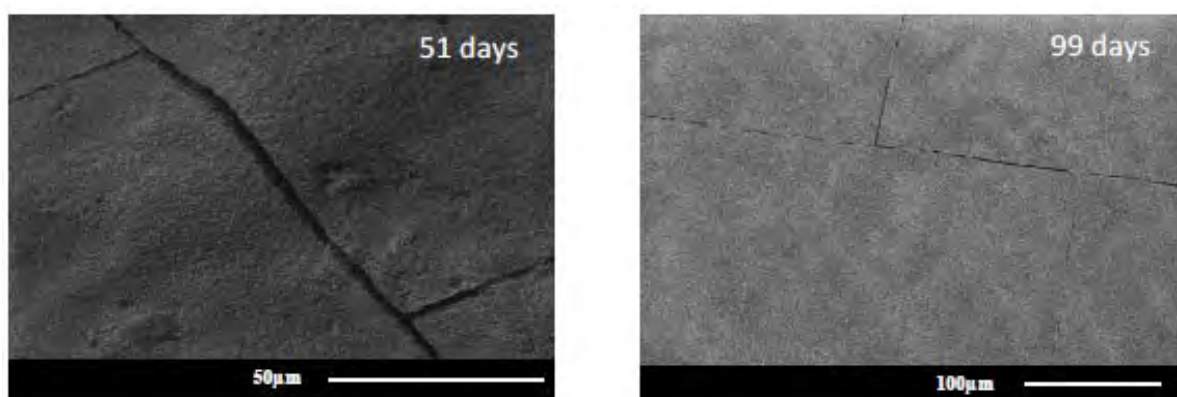


Rys.4. Etapy zniszczenia ścianki rury podlegającej działaniu wody dezynfekowanej  $\text{ClO}_2$  [6].

Pęknięcia		po 51 dniach	po 99 dniach
Średnia odległość pomiędzy pęknięciami	Osiowe	-	1 do 2 mm
	Obwodowe	1 mm	500 $\mu\text{m}$
Średnia głębokość		30 do 50 $\mu\text{m}$	80 do 100 $\mu\text{m}$

Głównym powodem pojawienia się pęknięć wewnętrznej ścianki rury jest degradacja chemiczna polimeru. Gęstość sieci spękań wzrasta z czasem działania środka utleniającego.

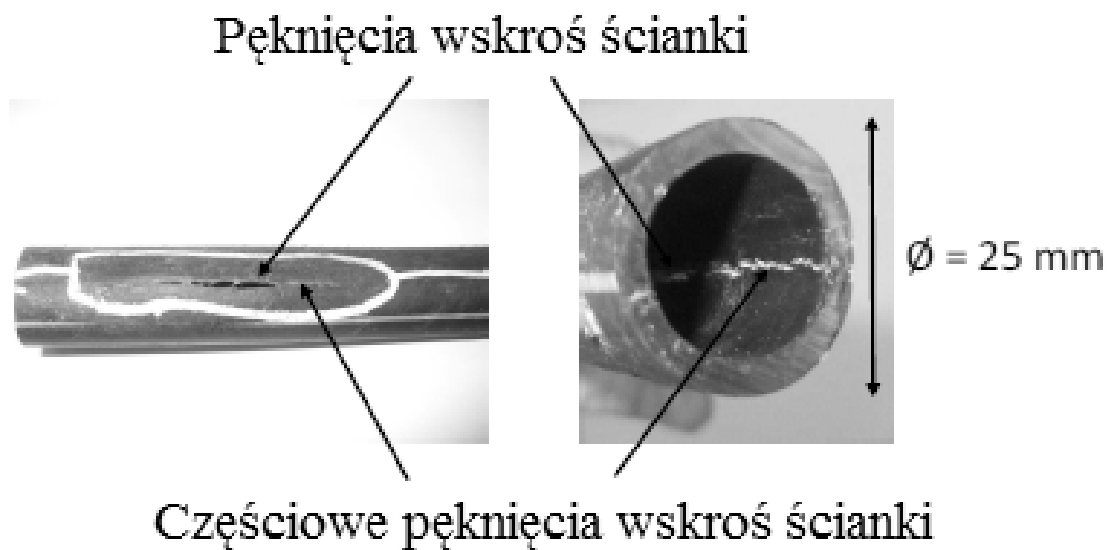
Badania mikroskopowe ścianki wewnętrznej rur, wykonane za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej (**SEM** - Scanning Electron Microscope), wykazały jej liczne spękania już po 51 dniach ekspozycji.



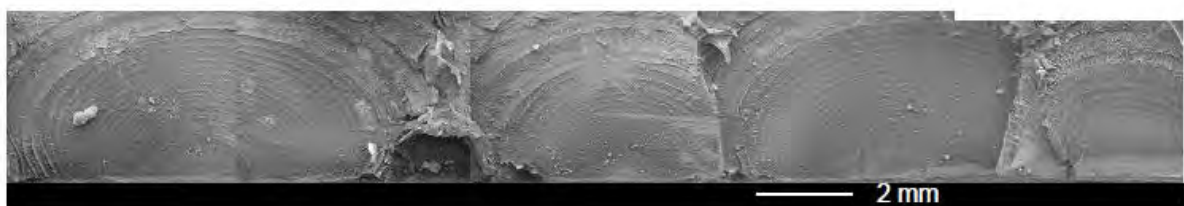
Rys.5. Pęknięcia ścianki wewnętrznej rur PE po 51 i 99 dniach ekspozycji [6].

Rezultaty wykonanych badań wykazały , że zawarty w wodzie  $\text{ClO}_2$  powoduje utlenienie wewnętrznej ścianki rury PE, w której występują zarówno obwodowe jak i osiowe mikro pęknięcia stanowiące potencjalne miejsca propagacji pęknięć wskroś całkowitej grubości ścianki rury.

W ramach omawianych badań , poddano także ocenie rury PE do transportu wody dezynfekowanej  $\text{ClO}_2$  , uszkodzone w trakcie eksploatacji. Dla badanych próbek rur stwierdzono kruche pęknięcia wskroś ścianki, charakterystyczne dla Obszaru III.

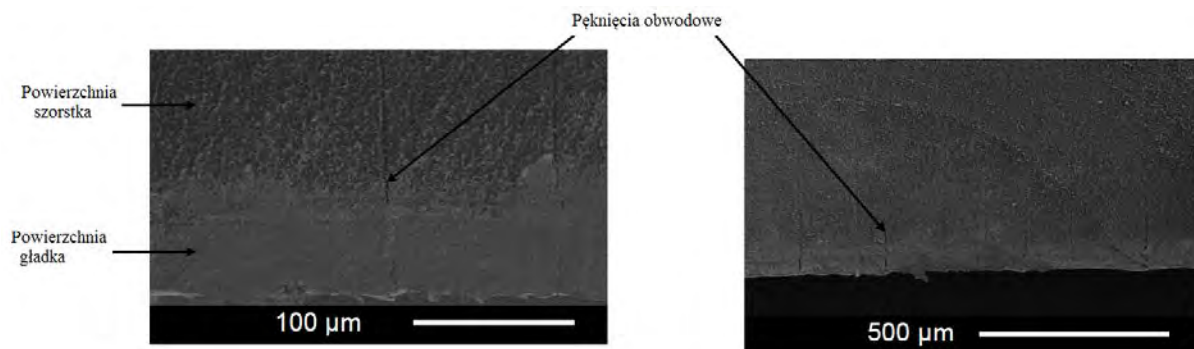


Rys.6. Pęknięcia ścianek rur PE [6].



Rys.7. Przełom ścianki eksploatowanej rury PE [6] .

Przedstawione zdjęcie SEM wskazuje na eliptyczny kształt oddzielnych pasm pęknięć początkowych, inicjujących powolny wzrost pęknięć (SCG - Slow crack growth ).

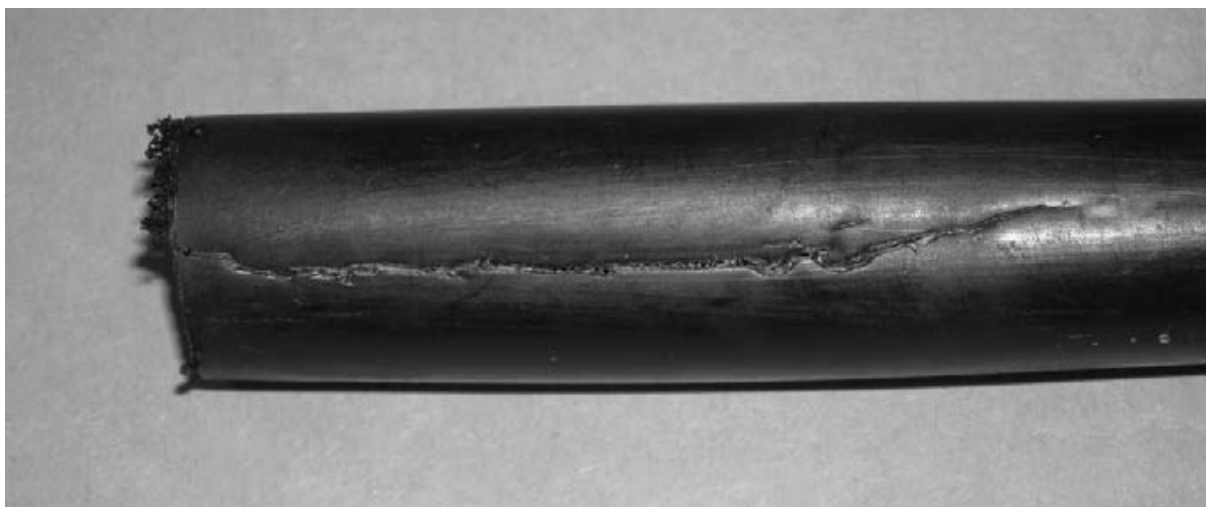


Rys.8. Powierzchnia przelomu w pobliżu wewnętrznej części ścianki rury [6].

Przytoczone powyżej wyniki badań wskazują na wyraźny wpływ  $\text{ClO}_2$  na degradację PE i powstawanie mikropęknięć w ściankach rur, stanowiących miejsca propagacji pęknięć prowadzących do zniszczenia przewodu.

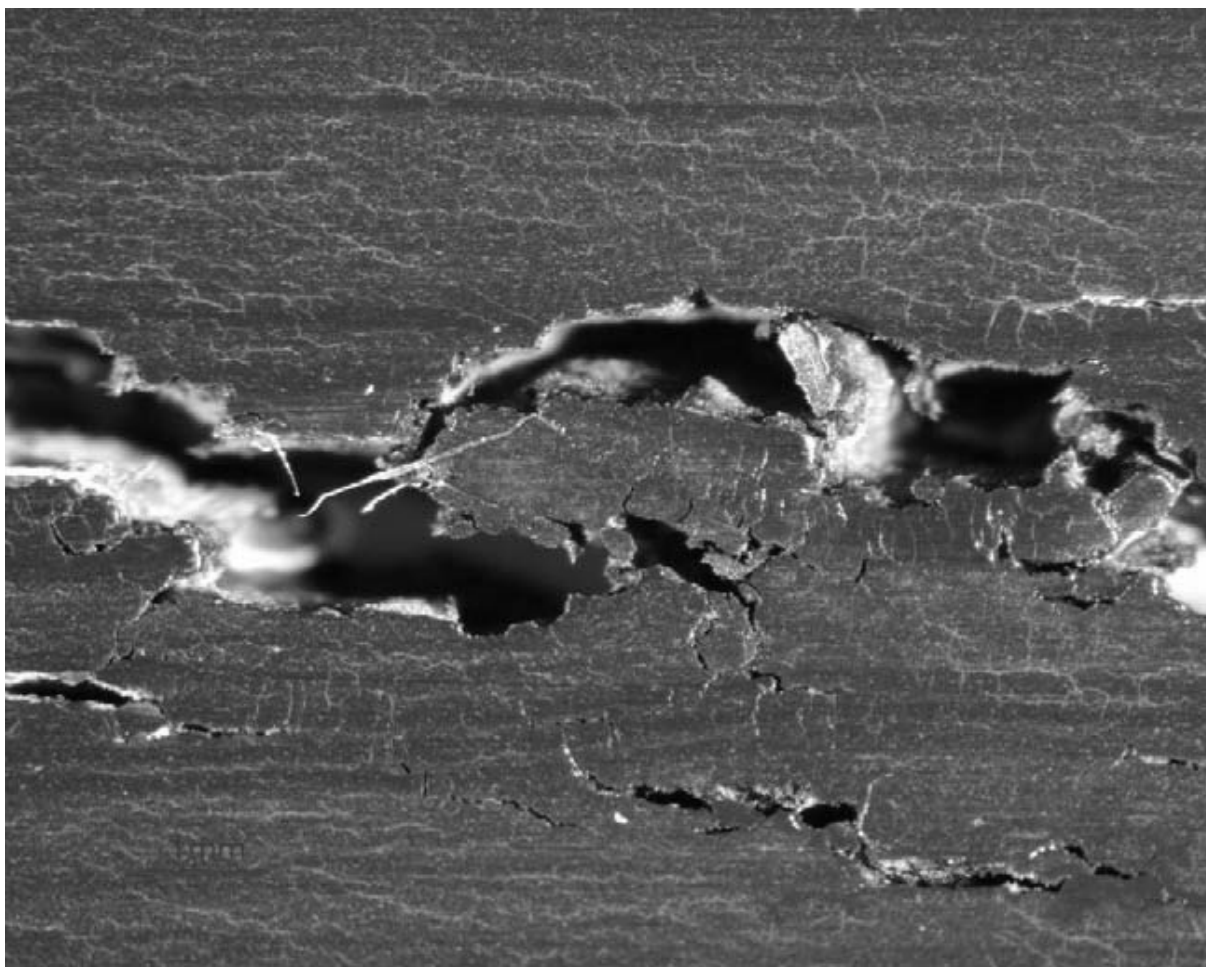
Dear i Mason na podstawie wykonanych badań stwierdzili, że trwałość rur PE będących w kontakcie z wodą zawierającą powyżej 3mg/l chloru może być krótsza niż 10 lat [7].

Przykład zniszczenia eksploatowanej rury PE, wywołany chlorowymi środkami dezynfekującymi przedstawiono poniżej.



Rys. 9. Wzdłużne pęknięcie rury PE (Kalifornia , USA) [8].

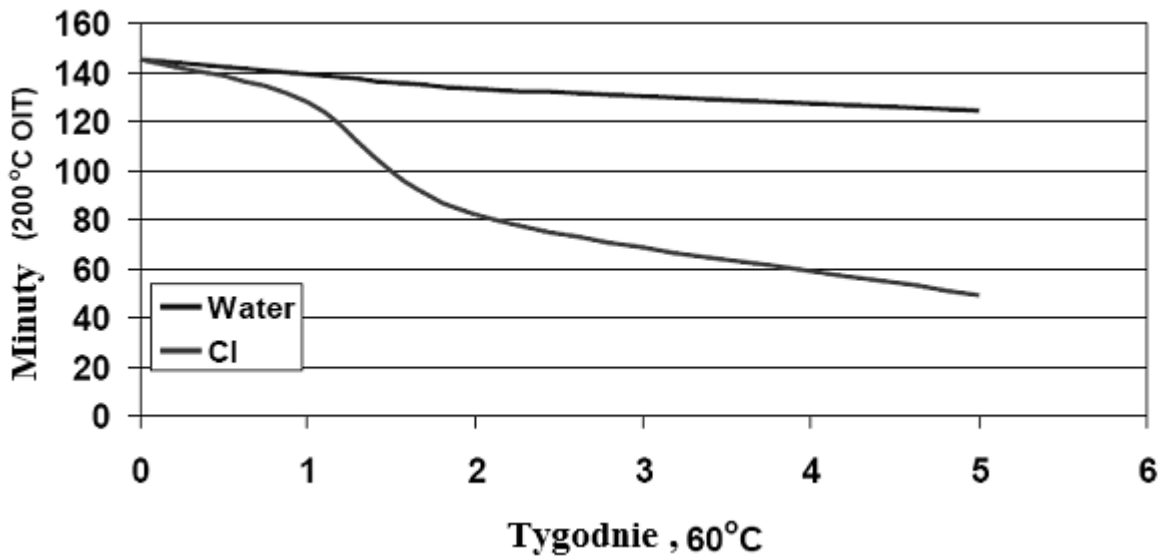




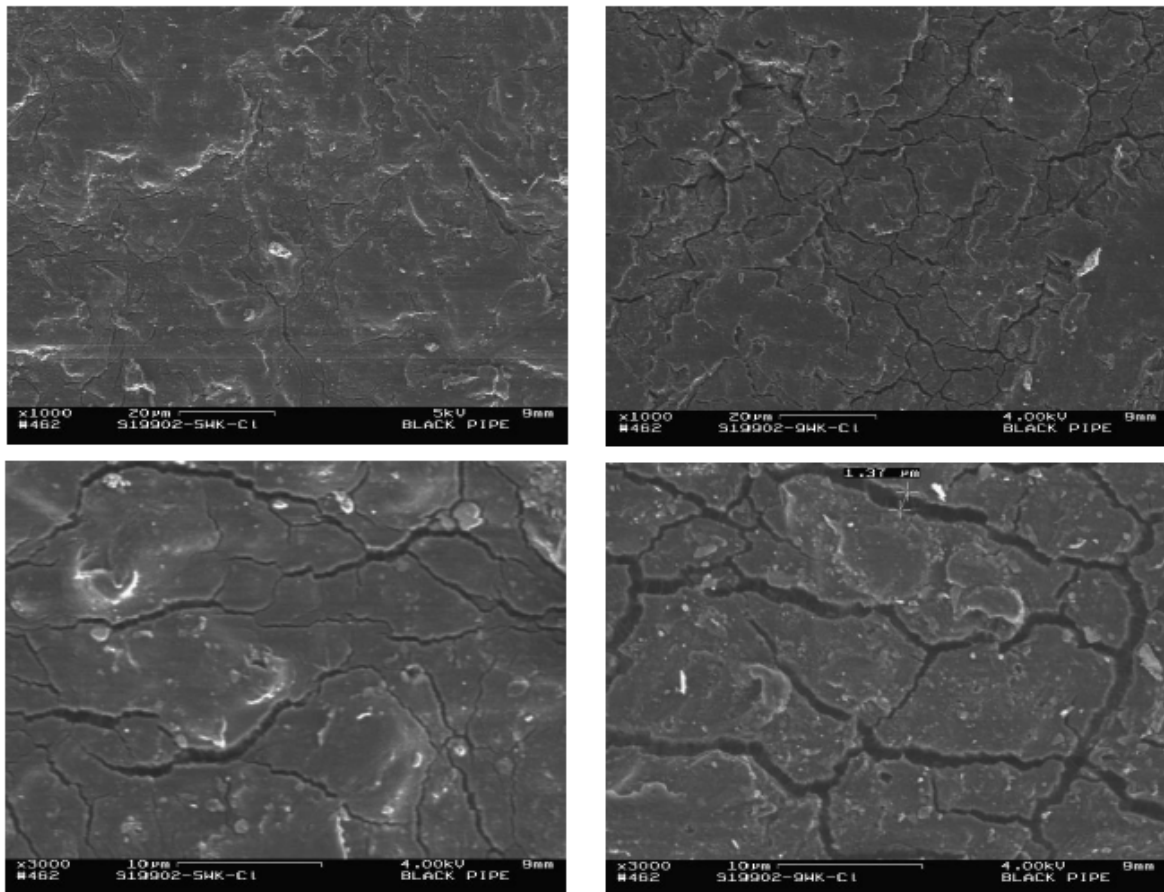
Rys. 10. Powierzchnia wewnętrzna rury PE przedstawionej powyżej na rys. 9 [8].

Eng i współpracownicy badali wpływ wody bez dezynfekanta oraz wody zawierającej 5 ppm chloru na zmianę wartości OIT rur z PE [9]. Badania wykonano dla rur PE zanurzonych w wodzie o temp. 60°C. Czas indukcji utleniania dla rury przed ekspozycją wynosił 145 min.

W środowisku czystej wody, po 5 tygodniach wartość ta zmalała do 124 min, natomiast w przypadku wody zawierającej chlor, oznaczona wartość OIT spadła do 49 min. Zmiany OIT dla omawianych prób rur PE przedstawiono poniżej.

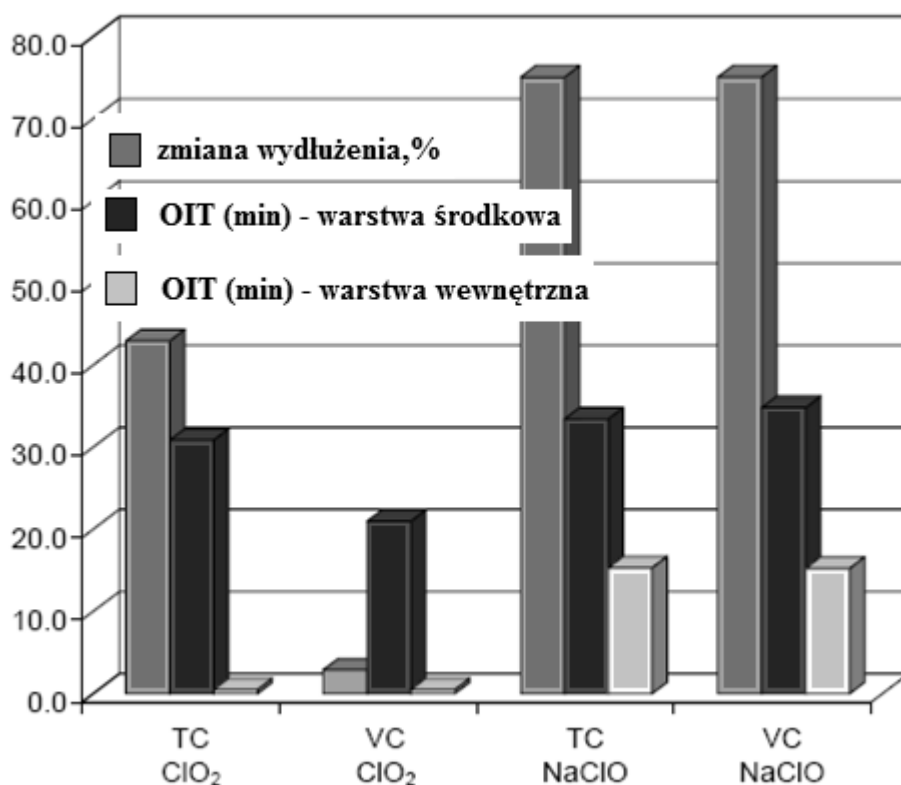


Rys. 11. Wpływ obecności chloru (5 ppm) w wodzie na wartość OIT materiału rury PE



Rys. 12. Mikropęknięcia ścianki wewnętrznej rur PE zanurzonych w wodzie dezynfekowanej chlorem po 5 tygodniach ekspozycji (z lewej) i 9 tygodniach ekspozycji (z prawej), (temp. 60°C, 5 ppm chloru).

Wpływ rodzaju zastosowanego środka dezynfekcyjnego na trwałość rur, była także przedmiotem badań przeprowadzonych we Włoszech [10]. Na przykładzie badań rur wykonanych z PE 100,  $\phi$  32mm, także potwierdzono większy wpływ ditlenku chloru w porównaniu do podchlorynu sodu (NaClO) na właściwości rur.



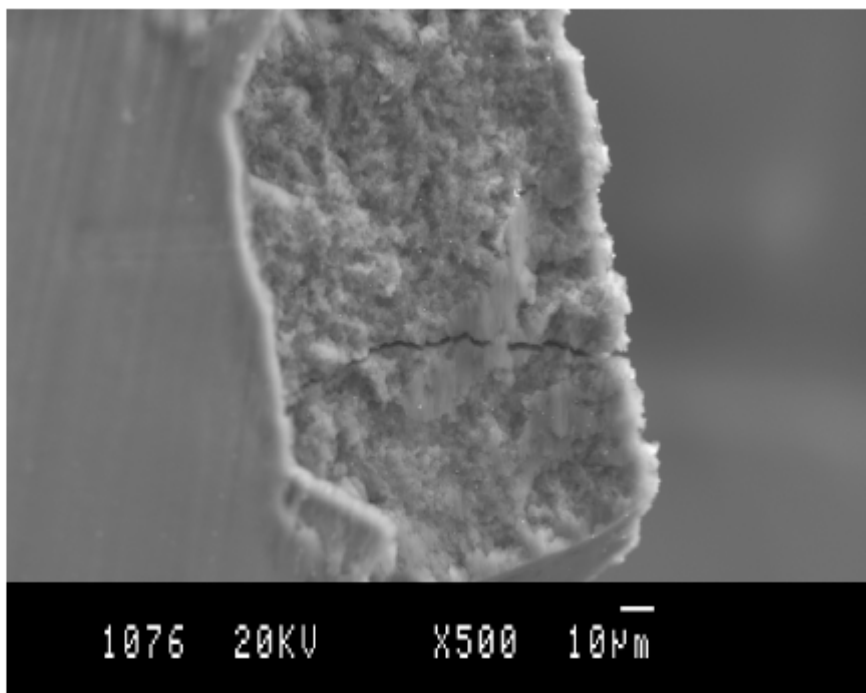
Rys.13. Zmiany wydłużenia oraz wartości OIT (czasu indukcji utlenienia) dla próbek rur mających kontakt z wodą zawierającą ditlenek chloru oraz podchloryn sodu, po 360 dni oddziaływania (TC – próbka pobrana z rury przez którą przepływała woda ze środkiem dezynfekującym, VC – próbka rury zanurzona w wodzie zawierającej środek dezynfekujący)

Testy przeprowadzono przy przepływie wody o pH 7,1, temperaturze 40<sup>0</sup>C, stężeniu środka dezynfekującego 2,5 ppm (w przeliczeniu na wolny chlor) oraz ciśnieniu 2,5 bar wywołującym naprężenie 1,2 MPa w ścianie rury.

Zarówno dla próbek mających kontakt z ditlenkiem chloru jak i podchlorynem sodu stwierdzono spadek wydłużenia przy zerwaniu jak również czasu indukcji utlenienia (OIT), jednak w przypadku (ClO<sub>2</sub>) spadek tych właściwości był szybszy i zdecydowanie większy.

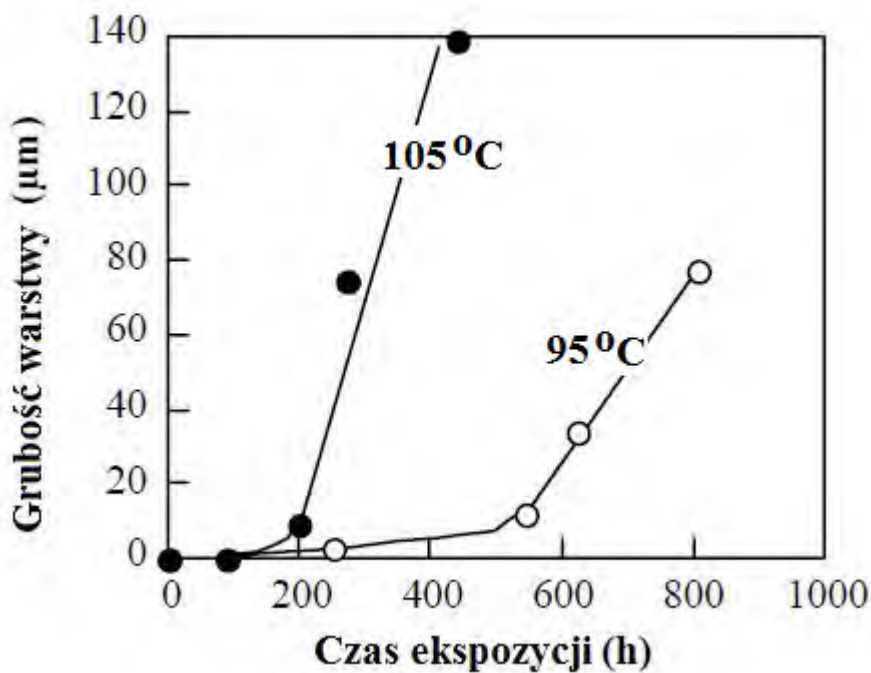
Znaczny spadek OIT dla próbki ekspozowanej przez kilka tygodni w wodzie z dodatkiem (ClO<sub>2</sub>) świadczy o wyraźnej dezaktywacji antyutleniaczy zawartych w polimerze szczególnie w warstwach powierzchniowych mających bezpośredni kontakt z wodą zawierającą ditlenek chloru.

Lundbäck (Szwecja) badała ubytek antyutleniacza jego migrację oraz degradację polimeru wywołaną wodą zawierającą chlor [5]. Stwierdziła ona, że wewnętrzna zdegradowana warstwa rury PE ma spękaną strukturę, podobną do porowatej.



Rys.14. Przełom ścianki rury PE (mikroskopia skaningowa) – próba poddana działaniu wody chlorowanej (3 ppm) o temp. 105°C przez 438 h. Wewnętrzna zdegradowana warstwa ścianki wewnętrznej [5].

Badania przeprowadzono dla pętli wykonanej z rurki o  $\phi$  12 x 2,8 mm, w której cyrkulowała woda zawierająca 3 ppm chloru, której pH =6,1-6,4 z szybkością 0,054 m<sup>3</sup> /h.



Rys.15. Grubość warstwy zdegradowanego materiału porowatego ścianki rury poddanej działaniu wody chlorowanej (3 ppm) o temp. 95°C i 105°C [5].

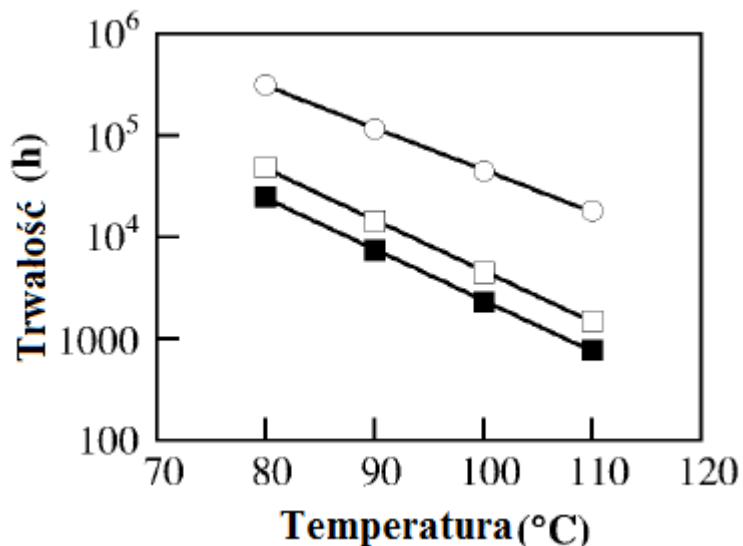
Na podstawie oznaczeń wykonanych za pomocą chromatografii żelowej wykazano, że masa cząsteczkowa PE

**przed testem wynosiła**  $M_n = 5600 \text{ g/mol}$  oraz  $M_w = 283\,000 \text{ g/mol}$   
**spadła do**  $M_n = 2600 \text{ g/mol}$  oraz  $M_w = 8300 \text{ g/mol}$

dla wewnętrznej zdegradowanej warstwy rurki.

Wykazano szybszy ubytek antyutleniacza w linowym PE aniżeli w polietylenie z rozgałęzieniami.

Z kolei w badaniach rur z polibutyleny stwierdzono, że spadek antyutleniacza jest niezależny od stężenia chloru w zakresie od 0,5 ppm do 1,5 ppm. Czas do zniszczenia w próbie ciśnieniowej rur PB poddanych działaniu wody zawierającej chlor (0,5-3 ppm) był dziesięciokrotnie krótszy w porównaniu do czasów wyznaczonych podczas testu z wodą bez środka dezynfekującego.

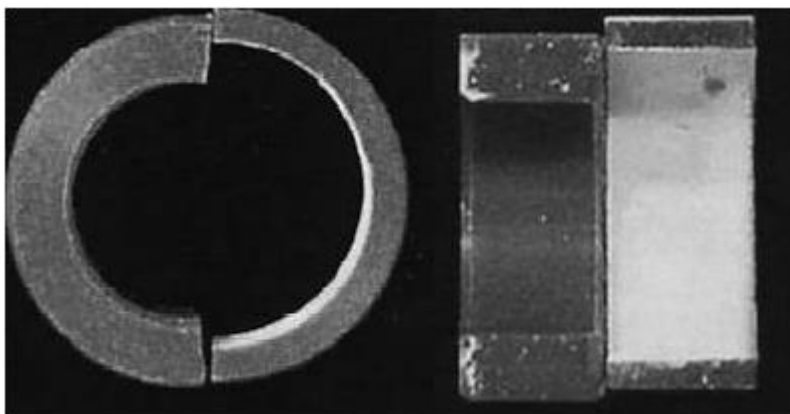


Rys.16. Trwałość (logarytmiczna skala czasu) rur PB zdefiniowana czasem zniszczenia przy naprężeniu 1 MPa w ścianie rury w funkcji temperatury wody o różnej zawartości chloru: 0 ppm (○), 0,5 ppm (□), oraz 3 ppm (■). Dla temp. 110°C dane ekstrapolowano [5].

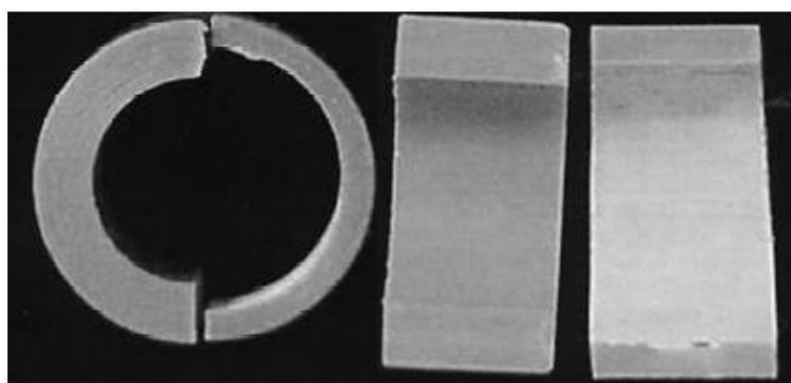
Wpływ oddziaływania kwasu podchlorawego (HOCl) zawartego w wodzie na materiał rur z tworzyw sztucznych badały między innymi Jana Labs oraz Bodycote Polymer AB[11]. Badania przeprowadzono dla systemów rur z tworzyw sztucznych w którym cyrkulowała chlorowana woda przez kilka tysięcy godzin w różnych temperaturach, przy różnych stężeniach chloru.

Stwierdzono, że nawet przy małych stężeniach kwasu podchlorawego, wykazuje on silne działanie utleniające na rury z PE i znacząco skraca przewidywany czas ich użytkowania.

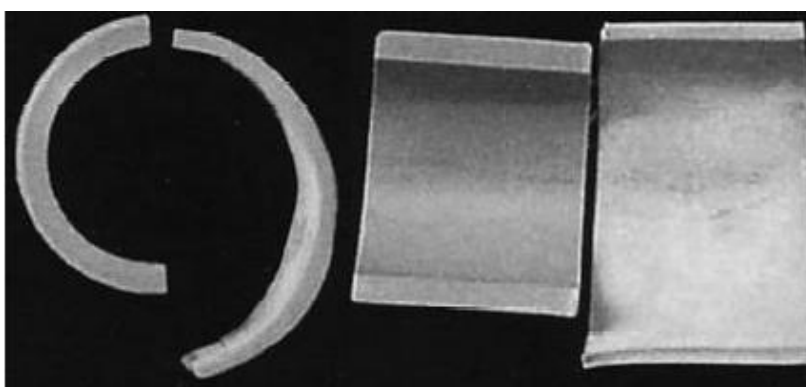
Badania przeprowadzono zgodnie z NSF P-171, Protocol for Chlorine Resistance of Plastic Piping Materials oraz ASTM F-2023-04, Test Method for Evaluating the Oxidative Resistance of PEX Tubing and Systems to Hot Chlorinated Water.



Rys.17. Próbką rury PP (producent A) stosowana w systemach ciepłej chlorowanej wody. Z lewej fragmenty rury przed montażem, z prawej fragmenty wycięte z instalacji po 7000h użytkowania [11].

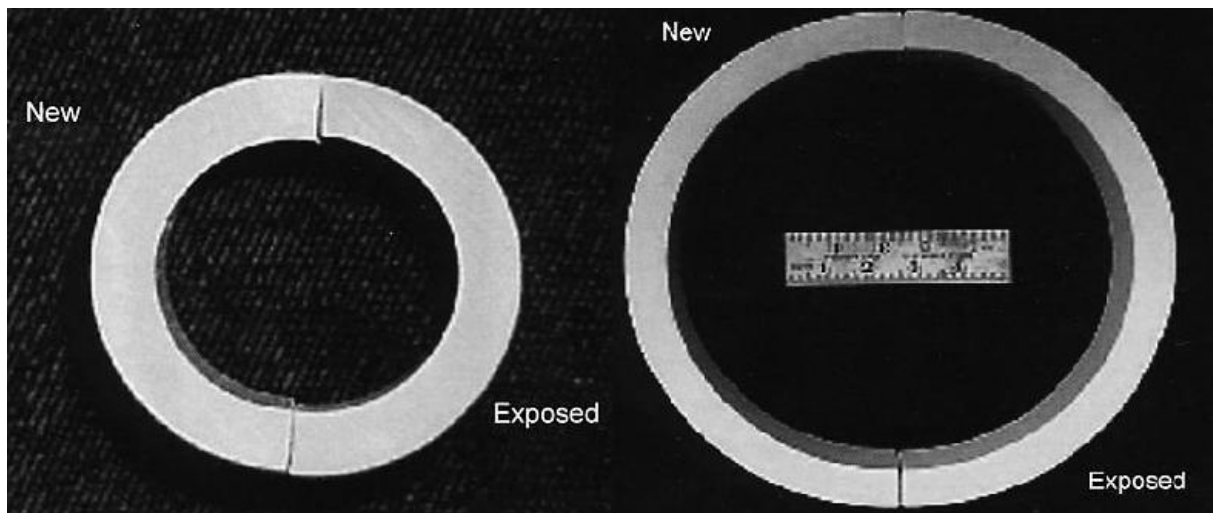


Rys.18. Próbką rury PP (producent B) stosowana w systemach ciepłej chlorowanej wody. Z lewej fragmenty rury przed montażem, z prawej fragmenty wycięte z instalacji po 7000h użytkowania [11].



Rys.19. Próbką rury PB stosowana w systemach ciepłej chlorowanej wody. Z lewej fragmenty rury przed montażem, z prawej fragmenty wycięte z instalacji po 7000h użytkowania [11].

Dla przedstawionych powyżej rur stwierdzono ok. 50% erozję ścianki po 7000 h eksploatacji. Dużą odporność stwierdzono dla rur z chlorowanego poli(chlorku winylu), została ona zilustrowana poniżej.

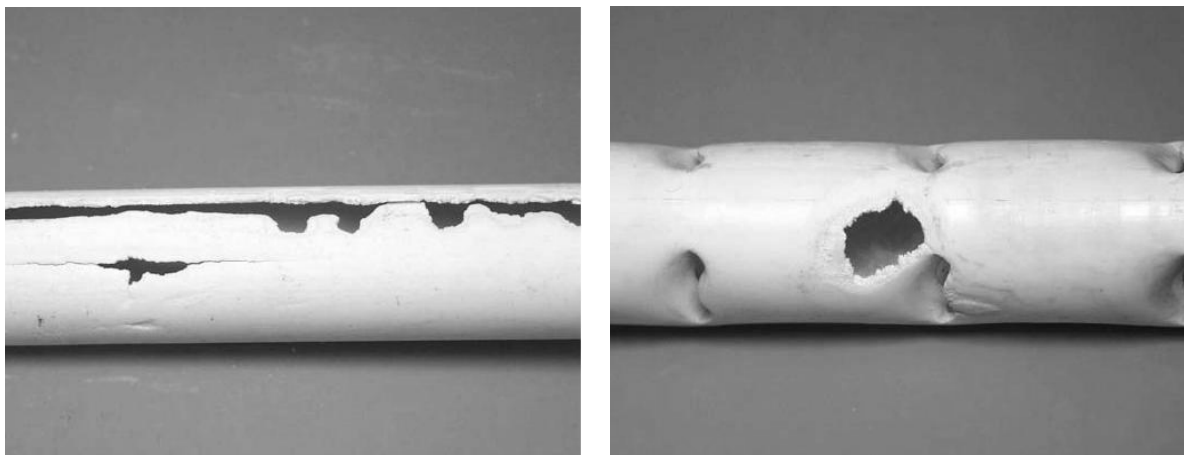


Rys.20. Przekroje rurek CPVC przed i po kontakcie z wodą chlorowaną . Próba z lewej – pobrana z wodociągu po 23 latach eksploatacji w Balitmore. Próba z prawej – pobrana po 7 latach z instalacji eksploatowanej w szczególnie agresywnych warunkach (stężenie chloru > 1000 ppm, temp. 60°C) [11].

Dla przedstawionych prób CPVC nie zaobserwowano zmniejszenia grubości ścianki rur oraz nie stwierdzono spadku długotrwałej wytrzymałości hydrostatycznej.

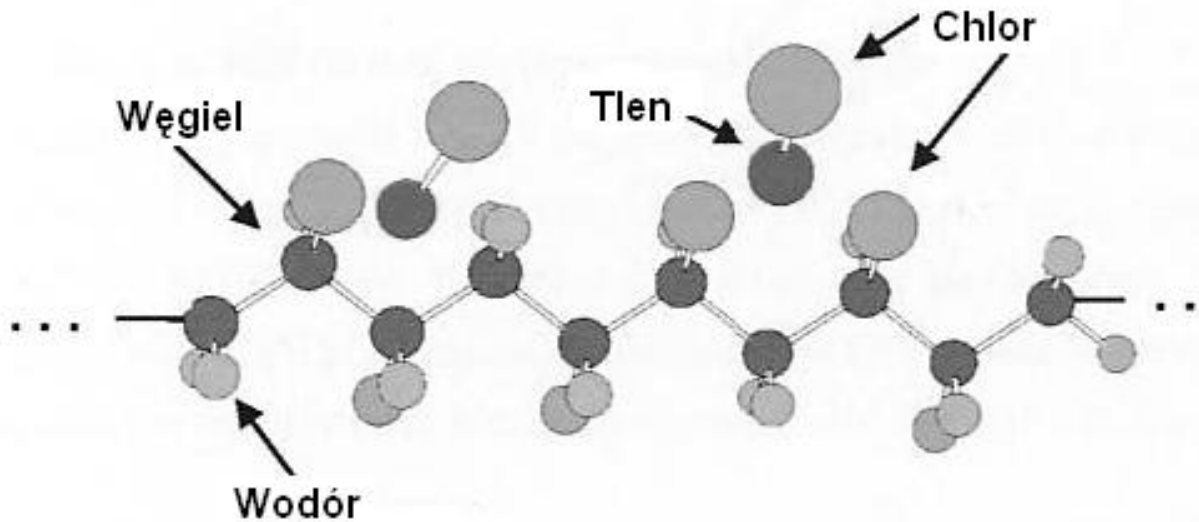
Nieodpowiednia stabilizacja poliolefin może prowadzić do szybkiego utlenienia i degradacji polimeru. W skrajnych przypadkach zastosowania nieodpowiedniego materiału do produkcji rur eksploatowanych w warunkach dużych obciążeń (ciśnienie, temp. medium) , czas ich użytkowania może ulec drastycznemu skróceniu.

Przykłady takich rur, wykonanych z PP zastosowanych w instalacjach gorącej wody przedstawiono poniżej.



Rys.21. Rury PP stosowane w instalacjach gorącej wody, z lewej całkowita degradacja materiału rury; z prawej miejscowy charakter degradacji [12].

Większą odporność chemiczną polimerów zawierających chlor w makrocząsteczkach w porównaniu do odporności poliolefin tłumaczy się między innymi tym, że jony chloru mają znacznie większą objętość w porównaniu objętości kationu wodoru, stanowiąc zawadę przestrzenną np. dla jonów podchlorynowych ( $\text{ClO}^-$ ) wykazujących silne działanie utleniające.



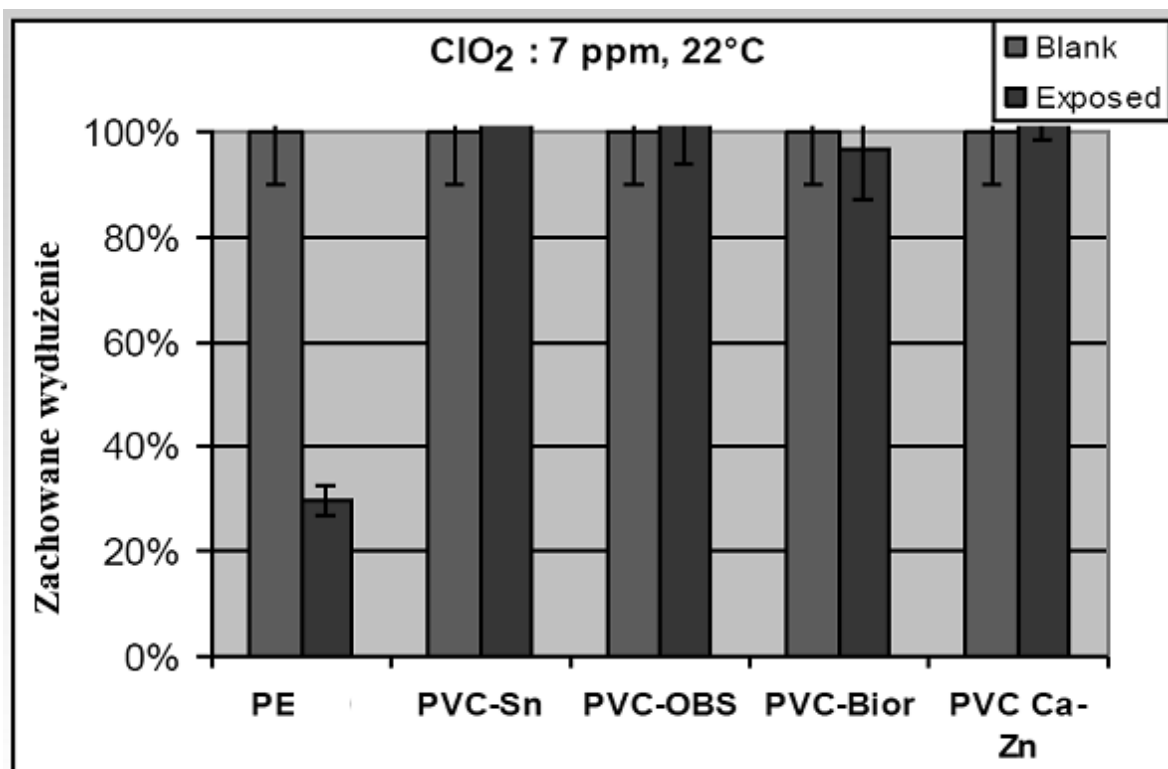
Rys.22. Schemat ataku CPVC przez jony podchlorynowe [11].

Makrocząsteczki poliolefin zazwyczaj wzdłuż łańcucha posiadają sporadyczne, krótkie odgałęzienia, pozostałe atomy węgla są powiązane z „małymi” atomami wodoru, które stanowią małą przeszkodę przestrzenną do jego eliminacji i utworzenia wiązania C – O.

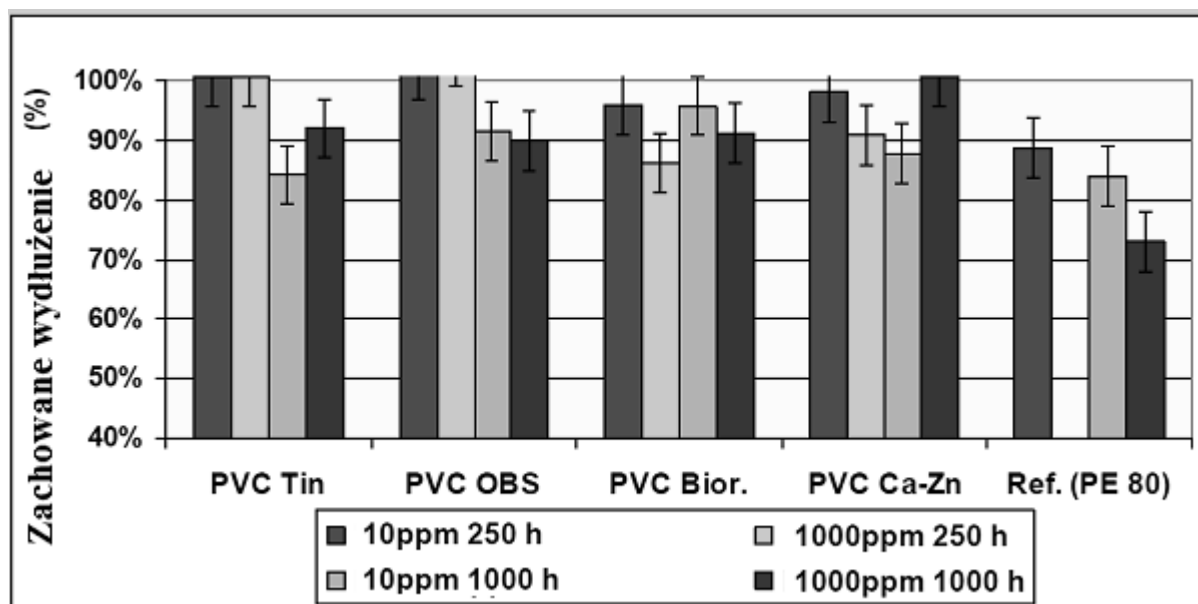
Poli(chlorek winylu) (PVC) – jak już wspomniano polimer ten zarówno ze względu na małą podatność na dyfuzję gazów jak również obecność chloru w budowie makrocząsteczki jest odporny na działanie substancji utleniających stosowanych w dezynfekcji wody.

Przeprowadzone przez Fumire badania rur PVC wykonanych z kompozycji zawierających różne rodzaje stabilizatorów termicznych, wykazały ich dużą odporność na działanie zarówno na podchlorynu sodu jak również ditlenku chloru [13].





Rys. 23. Zachowane wydłużenie przy zerwaniu próbek po 3 miesiącach ekspozycji rur DN 110 mm (PVC-Sn – DN 160 mm) w wodzie zawierającej 7 ppm ClO<sub>2</sub>, temp. 22°C (Tin – stabilizacja Sn, OBS – stabilizacja związkami organicznymi; Bior. – rury orientowane dwuosiowo).



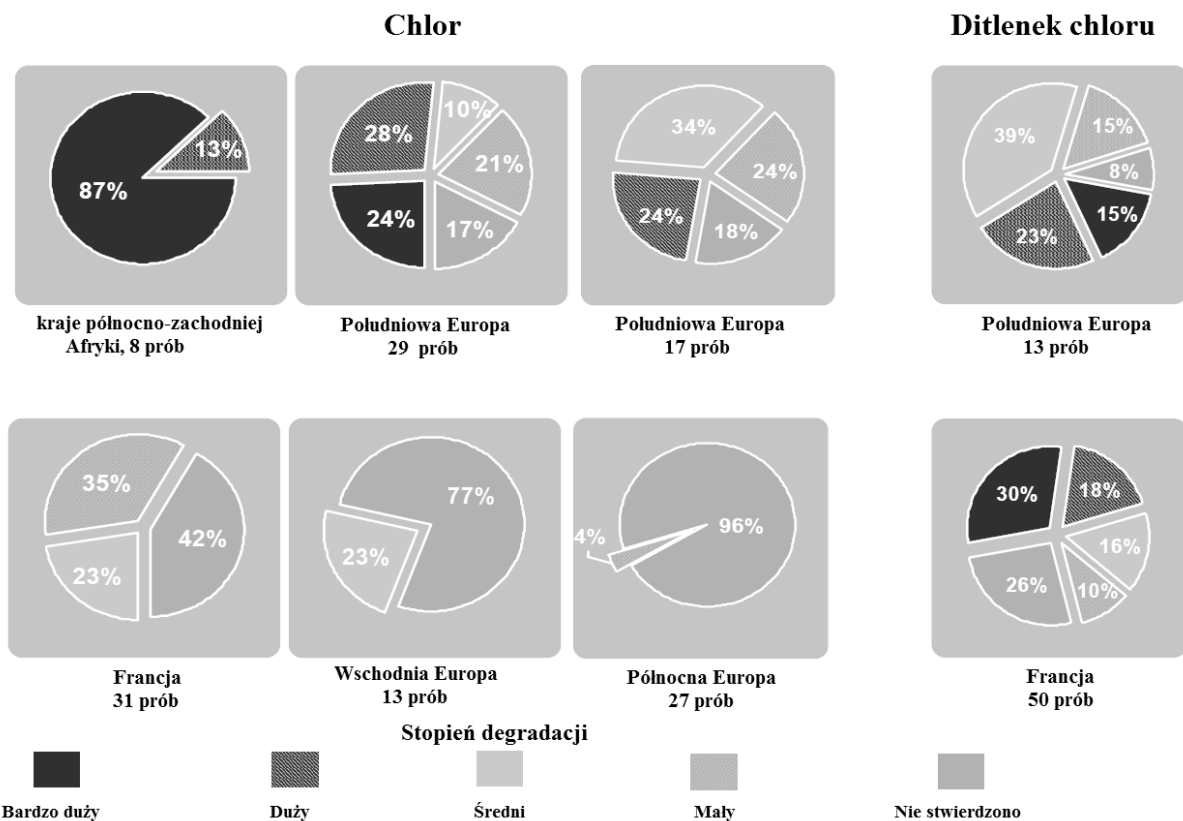
Rys.24. Zachowane wydłużenie przy zerwaniu próbek po 3 miesiącach ekspozycji rur DN 110 mm (PVC-Sn – DN 160 mm) w wodzie zawierającej NaClO w ilościach stosowanych w instalacjach przemysłowych

Przytoczone powyżej wyniki badań rur ciśnieniowych z PVC potwierdzają dużą odporność chemiczną tego polimeru.

Garcia i Black w badaniach utleniania PVC w warunkach naturalnych stwierdzili, że po roku ekspozycji, produkty tego procesu - grupy karboksylowe pojawiły się na głębokości 40  $\mu\text{m}$  [14].

Według Summersa można oczekiwać, podobnej niskiej penetracji ścianki rury przez środki dezynfekujące, takie jak chlor, chloraminy i ditlenek chloru. Ponadto utleniacze w niewielkim stopniu degradują PVC, głównie powodują one sieciowanie polimeru, powodując wzrost masy cząsteczkowej. Według Baera i współautorów wzrost masy cząsteczkowej PVC zmniejsza szybkość wzrostu pęknięć, co wykazano w długoczasowych badaniach pełzania [15].

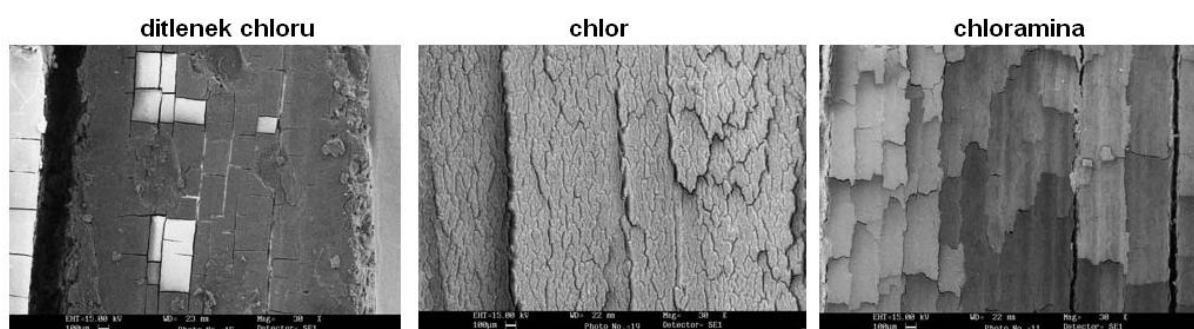
Na podstawie wykonanych w Suez Environnement badań rur PE pobranych z sieci wodociągowych w 7 krajach dokonano oceny wpływu stosowanych środków dezynfekujących na ich degradację. W badaniach oceniano 201 prób rur pobranych z 45 sieci wodociągowych, dla których wykonano ok.1000 analiz. Klasyfikację pod względem zdegradowania rur przedstawiono poniżej [16].



Rys. 25. Klasyfikacja pod względem stopnia zdegradowania rur PE w Europie oraz krajach północno-zachodniej Afryki [16].

Na podstawie badań rur sieciowanego polietylenu (PEX), przeprowadzonych zgodnie z ASTM F2023 w temp 115<sup>0</sup>C/4 bar , stwierdzono około dwukrotne wydłużenie czasu do ich zniszczenia, gdy obniżono stężenie ClO<sub>2</sub> z 4,3 mg/l do 0,8 mg/l. Stwierdzono liniową zależność pomiędzy stężeniem ClO<sub>2</sub> i czasem do zniszczenia rury. Wykazano ponadto, że czas do zniszczenia próbki rury w przypadku stężenia ClO<sub>2</sub> wynoszącego 0,15 mg/l jest porównywalny do trwałości rury pozostającej z wodą zawierającą chlor o stężeniu 4,3 mg/l. ClO<sub>2</sub>.

Z kolei Chung i współpracownicy stwierdzili podobne działanie utleniające chloru , ditlenku chloru oraz chloramin na rury PEX [17]. W badaniach wykorzystano rury PEX o średnicy ½” (SDR-9), prze które przepływała woda o podwyższonej temperaturze pod stałym ciśnieniem zawierająca ww. dezynfektanty o stężeniu 4,3 ppm i pH 6,8. Badania odporności na działanie środków dezynfekujących przeprowadzono zgodnie z ASTM F2023.

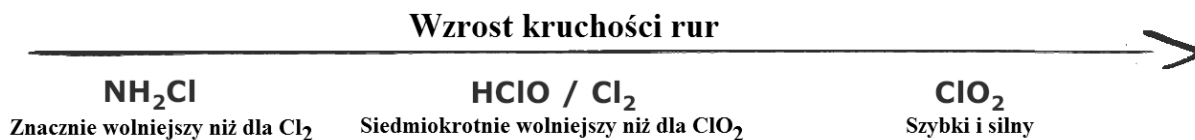


Rys. 26. Powierzchnie wewnętrzne badanych rur PEX poddanych działaniu wody z różnymi środkami dezynfekującymi.

Tabela.3. Czasy indukcji utleniania (OIT) oraz zawartość chloru w określonych miejscach ścianek badanych próbek rur PEX							
	miejsce	OIT, min (200 <sup>0</sup> C)			zawartość chloru, %		
		chloramina	chlor	ditlenek chloru	chloramina	chlor	ditlenek chloru
Badana próbka PEX	powierzchnia wewnętrzna	0,13	0,23	0,29	NS	2,0	0,3
	środek ścianki	0,73	0,91	5,6	0,3	1,4	0,8
	powierzchnia zewnętrzna	0,95	0,86	3,1	NS		
Próbka PEX nieeksponowana	środek ścianki	127			NS		

\*NS – nie stwierdzono

Jak więc widać wszystkie środki dezynfekujące wodę zawierające chlor wykazują działanie utleniające szczególnie widoczne w przypadku poliolefin. Według Rozental, ich działanie utleniająco –degradujące można uszeregować według ich rosnącej agresywności wobec ww. grupy polimerów, następująco : chloraminy, gazowy chlor ,ditlenek chloru.



Rys. 27. Wzrost charakteru utleniająco-degradującego środków dezynfekujących, zawierających chlor w stosunku do poliolefin [16].

Na podstawie dokonanego przeglądu oddziaływania utleniających środków dezynfekujących zawierających chlor, w mechanizmie degradacji rur poliolefinowych można wymienić następujące etapy:

- ubytek antyutleniacza głównie w warstwie wewnętrznej rur;
- spadek stężenia antyutleniacza poniżej krytycznego poziomu ,utlenienie i degradacja powierzchni wewnętrznej rury;
- pojawienie się spękań kruchej powierzchni wewnętrznej;
- dalsza ekspozycja wywołuje kontynuację degradacji prowadzącej do pęknięć ścianki.

W dostępnej literaturze brak doniesień o negatywnym działaniu omawianych dezynfektantów na materiał rur wykonanych z polimerów zawierających w makrocząsteczkach chlor, np. poli(chlorku winylu) (PVC) czy chlorowanego poli(chlorku winylu) (CPVC).

Jednym z rozwiązań będących na etapie eksperymentalnym, jest wprowadzenie do poliolefin skutecznego układu stabilizującego, chroniącego materiał polimerowy przed agresywnym działaniem omawianych środków dezynfekujących.

Na problem negatywnego wpływu środków dezynfekujących wodę na trwałość rur poliolefinowych, szczególnie agresywnego działania ClO<sub>2</sub>, uwagę zwracają zarówno użytkownicy sieci jak również producenci rur.

Dotychczas najbardziej radykalne stanowisko dotyczące stosowania ClO<sub>2</sub> zajęło Australijskie Stowarzyszenie Przemysłu Rur z Tworzyw Sztucznych [18].

Stowarzyszenie to w informacji technicznej dotyczącej rur z poliolefin stwierdza:

„Wykazano, że ditlenek chloru wykazuje bardziej agresywne działanie w stosunku do poliolefin takich jak polietylen, niż inne środki chemiczne stosowane do dezynfekcji wody. Szczególnie w temperaturach eksploatacji powyżej 20°C, ditlenek chloru powoduje skrócenie czasu użytkowania rur polietylenowych. Z tego też względu dezynfekcja wody ditlenkiem chloru nie powinna być stosowana w systemach rur polietylenowych, polipropylenowych oraz polibutylenowych.“

Z kolei Europejskie Stowarzyszenie Producentów Rur i Kształtek z Tworzyw Sztucznych (TEPPFA), ze względu na ograniczone doświadczenie oraz dostępną wiedzę dotyczącą długoczasowego wpływu ClO<sub>2</sub> na trwałość rur PE, nie określiło konkretnych zaleceń dotyczących stosowania ClO<sub>2</sub> do dezynfekcji wody.

Biorąc pod uwagę przedstawione powyżej informacje oparte na wynikach wybranych prac, wskazanym jest ograniczenie stosowania  $\text{ClO}_2$  do dezynfekcji wody pitnej w sieciach wodociągowych do czasu ukazania się jednoznacznych wniosków dotyczących przyczyn kruchych pęknięć rur PE szczególnie w południowych rejonach Europy.

Przedstawiony powyżej materiał w zdecydowanej większości dotyczył badań w których stężenia dezynfektantów wielokrotnie przekraczały maksymalne ich stężenie w wodzie po dezynfekcji. Dlatego też nie może stanowić podstawy do określenia wpływu tych środków na długoczasową trwałość rur tworzywowych.

Na uwagę zasługuje również fakt braku w Europie ujednoliconej metodyki badań odporności materiałów polimerowych na działanie środków dezynfekujących.

### **Wnioski**

1. Stosowanie związków chloru do dezynfekcji wody , szczególnie ditlenku chloru, może powodować skrócenie długoczasowej wytrzymałości rur wykonanych z poliolefin.
2. Temperatura transportowanej wody i temperatura otoczenia rury w istotny sposób wpływają na szybkość utleniania i degradacji wewnętrznej warstwy ścianki rur poliolefinowych.
3. Ditlenek chloru wykazuje bardziej agresywne działanie utleniające w stosunku do poliolefin aniżeli chlor, a ten z kolei większe niż chloraminy.
4. Penetracja ww. dezynfektantów w głąb wewnętrznej ścianki rur PE jest ograniczona do ok. 1mm. Zdegradowana wewnętrzna warstwa rur inicjuje kruche pękanie przewodów.
5. W dostępnej literaturze brak doniesień o negatywnym działaniu omawianych środków dezynfekujących na właściwości użytkowe rur wykonanych z PVC oraz CPVC.

## Bibliografia

1. Usage and Effects of Chlorine Dioxide on PEX Plumbing and Water Distribution Systems in North America, Technical Report, Project 09-1190, Jana Lab. Inc. ,12.2010
2. Geberit, Raport Building TF Chlorine 09-001, 12.2008
3. J. Viebke and U.W. Gedde, Polym. Eng. Sci., 37,896, (1997)
4. Carollo, EVALUATING THE COMPATIBILITY OF CHEMICAL DISINFECTANTS WITH PLASTIC PIPE MATERIALS USED FOR POTABLE WATER DISTRIBUTION ,TECHNICAL MEMORANDUM FINAL, 08.2008
5. M. Lundbäck “Long-term performance of polyolefins in different environments including chlorinated water: Antioxidant consumption and migration, and polymer degradation”, praca doktorska, Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm, 2005
6. C.DEVILLIERS , L. LAIARINANDRASANA , B. FAYOLLE ,E.GAUDICHET MAURIN , IMPACT OF CHLORINE DIOXIDE ON THE MICROSTRUCTURE OF POLYETHYLENE PIPES: STUDY OF A CRACK NETWORK
7. Dear,J.P. and N.S. Mason. 2006. Effect of Chlorine on Polyethylene Pipes in Water Distribution System Networks. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications. 220(3): 97-111
8. Oxidative degradation of HDPE pipes from exposure to drinking water disinfectants, Report Engineering Systems inc. Illinois, 2009
9. J. Eng, T. Sassi, T. Steele, G. Vitarelli, The Effects of Chlorinated Water on Polyethylene Pipes, Cytec Industries, Milano,Italy
10. D. Castagnetti, E. Dragoni, G. Scirè Mammano,N. Fontani, I Nuccini, V. Sartori, Effect of sodium hypochlorite on the structural integrity of polyethylene pipes for potable water conveyance, Proceedings of “Plastic Pipes XIV”, September 22-24, 2008, Budapest, HU.
11. Arthur L. Backman , Effects of Chlorinated Water on Polymeric Water Distribution Systems, Plumbing Contractor News, TempRite® Engineered Polymers
12. Dale B. Edwards, Lawrence J. Broutman, Alan I. Kasner , Failure Analysis of Polypropylene Used in a Hot Water Environment – Effect of Different Stabilizer Systems , Bodycote Materials Testing Group
13. Joël Fumire, Advantages of PVC chemical resistance for pressure pipes, Cologne, October 2008
14. Garcia, Dana and J. Black. Fourier Transform Infrared Micro spectroscopy Mapping Studies of Weathered PVC Capstock Type Formulations II: Outdoor Weathering in Pennsylvania.
15. Baer, Eric, A. Hiltner, J. Yu, and T.E. Bernal-Lara. 2004. Interrelationships between fatigue and creep fracture in Poly(ethylene) and Poly(Vinyl Chloride). ANTEC: 3966-3970
16. M. Rozental, THE LIFE-CYCLE OF POLYETHYLENE, SUEZ-ENVIRONNEMENT – ASTEE, June 2009
17. S. Chung, K. Oliphant, P.Vibien and J. Zhang, AN EXAMINATION OF THE RELATIVE IMPACT OF COMMON POTABLE WATER DISINFECTANTS(CHLORINE, CHLORAMINES AND CHLORINE DIOXIDE) ON PLASTIC PIPING SYSTEM COMPONENTS , Jana Laboratories Inc., Aurora, Ontario, Canada
18. Plastics Industry Pipe Association of Australia Ltd, Polyolefins Technical Information , TP011 July, 2010