



Получена: 18.03.2018 г.

Приета: 22.10.2018 г.

## ИЗСЛЕДВАНИЯ ВЪРХУ КОЕФИЦИЕНТА НА МАСОВИ РЕАКЦИИ ПРИ ИЗЧЕРПВАНЕ НА СВОБОДЕН АКТИВЕН ХЛОР (САХ) ВЪВ ВОДОСНАБДИТЕЛНАТА МРЕЖА НА ГРАД СОФИЯ

Р. Тонев<sup>1</sup>, Г. Димова<sup>2</sup>, С. Димитрова<sup>3</sup>

*Ключови думи: свободен активен хлор, коефициент на масови реакции*

### РЕЗЮМЕ

В настоящата статия са представени изследвания върху изменението на коефициента на масови реакции в реална водоснабдителна система – водоснабдителна зона „Надежда 2” в град София. Получените резултати свидетелстват, че реакцията се описва с уравнение от първа степен и температурата на водата силно влияе върху процесите на изчерпването на свободен активен хлор (САХ).

### 1. Въведение

Последните изменения на „НАРЕДБА № 9 за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели” от 16.01.2018 [1] касаят основно мониторинга над питейни води. Експлоатационните дружества, съвместно с РЗИ следва да разработят програми, които да „удостоверяват, че прилаганите мерки за контролиране на рисковете за човешкото здраве по цялата водоснабдителна система – от водосборния басейн до разпределението – действат ефективно” (чл. 9, ал. 2).

<sup>1</sup> Радослав Тонев, инж., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на водите”, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: radoslaw\_tonew@abv.bg

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 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

Микробиологичните показатели са най-чувствителната група показатели за качеството на питейните води, тъй като голяма част от тях са здравно значими и освен това, при определени условия, търпят изменение в разпределителната мрежа. Повишено наличие на микроорганизми, дори и да не са патогенни, може да създаде неприятно усещане за чистотата на водата и чувство на дискомфорт у потребителя. Влошаване на микробиологичните показатели може да настъпи във всяко едно стъпало от процеса на водоснабдяване – от водовземането до крайния потребител [2].

Най-масово прилаганият метод за инхибиране на микробиологичното действие в разпределителната мрежа е поддържането на т.нар. остатъчен бактерициден ефект, който се създава чрез дезинфекция на водата с хлор, съдържащ реагенти (газ хлор, белина). Количествена оценка за остатъчния бактерициден ефект е концентрацията на свободен активен хлор (САХ). В България, Наредба № 9 въвежда изискване максималната концентрация в мястото на дезинфекция да не надвишава 0,3 – 0,4 mg/l след 30-минутен контакт на водата с дезинфектанта, тъй като по-високи стойности могат да доведат до нарушаване на органо-лептичните качества на водата [1, 3]. Това изменение на концентрацията на САХ от мястото на хлориране до крайния потребител може да се опише посредством математически модели [5, 6]. Основен параметър в тях е коефициентът на масови реакции  $k_b$  (*bulk reaction coefficient*). Той отразява скоростта на изчерпването на САХ във водоснабдителните мрежи в резултат на взаимодействия, настъпващи в обема на водата, като най-често се използва изведеното от Росман уравнение [4]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k_b \cdot C^n, \quad (1)$$

където  $k_b$  е коефициент на масови реакции;

$C$  – концентрация на САХ [mg/l];

$n$  – степен (порядък) на реакцията.

Порядъкът на реакцията  $n$  може да бъде нулев, първи или втори, като това следва да се определи експериментално [7]. В зависимост от това, решенията на (1) могат да се сведат до следните случаи:

$$C = C_0 - k_b \cdot t \quad \text{при } n = 0, \quad (1.1)$$

$$C = C_0 \cdot e^{-k_b \cdot t} \quad \text{при } n = 1, \quad (1.2)$$

$$\frac{1}{C} = \left( k_b \cdot t + \frac{1}{C_0} \right)^{-1} \quad \text{при } n = 2, \quad (1.3)$$

където  $C_0$  е начална концентрация на изследвания параметър за качество [mg/l];

$t$  – изминало време [h].

Стойностите на  $k_b$  се повлияват изключително много от температурата на водата, като тази зависимост най-обикновено се изчислява емпирично, посредством уравнението на Арениус [8]

$$k_b = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{(T + 273)}\right), \quad (2)$$

където  $A$  е константа, в зависимост от самата реакция;

$E_a$  – енергия за активизиране [kJ/mol];

$R$  – универсална газова константа [kJ/(mol.K)];

$T$  – абсолютна температура [K].

Ако бъдат установени стойностите на  $k_b$  за две различни температури, параметрите  $E_a/R$  може да бъдат изчислени, като се приложи уравнение (3). След заместване се получават и стойностите на параметъра  $A$ .

$$k_{b,T_1} = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_1}\right)} ; \quad k_{b,T_2} = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_2}\right)} \Rightarrow \quad (3)$$
$$\frac{k_{b,T_1}}{k_{b,T_2}} = e^{\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_1} + \frac{E_a}{R \cdot T_2}\right)} \Rightarrow \ln\left(\frac{k_{b,T_1}}{k_{b,T_2}}\right) = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

където  $k_{b,T_1}$  е коефициента на масови реакции при температура  $T_1$ ;

$k_{b,T_2}$  – коефициента на масови реакции при температура  $T_2$ .

Някои изследвания установяват промяна в стойностите на  $k_b$  при различни начални концентрации на САХ, но към настоящия момент конкретна зависимост не е установена [8, 9].

Тъй като качествата на водата, включително и температурата, са строго специфични за дадена водоснабдителна система, коефициентът на масови реакции винаги се определя експериментално за даден, конкретен случай.

Основната цел на извършените изследвания е да се установят характерни стойности на коефициента на масови реакции за DMA „Надежда 2” в гр. София, които в последствие могат да бъдат използвани за направата на симулационни модели за изчерпването на САХ в нея. Зоната е жилищен квартал, като в него отсъстват промишлени консуматори на вода.

## 2. Методика на изследването и материали

За определянето на коефициента на масови реакции  $k_b$  са проведени общо 6 пробонабирания в периода юли – октомври 2017 година. При всяко едно от тях са измерени концентрациите на САХ и температура на водата на мястото на изтичането ѝ от крана. В допълнение на това са определени концентрациите на манган, желязо, нитрити, амоний и рН след като пробите са занесени в лабораторията на УАСГ. Извършени са 17 теста, като е използван така нареченият *метод на бутилката* [5, 6]. Поддържането на постоянна температура на водата се постига посредством съхранението на бутилките в хладилник, като в допълнение на това са извършени и тестове, като бутилките са темперирани под течеща вода, тъй като температурата е променлив показател във водоснабдителните мрежи. Резултатите от тестовете, извършени с хлоронепоглъщаема вода от първия етап показаха, че при  $n = 1$ , стандартната грешка за  $k_b$  е в порядъка на 0,003 – 0,004 [h<sup>-1</sup>] при температура  $T = 20 \pm 2$  °C.

В изследваната вода, чрез добавяне на натриев хипохлорит (белина), се повишава концентрация на САХ до определена стойност. След това с 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 хлоронепоглъщаема вода и оставени да изсъхнат. Бутилките се отварят една по една,

като се правят замервания на остатъчната концентрация на САХ, като в някои случаи се измерва температура и рН.

Използваният метод за определяне на САХ е стандартизиран DPD (N, N-диетил-1,4 фенилендиамин сулфат) колориметричен метод [10]. Измерванията са извършени с 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).

Пробите първоначално бяха изпитани за наличие на  $\text{NO}_2^-$ ;  $\text{NH}_4^+$ ; Fe и Mn 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.

### 3. Резултати

#### 3.1. Физични, физико-химични и химични параметри на пробната вода

Изследваната вода е взета от 4 места (общо 6 пробовземания), като първите два пункта се намират в жк „Надежда 1”. Това се наложи поради факта, че довеждащият главен водопровод до „Надежда 2” отдава вода към други DMA зони, но непосредствено преди изследваната в него се вливат водни количества от водопровод, намиращ се в „Надежда 1”.

- Пункт 1 е заведение, което е пункт и за регулярния мониторинг, провеждан от „Софийска Вода” АД.
- Пункт 2 е СОУ „Бачо Киро”, което се намира до най-близко разположената сграда, захранвана от вливащия се водопровод.
- Пункт 3 е офис сграда в началото на DMA зоната „Надежда 2”.
- Пункт 4 е жилище, намиращо се в блок 270.

В табл. 1 е представена информация за качеството на водата по определени параметри.

**Таблица 1. Качества на водата при крайния потребител**

Пункт	Дата	T [°C]	C <sub>cl</sub> [mg/l]	pH	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mg/l]	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	Mn <sub>tot.</sub> [mg/l]	Fe <sub>tot.</sub> [mg/l]	C <sub>cl tot.</sub> [mg/l]
Норма*				6,5 – 9,5	0,5	0,5	0,05	0,2	
Пункт 1	13.7.2017	13,2	0,00	7,70					
Пункт 2	21.7.2017	12,7	0,00	7,80	0,233	0,00	0,000	0,06	0,11
Пункт 2	15.8.2017	15,2	0,00	7,80	0,000	0,00	0,013	0,12	0,10
Пункт 3	16.7.2017	12,0	0,02	7,32	0,252	0,00	0,008	0,00	0,11
Пункт 4	23.8.2017	13,2	0,35	7,54	0,000	0,00	0,008	0,04	0,47
Пункт 4	16.10.2017	14,3	0,00	7,62	0,000	0,00	0,004	0,03	0,12

\* Нормативните стойности са по Наредба № 9

Получените резултати свидетелстват, че качествата на водата в жк „Надежда 2” отговарят на изискванията на НАРЕДБА № 9.

### 3.2. Определяне на коефициента на масови реакции

За всеки един от тестовете е определен порядъкът на реакцията, като са използвани уравнения 1.1; 1.2 и 1.3. Резултатите са представени в табл. 2. За различните степени на реакцията (т.е.  $n = 0, 1, 2$ ) се получават различни коефициенти на корелация. Може да се заключи, че първият порядък на реакцията ( $n = 1$ ) характеризира най-добре изчерпването на САХ във всички проведени изследвания ( $R^2 = 0,89 - 1,00$ ; средно за всички 0,97). Вторият порядък също е приложим, но в някои случаи се получава голямо разминаване между математическия модел и замерената начална концентрация на САХ. Поради тези причини, за последващите анализи е прието  $n = 1$ .

Таблица 2. Резултати от проведените тестове за определяне на  $k_b$

Пункт	$C_0$ [mg/l] <sup>a</sup>	$T$ [°C]	$k_{b,0}$ $n = 0$	$C_{0,0}$ $n = 0$	$R^2$	$k_{b,1}$ $n = 1$	$C_{0,1}$ $n = 1$	$R^2$	$k_{b,2}$ $n = 2$	$C_{0,2}$ $n = 2$	$R^2$
Пункт 1 13.7.17	0,66	11,0	0,009	0,58	0,83	<b>0,018</b>	<b>0,59</b>	<b>0,89</b>	0,037	0,59	0,92
	0,63	25,6	0,021	0,56	0,94	<b>0,075</b>	<b>0,61</b>	<b>1,00</b>	0,331	<b>0,92</b>	0,96
	0,63	17,3 <sup>b</sup>	0,016	0,56	0,95	<b>0,043</b>	<b>0,58</b>	<b>0,99</b>	0,126	0,62	0,99
Пункт 2 21.7.17	0,60	10,5	0,009	0,54	0,89	<b>0,020</b>	<b>0,55</b>	<b>0,92</b>	0,045	0,55	0,94
	0,58	22,8	0,018	0,52	0,95	<b>0,058</b>	<b>0,55</b>	<b>1,00</b>	0,213	0,64	0,98
	0,56	16,7 <sup>b</sup>	0,014	0,50	0,96	<b>0,040</b>	<b>0,52</b>	<b>0,99</b>	0,122	0,55	0,99
Пункт 2 15.8.17	0,56	11,0	0,008	0,50	0,87	<b>0,020</b>	<b>0,50</b>	<b>0,91</b>	0,048	0,50	0,93
	0,54	24,6	0,017	0,46	0,94	<b>0,067</b>	<b>0,49</b>	<b>1,00</b>	0,313	<b>0,63</b>	0,97
	0,49	17,2 <sup>b</sup>	0,012	0,42	0,93	<b>0,042</b>	<b>0,43</b>	<b>0,98</b>	0,162	0,45	1,00
Пункт 3 16.7.17	0,61	11,0	0,009	0,58	0,94	<b>0,018</b>	<b>0,58</b>	<b>0,96</b>	0,037	0,58	0,98
	0,61	22,0	0,017	0,56	0,95	<b>0,046</b>	<b>0,58</b>	<b>0,99</b>	0,136	0,62	0,99
	0,60	16,8 <sup>b</sup>	0,014	0,55	0,95	<b>0,036</b>	<b>0,56</b>	<b>0,98</b>	0,098	0,58	0,99
Пункт 4 23.8.17	0,32	11,0	0,010	0,30	0,96	<b>0,042</b>	<b>0,30</b>	<b>0,97</b>	0,182	0,31	0,97
	0,30	20,4	0,013	0,28	0,97	<b>0,089</b>	<b>0,30</b>	<b>0,97</b>	0,730	<b>0,42</b>	0,83
	0,29	16,9 <sup>b</sup>	0,013	0,28	0,98	<b>0,074</b>	<b>0,29</b>	<b>1,00</b>	0,471	0,33	0,96
Пункт 4 16.10.17	0,52	5,2	0,011	0,44	0,83	<b>0,031</b>	<b>0,44</b>	<b>0,90</b>	0,091	0,44	0,94
	0,45	16,5	0,016	0,37	0,91	<b>0,075</b>	<b>0,39</b>	<b>0,98</b>	0,404	0,47	0,95

<sup>a</sup> $C_0$  е замерената концентрация на САХ след отваряне на всяка първа бутилка.

<sup>b</sup>Средна температура, тестът е извършен при temperиране под течаша вода с променлива температура.

### 3.3. Приравняване на $k_b$ за различни температури

За да се направят пълни анализи, е необходимо установените стойности на  $k_b$  да бъдат определени за различни температури на водата, тъй като тази величина е променлива във водоснабдителните мрежи. За целта е използвано уравнението на Арениус (2), като е необходимо да се определят стойностите на коефициентите  $A$  и  $E_a/R$ . Първоначално беше извършена оптимизация за всеки един тест, чрез прилагане на уравнение (3) за определените стойности  $k_b$  при две различни постоянни температури (бутилките са съхранявани в хладилник).

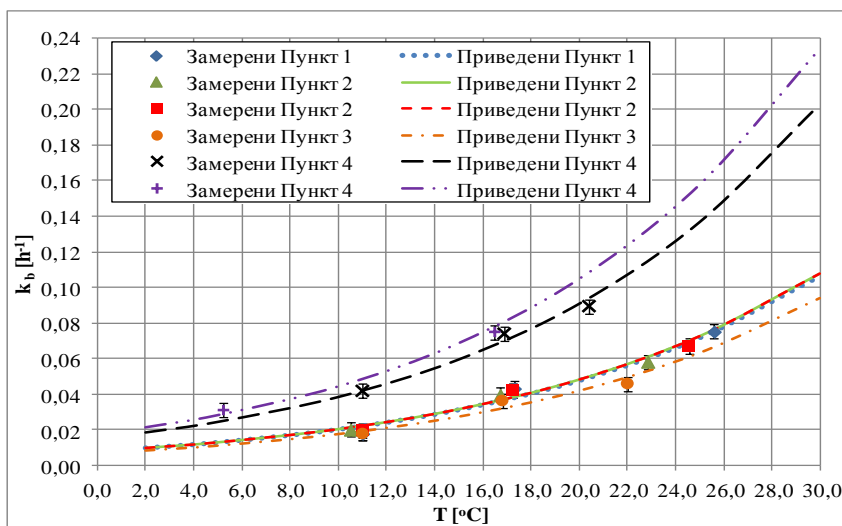
След определяне на  $E_d/R$  за съответния тест се изчислява коефициентът  $A$  и след прилагане на уравнение (2) са получени стойностите на  $k_b$  за всички установени температури, при които са проведени тестовете за дадена проба. Получената средна корелация между приведените и установените (измерените) стойности възлиза на  $R^2 = 0,98$ , а максималните отклонения (фиг. 1) са съответно:

- При  $T \leq 11$  [°C] =  $\pm 0,004$  [h<sup>-1</sup>];
- При  $16 \leq T \leq 18$  [°C] =  $\pm 0,006$  [h<sup>-1</sup>];
- При  $20 \leq T \leq 26$  [°C] =  $\pm 0,007$  [h<sup>-1</sup>].

Въпреки добрата корелация стойностите на  $E_d/R$  варират в интервала 6287 – 8339, а степента на вариация между стойностите на параметъра  $A$  е в порядъка на  $10^3$ . Подобни разлики може да доведат до възможни затруднения при разработването на различни симулационни сценарии за качеството на водата. Поради тази причина е изчислена средната стойност на  $E_d/R$  за всички тестове и на тази база са изчислени стойностите на коефициента на  $A$  (табл. 3). По този начин се избягва възможността температурата на водата да „замаскира“ други фактори, които могат да повлияят върху коефициента на масови реакции.

**Таблица 3. Параметри на уравнението на Арениус за проведените тестове**

Пункт	Дата	Първоначално оптимизирани стойности			$E_d/R = 7150$	
		$A$	$E_d/R$	$R^2$	$A$	$R^2$
Пункт 1	13.7.2017	$1,10 \cdot 10^{11}$	8339	0,97	$1,88 \cdot 10^9$	0,98
Пункт 2	21.7.2017	$2,53 \cdot 10^9$	7232	0,98	$1,90 \cdot 10^9$	0,98
Пункт 2	15.8.2017	$8,04 \cdot 10^9$	7571	0,98	$1,91 \cdot 10^9$	0,98
Пункт 3	16.7.2017	$1,82 \cdot 10^9$	7177	0,98	$1,66 \cdot 10^9$	0,99
Пункт 4	23.8.2017	$1,82 \cdot 10^8$	6287	0,99	$3,59 \cdot 10^9$	0,99
Пункт 4	16.10.2017	$2,08 \cdot 10^8$	6295	-	$4,14 \cdot 10^9$	-
Средно:		$2,01 \cdot 10^{10}$	7150	0,98		0,98



**Фиг. 1. Изчислени и установени стойности на  $k_b$  за различните пунктове на пробоземане**

Преизчислената средна стойност на  $E_a/R = 7150$  корелира добре с предишни изследвания ( $E_a/R = 7300$ ) [8]. На фиг. 1 са представени преизчислените коефициенти на масови реакции за всеки тест. Максималното отклонение, получено след приравняването, възлиза на  $0,005 \text{ [h}^{-1}\text{]}$ . Предходни изследвания на авторите установиха, че грешката на използвания метод е от порядъка на  $k_b = \pm 0,004 \text{ [h}^{-1}\text{]}$  [11]. Прави впечатление, че за пунктове 1 и 2, които се намират в жк „Надежда 1”, стойностите на параметъра  $A$  са изключително близки. Съпоставима с тях е и тази, установена в пункт 3 – началото на DMA зоната „Надежда 2” ( $\approx 1,15$  пъти по-ниска). Значително по-високи са стойностите, получени за пункт 4, които са  $2,16 - 2,49$  пъти по-високи от тази в пункт 3.

Получените разлики между пунктове 1; 2; 3 и пункт 4 може да се асоциират с промяна в качеството на водата и/или с разликите в началната концентрация на САХ [8, 9]. Допълнителните замервания не установиха значителни колебания в химичния състав на отделните проби, освен по показателя амониев йон, регистриран в пункт 2 и пункт 3, но не и в пункт 4. Предишни проведени изследвания от колектива установиха, че наличието на амониев йони може да доведе до увеличение на концентрацията на САХ във водата с течение на времето при температура на водата, близка до  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , а влиянието му върху стойностите на  $k_b$  е съпоставимо със стандартната грешка на метода при начални концентрации на  $\text{NH}_4^+$  от порядъка на  $0,5 - 0,9 \text{ mg/l}$  [11]. Поради тези причини разликите в параметъра  $A$  не могат да бъдат асоциирани с изследваните химични показатели на водата.

#### 4. Изводи и заключения

За нуждите на изготвянето на симулационния модел за изчерпването на САХ в DMA зоната „Надежда 2” може да се заключи, че първият порядък на коефициента на масовите реакции описва много добре процесите на изчерпване на САХ вследствие на реакции, настъпващи в обема на водата в тръбните мрежи. Температурната зависимост на стойностите на  $k_b$  може да се опише с уравнението на Арениус, като се приемат параметрите:  $E_a/R = 7150$  и  $A = 1,84 \cdot 10^9$ .

#### Благодарности

Изказваме нашите благодарности на ЦНИП при УАСГ за оказаната финансова помощ по договор Д-90/2016, както 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. *Калинков, П.* Пречистване на природни води. Техника, 2013.
4. *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, стр. 803 – 820.

5. *Haestad Methods*. Advanced Water Distribution Modeling and Management – 1 ed., Haestad Methods Inc., 2003.
6. *Rossman, L. A.* EPANET 2 – Users Manual, USEPA, 2000.
7. *Vasconcelos, J. J. et al.* Kinetics of chlorine decay, AWWA Journal Vol. 89, No. 7, American Water Works Association, 1997, стр. 54 – 65.
8. *Powell, J. C. et al.* Factors which Control Bulk Chlorine Decay Rates, Water Research Vol. 34, No. 1, Elsevier Ltd., 1999, стр. 117 – 126.
9. *Jamwal, P., Naveen, M. N., Javeed, Y.* Estimating fast and slow reacting components in surface water and groundwater using a two-reactant model, Drinking Water Engineering and Science, Delft University of Technology, Vol. 9, 2016 стр. 19 – 25.
10. *Clescerl, L. S., Greenberg, A. E., Andrew, D.* Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – 20 ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999.
11. *Тонев, Р., Димова, Г., Димитрова, С.* Аналитични изследвания върху изчерпването на свободния активен хлор (САХ) в градските водоснабдителни мрежи. // Годишник на УАСГ, том 50, бр. 3, 2017, стр. 177 – 192.

## **RESEARCH ON CHLORINE DECAY BULK REACTION COEFFICIENT IN THE WATER DISTRIBUTION NETWORK OF THE CITY OF SOFIA**

**R. Tonev<sup>1</sup>, G. Dimova<sup>2</sup>, S. Dimitrova<sup>3</sup>**

*Keywords: free available chlorine, bulk reaction coefficient*

### **ABSTRACT**

This paper presents studies over the change of the chlorine bulk reaction coefficient in a real water supply system – DMA Nadezhda 2 in Sofia. The results obtained show that the first order of the reaction describes well chlorine demand and that the water temperature strongly influences the processes of depletion of free active chlorine (FAC).

---

<sup>1</sup> Radoslav Tonev, Eng., Dept. “Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment”, UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: radoslaw\_tonew@abv.bg

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 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