

Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Dyscyplina naukowa: Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka

ROZPRAWA DOKTORSKA

WYKORZYSTANIE OZONU W DEZYNFEKCJI I PODNOSZENIU BEZPIECZEŃSTWA EKSPLOATACJI SIECI WODOCIĄGOWEJ

mgr inż. Józef Natonek

Promotor:
Prof. dr hab. inż. Izabela Zimoch

Gliwice
2022

Składam podziękowania mojej promotor Prof. dr hab. inż. Izabeli Zimoch za motywację do podjęcia decyzji o rozpoczęciu prac związanych z rozprawą doktorską, za wszystkie udzielone rady i wskazówki.

Dziękuję również pracownikom Wodociągów Jaworzno Sp. z o.o. za pomoc techniczną w przygotowaniu stanowisk badawczych, jak również wykonania wielu badań laboratoryjnych.

Niniejszą pracę dedykuje mojej żonie, synom z rodzinami i moim rodzicom.

Spis treści

1. WPROWADZENIE.....	5
2. CEL I TEZA PRACY.....	8
3. WYMAGANIA DOTYCZĄCE JAKOŚCI WODY PRZEZNACZONEJ DO SPOŻYCIA PRZEZ LUDZI.....	9
3.1 WYMAGANIA MIKROBIOLOGICZNE	9
3.2 RODZAJE DEZYNFEKЦИИ WODY	11
3.2.1 Chlorowanie.....	11
3.2.2 Ozonowanie.....	14
3.3 UBOCZNE PRODUKTY DEZYNFEKЦИИ WODY.....	15
3.4 WTÓRNE ZANIECZYSZCZENIE MIKROBIOLOGICZNE WODY W SIECI WODOCIĄGOWEJ	16
3.4.1 Mechanizm powstawania biofilmu w sieci wodociągowej	17
3.4.2 Metody zapobiegania wtórnemu zanieczyszczeniu wody w sieci wodociągowej.....	20
4. OZON JAKO CZYNNIK ZAPEWNIENIA MIKROBIOLOGICZNEJ STABILNOŚCI WODY	23
4.1 PODSTAWY TEORETYCZNE PROCESU OZONOWANIA.....	23
4.1.1 Właściwości fizyczne i chemiczne ozonu.....	23
4.1.2 Kinetyka rozkładu ozonu w wodzie	24
4.1.3 Metody wytwarzania ozonu	30
4.2 Praktyczne aspekty stosowania ozonu w systemach zaopatrzenia w wodę.....	30
4.2.1 Ozonowanie wykorzystywane w uzdatnianiu wody.....	30
4.2.2 Doświadczenia ze stosowania ozonowania w systemach zaopatrzenia w wodę.....	32
4.2.2.1 Zastosowanie ozonu w ciągu technologicznym SUW Piaskownia w Jaworznie	36
4.2.2.2 Charakterystyka układu zasilania Jarosław Dąbrowski w Jaworznie.....	42
4.2.2.3 Zastosowanie ozonu w podsystemie dystrybucji wody.....	46
5. CZĘŚĆ BADAWCZA.....	49
5.1 PRZEDMIOT BADAŃ	49
5.1.1 Mobilny system ozonowania wody SPID.....	49
5.1.2 Układ modelowy ozonowania wody w przewodzie wodociągowym.....	50
5.1.3 Układ w skali ułamkowo-technicznej.....	52
5.1.4 Układy badawcze na rzeczywistej sieci wodociągowej.....	55
5.1.4.1 Charakterystyka sieci wodociągowej w mieście Jaworzno.....	55
5.1.4.2 Badania na nowej sieci wodociągowej oddawanej do użytkowania.....	58
5.1.4.3 Badania na sieci wodociągowej będącej w użytkowaniu.....	58
5.2 WYBÓR KULTUR BAKTERII W PROCESIE BADAWCZYM.....	60
5.3 ANALITYCZNE PROCEDURY BADAWCZE.....	61
5.4 ETAPY I ZAKRESY PRAC BADAWCZYCH	65
5.4.1 Etap I – badania w warunkach laboratoryjnych.....	66
5.4.2 Etap II – badania w skali ułamkowo-technicznej.....	70
5.4.3 Etap III – badania w warunkach rzeczywistych.....	73
6. EKSPERYMENT BADAWCZY - Dyskusja Wyników.....	78
6.1 BADANIA LABORATORYJNE - Dyskusja Wyników	78
6.1.1 Analiza trwałości ozonu w wodzie destylowanej- seria I	78
6.1.2 Analiza trwałości ozonu w wodzie wodociągowej – seria II.....	80
6.1.3 Określanie wpływu odczynu wody na czas retencji ozonu - seria IV.....	82
6.1.4 Określanie wpływu chlorków na efektywność ozonowania – seria V.....	83
6.1.5 Określenia skuteczności w usuwaniu wybranych patogenów biologicznych – seria III.....	84
6.2. BADANIA W SKALI UŁAMKOWO – TECHNICZNEJ ORAZ W WARUNKACH RZECZYWISTYCH - INTERPRETACJA WYNIKÓW POMIARÓW DEZAKTYWACJI OZONEM PATOGENÓW.....	86
7. OPRACOWANIE PROCEDUR OZONOWANIA SIECI WODOCIĄGOWEJ	92
8. PODSUMOWANIA I WNIOSKI	95
9. STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM.....	98

10. STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM	101
11. SPIS LITERATURY	104
12. SPIS TABEL.....	113
13. SPIS RYSUNKÓW.....	114
14. DODATKI	116

1. WPROWADZENIE

Zaopatrzenie w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi stanowi podstawę funkcjonowania regionu i w dużej mierze determinuje jego rozwój gospodarczy. Zapewnienie bezpieczeństwa dostaw wody pitnej do konsumenta jest przedmiotem legislacji polskiej zawartej między innymi w Ustawie z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków (Dz. U. 2001, Nr 72, poz. 747 z późn. zm.) oraz Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. 2017 poz. 2294). Bezpieczeństwo dostaw wody znajduje też odzwierciedlenie w regulacjach prawnych Światowej Organizacji Zdrowia [108,111, 112], Organizacji Narodów Zjednoczonych [114] oraz Parlamentu i Rady Unii Europejskiej [110]. We wszystkich tych dokumentach mowa jest przede wszystkim o jakości wody przeznaczonej do spożycia, gwarantującej bezpieczeństwo zdrowotne jej konsumenta.

Wymieniona w ustawie o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków (Art. 5.1) konieczność niezawodnej eksploatacji systemu zaopatrzenia w wodę (SZW) uwzględnia zarówno bezawaryjne działanie wszystkich jej komponentów (niezawodność techniczna), jak również niezawodność bezpieczeństwa, interpretowaną jako zdolność systemu wodociągowego do bezpiecznych dostaw czystej i zdrowej wody. W tym kontekście legislator w akcie delegowanym do ustawy tj. w rozporządzeniu ministra zdrowia z 2017 określił w art. 3.1., określa iż „woda jest zdatna do użycia, jeżeli jest wolna od mikroorganizmów chorobotwórczych i pasożytów w liczbie stanowiącej potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego, wszelkich substancji w stężeniach stanowiących potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego oraz nie wykazuje agresywnych właściwości korozyjnych i spełnia wymagania mikrobiologiczne określone w części A załącznika nr 1 do rozporządzenia oraz chemiczne określone w części B załącznika nr 1 do rozporządzenia”. Zatem, bezpieczeństwo funkcjonowania całego systemu zaopatrzenia w wodę stanowi priorytet działalności przedsiębiorstw wodociągowych. Aby osiągnąć to bezpieczeństwo i zapewnić ciągłość dostaw wody do konsumenta, przedsiębiorstwa te podejmują liczne działania inwestycyjne (krótko i długoterminowe) jak i codzienne prace operacyjne, optymalizujące proces zaopatrzenia w wodę i podnoszące jakość świadczonych usług wodociągowych. Pomimo tych działań odnotowywane są liczne przypadki dostarczania wody niespełniającej wymaganych standardów jakości. Wynika to głównie z faktu, iż SZW to systemy techniczne pracujące w dynamicznie zmieniającym się środowisku, kształtowanym zarówno czynnikami wewnętrznymi (stosowane dawki reagentów w układach uzdatniania wody, utrzymanie parametrów hydraulicznych pracy sieci wodociągowej, struktura organizacji przedsiębiorstwa itp.) jak i zewnętrznymi (zmiany warunków atmosferycznych, awarie infrastruktury wodociągowej, zmienność poboru wody przez konsumenta itp.). Na skutek nieoczekiwanych zdarzeń losowych

nie można wykluczyć faktu dostawy do odbiorców wody skażonej mikrobiologicznie. Za jakość mikrobiologiczną wody odpowiada efektywność procesów uzdatniania wody, której nadrzędnym celem jest zapewnienie stabilności mikrobiologicznej jak i chemicznej wody wtłaczanej do sieci wodociągowej. Zatem dla zagwarantowania stabilności mikrobiologicznej, która przekłada się na bezpieczeństwo wody, należy zapewnić skuteczną eliminację organizmów i mikroorganizmów na wszystkich etapach uzdatniania wody. Szczególne znaczenie w kwestii dezaktywacji niektórych form mikroorganizmów, mogących przedostać się ze strumieniem wody do sieci wodociągowej, odgrywa proces dezynfekcji, który jest ostatnim etapem uzdatniania wody. Pomimo tych działań, często w przewymiarowanej sieci wodociągowej tworzy się biofilm, czemu sprzyjają małe prędkości przepływu wody, będące efektem spadku zapotrzebowania na wodę. Zdeponowany w sieciach biofilm, przy dynamicznych zmieniających się warunkach hydraulicznych eksploatacji sieci wodociągowej, stanowi ryzyko skażenia mikrobiologicznego wody. Ponadto ryzyko wtórnego mikrobiologicznego skażenia wody związane jest z licznymi awariami na sieci wodociągowej. W takich sytuacjach operatorzy SZW podejmują decyzje o płukaniu sieci, lub jej dezynfekcji wodą o wysokim stężeniu chloru, co daje pożądane efekty likwidacji ogniska mikrobiologicznego zagrożenia w przewodach sieci wodociągowej. Proces dezynfekcji sieci wodociągowej odbywa się najczęściej przy użyciu podchlorynu sodu (NaClO) o stężeniu 14,5% chloru w roztworze. Podchloryn sodu dozowany jest do przepływającej wody na początku dezynfekowanego odcinka rurociągu, w dawce pozwalającej na uzyskanie w tej wodzie stężenia ok. $50 \text{ g wolnego } \text{Cl}_2/\text{m}^3$ (ok. $350 \text{ g NaClO}/\text{m}^3$). Przechlorowanie wody powinno trwać co najmniej 24 h. Przechlorowaną wodę należy spuścić z przewodu poddając ją wcześniej dechloracji. Dechlorację najczęściej przeprowadza się przy użyciu 10% pięciowodnego tiosiarczanu sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$). Dezynfekcja sieci jest zarówno procesem długotrwałym, zaburzającym ciągłość dostaw wody pod odpowiednim ciśnieniem, jak i generującym niebezpieczeństwo przedostania się przechlorowanej wody do konsumenta. Ponadto zastosowanie podchlorynu sodu lub innych związków chloru do dezynfekcji sieci wodociągowej, z uwagi na ich silne i długotrwałe właściwości agresywne, stanowi duże zagrożenie dla środowiska naturalnego. Praktyki wodociągowe wskazują iż w celu usuwania biofilmu i dezynfekcji sieci stosuje się poza podchlorynem sody inne środki dezynfekcyjne takie jak wolny chlor, chloraminy, ditlenek chloru. Ozon nie był dotąd wykorzystywany do tego celu, a zainteresowanie tą możliwością pojawiło się stosunkowo niedawno, chociaż ozon jest już od dawna wykorzystywany w procesach uzdatniania wody jako silny utleniacz. Mając powyższe na uwadze niniejsza praca doktorska ma na celu prezentację przeprowadzonych badań nad możliwościami aplikacji przewoźnego systemu generowania odgazowanej wody wysokoozonowanej, do szybkiej dezynfekcji sieci wodociągowej, mającego na celu

przywrócenie dostaw czystej i zdrowej wody w krótkim czasie. Znaczne skrócenie czasu działań naprawczych przekłada się na bezpieczeństwo eksploatacji SZW.

2. CEL I TEZA PRACY

Cel Ogólny

Opracowanie utylitarnej procedury dezynfekcji sieci wodociągowej w różnych warunkach technicznych i technologicznych z wykorzystaniem mobilnego urządzenia do ozonowania.

Cele Szczegółowe

- Określenie efektywności procesu ozonowania sieci w warunkach laboratoryjnych.
- Określenie efektywności procesu ozonowania sieci w warunkach ułamkowo-technicznych.
- Określenie efektywności procesu ozonowania sieci w warunkach technicznych.
- Opracowanie założeń technicznych i technologicznych w celu dezynfekcji sieci wodociągowej wykorzystując ozon jako środek dezaktywujący patogeny.

Teza Badawcza

Możliwa jest skuteczna dezynfekcja sieci wodociągowej poprzez zastosowanie procesu ozonowania z wykorzystaniem mobilnego urządzenia do ozonowania. Zastosowanie ozonu pozwala na skrócenie czasu dezaktywacji patogenów w wodzie, a tym samym skrócenie przerw w dostawie wody do konsumenta, co przekłada się na bezpieczeństwo eksploatacji sieci wodociągowej.

3. WYMAGANIA DOTYCZĄCE JAKOŚCI WODY PRZEZNACZONEJ DO SPOŻYCIA PRZEZ LUDZI

3.1 Wymagania mikrobiologiczne

Jakość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi zalecana przez WHO [64] stanowi wykładnie standardów zdrowotnych wody w przepisach Unii Europejskiej, przekładających się na wymagania legislacji w Polsce określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. z 2017 r. poz. 2294). Dokument ten precyzuje jakim wymogom powinna odpowiadać woda zarówno pod kątem fizykochemicznym jak i mikrobiologicznym. Rozporządzenie określa parametry wybranych mikroorganizmów wskaźnikowych, które określają negatywne zmiany zachodzące w wodzie, stanowiące potencjalne zagrożenie zdrowotne dla jej konsumentów. Wyróżnia się cztery podstawowe typy bakterii wskaźnikowych oraz ogólną liczbę bakterii.

Bakterie grupy coli należą do grupy mikroorganizmów, które w dużej ilości występują w środowisku naturalnym. Ich miejscem występowania jest środowisko wodne, gleba, jak również przewód pokarmowy ludzi i zwierząt. Bakterie grupy coli mogą być w wodzie zarówno pochodzenia kałowego, jak i środowiskowego. Ta grupa bakterii namnaża się w wodzie, glebie i materiale roślinnym. Grupa ta jest wyznacznikiem oceny czystości i spójności systemów dystrybucji wody. Niezależnie od powyższego, można tę grupę drobnoustrojów wykorzystać do oceny potencjalnej obecności biofilmu w systemie wodociągowym. Stwierdzenie występowania bakterii grupy coli w systemach wodociągowych i zbiornikach wody, w których zastosowano procesy dezynfekcji, może świadczyć o tworzeniu się nowych mikroorganizmów i możliwym osadzaniu się biofilmu w rurociągach, jak również zanieczyszczeniu wody obcym materiałem np. pochodzenia roślinnego lub glebą [123].

Bakterie E. coli występują w dużych ilościach. Są częścią fizjologicznej flory bakteryjnej przewodu pokarmowego ludzi i zwierząt. Zwykle nie są groźne dla zdrowia ludzi, gdy bytują w przewodzie pokarmowym. W przypadku wystąpienia tych mikroorganizmów w wodzie, mamy najczęściej do czynienia z przeniknięciem do niej odchodów ludzkich lub zwierzęcych, lub ścieków. Bakterie E. coli nie mają tendencji do namnażania się w środowisku. Są wykrywane w wodzie wyłącznie jako zanieczyszczenie pochodzenia kałowego. Powoduje to, że ich znaczenie w ocenie jakości wody jest całkowicie inne od pozostałych bakterii grupy coli. Są wskaźnikiem sygnalizującym skażenie kałowe wody [123, 99, 56, 26].

Enterokoki są to bakterie, których kształt może być kulisty. Przeważnie łączą się w pary (tzw. dwoinki) oraz łańcuszki (paciorki). Wykrycie tych bakterii w wodzie jest oznaką zanieczyszczeń pochodzenia kałowego. Termin „paciorkowce kałowe” to takie, które występują w odchodach zwierząt i ludzi. Bakterie te w przeciwieństwie do E. coli i bakterii grupy coli są bardzo odporne na działanie chloru. Mogą być również przydatne w rutynowej kontroli przeprowadzanej po ułożeniu nowych lub wykonaniu napraw istniejących sieci wodociągowych. Służą także do wykrywania zanieczyszczeń pochodzących ze spływu powierzchniowego do wód gruntowych lub powierzchniowych [117, 41, 66, 52].

Clostridium perfringens to gram-dodatnie beztlenowe laseczki redukujące siarczany (IV). Wykazują wysoką odporność na działanie niekorzystnych warunków środowiska tworząc przetrwalniki (spory). Bakterie te wchodzi w skład naturalnej mikroflory jelitowej człowieka i innych zwierząt stałocieplnych. Mikroorganizmy te nie namnażają się w większości środowisk wodnych oraz są zawsze obecne w ściekach. Ich obecność w wodzie może wskazywać na nieprawidłowości w procesie uzdatniania, lub może świadczyć o odległym w czasie zanieczyszczeniu kałowym wody. Może to być pomocne w identyfikacji źródeł okresowego skażenia ujęć wody, lub może świadczyć o niedawnym skażeniu mikrobiologicznym wody w sieci wodociągowej [118, 77, 5].

Ogólna liczba mikroorganizmów oznaczana jest zazwyczaj w temperaturze 22°C i 36°C. Mikroorganizmy, które są zdolne do przeżycia i namnażania się w wodzie, w warunkach laboratoryjnych rosną lepiej w 22°C niż w wyższych temperaturach, tym samym charakteryzują dane środowisko wodne. Wskaźnik ten uchodzi za najbardziej przydatny w ocenie stanu sanitarnego systemu dystrybucji, sygnalizując warunki sprzyjające narastaniu mikroflory, w tym stagnację wody, identyfikującą tzw. odcinki martwe przewodów, wyłączone z czynnego przepływu wody, znaczną zawartość wykorzystywanych przez mikroorganizmy substancji wzrostowych w wodzie, biofilm i inne uchybienia w zakresie utrzymania sieci wodociągowej. W przeciwieństwie do E. coli i bakterii grupy coli, nie jest konieczne zredukowanie poziomu organizmów heterotroficznych do zera [123].

Tabela 1 przedstawia wymagania w zakresie wymagań mikrobiologicznych określonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. z 2017 r. poz. 2294).

Tabela 1. Wymagania mikrobiologiczne odpowiadające wodzie przeznaczonej do spożycia [115]

Lp.	Parametr	Wartość parametryczna		Objaśnienia
		Liczba mikroorganizmów [jtk lub NPL]	Objętość próbki [ml]	
1.	Bakterie grupy coli	0	100	1)
2.	Escherichia coli	0	100	
3.	Enterokoki	0	100	
4.	Clostridium perfringens (łącznie ze sporami)	0	100	3)
5.	Ogólna liczba mikroorganizmów w 22°C	Bez nieprawidłowych zmian		2)

Objaśnienia:

1) Dopuszcza się pojedyncze bakterie < 10 jtk (NPL). W przypadku wykrycia bakterii grupy coli < 10 jtk (NPL)/100 ml należy wykonać badanie parametru *E.coli* i enterokoki w związku z § 21 ust. 4 rozporządzenia.

2) Zaleca się, aby ogólna liczba mikroorganizmów nie przekraczała:

– 100 jtk /1 ml w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej,

– 200 jtk /1 ml w kranie konsumenta.

3) Należy badać w wodzie pochodzącej z ujęć powierzchniowych i mieszanych, a w przypadku przekroczenia dopuszczalnych wartości należy zbadać, czy nie ma zagrożenia dla zdrowia ludzkiego wynikającego z obecności innych mikroorganizmów chorobotwórczych, np. *Cryptosporidium*

3.2 Rodzaje dezynfekcji wody

Dezynfekcja to proces mający na celu zniszczenie żywych i przetrwalnikowych form organizmów patogennych. Dodatkowo proces ten przeciwdziała wtórnemu rozwojowi patogenów w systemie dystrybucji wody. Metody dezynfekcji wody można podzielić na fizyczne (gotowanie, pasteryzacja, promieniowanie ultrafioletowe, ultradźwięki) oraz chemiczne (zastosowanie silnych utleniaczy).

3.2.1 Chlorowanie

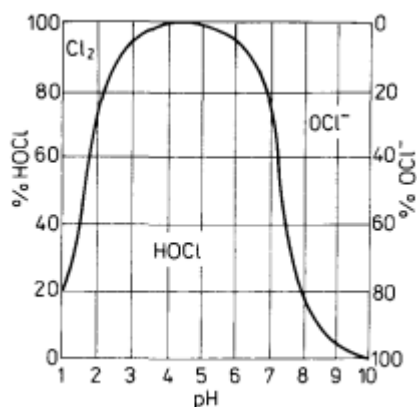
Do chlorowania wody wykorzystuje się skroplony chlor gazowy, roztwór podchlorynu sodu, podchloryn wapnia w formie proszku, lub generatory chloru zlokalizowane w miejscu chlorowania, a także ditlenek chloru. Skroplony chlor gazowy dostarczany jest w pojemnikach ciśnieniowych. Gaz pobiera się z butli i dozuje do wody przez chlorator kontrolujący i mierzący jego prędkość przepływu. Roztwór podchlorynu sodu z kolei podaje się za pomocą elektrycznej wyporowej pompy dozującej, lub grawitacyjnego systemu dozowania. Natomiast podchloryn wapnia rozpuszcza się w wodzie, a następnie dodaje do uzdatnionej wody. Niezależnie od zastosowanego środka - chloru gazowego z butli, podchlorynu sodu czy podchlorynu wapnia - chlor dodany do wody natychmiast ulega dysproporcjonowaniu wg. reakcji:



Powstający kwas podchlorawy HOCl jako słaby kwas ulega dysocjacji zgodnie z reakcją:

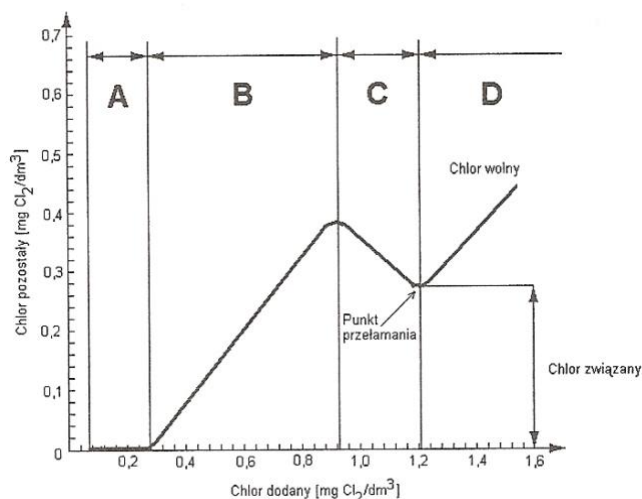


Stopień dysocjacji kwasu podchlorawego ściśle zależy od pH wody (rysunek 1).



Rys. 1. Postacie chloru w zależności od pH [85]

Stosuje się różne techniki chlorowania, takie jak chlorowanie do punktu przełamania, chlorowanie końcowe i przechlorowanie/odchlorowanie. Chlorowanie do punktu przełamania (rysunek 2) jest metodą, w której dawka chloru wystarcza do szybkiego utlenienia związków mineralnych i organicznych w wodzie, w tym całości azotu amonowego i pozostawienia odpowiedniej ilości wolnego chloru pozostałego, mającego chronić wodę przed wtórnym zanieczyszczeniem na odcinku od miejsca chlorowania do punktu wykorzystania wody. Przechlorowanie/odchlorowanie polega na dodaniu do wody wysokiej dawki chloru w celu uzyskania szybkiej dezynfekcji i reakcji chemicznej, a następnie redukcji nadmiaru pozostałego chloru wolnego. Usunięcie nadmiaru chloru jest ważne przede wszystkim z powodów zdrowotnych. Metodę tę stosuje się głównie przy dynamicznie zmieniającej się liczbie bakterii, lub niewystarczającym czasie kontaktu. Chlorowanie końcowe przeprowadzane jest, gdy dostarczana woda jest wysokiej jakości i polega na prostym dozowaniu chloru w celu uzyskania pożądanego stężenia pozostałego chloru wolnego. Zapotrzebowanie na chlor w takiej wodzie jest bardzo niskie, może nawet nie występować punkt przełamania. Chlorowanie wykorzystuje się głównie do dezynfekcji mikrobiologicznej. Chlor jest jednak również utleniaczem, dlatego może usuwać lub wspomagać usuwanie, czy przemiany chemiczne niektórych substancji. Na przykład chlor rozkłada łatwo utleniające pestycydy, takie jak aldikarb, utlenia rozpuszczone związki (np. manganu (II)), tworząc nierozpuszczalne osady, które można usunąć poprzez filtrację, jak również utlenia rozpuszczone substancje do postaci łatwiej usuwalnych (np. arseniany (III) do arsenianów (V)) [86].

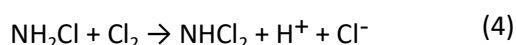
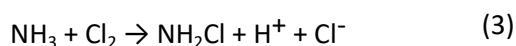


Rys. 2. Przebieg chlorowania do punktu przełamania [14]

Objaśnienia:

- A – zużycie chloru na związki organiczne i nieorganiczne,
- B – powstawanie chloramin i związków chloroorganicznych,
- C - rozkład chloramin i związków chloroorganicznych,
- D – wolny chlor, pozostałe związki organiczne.

Do innych metod dezynfekcji z wykorzystaniem związków chlorów należy chloraminowanie. Chloraminy (monochloramina, dichloramina i trichloramina) powstają na skutek reakcji chloru z amoniakiem w środowisku wodnym.



Monochloramina jest jedynym wykorzystywanym w praktyce chloraminowym środkiem dezynfekcyjnym. Warunki chloraminowania dobiera się więc tak, aby powstawał tylko ten związek [86]. Monochloramina jest środkiem dezynfekcyjnym o niższej skuteczności niż wolny chlor, cechuje się jednak trwałością, dlatego stanowi atrakcyjny środek do wtórnej dezynfekcji wody, pozwalając utrzymać stabilne stężenie pozostałego aktywnego czynnika dezynfekcyjnego w systemie dystrybucji. Ditlenek chloru stosowano w ostatnich latach ze względu na obawy dotyczące powstawania ubocznych produktów dezynfekcji przy zastosowaniu chloru. Ditlenek chloru wytwarza się zazwyczaj bezpośrednio przed zastosowaniem, poprzez dodanie chloru gazowego lub wodnego roztworu chloru do roztworu chloranu (III) sodu. Wadą stosowania w dezynfekcji wody ditlenku chloru jest powstawanie ubocznych produktów procesu w postaci chlorany (III) i chlorany(V).

Wobec szeregu metod wykorzystania chloru do dezynfekcji wody ustawodawca określił wymogi dotyczące ubocznych produktów dezynfekcji. Wymagania te (tabela 2) zawarto w Załączniku 1 części D Dodatkowe wymagania chemiczne Tabela 1 oraz w Załączniku 2 części B Parametry Grupy B

Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U.2017 poz.2294).

Tabela 2. Dopuszczalna zawartość ubocznych produktów dezynfekcji w wodzie przeznaczonej do spożycia [115]

Lp.	Parametry	Wartość parametryczna	Jednostka	Objaśnienia
1.	Bromodichlorometan	0,015	mg/l	2)
2.	Chlor wolny	0,3	mg/l	2) , 3)
3.	Chloraminy	0,5	mg/l	2)
4.	Suma chloranów i chlorynów	0,7	mg/l	4)
5.	Trichlorometan (chloroform)	0,030	mg/l	2)
6	Trihalometany – ogółem (Σ THM)	100	μ g/l	6)

Objaśnienia:

- 1) W punkcie czerpalnym u konsumenta, jeżeli woda jest dezynfekowana chlorem lub jego związkami.
- 2) Dopuszczalne stężenie wolnego chloru w zbiorniku magazynującym wodę w środkach transportu lądowego, powietrznego lub wodnego wynosi 0,3–0,5 mg/l.
- 3) W punkcie czerpalnym u konsumenta, jeżeli woda jest dezynfekowana ditlenkiem chloru.
- 4) W punkcie, w którym woda jest wprowadzana do sieci,
- 5) W miarę możliwości bez ujemnego wpływu na dezynfekcję powinno dążyć się do osiągnięcia niższej wartości.
- 6) Trihalometany – ogółem (Σ THM) – wartość oznacza sumę stężeń związków:
 - trichlorometan (chloroform),
 - bromodichlorometan,
 - dibromochlorometan,
 - tribromometan (bromoform).

3.2.2 Ozonowanie

Ozon jest silnym dezynfektantem. Ma wiele zastosowań w uzdatnianiu wody, w tym utlenia związki organiczne. Ozon gazowy (O_3) powstaje podczas przepuszczania suchego powietrza lub tlenu przez pole elektryczne o wysokim napięciu. Otrzymywane powietrze, wzbogacone w ozon, dozuje się bezpośrednio do wody poprzez porowate dyfuzory u podstawy zbiorników reakcyjnych z przegrodami. Zbiorniki reakcyjne, zwykle o głębokości około 5 m, zapewniają 10-20-minutowy czas kontaktu. Co najmniej 80% zastosowanego ozonu rozpuszcza się w wodzie, a pozostała część zawarta jest w gazie odlotowym przepuszczanym przez destruktor ozonu i odprowadzana do atmosfery. Efektywność ozonowania zależy od utrzymania pożądanego stężenia w określonym czasie kontaktu. Dawki konieczne do osiągnięcia takiego poziomu zmieniają się w zależności od rodzaju wody, ale zazwyczaj mieszczą się w przedziale 2-5 mg/l [86]. W przypadku wody skażonej konieczne jest stosowanie większych dawek ze względu na zużycie ozonu przez naturalne substancje organiczne

znajdujące się w wodzie. Ozon, jako silny utleniacz, reaguje z naturalnymi związkami organicznymi, zwiększając ich podatność na biodegradację mierzoną przyswajalnym węglem organicznym. Ozon skutecznie rozkłada pestycydy i inne organiczne związki chemiczne. Należy również mieć świadomość, że proces ozonowania w systemach wodociągowych może powodować utleniania jednego z naturalnych składników, tj. bromków [121].

3.3 Uboczne produkty dezynfekcji wody

Ujemną stroną chlorowania jest zdolność chloru do reagowania z naturalnymi substancjami organicznymi występującymi w wodzie, w wyniku czego dochodzi do tworzenia trihalometanów i innych chlorowcopochodnych ubocznych produktów dezynfekcji [86].

Trihalometany (THM) powstają w wodzie w efekcie reakcji chloru z naturalnie występującymi w wodzie, w tym w wodzie wodociągowej, składnikami organicznymi oraz występującymi w wodzie bromkami. Wysokie stężenie trihalometanów można zmniejszyć poprzez stosowanie wielostopniowego uzdatniania wody, mając na celu zmniejszenie zawartości organicznych prekursorów trihalometanów. W badaniach laboratoryjnych wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi najczęściej stwierdza się w wodzie obecność chloroformu (CHCl_3). Długotrwałe narażenie na wysoką dawkę THM może w konsekwencji powodować destrukcyjne zmiany w wątrobie, nerkach i tarczycy. Zgodnie z kryteriami rejestru toksycznych efektów substancji chemicznych (RTECS - Registry of Toxic Effects of Chemical Substances) chloroform jest substancją rakotwórczą (powoduje głównie białaczkę). Natomiast kryteria IARC (International Agency for Research on Cancer) kwalifikują chloroform jako przypuszczalnie rakotwórczy dla ludzi (klasyfikacja: 2B – grupa 2A), podczas gdy NCI (National Cancer Institute) uważa, że istnieją wyraźne dowody rakotwórczości chloroformu. Zgodnie z innymi kryteriami chloroform jest prawdopodobnie rakotwórczy dla ludzi. Stężenia chloroformu w wodzie przeznaczonej do spożycia mogą czasami osiągać wartości nawet kilkaset mikrogramów na liter. Stężenia w otaczającym powietrzu są zwykle niskie. Chloroform jest również wykrywany w niektórych substancjach pokarmowych w stężeniach od 1 do 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Jest dobrze przyswajany poprzez wchłanianie drogą pokarmową, poprzez inhalację lub przez skórę, a w strukturze organizmu może powstać kilka przejściowych metabolitów. Ich ilość zależy od gatunku i płci. Zbyt długie przebywanie chloroformu w organizmie, może powodować zmiany w nerkach, wątrobie, tarczycy.

Chlorany to produkt rozkładu ditlenku chloru. Dane literaturowe nie wskazują jednoznacznie, jak chlorany wpływają na nasze zdrowie. Zaleca się jednak, aby ograniczać do minimum stosowanie chloranów w wodzie, jednocześnie zapewniając dużą skuteczność jej dezynfekcji.

Chloryny - zgodnie z wytycznymi WHO maksymalna wartość chlorynów w wodzie przeznaczonej do spożycia wynosi 0,7 [mg/l]. W przypadku zastosowania ditlenku chloru jako środka dezynfekcyjnego można spowodować przekroczenie maksymalnej wartości dla chlorynów. Z drugiej strony, należy pamiętać, aby nie zmniejszyć skuteczności dezynfekcji wody.

Bromowane produkty ozonowania - ozonowanie wód zawierających jony bromków prowadzi do tworzenia się nieorganicznych bromianów i wielu organicznych produktów ubocznych, gdzie tylko niektóre z nich obecnie są zidentyfikowane. Proces tworzenia bromianów może obejmować wiele reakcji. Jednak niektóre reakcje prawdopodobnie nie wystąpią z powodu względnie niskiej kinetyki lub słabej możliwości tworzenia reagentów. Tworzeniu się bromianów sprzyja wysokie pH, wysokie wstępne stężenia bromków i wysoka dawka ozonu, a zarazem niski poziom rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) i amoniaku. Z drugiej strony, organicznym produktem ubocznym sprzyjały niskie pH i wysoki poziom bromków. W wodach z podwyższoną ilością bromków i materii organicznej zidentyfikowano także inne bromowane organiczne produkty utleniania. Obejmują one między innymi bromoformy, kwas monobromooctowy, dibromooctowy, 2,4-dibromofenolowy, dibromoctonitrylowy. Na ogół, stężenie bromoformu (CHBr_3) i aldehydów najpierw zwiększa się, a następnie maleje. Proces ten ogranicza amoniak. Na ilość tworzenia tych związków ma wpływ matryca wody oraz jakość prowadzonych procesów technologicznych. Ponadto odkryto, że właściwości organicznych prekursorów mają znaczący wpływ na tworzenie się bromowanych organicznych produktów ubocznych. Kwasy humusowe wykazują najwyższy stopień tworzenia się CHBr_3 . Wykazano, że BrO_3^- mogą powodować raka i zalicza się je do związków kancerogennych. Z tego powodu zastosowanie ozonu do uzdatniania wód zawierających prekursorów tworzenia BrO_3^- może być ograniczane. Poziom stężenia dla BrO_3^- według wytycznych proponowanych przez WHO wynosi 25 $\mu\text{g/L}$. [45].

3.4 Wtórne zanieczyszczenie mikrobiologiczne wody w sieci wodociągowej

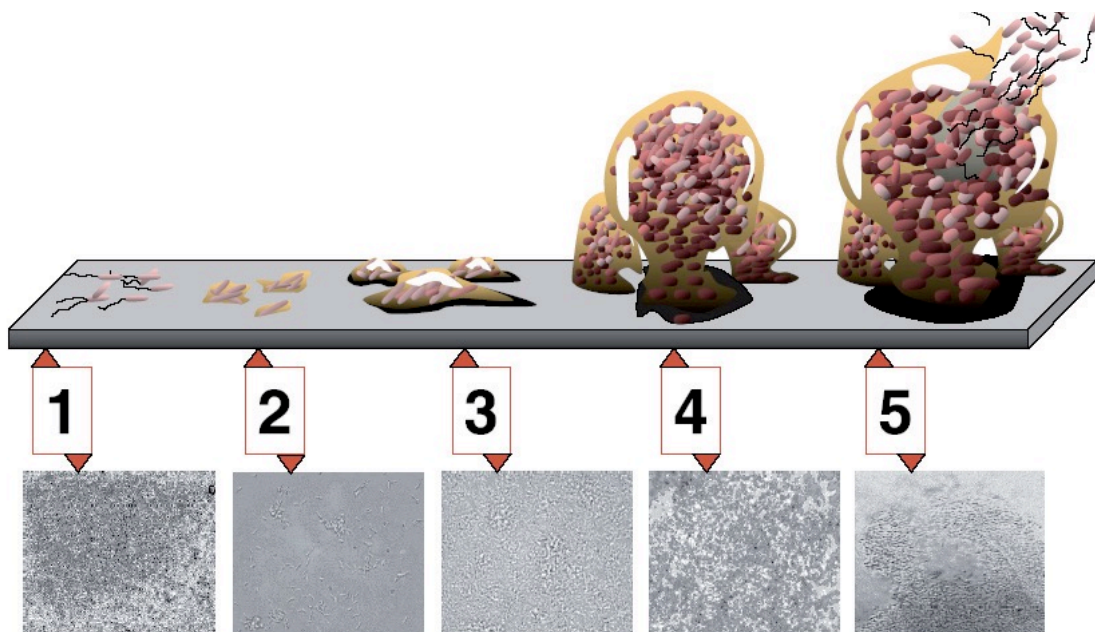
Istotnym problemem eksploatacyjnym systemów zaopatrzenia w wodę jest powszechnie występujące wtórne zanieczyszczenie wody podczas jej transportu do konsumenta. Tworzący się w sieci wodociągowej biofilm stanowi istotne siedlisko mikroorganizmów, w tym również chorobotwórczych. W tych okolicznościach zmienne warunki hydrauliczne eksploatacji sieci wodociągowej zwiększają ryzyko mikrobiologicznego skażenia wody.

3.4.1 Mechanizm powstawania biofilmu w sieci wodociągowej

Biofilm jest zespołem organizmów będącym mieszaniną mikroorganizmów (bakterie, grzyby i glony), ich metabolitów oraz pozakomórkowych polimerów, rozwijającym się na wewnętrznych powierzchniach elementów systemu dystrybucji wody [86]. Błona biologiczna zapewnia mikroorganizmom dogodne warunki do wzrostu i rozwoju. Pozwala na zwiększenie odporności organizmów na środki dezynfekujące. Powstawanie biofilmu jest procesem wieloetapowym (rysunek 3).

Składa się z 4 zasadniczych faz, z czego faza dojrzewania dzieli się na dwa etapy [19]:

- Wstępna adhezja - pierwsza faza ma charakter odwracalny. Podstawową rolę w tej fazie odgrywają oddziaływania van der Waalsa oraz związane z nimi oddziaływania hydrofobowe. Zasięg działania tych sił jest rzędu 50 nm od granicy materiału, dzięki czemu komórka może pokonać siły odpychające i zbliżyć się do powierzchni.
- Trwała adhezja - drugą fazą tworzenia błony biologicznej jest nieodwracalne przyczepienie się komórki do podłoża. Przy odległości rzędu 1,5 nm od powierzchni istotną rolę odgrywają oddziaływania specyficzne, związane z białkami adhezyjnymi różnego typu, znajdującymi się na powierzchni komórek.
- Pierwszy i drugi etap dojrzewania - w trzeciej fazie dochodzi do namnażania przyczepionych komórek, co powoduje pokrycie podłoża warstwą mikroorganizmów. Następuje adhezja organizmów niezdolnych samodzielnie przyczepić się do podłoża. Tworzy się stopniowo trójwymiarowa struktura biofilmu, m.in. w wyniku wydzielania przez mikroorganizmy polimerów pozakomórkowych.
- Odrywanie się fragmentów biofilmu - w ostatniej, czwartej fazie błona biologiczna ma rozbudowaną strukturę. W wyniku działania sił ścinających elementy biofilmu są odrywane i przenoszone na dalsze odcinki systemu dystrybucji wody. W sprzyjających warunkach mogą ponownie ulec adhezji do podłoża i przyczynić się do powstania błony biologicznej w kolejnych odcinkach przewodów wodociągowych. [49, 59, 67, 79].



Rys. 3. Etapy tworzenia biofilmu [59]

1 – wstępna adhezja, 2 – trwała adhezja, 3 – pierwszy etap dojrzewania, 4 – drugi etap dojrzewania, 5 – odrywanie się fragmentów biofilmu.

Prawdopodobieństwo występowania wtórnego zanieczyszczenia wody, związanego z powstawaniem osadów biologicznych [72], można przewidzieć, analizując czynniki przyspieszające jego pojawienie się. Hydrofilowość i hydrofobowość powierzchni komórek w znacznym stopniu decyduje o poziomie kolonizacji podłoża przez mikroorganizmy. Silne właściwości hydrofobowe wpływają na autoagregację komórek oraz na wyższy stopień przywierania do powierzchni hydrofilowych, abiotycznych i biologicznych. Charakter powierzchni komórki wynika z proporcji związków zmniejszających i zwiększających hydrofobowość jej powierzchni [35, 91]. Duży wpływ na zjawisko adhezji mają egzopolimery komórkowe, głównie białka i polisacharydy. Wzrost stężenia białek na powierzchni komórki inicjuje fazę pierwszą tworzenia biofilmu. Jednocześnie następuje przejście cząsteczek egzopolimerów do roztworu, co intensyfikuje proces zakotwiczenia się komórek [67]. Natomiast egzopolisacharydy warunkują także trwałość biofilmu. Istnieje liniowa zależność między gęstością błony biologicznej, a zawartością w niej polisacharydów i białek [67].

Wzrost porowatości powierzchni materiału wiąże się bezpośrednio ze zwiększoną adhezją komórek mikroorganizmów. Efekt zwiększenia adhezji jest możliwy, jeżeli średnica porów materiału jest większa niż wymiary organizmów [16, 28]. Porowatość powierzchni ma zasadnicze znaczenie w etapie formowania się biofilmu. Rola tego czynnika rośnie w momencie stresu hydrodynamicznego [1, 96].

Czynniki środowiskowe mają zasadnicze znaczenie na tworzenie biofilmu. Do czynników tych należą:

- dostępność składników odżywczych,
- siła jonowa,
- obecność specyficznych substancji w środowisku wodnym,
- żywotność komórek.

Dostępność składników odżywczych, tzw. substratów pokarmowych wpływa korzystnie na rozwój mikroorganizmów w zawiesinie i biofilmie, na procesy absorpcji i desorpcji do substratu oraz na transport międzykomórkowy [31, 46, 57]. Zwłaszcza transport międzykomórkowy ma zasadnicze znaczenie ze względu na funkcjonowanie mikroorganizmów i jest czynnikiem limitującym tworzenie przez nie biofilmu. W okresie niedoboru substancji odżywczych mikroorganizmy chętnie przyczepiają się do podłoża. Pozwala to na uzyskanie dostępu do większej ilości pokarmu przez zwiększenie przepływu w pobliżu komórki [60].

Siła jonowa podłoża jest kolejnym istotnym czynnikiem tworzenia biofilmu. Wzrost wartości tego wskaźnika może wpłynąć na osłabienie sił elektrostatycznych. Przyczynia się to do zmniejszenia efektu odpychania komórek od powierzchni materiału, a co za tym idzie ułatwia ich adhezję [42].

Wpływ na rozwój błony biologicznej ma także obecność jonów sodu, wapnia i magnezu w wodzie. Badania McEldowney wykazały pozytywny wpływ wyżej wymienionych jonów na pierwszym etapie adhezji do podłoża. Jony są wiązane przez komórki bakteryjne w wyniku czego dochodzi do zmiany ich metabolizmu i właściwości powierzchni komórek [55].

Żywotność komórek nie ma dużego znaczenia w procesie adhezji. Co więcej, komórki martwe przyczepiają się do podłoża w porównywalnym stopniu, co żywe. Podobnie jest, jeżeli chodzi o organizmy napromieniowane światłem UV, czy poddane działaniu podwyższonej temperatury. Martwe komórki opadające na dno przewodów wodociągowych tworzą warstwę kondycjującą, ułatwiającą przyczepianie się kolejnych, żywych komórek [47, 70].

W warunkach sprzyjających rozwojowi mikroorganizmów można z wody wodociągowej wyizolować wiele takich organizmów. Szczególną uwagę ze względu na przeznaczenie wody do spożycia należy zwrócić na organizmy patogenne i oportunistycznie patogenne [33].

Powstawanie biofilmu nie jest równoznaczne z zagrożeniem zdrowotnym [119]. Mikroorganizmy z biofilmu uwalniają się przede wszystkim w szczególnych sytuacjach eksploatacyjnych systemu zaopatrzenia w wodę, np. po przerwie w dostawie wody, podczas nagłych zmian parametrów hydraulicznych w procedurach eksploatacyjnych sieci. Ponadto zwiększony rozwój mikroorganizmów zauważalny jest na końcówkach sieci, jak i w nieeksploatowanych urządzeniach i częściach instalacji, gdzie woda może zalegać i podlegać procesom gnilnym. Niewłaściwa eksploatacja armatury np. zanieczyszczenie wylewek, czy też filtry domowe eksploatowane niezgodnie z zaleceniami

producenta, są miejscami sprzyjającymi rozwojowi mikroorganizmów, które często stanowią czynnik wtórny zanieczyszczenia wody w sieci wodociągowej, zwłaszcza w przypadku niesprawnych, lub braku zaworów zwrotnych na przyłączy [119].

3.4.2 Metody zapobiegania wtórnemu zanieczyszczeniu wody w sieci wodociągowej

Stabilna biologicznie woda, to taka, która nie podtrzymuje wzrostu mikroorganizmów. Również nie zawiera nieorganicznych i organicznych substratów pokarmowych. Aby nastąpił rozwój drobnoustrojów w sieci wodociągowej istotne są nieorganiczne związki fosforu i azotu występujące w wodzie. Do przeżycia i rozwoju mikroorganizmów przyczyniają się dodatkowo dwutlenek węgla, wodór oraz związki żelaza (II), manganu (II) i siarki(II). Duże ilości w wodzie rozpuszczonych biodegradowalnych związków organicznych (BRWO- biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny), jak również przyswajalnych substancji organicznych (PWO – przyswajalny węgiel organiczny) powoduje sprzyjające warunki do rozwoju mikroorganizmów, wśród których nie można wykluczyć organizmów patogennych. Graniczna zawartość PWO, warunkująca wtórny rozwój mikroorganizmów zależy od ich rodzaju, stężenia i rodzaju dezynfektanta w wodzie oraz jej temperatury. W wodzie chlorowanej rozwój bakterii Coli jest ograniczony stężeniem PWO w przedziale 50-100 mg C/m³. Jako bezpieczne stężenie BRWO uważa się 150-200 (300) mg C/m³. Poza stężeniem BRWO, istotny jest rodzaj związków stanowiących o wartości tego wskaźnika, z których aminokwasy uważane są za najistotniejsze substancje pokarmowe [27, 50, 78, 86, 103, 107].

Substancjami pokarmowymi dla mikroorganizmów są również utlenione formy związków żelaza i siarki. Należy również pamiętać, że równoczesna obecność substratów nieorganicznych i organicznych sprzyja rozwojowi mikroorganizmów.

Brak stabilności biologicznej wody warunkuje wtórny rozwój mikroorganizmów, które następnie unoszone są z wodą lub zasiedlają wewnętrzne powierzchnie przewodów wodociągowych, tworząc tzw. biofilmy, których obecność intensyfikuje korozję metalowych elementów systemu dystrybucji wody, zwiększa zapotrzebowanie na dezynfektant oraz podnosi koszty eksploatacji systemu wodociągowego, a przede wszystkim jest istotną przyczyną wtórnego zanieczyszczenia wody.

Woda stabilna chemicznie, przy zastosowaniu do różnych rodzajów materiału, z którego wykonane są sieci wodociągowe, nie przyczynia się do powstawania osadów na ich wewnętrznych powierzchniach oraz nie powoduje destrukcji tych przewodów. Ze względu na bardzo dużą liczbę czynników wpływających na przebieg reakcji pomiędzy składnikami wody, a materiałem z którego

wykonana jest sieć wodociągowa, bardzo trudno jest jednoznacznie określić wymagania dotyczące stabilności chemicznej wody. Do najważniejszych czynników stanowiących o stabilności chemicznej wody możemy zaliczyć agresywny dwutlenek węgla, tlen rozpuszczony, siarczany, chlorki oraz środki dezynfekcyjne, a także utrzymanie równowagi węglanowo-wapniowej [68].

Konsekwencją wprowadzania do SZW wody niestabilnej chemicznie jest korozja elektrochemiczna sieci wodociągowej oraz przenikanie jej składników do przepływającej wody [75, 94]. Powoduje to również zanieczyszczanie związkami metali, z których wykonana jest sieć wodociągowa, co wiąże się ze zwiększeniem mętności i intensywności barwy wody. Woda o właściwościach korozyjnych często prowadzi do odrywania się osadów zalegających wewnątrz przewodów wodociągowych, a wraz z nimi zanieczyszczeń chemicznych i mikrobiologicznych [101].

Woda niestabilna chemicznie i biologicznie, jak opisano powyżej, jest główną przyczyną wtórnego zanieczyszczenia wody w sieci wodociągowej. W celu zapobiegania temu zjawiskowi stosuje się następujące metody:

- prewencyjne płukanie sieci wodociągowej, według opracowanych harmonogramów płukań tzw. końcówek sieci oraz punktów newralgicznych. Mechanizm płukania przewodów wodociągowych, który jest zalecany, wykorzystuje naprężenia ścinające w warstwie przyściennej, wywołane turbulentnym ruchem wody wskutek wzrostu jej prędkości, które przewyższają siły kohezji (spójności) osadu, w konsekwencji czego następuje wypłukiwanie kolejnych warstw słabo związanych z podłożem. Profilaktyczna ingerencja eksploatatora (płukanie sieci, sterowanie przepływem) może skutecznie ograniczyć wtórne zanieczyszczenie wody. Działania te okresowo eliminują osady półpłynne występujące w sieci wodociągowej, które mogłyby przemieszczać się wskutek dynamicznych zmian warunków hydraulicznych (naruszenia dobowej równowagi hydraulicznej). Efekt płukania jest szczególnie korzystny, jeśli dodatkowo spowoduje ukształtowanie się nowej równowagi hydraulicznej na granicy osad – warstwa przyścienna przez prędkość wielokrotnie wyższą od prędkości w normalnych warunkach eksploatacji. W takim wypadku pozostaną w sieci wodociągowej osady twarde, które nie będą rozmywane w czasie przepływu wody wskutek zmiennego, a szczególnie maksymalnego jej rozbioru przez użytkowników. W ten sposób eksploatator może zapobiegać negatywnym skutkom ciągłego procesu hydraulicznego starzenia się przewodów, szczególnie w przewymiarowanej systemach dystrybucji wody [44],
- Powinno się również analizować wiek wody z wykorzystaniem modeli hydraulicznych sieci. W newralgicznych punktach należy utrzymywać odpowiedni poziom dezynfektantów, lub stosować okresowo dezynfekcje miejscową,
- Stosować materiały do budowy sieci wodociągowej odporne na korozję,

- właściwa eksploatacja sieci wodociągowej, ma duży wpływ na powstawanie oraz gromadzenie się osadów chemicznych i biologicznych, które stanowią depozyt zanieczyszczeń wtórnych. Jednocześnie ważnym elementem jest stopień uwalniania tych zanieczyszczeń do przepływającej wody, który w dużym stopniu zależy od właściwych warunków hydraulicznych panujących w systemie dystrybucji[83, 96],
- Wpływ na stopień zanieczyszczenia wody w systemie dystrybucji ma jakość wody wprowadzanej do sieci wodociągowej oraz procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne zachodzące w sieci i instalacjach wodociągowych.

4. OZON JAKO CZYNNIK ZAPEWNIENIA MIKROBIOLOGICZNEJ STABILNOŚCI WODY

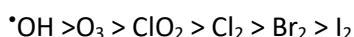
4.1 Podstawy teoretyczne procesu ozonowania

4.1.1 Właściwości fizyczne i chemiczne ozonu

Ozon jest bardzo skutecznym środkiem dezynfekującym. Przewyższa w swoim działaniu inne środkami chemiczne powszechnie stosowane w uzdatnianiu wody pitnej, jak np. chlor, chloramina, czy ditlenek chloru.

Ozon (O_3) jest alotropową odmianą tlenu składającą się z trójatomowych cząsteczek. Posiada silne własności aseptyczne i toksyczne, w związku z czym od lat stosowany jest między innymi do dezynfekcji wody. W warunkach naturalnych gromadzi się w stratosferze tworząc tzw. warstwę ozonową, która pełni ważną rolę w pochłanianiu części promieniowania ultrafioletowego dochodzącego ze Słońca do Ziemi. W warunkach normalnych ozon jest niebieskim gazem, o większej gęstości od powietrza. W temperaturze od $-193^{\circ}C$ do $-111^{\circ}C$ jest fioletową cieczą. Ozon powstaje w naturalny sposób w wyniku działania promieniowania ultrafioletowego słońca (reakcja fotochemiczna) oraz uderzenia pioruna (reakcja bioelektryczna). Ze względu na fakt, że ozon w stosunkowo krótkim czasie przechodzi z powrotem w tlen, ozon nie może być magazynowany i dostarczany w zbiorniku, czy butli. Musi być wytworzony na miejscu wykorzystania przez odpowiedni generator ozonu.

Ozon jako silny utleniacz łatwo reaguje ze związkami nieorganicznymi o charakterze redukcyjnym. Stała szybkość reakcji utleniania zależy od pH środowiska i zwykle rośnie ze wzrostem pH, a to znaczy, że łatwiej utleniają się formy molekularne i anionowe niż protonowane. Proces utleniania ozonem, a zwłaszcza dezynfekcja, wiążą się z wartością normalnych potencjałów redoks (E_h) pozwalających uszeregować substancje według malejących sił utleniania:



Wartość potencjałów (E_h) wynosi przykładowo dla ozonu w środowisku wodnym kwaśnym 2,07 V, a dla ditlenku chloru 1,71V, a dla tlenu 1,23V [83].

Z uwagi na swoją budowę chemiczną ozon w środowisku wodnym może reagować z różnymi substancjami według trzech zasadniczych mechanizmów:

- reakcje utleniania i redukcji,
- reakcje cykloaddycji,
- reakcje podstawiania elektrofilowego,

Podczas tych reakcji możliwe jest powstawanie wolnych rodników. W efekcie wyróżnia się dwa typy reakcji ozonu w środowisku wodnym:

- reakcje bezpośrednie ozonu cząsteczkowego,

- reakcje pośrednie, w których występują wtórne produkty utleniania (rodniki), towarzyszące rozpadowi ozonu w wodzie.

W praktyce utlenianie ozonem w układach technologicznych prowadzi się w stosunku do:

- żelaza - ozonowanie z wykorzystaniem zjonizowanego powietrza,
- manganu- stosowanie ozonowania pośredniego,
- barwy wody - odbarwianie i usuwanie koloru - stosujemy ozonowanie pośrednie,
- zapachu - usuwanie siarkowodoru, dwutlenku węgla, zapachów gnilnych i ziemistych stosuje się desorbery z wykorzystaniem zjonizowanego powietrza,
- prekursorów THM- usuwanie kwasów fulwowych i huminowych w procesie ozonowania pośredniego,
- azotynów - utlenianie azotynów po procesach usuwania amoniaku z wykorzystaniem ozonowania pośredniego,
- pestycydów – w procesie ozonowania pośredniego,
- farmaceutyków- na drodze ozonowania pośredniego,
- cyjanków- w układzie ozonowania pośredniego,
- rozpuszczalników – stosowanie ozonowania pośredniego,
- utleniałość - ozonowanie z wykorzystaniem zjonizowanego powietrza, ozonowanie pośrednie,

Stosowanie ozonu w różnych miejscach układu technologicznego wody głównie w procesie ozonowania wstępnego, pośredniego i końcowego (dezynfekcja wody) pozwala na zmniejszenie dawek koagulantów i innych substancji chemicznych dozowanych w układzie technologicznym uzdatniania wody.

4.1.2 Kinetyka rozkładu ozonu w wodzie

Ozon w wodzie ulega samorzutnemu rozpadowi, którego szybkość zależy od pH i temperatury (rysunek 4) [2, 6, 9, 13, 18, 20, 21, 24, 34, 43, 48, 64, 65,71, 81 - 85, 90, 93, 95, 100, 102 ,104]. Jego trwałość w środowisku wodnym wyraża się za pomocą modeli rozkładu operującymi współczynnikami kinetycznymi (k_D). Najprostszym z nich jest model pierwszorzędowy rozkładu ozonu [9]:

$$-\frac{dC_{Oz}}{d\tau} = k_D C_{Oz} \quad (5)$$

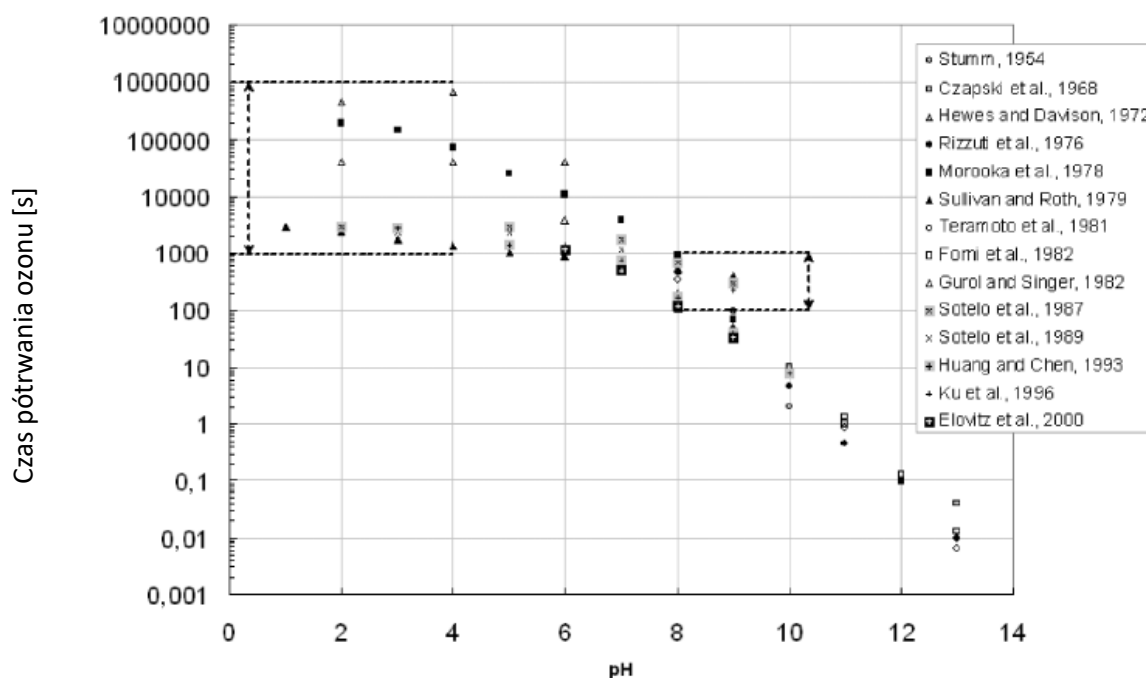
Po scałkowaniu ($k_D = \text{const}$) otrzymuje się zależność o postaci

$$\ln \frac{C_{Oz}}{C_{Oz,0}} = -k_D \tau \quad (6)$$

Niekiedy w dyskusji nad kinetyką reakcji operuje się pojęciem „czasu półtrwania” związku chemicznego. Jest to czas, po upływie którego jego stężenie maleje o połowę:

$$\tau_{1/2} = -\frac{\ln 0,5}{k_D} = -\frac{2,303 \log 0,5}{k_D} = \frac{0,6931}{k_D} \quad (7)$$

Jak można zauważyć, „czas półtrwania” jest więc w prosty sposób związany ze współczynnikiem kinetycznym k_D .

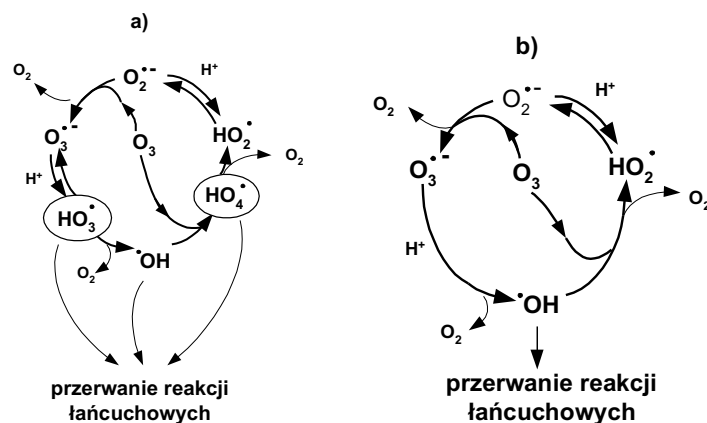


Rys. 4. Czas półtrwania ozonu w wodzie – wpływ pH, T = 20°C [48, 29]

Jak wynika z danych przedstawionych na rysunku 4, trwałość ozonu w wodzie maleje wraz ze wzrostem pH. Dla zakresu pH od 0 do 4 wynosi od 1000 do 10^6 s (od ok. 15 min do ok. 280 godz.), a następnie dość szybko maleje po przekroczeniu pH=8. Zwraca uwagę duży rozrzut wyników (3 dekady logarytmiczne) dla zakresu pH od 0 do 4.

Hoigné oraz współpracownicy [13, 83-85] badali mechanizm reakcji rozpadu ozonu w środowisku wodnym w zakresie wartości pH od 4,0 do 7,9 stosując technikę radiolizy pulsacyjnej. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowali model kinetyczny (w literaturze nazywany modelem HEA, lub od nazwisk autorów - modelem SBH, jak też modelem Zürich).

Kolejny model (nazywany w literaturze również od nazwisk autorów modelem TFG, lub modelem Risø) dla zakresu wartości pH > 10 opiera się na pomiarach z zastosowaniem spektrofotometrycznej metody „stopped-flow” [90].



Rys. 5. Schematy mechanizmów reakcji rozpadu ozonu w środowisku wodnym [64, 6, 100, 71]
 a) model SBH (Zürich), b) model TFG (Risø)

W obydwu mechanizmach uwzględnione zostały złożone wolnorodnikowe reakcje łańcuchowe, w których występują etapy inicjacji, propagacji oraz przerwania łańcucha. Proponowane modele różnią się między sobą głównie na etapie inicjacji oraz występowaniem w etapie propagacji rodników (rysunek 5), jak też reakcjami z jonorodnikiem, jako przenośnikiem łańcucha reakcji rodnikowych.

Tabela 3. Zestawienie reakcji rozkładu ozonu według mechanizmu SBH [13, 85, 100]

Reakcja	Stała szybkości reakcji	Równanie
Reakcja inicjacji		
$O_3 + OH^- \rightarrow O_2^{\bullet-} + HO_2^{\bullet}$	$70 M^{-1} s^{-1}; 120 M^{-1} s^{-1}$	8
Reakcje propagacji		
$HO_2^{\bullet} \rightarrow H^+ + O_2^{\bullet-}$	$7,9 \times 10^5 s^{-1}$	9
$H^+ + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO_2^{\bullet}$	$5 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$	10
$O_3 + O_2^{\bullet-} \rightarrow O_2 + O_3^{\bullet-}$	$1,6 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	11
$O_3^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_3^{\bullet}$	$5,2 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$	12
$HO_3^{\bullet} \rightarrow O_3^{\bullet-} + H^+$	$3,3 \times 10^2 M^{-1} s^{-1}$	13
$HO_3^{\bullet} \rightarrow O_2 + OH^{\bullet}$	$1,1 \times 10^5 s^{-1}$	14
$O_3 + OH^{\bullet} \rightarrow HO_4^{\bullet}$	$2 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	15
$HO_4^{\bullet} \rightarrow O_2 + OH_2^{\bullet}$	$2,8 \times 10^4 s^{-1}$	16
Reakcje zakończenia		
$HO_4^{\bullet} + HO_4^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + 2O_3$	$5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	17
$HO_4^{\bullet} + HO_3^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 + O_3$	$5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	18

Tabela 4. Zestawienie reakcji rozkładu ozonu według mechanizmu TFG [65, 71]

Reakcja	Stała szybkości reakcji		Równanie
	Model TFG ^{*)}	Rozszerzony model TFG ^{**)}	
Reakcje inicjacji			
$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	$40 M^{-1} s^{-1}$,	$140 M^{-1} s^{-1*})$	19
$O_3 + HO_2^- \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_3^{\bullet-}$	$2,2 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$	$>5,5 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$	20
Reakcje propagacji			
$HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2^{\bullet-} + H^+$	$7,9 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$		21
$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet}$	$5 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$		22
$O_3 + O_2^{\bullet-} \rightarrow O_3^{\bullet-} + O_2$	$1,6 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	$3 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$	23
$O_3^{\bullet-} + H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + O_2 + OH^-$	$20 - 30 M^{-1} s^{-1}$		24
$O_3^{\bullet-} + OH^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2^{\bullet-}$	$8,5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	$2,0 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$	25
$O_3 + OH^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2$	$1 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$	$2,7 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$	26
$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$	$5 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$		27
$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$	$0,25 s^{-1}$		28
Reakcje zakończenia			
$O_3^{\bullet-} + OH^{\bullet} \rightarrow O_3 + OH^-$	$2,5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$	$8,3 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ ₁	29
$OH^{\bullet} + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3^{\bullet-}$	$4,2 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$		30
$CO_3^{\bullet-} + O_3 \rightarrow (O_2 + CO_2 + O_2^{\bullet-})$			31

W tabelach 3 oraz 4 zamieszczone są zestawienia reakcji dla wymienionych wyżej dwóch modeli rozkładu ozonu w środowisku wodnym. Jak wynika z podanych wyżej zestawień, reakcje ozonu z jonami hydroksylowymi (OH⁻) oraz hydroksynadtlenkowymi (HO₂[•]) można uważać za główne reakcje inicjujące mechanizm rozpadu ozonu w wodzie. Poza wymienionymi w tabelach 3 i 4 wchodzi w grę również inne reakcje z substancjami, które w środowisku wodnym doprowadzają do rozpadu ozonu, lub jego stabilizacji oraz wpływają na pojawianie się lub inhibicję wolnych rodników. Są to substancje, które można uważać za inicjujące, inhibitujące lub promujące rozkład ozonu [84]. Inicjatorami będą substancje takie jak np. jon hydronadtlenkowy (jonowa forma nadtlenku wodoru), który reaguje bezpośrednio z ozonem tworząc jonorodnik nadtlenkowy (O₂^{•-}) (tabela 4 – reakcja 20). Rodnik ten jest kluczowym czynnikiem propagacji wolnych rodników, bowiem reaguje gwałtownie z ozonem z wytworzeniem wolnych rodników takich jak jonorodniki ozonkowe (O₂^{•-}) (tabela 4 - reakcja 23),

co prowadzi do powstania rodników hydroksylowych (tabele 3 i 4). Promotorami rozkładu ozonu są te związki, które przez reakcje z rodnikiem hydroksylowym ($\cdot\text{OH}$) wywołują propagację reakcji łańcuchowych z wytworzeniem kluczowego jonorodnika nadtlenkowego. Do takich związków należą metanol, kwas mrówkowy lub niektóre związki humusowe. Szczególne znaczenie w mechanizmach rozkładu ozonu w środowisku wodnym posiada nadtlenek wodoru (H_2O_2). Jest on czynnikiem zarówno inicjującym rozkład ozonu, jak też działa jako promotor tego rozkładu. Nadtlenek wodoru może pośrednio hamować rozkład ozonu, jeśli jego stężenie jest tak wysokie, że reakcja między nadtlenkiem wodoru (H_2O_2) i ozonem (O_3) jest limitowana transportem masy reagentów.

Inhibitorami reakcji rozkładu ozonu będą te substancje lub jony, które, reagując z rodnikiem hydroksylowym ($\text{HO}\cdot$), przerywają łańcuch reakcji rodnikowych. Można tu wymienić np. alkohol tert-butylowy (często stosowany w pracach doświadczalnych nad reakcjami z udziałem ozonu, jeśli chce się wyeliminować reakcje wolnorodnikowe z udziałem rodnika hydroksylowego), jony węglanowe i wodorowęglanowe oraz niektóre substancje humusowe. W związku z powyższym są one nazywane „zmiataczami” wolnych rodników. Przykładowo, obecność węglanów (nazywanych naturalnymi inhibitorami) w wodach naturalnych powoduje spadek efektywności ozonowania podczas degradacji trudno utleniających zanieczyszczeń znajdujących się w tych wodach. Reakcje rozkładu ozonu w wodzie zestawione w tabelach 3 i 4 stanowiły próbę uwzględnienia wpływu obecności trzech wymienionych typów substancji na mechanizmy tego rozpadu.

Wspomniane mechanizmy są bardzo rozbudowane i przykładowo mogą obejmować ponad 56 reakcji elementarnych między 14 różnymi składnikami. Przeprowadzona analiza czułości tak rozbudowanego schematu reakcji dowiodła, że można go zredukować do 18 reakcji w przypadku „czystej” wody oraz do 26 reakcji, gdy w układzie są obecne „zmiatacze” wolnych rodników (np. jony węglanowe, lub fosforanowe) [93]. Należy w tym miejscu dodać, iż typy reakcji, jakie mogą występować podczas rozpadu ozonu w środowisku wodnym oraz wartości ich stałych szybkości są systematycznie weryfikowane w miarę rozwoju technik pomiarowych.

Obydwa wspomniane modele kinetyczne były wykorzystywane do symulacji rozpadu ozonu w wodach naturalnych. Lepszym z tych dwóch okazał się model Zürich, przy czym wyniki obliczeń oraz argumenty o charakterze kinetycznym potwierdziły istnienie jonorodników [71]. Należy jednak zdawać sobie sprawę, że praktyczne zastosowanie wymienionych wyżej modeli jest ograniczone. W szczególności dotyczy to możliwości opisu reakcji rozpadu ozonu w przypadku roztworów w środowisku obojętnym lub kwaśnym [20].

Skuteczność dezynfekcji zależy od rodzaju środka dezynfekcyjnego, jego dawki i czasu kontaktu oraz odporności mikroorganizmów. Wpływ czasu i dawki dezynfektanta na efektywności do inaktywacji mikroorganizmów wyraża wzór:

$$C^n \times t = k \quad (32)$$

gdzie:

C - oznacza dawkę dezynfektanta [mg/dm^3],

t – czas jego działania tj. czas potrzebny do tego, aby osiągnąć określony poziom inaktywacji mikroorganizmów w określonych warunkach), [min]

k- stała zależna od rodzaju dezynfektanta, rodzaju mikroorganizmów i jakości wody,

n – wykładnik potęgowy zależny również od rodzaju dezynfektanta i pH; dla wody $n = 1$.

Skuteczność procesu dezynfekcji zależną od wartością iloczynu C·t. dla różnych dezynfektantów i grup mikroorganizmów przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Zakres wartości iloczynu C·t [$\text{mg}\cdot\text{min}\cdot\text{dm}^{-3}$] dla różnych środków dezynfekcyjnych, przy których można uzyskać 99% dezaktywację wybranych mikroorganizmów w temp. 5°C [9]

Mikroorganizm	Ozon pH = 6 - 7	Chlor pH = 6 - 7	Chloramina pH = 8 - 9	Ditlenek chloru pH = 6 - 7
<i>E. coli</i>	0,02	0,034 – 0,05	95 – 180	0,4 – 0,75
Wirus polio 1	0,1 – 0,2	1,1 – 2,5	770 – 3740	0,2 – 6,7
Rotavirus	0,006 – 0,06	0,01 – 0,05	3806 – 6480	0,2 – 2,1
Cysty <i>Giardia lamblia</i>	0,5 – 0,6	47 - > 150	-	-
Cysty <i>Giardia muris</i>	1,8 – 2,0	30 – 630	-	7,2 – 18,5
<i>Cryptosporidium parvum</i>	5 – 9	2250	7200	78

Wartość iloczynu C·t nie uwzględnia wielu czynników fizykochemicznych, technologicznych i technicznych. Nie można jednoznacznie wskazać czasów kontaktu np. ozonu dla danej matrycy wody i wartości C·t, ponieważ nigdy nie bada się wszystkich związków w niej występujących, a dodatkowo mogą się pojawić nieoczekiwane inne związki, np. tzw. uboczne produkty dezynfekcji. Uniwersalnym i obiektywnym wskaźnikiem skuteczności i efektywności procesu ozonowania wody jest stężenie ozonu resztkowego. Stężenie to badamy po zbiorniku kontaktowym, w którym prowadzone są procesy ozonowania. Analiza stężenia ozonu resztkowego mówi nam o tym, jak przebiegają reakcje dla danej matrycy wody, zwłaszcza dla procesów ozonowania wód powierzchniowych [61].

4.1.3 Metody wytwarzania ozonu

Dzięki rozwojowi nauk technicznych i powszechnym dostępie do zaawansowanej elektroautomatyki możliwe jest tanie wytwarzanie ozonu na skalę przemysłową. Do typowych systemów najczęściej wytwarzających ozon na skalę przemysłową należą ciche wyładowania barierowe i koronowe. Do wyładowań barierowych stosuje się elektrody aluminiowe, pomiędzy którymi zamontowana jest przegroda, tzw. bariera z dielektryka.

Gaz (tlen) przepływa w kalibrowanej szczelinie elektrody, w której dzięki różnicy napięcia dochodzi do drobnych, rozproszonych mikro-wyładowań. Przyłożone napięcie jest rzędu kilku tysięcy wolt i częstotliwości dochodzącej do kilkudziesięciu tysięcy herców.

Drugim typem wyładowań są wyładowania koronowe. Tego typu wyładowania powstają najczęściej przez przyłożenie napięcia do elektrody w kształcie pręta, szczotki lub walca. Ozon produkowany jest wokół elektrody wewnętrznej i zewnętrznej dielektryka, a jego stężenie wraz z przepływem przez podłużną komorę rośnie. Optymalna koncentracja produkcji ozonu w tych urządzeniach wynosi około 10 % wagowych. W obu przypadkach ze względu na reakcje egzotermiczne, procesowi tworzenia ozonu towarzyszy powstawanie duże ilości ciepła, które należy odprowadzić intensywnie schładzając urządzenie wodą, lub powietrzem.

Kolejną metodą rzadziej stosowaną jest metoda wytwarzania ozonu za pomocą promieniowania UV. Wytwarzanie ozonu przy użyciu UV polega na wykorzystaniu procesu dysocjacji pod wpływem wysokoenergetycznego promieniowania o długości fali np. 185 nm lub 253,7 nm. Dobrym przykładem tworzenia niewielkich stężeń ozonu za pomocą promieniowania UV jest proces jego generowania w powszechnie stosowanych kserokopiarkach.

Przykładem generowania na niewielką skalę ozonu jest metoda elektrochemicznego tworzenia ozonu w roztworach wodnych wykorzystujących proces elektrolizy. W tym celu stosuje się elektrody platynowe lub ołowiowe, na których zachodzą procesy sorpcji i desorpcji [83]. Urządzenia takie wykorzystywane są przeważnie w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym do procesów utleniania bez dodatku do procesu tlenu lub powietrza.

4.2 Praktyczne aspekty stosowania ozonu w systemach zaopatrzenia w wodę

4.2.1 Ozonowanie wykorzystywane w uzdatnianiu wody

W technologii uzdatniania wody procesy ozonowania na szerszą skalę wprowadzono w ubiegłym wieku. Występują one jako ozonowanie wstępne, pośrednie i końcowe. Dotyczy to zarówno wód powierzchniowych jak i podziemnych. W wodach powierzchniowych najwcześniej wprowadzono ozonowanie wody surowej przed podstawowymi procesami uzdatniania wody.

Od lat 70-tych ubiegłego wieku stosowany jest także w Polsce. Ozonowanie pośrednie zostało na szeroką skalę wprowadzone w latach 90-tych ubiegłego wieku i prowadzone jest w celu utlenienia zanieczyszczeń i związków występujących w wodzie po procesach koagulacji i filtracji pierwszego stopnia na piaskach kwarcowych. W Polsce ozonowanie końcowe, jako proces dezynfekcji, wykorzystywane jest na niewielką skalę m. in. w Częstochowie i kilku mniejszych miastach w celu wydłużenia bakteriostatyczności wody w sieci wodociągowej.

W wodach powierzchniowych ozonowanie wstępne ma na celu utlenienie żelaza, poprawę własności organoleptycznych (smaku i zapachu), utlenienie związków nieorganicznych (np. cyjanków, siarczków, azotynów). Ozonowanie pośrednie w wodach powierzchniowych związane jest z usuwaniem bakterii i drobnoustrojów chorobotwórczych i często służy do usuwania dużego ładunku biologicznego wyrażonego jako ogólny węgiel organiczny (OWO).

W wodach podziemnych ozonowanie pośrednie ma na celu utlenienia związków manganu pochodzenia organicznego, związków azotu (w postaci azotynów) oraz innych substancji trudno utleniających. Stosuje się je do utleniania fenoli, detergentów i pestycydów. Ozonowanie końcowe stosowane jest do usuwania mikroorganizmów chorobotwórczych i ich przetrwalników przed podaniem wody do sieci, aby nie następował proces wzrostu flory mikrobiologicznej i biofilmu. Skutecznym rozwiązaniem aplikacji ozonu w systemach zapatrzenia w wodę jest stosowanie odgazowanej wody wysokoozonowanej (OWWO) do usuwania patogenów z różnego rodzaju powierzchni. OWWO jest roztworem ekologicznym. W procesach wytwarzania OWWO nie są wykorzystywane żadne środki chemiczne, tylko woda, powietrze i energia elektryczna. Roztwór posiada czynnik utleniający oraz w ograniczony sposób uwalnia się z niego ozon nadmiarowy – gazowy. Są to cząsteczki, które nie zostały odgazowane w procesach rozpuszczania w wielostopniowych kolumnach kontaktowych urządzenia. Przy stosowaniu OWWO nie trzeba wprowadzać tak daleko idących zabezpieczeń jak w przypadku użycia ozonu gazowego. Jest to związane z faktem, że przy prowadzeniu procesu dezynfekcji z użyciem OWWO, ozon jest prawie niewyczuwalny. Ozon resztkowy zawarty w dyspozycyjnej OWWO jest na poziomie od 1,4 do 3 mg/dm³. Oznacza to, że w wodzie znajduje się rozpuszczony ozon, który posiada zdolności dezynfekcyjne. Po rozpuszczeniu gazu ozonowego w wodzie zachodzą reakcje z zanieczyszczeniami, szczególnie ze wszystkimi związkami, które poddawane są procesowi utleniania. W wodzie pozostaje pewien poziom stężenia ozonu, które mają funkcjonalność utleniającą, natomiast brak jest w niej już związków, które mogą się utleniać. To stężenie i funkcjonalność nazywane jest ozonem resztkowym. Dodatkowo roztwór OWWO pozbawiony jest cząsteczek gazu, który nie został rozpuszczony w wodzie (odgazowanie wody ze względów bezpieczeństwa), a które to cząsteczki mogłyby być promotorem rozpadu i desorpcji ozonu z roztworu OWWO.

4.2.2 Doświadczenia ze stosowania ozonowania w systemach zaopatrzenia w wodę

Zastosowanie technologii ozonowania w wielu zakładach uzdatniających wodę wprowadzono latach 70, 80 i 90 ubiegłego wieku. Pierwszym etapem wprowadzenia technologii ozonowania było wprowadzenie procesów ozonowania jako wstępnego, które po kilku, lub kilkunastu latach rozbudowywano o technologie ozonowania pośredniego, a czasami ozonowanie końcowe.

Obecnie w Polsce wiele instalacji uzdatniających wodę korzysta z tej technologii (tabela 6). Są to duże zakłady uzdatniania wody takie jak Wodociąg Centralny w Warszawie czy SUW Mosina w Poznaniu. Do dużych zakładów dołączyły średniej wielkości SUW takie jak np. SUW Łabędy Gliwice, SUW Skawina czy SUW Krzepice. Jednak coraz częściej małe SUW zaczynają wdrażać tą technologię. Należą do nich SUW Raba Wyżna czy Mszana Dolna. Należy podkreślić, że dwa obiekty SUW: Raba Wyżna i Skawina korzystają z technologii OWWO produkowanych w mobilnych systemach SPID.

Tabela 6. Duże zakłady uzdatniania wody (ZUW) w Polsce stosujące ozonowanie wody [9]

Nazwa zakładu	Moc produkcyjna [m ³ /d]	Śr. dawka ozonu [g O ₃ /m ³]	Koagulant	Flokulant	Dezynfektant	Inne
1	2	3	4	5	6	7
ZUW Raba	207000	0 – 2 (W) ¹⁾	PAX lub siarczan glinu	Magnaflox	Cl ₂	DAF ³⁾
ZPW Dzieckowice	346000 ⁵⁾	0,3 – 1,0 (W)	siarczan glinu		Cl ₂	GAC ⁴⁾
ZPW Goczałkowice	600000 ⁵⁾	0,5 – 1,5 (W) 0,4 – 3,0 (K) ²⁾	siarczan glinu		Cl ₂	GAC
ZUW Sulejów-Łódź	288000 ⁵⁾	1,2 – 3,5 (W)	FeSO ₄ siarczan glinu		Cl ₂ , ClO ₂	
ZUW Na Grobli Wrocław	188000 ⁵⁾	(K)				
ZUW Płock	40000 ⁵⁾	(W i K)				
SUW Wodociąg Płn. (Warszawa)	200000	2,4 – 5,0 (W)	siarczan glinu		Cl ₂	
SUW Zwiężczyca Rzeszów	47500	(W)	siarczan glinu	LT 25		

¹⁾ W – ozonowanie wstępne; ²⁾ K – ozonowanie końcowe; ³⁾ flotacja powietrzem; ⁴⁾ granulowany węgiel aktywny; ⁵⁾ wg Gautrona [54]

W skali światowej, ozon jest przede wszystkim wybierany do dezynfekcji wody pitnej we Francji, gdzie większość głównych miast wykorzystuje tę technologię. W Niemczech stacje ozonowania na pełną skalę były budowane od lat 50. Miejskie wodociągi stosują technologię zastosowaniem ozonu do usuwania niepożądanych substancji humusowych, niepożądanego zapachu i smaku.

W Holandii głównym celem stosowania ozonowania w dezynfekcji wód podziemnych jest usuwanie barwy, smaku, zapachu i mikrozanieczyszczeń (tabela 7). W przypadku uzdatniania wód powierzchniowych, stacje ozonowania instalowane są do wstępnej dezynfekcji i kontroli zanieczyszczeń organicznych.

Tabela 7. Stacje uzdatniania wód powierzchniowych w Holandii wykorzystujące ozon [53]

Lokalizacja	Źródło	Dawka ozonu (mg/L)
Dordecht	Ren → Moza	1,5
Rotterdam	Ren → Moza	3,2
Amsterdam	Bethunepolder	2,2
Terneuzen	Moza2,5	2,5
Enschede	Twente Canal	2
Amsterdam	Ren	1,5

W tabeli 8 przedstawiono przykładowe stacje uzdatniania wód powierzchniowych wykorzystujących ozon na świecie. Według raportu Europejskiej Agencji Środowiska „Water and health in Europe” ozon jest metodą dezynfekcji preferowaną we wszystkich krajach Europejskich. Tabela 8 prezentuje zestawienie głównych metod uzdatniania wody pitnej, obejmujących zastosowanie ozonu w procesie technologicznym w wybranych krajach.

Tabela 8. Zestawienie głównych metod uzdatniania wody pitnej w wybranych krajach[109]

Kraj	Woda podziemna i źródłana	Woda powierzchniowa
Belgia	Tylko napowietrzanie i dezynfekcja Usuwanie azotynów na węglu aktywnym Usuwanie żelaza i manganu Odpowietrzanie dla substancji organicznych	Chemiczna koagulacja (flokulacja, szybka filtracja na piaskach, ozon + filtracja na granulowanym węglu aktywnym) i dezynfekcja
Finlandia	Głównie alkalizacja. Usuwanie żelaza i manganu i częściowa dezynfekcja. Częściowo ozonowanie + granulowany węgiel aktywny	Chemiczna koagulacja, oczyszczanie, filtracja i dezynfekcja Częściowo ozonowanie + granulowany węgiel aktywny
Francja	Tylko dezynfekcja Częściowo usuwanie azotynów (wymiana jonowa i biologiczna denitryfikacja)	Chemiczna koagulacja, ozon + granulowany węgiel aktywny (także częściowo procesy zaawansowanego utleniania, takie jak ozon + granulowany węgiel aktywny + O_3/H_2O_2) i dezynfekcja. Kilka wodociągów z technologią membranową. Częściowe usuwanie azotynów (głównie wymiana jonowa)
Niemcy	Większość wody podziemnej nieuzdatniana (częściowa dezynfekcja) z wyjątkiem tych gdzie usuwanie pestycydów, rozpuszczalników i azotynów jest wymagane	Często stosowana filtracja brzegowa. Zazwyczaj stosowany węgiel aktywny. Filtracja wody podziemnej w połączeniu z koagulacją, filtracją, ozon + granulowany węgiel aktywny, dezynfekcja

Holandia	Napowietrzanie i wielostopniowa filtracja na piaskach	Rozszerzone zastosowanie wielostopniowego uzdatniania, obejmującego infiltrację wydm, koagulację, węgiel aktywny i dezynfekcję chlorem lub ozonem (trend malejący zastosowania chloru ze względu na tworzenie trihalometanów (THM-ów))
Hiszpania	Minimalne uzdatnianie, tylko minimalna dezynfekcja Filtracja/chemiczna koagulacja i granulowany węgiel aktywny lub czasami stosowany ozon + granulowany węgiel aktywny	Najczęściej chemiczna koagulacja z szybką filtracją. Granulowany węgiel aktywny lub także stosunkowo często wykorzystywany ozon + granulowany węgiel aktywny. Często stosowany chlor, często wymagane wysokie dawki, prowadzące do problemu nadmiernych (THM-ów).
Wielka Brytania	Tylko dezynfekcja z wykorzystaniem chloru. Usuwanie żelaza i manganu dla niektórych źródeł. Około 20 wodociągów z usuwaniem azotynów (wszędzie: wymiana jonowa) Usuwanie związków organicznych (pestycydy i rozpuszczalniki) za pomocą ozonu + granulowany węgiel aktywny w 20% zasobów	Głównie chemiczna koagulacja i dezynfekcja. Czasami wolna filtracja na piaskach Usuwanie pestycydów za pomocą granulowanego węgla aktywnego lub ozonu z granulowanym węglem aktywnym dla jednej trzeciej zasobów.

4.2.2.1 Zastosowanie ozonu w ciągu technologicznym SUW Piaskownia w Jaworznie

Przykładem zastosowania ozonu jako czynnika wpływającego na podnoszenie bezpieczeństwa dostaw wody jest eksploatacja stacji uzdatniania Piaskownia w Jaworznie w województwie śląskim. Stacja ta pracuje w oparciu o zasoby wód powierzchniowych, ujmowanych ujęciem brzegowym na Kanale Centralnym. Jakość zasobów wód w Kanale Centralnym kształtowana jest w dużej mierze efektem prężnie rozwijającego się przemysłu w tych rejonach w II połowie ubiegłego wieku. Parametrami, które istotnie wpływają na cechy wody określające jej przydatność dla celów komunalnych to: barwa (zmiennosc 20-30 mg Pt/dm³), mętnosc (zmiennosc 20-30 mg Pt/dm³), żelazo (zmiennosc 0,5- 0,67 mg/dm³), mangan (0,060-0,069 mg/dm³) oraz wskaźniki mikrobiologiczne (bakterie grupy coli liczebność od 0 jtk/100ml do 866 jtk/100ml, Enterokoki liczebność od 0 jtk/100ml do 15 jtk/100ml), które były podstawą opracowania koncepcji ciągu technologicznego SUW Piaskownia.



Rys. 6. Schemat blokowy SUW Piaskownia w Jaworznie

SUW Piaskownia została oddana do eksploatacji w 2013 r. Uzdatnianie wody stanowi układ wysokoefektywnych jednostkowych procesów technologicznych obejmujących: aerację, koagulację, utlenianie wstępne, filtrację kontaktową, ozonowanie pośrednie, sorpcję na złożach węgla aktywnego oraz dezynfekcję zespoloną promieniami UV i podchlorynem sodu (rysunek 6). SUW Piaskownia jest strategicznym i obecnie największym spośród pięciu ujęć wody pitnej w Jaworznie o maksymalnej dobowej wydajności wynoszącej 10 000 m³.

Z Kanału Centralnego, ujmowana woda transportowana jest do komory czerpnej, a następnie na obiekty technologiczne stacji. Na ujęciu brzegowym zamontowano urządzenie do detekcji plam substancji ropopochodnych typ Oil Film Detector model ODL-1600. W sytuacjach wystąpienia zanieczyszczenia następuje automatyczne zatrzymanie pracy pomp, a w konsekwencji wstrzymanie zasilania SUW wodą surową. Dodatkowo w celu prowadzenia ciągłej kontroli jakości ujmowanej wody w komorze zbiorczej zainstalowano biomonitoring SYMBIO.

W celu usunięcia z wody występującego w nadmiarze CO₂ agresywnego oraz maksymalnego natlenienia wody w ciągu technologicznym, jako pierwszy proces uzdatniania, zastosowano aerację. Wieżę desorpcji stanowi zbiornik ze stali nierdzewnej o wysokości 12,00 m i średnicy 3,00 m, wypełniony pierścieniami Białeckiego.

Dla osiągnięcia wysokich efektów uzdatniania, woda poddawana jest procesowi koagulacji. W procesie koagulacji, siarczan glinu PAX 10 dozowany jest okresowo w średniej dawce 10g/m³ za pomocą elektronicznych pomp dozujących. Punkt nastawny dozowania koagulantu obliczany jest w zależności od wielkości przepływu i mętności wody surowej. Po dodaniu koagulantu następuje proces flokulacji. Proces szybkiego mieszania odbywa się w mieszaczu statycznym (Dn 400 mm, L = 1500 mm), natomiast wolne mieszanie w dwóch zbiornikach stalowych o średnicy 3200 mm. Z komór flokulacji woda kierowana jest do układu sedymentacji obejmującego dwa osadniki lamelowe, w których następuje sedymentacja osadu. Każdy z osadników wyposażony jest w dwa wkłady lamelowe składające się z 46 sztuk stalowych płyt oraz w zgarniacz mechaniczny. Osadniki pracują pod obciążeniem 2,0 m³/m². Spływający grawitacyjnie osad gromadzony jest w leju, skąd spuszczaony jest automatycznie, a moment załączenia spustu regulowany jest ultradźwiękową sondą poziomą osadu. Osad odprowadzany jest do przewidzianego na ten cel podziemnego zbiornika osadu.

Układ technologiczny uzdatniania wody obejmuje również ozonowanie wstępne, realizowane ozonem resztkowym podawanym inżektorowo z poduszki gazowej wytworzonej nad zwierciadłem wody w zbiornikach kontaktowych ozonowania pośredniego. Mieszanina wodno-gazowa trafia rurociągiem o średnicy 40 mm przed mieszacz statyczny zlokalizowany w pomieszczeniu koagulacji. Z bloku koagulacji woda grawitacyjnie przepływa przez stalową kolumnę odgazowującą na filtry piaskowe. Układ filtracji składa się z 8-miu pionowych filtrów samo-płuczających o średnicy 2650 mm i powierzchni filtracji 5,5 m² każdy. Kolumny filtracyjne o wysokości 2,0 m, wypełnione są złożem kwarcowym o uziarnieniu 0,85÷1,25 mm. Układ filtracyjny pracuje w trybie ciągłym, a proces jego płukania odbywa się automatycznie. Piasek zawierający zatrzymaną zawiesinę przenoszony jest za pomocą sprężonego powietrza z dna filtra do płuczki piasku umieszczonej w górnej części urządzenia. Z górnej części układu powietrze uchodzi do atmosfery, a piasek przedostaje się do płuczki,

gdzie przechodząc przez specjalny labirynt podlega przepłukiwaniu w przeciwnym kierunku, małym strumieniem wody.

Z układu filtracyjnego oczyszczana woda płynie grawitacyjnie do zbiornika buforowego, skąd niskociśnieniowymi pompami przetłaczana jest do kolumn ozonowania pośredniego. Ozon w przyjętej technologii produkowany jest z tlenu gazowego, magazynowanego w zbiorniku o pojemności 25 ton (rysunek 7) i służy wyłącznie do procesów zaawansowanego i szybkiego utleniania substancji organicznych i nieorganicznych.



Rys.7. Zbiorniki tlenu na SUW Piaskownia



Rys. 8. Kolumny kontaktowe bloku ozonowania

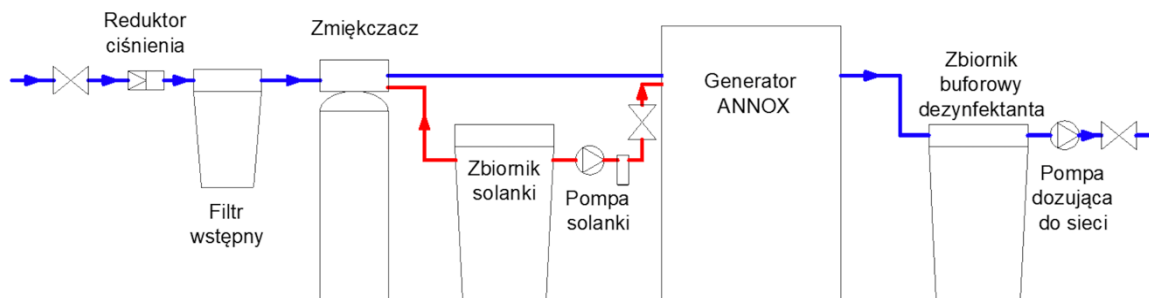
Blok ozonowania posiada kompletną pompownię składającą się z czterech pomp monoblokowych o maksymalnej sumarycznej wydajności 120 m³/h i wysokości podnoszenia 2,5 bar. Pompownia ma za zadanie podniesienie ciśnienia, w celu wytworzenia w kolumnach ozonowania turbulentnego przepływu wody dla zwiększenia efektu kontaktu wody z ozonem. Wytworzony w dwóch generatorach hybrydowych ozon jest podawany inżektorowo z wodą przed pierwszą kolumnę ozonowania dwoma rurociągami o średnicy 150 mm. Ilość podanego do wody ozonu jest monitorowana poprzez dwa analizatory stężenia ozonu w wodzie. Ozon jest wytwarzany w dwóch hybrydowych generatorach ozonu o wydajności całkowitej 1,2 kg/h każdy. Obecnie przy średniej dobowej produkcji wynoszącej ok. 380 m³/h stacja zużywa miesięcznie 14 ton ciekłego tlenu. W skład układu ozonowania wchodzi również komplet dwóch kolumn kontaktowych o średnicy 3 m, wysokości 6 m oraz objętości całkowitej 40 m³ (rysunek 8) z przewalem. Wyprodukowany ozon jest skierowany do separatorów, które pełnią funkcję urządzeń zabezpieczającą ozonator przed zalaniem

wodą. Z separatorów ozon zasysany jest podciśnieniowo przez iniektory, a następnie następuje proces jego wymieszania w mieszaczach statycznych. W kolejnym cyklu jest wtłaczany do dwóch kolumn kontaktowych. Blok ozonowania jest pod stałym monitoringiem on-line obsługi stacji. W celu podniesienia bezpieczeństwa, w skład układu ozonowania wchodzi również grawitacyjny destruktor ozonu resztkowego z masą katalityczną.

Po procesie wtórnego ozonowania woda przetłaczana jest z pompowni II° na układ sorpcji na złożach węgla aktywnego. Pompownia II° wyposażona jest w 4 jednostopniowe pompy o wydajności 132 m³/h i wysokości podnoszenia 0,3 Mpa. Układ sorpcji na węglu aktywnym składa się z 6 filtrów ciśnieniowych o średnicy 2200 mm i powierzchni filtracji wynoszącej 3,80 m². Ciśnienie na złożach osiąga poziom 0,6 MPa. Każdy filtr zasypany jest bitumicznym węglem aktywnym granulowanym na wysokości złoża 0,75 m, co stanowi przeciętnie 2,85 m³ węgla/filtr. Układ filtrów węglowych wyposażony jest w system odpowietrzający, który zbiera w jeden rurociąg o średnicy 50 mm odpowietrzenia z wszystkich filtrów. Zbiorcze odpowietrzanie prowadzone jest do hali ozonowania i włączone jest do zbiornika kontaktowego systemu ozonowania. Układ sorpcji na węglu aktywnym zabezpieczony jest systemem alarmowym. Przy zawartości ozonu w wodzie powyżej 0,18 mg/dm³, układ automatycznie wyłącza się. Pomiar kontrolny dokonywany jest systemem on-line, pod wpływem którego układ ozonowania dostosowuje dawkę ozonu. Dotyczy to także ozonu resztkowego w powietrzu. System monitoringu ozonu w powietrzu sprzężony jest z wentylatorem dachowym o średnicy 400 mm. Jest to układ awaryjny, który w momencie przekroczenia najwyższego dopuszczalnego poziomu stężenia (0,2 ppm) ozonu w pomieszczeniu uruchamia się automatycznie. Płukanie filtrów przeprowadzane jest wodą z wydajnością 40% wydajności pojedynczego filtra, co 168 godzin, przez 48 minut. Do płukania używa się wodę uzdatnioną.

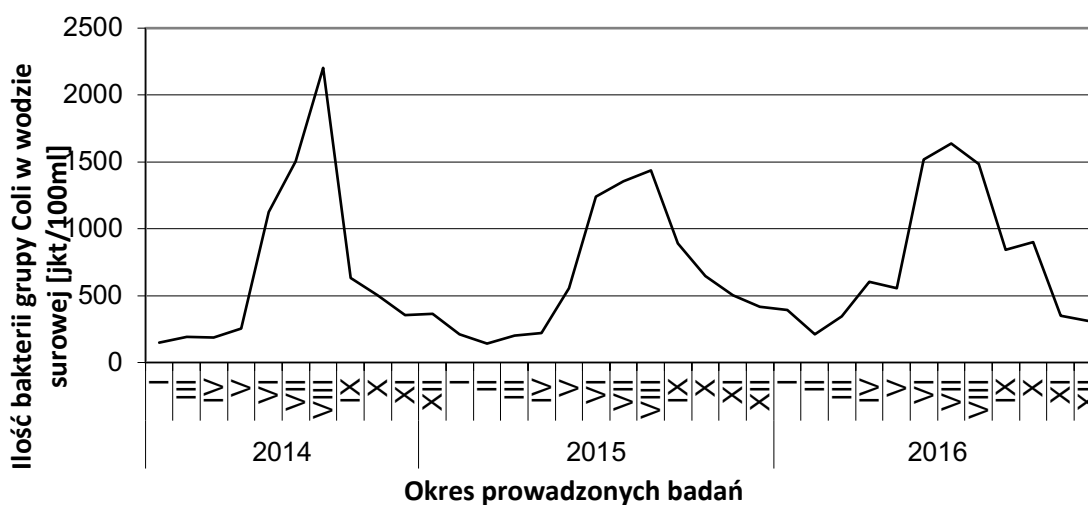
Za każdym ciągiem 3 filtrów zainstalowane są średniociśnieniowe lampy UV WFS-4000, których zadaniem jest dezaktywacja organizmów mikrobiologicznych oraz destrukcja ozonu resztkowego. Oczyszczona woda po filtrach węglowych gromadzona jest w naziemnym, dwukomorowym zbiorniku wody uzdatnionej o łącznej pojemności 500 m³, średnicy wewnętrznej 11,40 m, wysokości czynnej 5,0 m i wysokości całkowitej 5,50 m. Komory o pojemności 250 m³ mogą działać wspólnie i niezależnie.

W celu stabilizacji mikrobiologicznej wody w sieci wodociągowej stosuje się podchloryn sodu w procesie dezynfekcji wody, który wytwarzany jest z soli kuchennej na stacji (rysunek 9). Ilość dozowanego podchlorynu nie przekracza dawki 0,10 - 0,15 mg/dm³ na wyjściu z układu.



Rys. 9. Schemat instalacji wytwarzania podchlorynu sodu

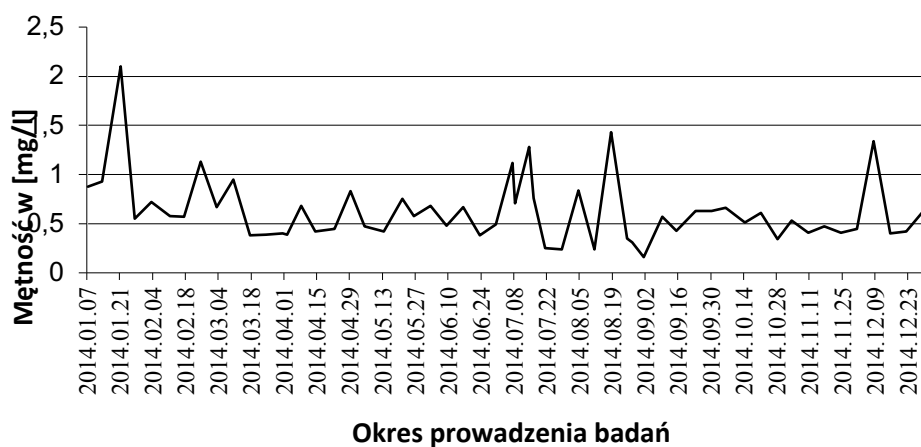
Ustabilizowana mikrobiologicznie woda odprowadzana jest pompownią główną na miasto magistralą o średnicy 400 mm i skierowana jest głównie do zbiorników wody pitnej w śródmieściu, a stamtąd rozprowadzana do dalszych obszarów miasta. Badania wody prowadzone przez laboratoria akredytowane Państwowego Powiatowego Inspektoratu Sanitarnego oraz wewnętrzne laboratorium nie wykazały przekroczenia parametrów mikrobiologicznych przez cały okres eksploatacji SUW, mimo dużych zmienności ilości bakterii grupy Coli w wodzie surowej (rysunek 10).



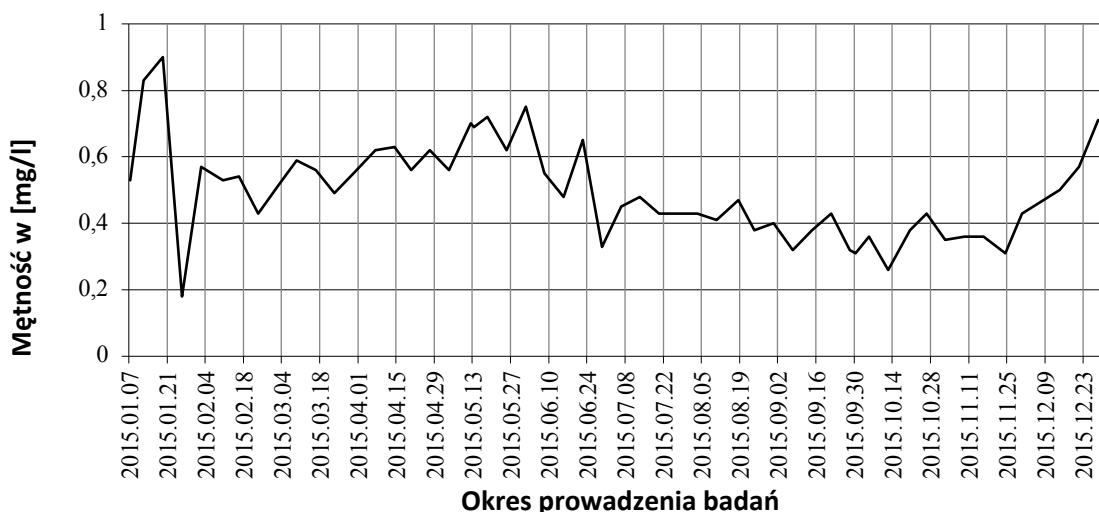
Rys. 10. Zmienność liczebności bakterii grupy Coli w wodzie surowej SUW Piaskownia [pomiar własny]

W ciągu okresu eksploatacji SUW nie odnotowano również przekroczenia zawartości ozonu w wodzie pitnej. Ilość ozonu w wodzie uzdatnionej wynosi przeciętnie 0,02 mg/dm³, przy dopuszczalnej wartości 0,05 mg/dm³ ozonu w wodzie pitnej u odbiorcy. Natomiast w ciągu kilkuletniej eksploatacji SUW Piaskownia miały miejsce incydentalne przekroczenia parametrów fizykochemicznych głównie mętności wody uzdatnionej (rysunki 11, 12, 13), co wywołane było stanami awaryjnymi, związanymi z krótkimi przerwami w zasilaniu w energię podczas wyłączeń atmosferycznych.

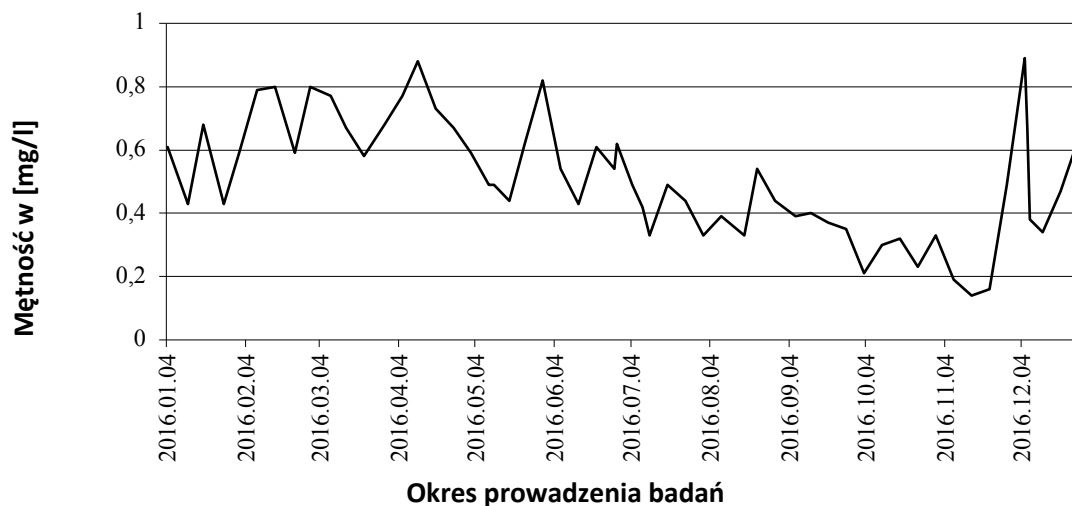
Obecnie układ pracuje w trybie ciągłego uruchomienia ozonowania wstępnego i wyłączzonej koagulacji, która uruchamiana jest okresowo, w przypadku podwyższonych wartości mętności na wodzie surowej.



Rys. 11. Mętność w wodzie uzdatnionej na SUW Piaskownia w roku 2014 [pomiary własne]



Rys. 12. Mętności w wodzie uzdatnionej na SUW Piaskownia w roku 2015 [pomiary własne]

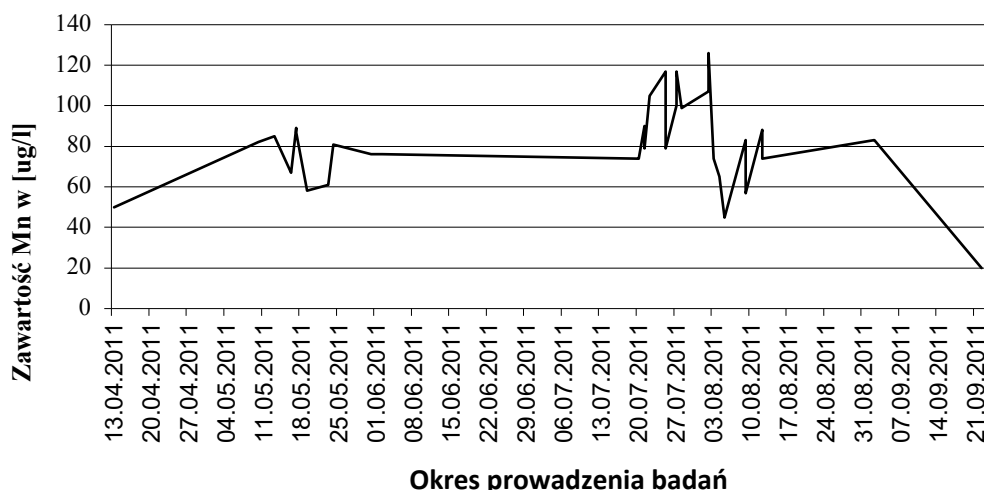


Rys. 13. Zestawienie poziomu mętności w wodzie uzdatnionej na SUW Piaskownia w roku 2016 [pomiary własne]

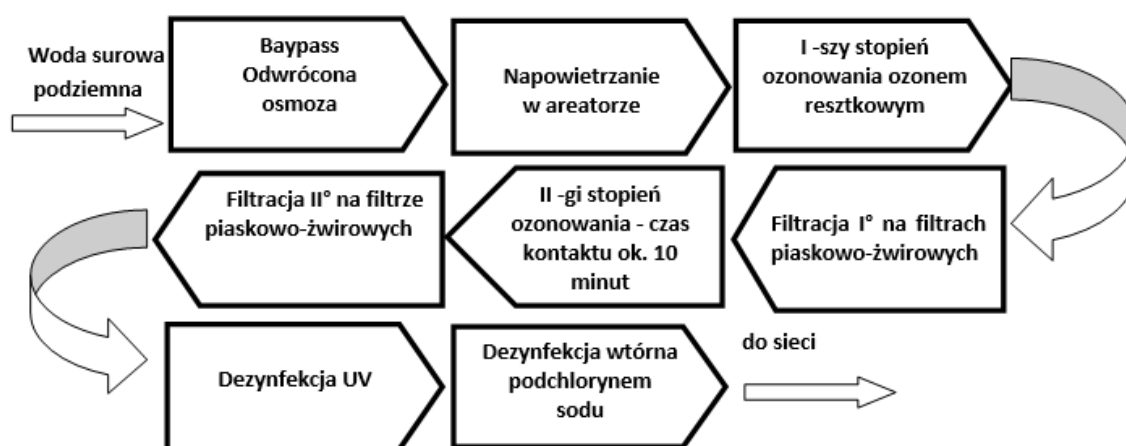
Zastosowanie technologii ozonowania na SUW Piaskowania przynosi oczekiwany efekt również pod kątem dezodoryzacji wody z Kanału Centralnego. Zapach wody surowej pobieranej z potoku nie jest akceptowalny przez konsumenta, natomiast woda uzdatniona od początku pracy stacji wykazuje akceptowalny poziom zapachu.

4.2.2.2 Charakterystyka układu zasilania Jarosław Dąbrowski w Jaworznie

Kolejnym przykładem zastosowania ozonu jako czynnika wpływającego na podnoszenie bezpieczeństwa dostaw wody jest produkcja wody z zastosowaniem ozonu jako utleniacza na zmodernizowanej, nowoczesnej i bezobsługowej stacji uzdatniania Jarosław Dąbrowski w Jaworznie. Ujęcie Jarosław Dąbrowski stanowi szyb kopalniany o głębokości 104 m. Ujęcie może produkować do 2000 m³/d wody. Woda ujmowana z warstw karbońskich charakteryzuje się wysokim stężeniem manganu (rysunek 14) co było jedną z przyczyn podjęcia w 2012 roku decyzji o modernizacji stacji, w celu poprawy efektu technologicznego.



Rys. 14. Zmienność stężenia manganu w wodzie uzdatnionej SUW J. Dąbrowski zasilającej podsystem dystrybucji wody Jaworzna [pomiary własne]



Rys. 15. Schemat blokowy SUW Jarosław Dąbrowski

Stacja uzdatniania wody Jarosław Dąbrowski pracuje w systemie automatycznym. Technologia uzdatniania wody polega na jej aeracji, filtracji I° na złożach piaskowo-żwirowych, ozonowaniu, filtracji II° na złożach piaskowo-żwirowych, dezynfekcji lampami UV oraz zabezpieczeniu przed wtórnym zanieczyszczeniem mikrobiologicznym wody w sieci podchlorynem sodu (rysunek 15). Linię uzdatniania wody stanowią dwa równoległe ciągi technologiczne o całkowitej wydajności 100 m³/h. Woda surowa pompami głębinowymi wtłaczana jest do wspólnego aeratora/desorbera z zabudowanymi pierścieniami Białeckiego. W aeratorze następuje proces usunięcia cząstek rozpuszczonych gazów z jednoczesnym napowietrzeniem wody powietrzem zjonizowanym, wzbogaconym w ozon z przedmuchu kolumn kontaktowych procesu ozonowania. Wstępne

ozonowanie wody w aeratorze wspomaga procesy utleniania i usuwania związków żelaza przebiegające na pierwszym stopniu filtracji. Po aeratorze woda pompowana jest na dwa równoległe ciągi uzdatniania na pierwszy stopień filtracji na złożach piaskowo-żwirowych o średnicy 2000 mm każdy. Celem tego procesu jednostkowego jest usunięcie związków żelaza. Woda po filtrach pierwszego stopnia wpływa na wspólny system ozonowania. W skład systemu ozonowania wchodzi cztery generatory tlenu TOPAZ PLUS, generator ozonu z dwoma blokami ozonowania o wydajności 80 g/h każdy (rysunek 16) oraz dwie kolumny kontaktowe (rysunek 17).



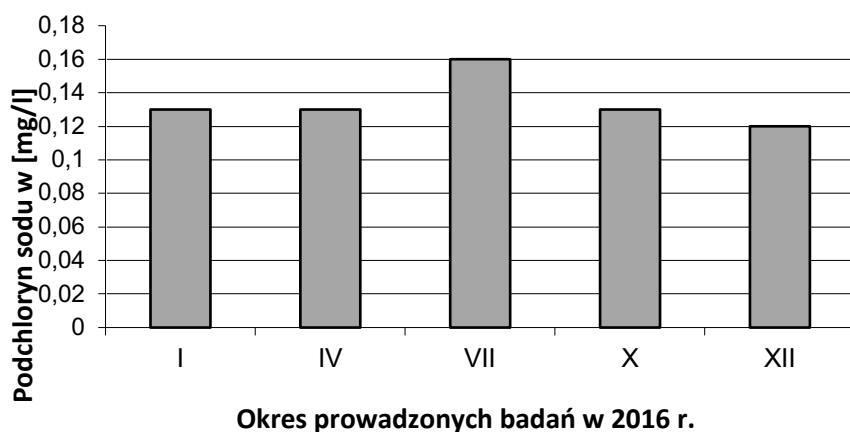
**Rys. 16. Blok generatora ozonu
typu WO-75F na SUW J. Dąbrowski**



Rys.17. Kolumny kontaktowe na SUW J. Dąbrowski

Ozon w przyjętej technologii służy do procesów zaawansowanego i szybkiego utleniania, przy zastosowaniu dawek około $1 \text{ g O}_3/\text{m}^3$. Jest to dawka minimalna i jednocześnie wystarczająca do utleniania występującego w wodzie surowej żelaza i manganu. Na stacji od momentu modernizacji nie odnotowano przekroczenia poziomu $0,02 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ozonu resztkowego.

Po procesie ozonowania woda pompowana jest przez dwie równoległe nitki uzdatniania na drugi stopień filtracji na złożach piaskowo–żwirowych, na których usuwany jest mangan. Po filtrach ciśnieniowych woda poddawana jest procesowi dezynfekcji promieniami UV dawką $400 \text{ J}/\text{m}^2$, a następnie kierowana jest do zbiornika magazynującego wodę uzdatnioną. Zbiornik ten o pojemności 20 m^3 wykonany jest ze stali nierdzewnej. W układzie dezynfekcji promieniami UV eksploatowane są lampy niskociśnieniowe, których celem jest likwidacja występujących w wodzie przetrwalników oraz końcowa dezynfekcja wody. Woda ze zbiornika wody uzdatnionej pompowana jest zestawem hydroforowym o wydajności $100 \text{ m}^3/\text{h}$, do istniejącej infrastruktury wodociągowej. Za zestawem hydroforowym bezpośrednio do przewodu wodociągowego, proporcjonalnie do przepływu, dozowany jest podchloryn sodu w dawce około $0,12\text{-}0,15 \text{ mg}/\text{l}$ (rysunek 18). Dezynfekcja wody podchlorynem sodu ma na celu stabilizację mikrobiologiczną wody podczas jej transportu do konsumenta. Modernizacja ciągu uzdatniania wody, jak i wprowadzenie hybrydowej technologii dezynfekcji spowodowały blisko trzykrotne obniżenie stosowanych dawek podchlorynu sodu.



Rys. 18. Średnia zawartość podchlorynu sodu w 2016 roku [pomiary własne]

4.2.2.3 Zastosowanie ozonu w podsystemie dystrybucji wody

W ostatnim czasie działania w spółce skupiły się na poprawie bezpieczeństwa dostaw wody nie tylko ujmowanej, ale również przesyłanej do konsumenta siecią wodociągową. W celu zachowania dobrej jakości wody w rozległej sieci wodociągowej oraz w urządzeniach wodociągowych, w działaniach operacyjnych eksploatacji sieci od 2016 r. wykorzystuje się specjalistyczny, mobilny system ozonowania wody OZODES SPID (rysunek 19) [61, 62]. Urządzenie to w zastosowaniach operacyjnych pozwala na profesjonalne mycie oraz dezynfekcję ozonem między innymi:

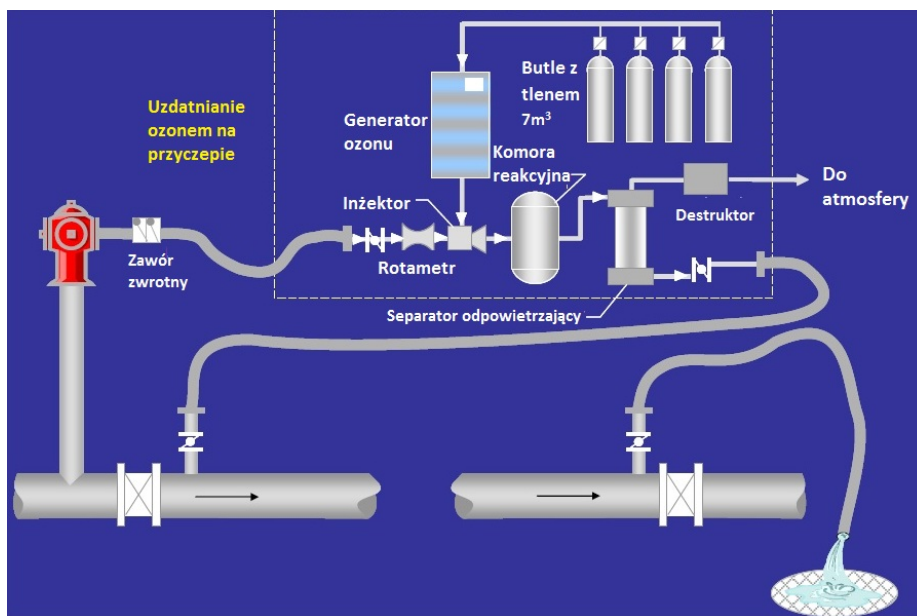
- nowo wybudowanych odcinków sieci wodociągowej,
- hydrantów,
- armatury, pomp wraz z towarzyszącym układem przewodów tłocznych i ssących,
- zbiorników magazynowych wody czystej,
- zbiorników wody zainstalowanych na beczkowozach,
- wewnętrznych instalacji wodociągowych.



Rys. 19. SPID - mobilne urządzenie do płukania i dezynfekcji sieci wodociągowej

W urządzeniu została zastosowana technologia wykorzystania ozonu w sposób przyjazny środowisku, polegający na jego produkcji z otaczającego powietrza (patrz pkt 5.1.1). Po procesach dezynfekcji sieci wodociągowej, wytworzony ozon rozkłada się w całkowicie do czystego tlenu, a prócz tego obiekty wodociągowej infrastruktury liniowej nie wymagają ponownego płukania, jak to ma miejsce w przypadku zastosowania mobilnego chloratora. Dzięki temu uzyskuje się możliwość obniżenia ilość zużywanej wody w procesach płukania sieci wodociągowej, skracany jest czas usuwania awarii i włączenia przewodu wodociągowego do ponownej eksploatacji [106]. Przenośny system wysokociśnieniowy mobilnego ozonatora umożliwia dodatkowe jego wykorzystanie do dezynfekcji powierzchni technologicznych oraz zbiorników i cystern z wodą pitną. Charakter proekologiczny podkreśla fakt, że w procesach wytwarzania wody wysokoozonowanej nie są wykorzystywane żadne dodatkowe reagenty chemiczne, a jedynie energia elektryczna. Odgazowana woda wysokoozonowana (OWWO) posiada pozwolenie na obrót jako produkt biobójczy, wydane przez Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych, pod nr 4941 z dnia 07.07.2020 roku jako SPID 80 do dezynfekcji wody do spożycia przez ludzi, co potwierdza jednoznacznie możliwość stosowania w systemach dystrybucji wody.

Podobne rozwiązania były stosowane w USA w Denver Water, gdzie zaprojektowano i skonstruowano w 2003 r. instalację ozonowania do rutynowej dezynfekcji wodociągów w miejskim systemie dystrybucji. Schemat procesu jest przedstawiony na rysunku 20.



Rys. 20 . Schemat procesu w mobilnej instalacji ozonowania w Denver [122]

W przedstawionej instalacji ozon produkowany jest z tlenu przewożonego w butlach. Jest to niebezpieczne ze względów eksploatacyjnych, ponieważ tlen jest gazem wybuchowym, przy którym należy zachować szczególną ostrożność.

Kolejnym przykładem jest urządzeniem przedstawione na rysunku 21. Jest to system PDS, który działa od marca 2014 w Sydney. Jest to mobilny system dezynfekcji sieci wodociągowej z agregatem prądotwórczym zamontowanym na przyczepie.



Rys. 21. Mobilny System PDS do dezynfekcji sieci wodociągowej w Sydney [123]

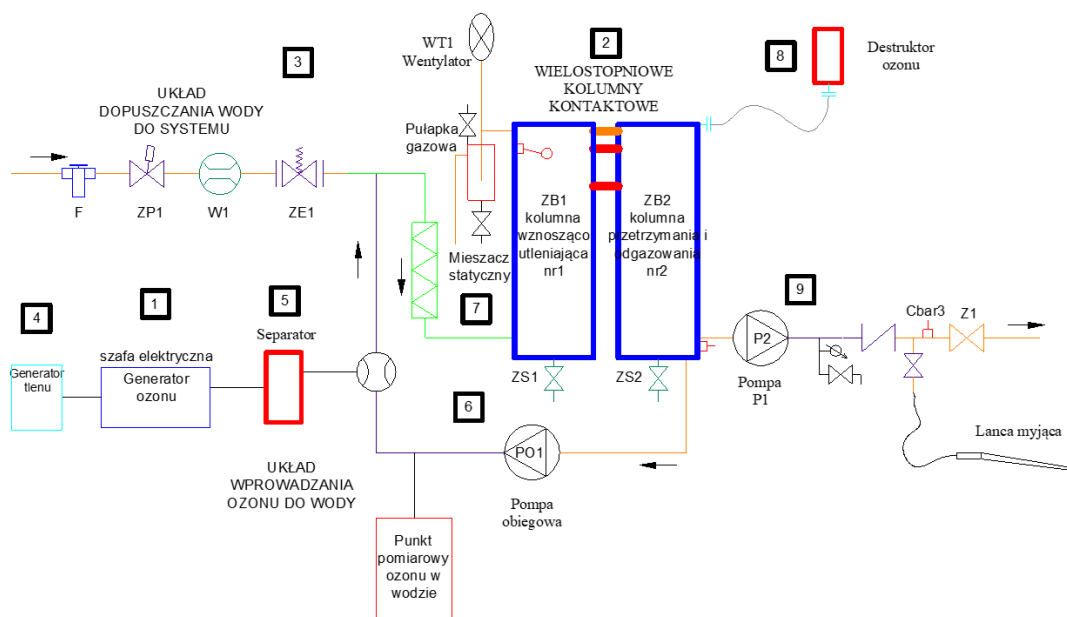
5. CZĘŚĆ BADAWCZA

5.1 Przedmiot badań

5.1.1 Mobilny system ozonowania wody SPID

Proces dezynfekcji prowadzono z wykorzystaniem ozonu wyprodukowanego w mobilnym systemie ozonowania SPID firmy Wofil (rysunek 19), o wydajności nominalnej systemu 1,5 m³/h gwarantowanej przez producenta, w normalnych warunkach eksploatacji. Elementy składowe modułowych zespołów technologicznych mobilnego systemu SPID, zapewniających jego skuteczne funkcjonowanie w terenie to (rysunek 22):

- moduł wytwarzania tlenu - wytwornica tlenu TOPAZ PLUS lub ULTRA (4),
- moduł wytwarzania ozonu - jednomodułowy generator ozonu np. 1Z-WO60F-GT(1),
- moduł przygotowywania wody – dwie kolumny kontaktowe ZB1 i ZB2 (2),
- moduł wprowadzania ozonu do wody: pompa obiegowa PO1, inżektor (6), separator ozonu(5), mieszacz statyczny(7),
- moduł pompy P1 wody wysokoozonowanej (9),
- moduł pomiaru ozonu resztkowego w wodzie - urządzenie pomiarowe on-line KRYPTON NEON DES z korektą zwrotną,
- moduł pomiaru ozonu w powietrzu - urządzenia pomiarowe on-line K 100 W GAS,
- moduł destrukcji z przedmuchem ozonu nadmiarowego(8).



Rys. 22. Schemat budowy mobilnego systemu ozonowania wody SPID [63]

System ten (rysunek 22) jest urządzeniem technicznym, pracującym w układzie automatycznym, umożliwiającym wyprodukowanie ozonu w terenie. Produkcja ozonu opiera się na pracy bloków plazmatycznych zabudowanych w module wytwarzania ozonu (1). Po napełnieniu kolumn kontaktowych ZB1 i ZB2 (2) wodą, zawór dopuszczający wodę do systemu ozonowania ZE1 (3) zamyka się automatycznie. Ozon wytwarzany jest z tlenu produkowanego przez wytwornice tlenu TOPAZ PLUS (4). Wygenerowany ozon doprowadzony jest ciśnieniowo do separatora ozonu (5) wyposażonego w zabezpieczenia chroniące ozonator przed zalaniem wodą. Ozon z separatora (5) zassany jest podciśnieniowo przez inżektor (6). W tym miejscu następuje wstępne wymieszanie ozonu z wodą, która jest dostarczana z drugiej kolumny kontaktowej ZB2, a następnie jest skierowana do pozostałych elementów modułu wprowadzania ozonu do wody, poprzez pompę obiegową PO1.

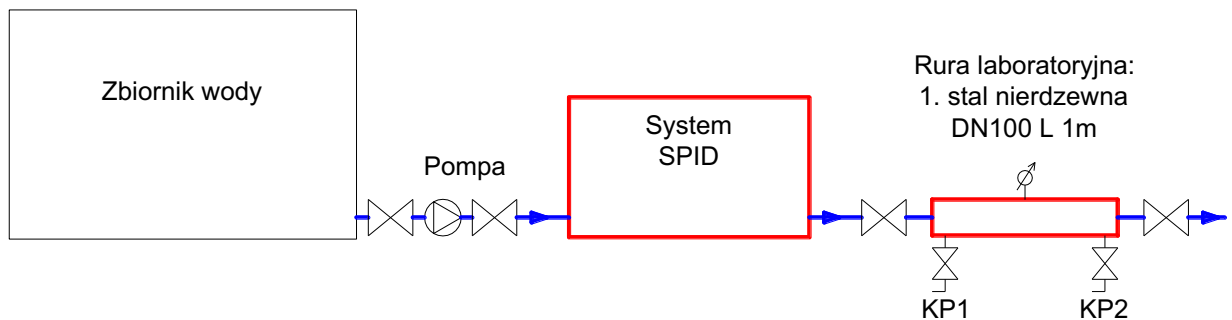
Woda wstępnie zaozonowana w inżektorze zostaje wtłoczona do pierwszej kolumny kontaktowej ZB1. W pierwszej kolumnie kontaktowej następuje wymieszanie z wodą surową w mieszaczu statycznym (7). W kolumnach kontaktowych następują reakcje nasycenia wody ozonem. Nadmiar gazu w postaci tlenu i ozonu odgazowuje w drugiej kolumnie ZB2. Kolejnym etapem jest odprowadzenie nadmiaru gazu na zewnątrz przez destruktor ozonu (8). Wysokoozonowana woda pompowana jest pompą P1 do wybranego miejsca dezynfekcji. Stężenie maksymalne ozonu w wodzie odprowadzanej na wyjściu z urządzenia wynosi $2,0 \text{ mgO}_3/\text{dm}^3$.

W procesie ozonowania przewodów w sieci wodociągowej dla uzyskania wysokich jego efektów należy każdorazowo dobrać czas trwania procesu dezynfekcji, który jest uzależniony od średnicy przewodu jak i długości. Wielkość dawki ozonu determinowana jest stężeniem ozonu resztkowego na optymalnym poziomie $0,2-0,3 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$ w strumieniu wody odpływającej z układu poddawanego dezynfekcji. Wykorzystany w badaniach system SPID, w zależności od etapu realizowanych badań zasilany był wodą ze zbiornika o pojemności 1 m^3 , lub wodą z sieci wodociągowej. Zainstalowanie zbiornika było niezwykle istotne, szczególnie na etapie badań laboratoryjnych, podczas których w celu ograniczenia wpływu czynników zewnętrznych, układ zasilano wodą destylowaną.

5.1.2 Układ modelowy ozonowania wody w przewodzie wodociągowym

W celu bliższego poznania mechanizmu procesu ozonowania elementów infrastruktury sieci wodociągowej oraz optymalnych warunków panujących wewnątrz przewodu, a przede wszystkim w celu określenia trwałości ozonu wewnątrz nowego przewodu wodociągowego pozbawionego złogów osadów mineralnych i organicznych, pierwszy etap badań przeprowadzono

w warunkach laboratoryjnych na układzie modelowym. W tym celu przygotowano modelowy układ laboratoryjnego stanowiska badawczego, którego schemat zaprezentowano na rysunku 23.



Rys. 23. Schemat modelowy laboratoryjnego stanowiska badawczego

Zasadniczym elementem układu modelowego (rysunek 24) jest rura stalowa o średnicy \varnothing 100 mm i długości 1 m. Układ wykonany jest ze stali nierdzewnej R 316, wykazującej wysoką odporność na środowisko pracy, w którym obecny jest ozon. Rura została zaczopowana z dwóch stron, przy czym z jednej strony zainstalowano króciec/trójnik DN 25 wraz zaworem czerpalnym KP1 pozwalający na doprowadzenia wody, a z drugiej króciec wraz zaworem czerpalnym KP2 pozwalający na pobór prób do analiz laboratoryjnych (rysunek 22).



Rys. 24. Laboratoryjne stanowisko badawcze efektywności ozonowania sieci wodociągowej – układ modelowy

Dodatkowo na króćcu doprowadzającym wodę do przewodu zainstalowano manometr z rurką Bourdona firmy INT Technics (rysunek 25), umożliwiającą kontrolę ciśnienia wody. Układ zasilano wodą z ozonem pochodzącym z mobilnego system ozonowania wody SPID, za pomocą szczelnego węża strażackiego o średnicy DN 25.



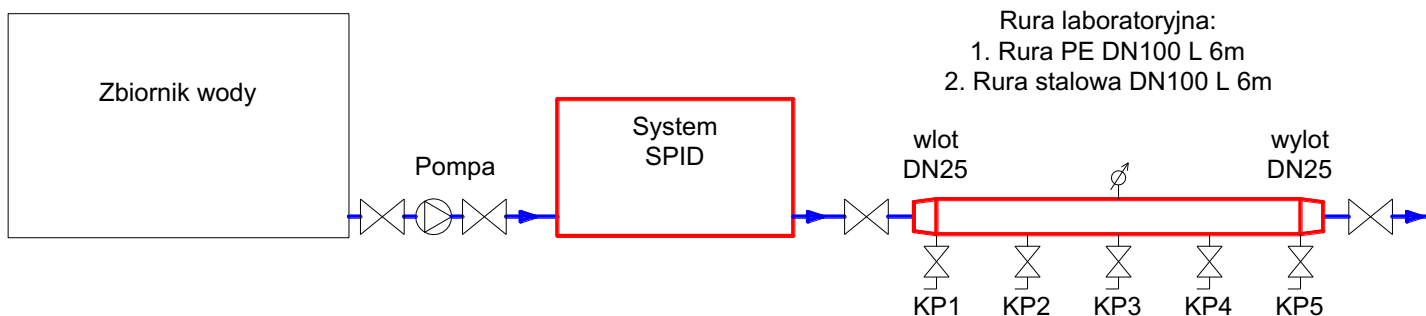
Rys. 25. Manometr z rurką Bourdona firmy INT Technics zainstalowany w układzie modelowym

5.1.3 Układ w skali ułamkowo-technicznej

W celu odwzorowania mechanizmu procesu ozonowania, w warunkach rzeczywistych badania prowadzono na stanowisku w skali ułamkowo-technicznej w warunkach laboratoryjnych. Rezultaty tego etapu miały na celu rozpoznanie procesu ozonowania w celu opracowania procedur działań operacyjnych dla właściwego planowania interwencyjnych prac naprawczych i modernizacyjnych w warunkach technicznych. Ten układ badawczy składa się z dwóch stanowisk pomiarowych (rysunek 26), z których jedno stanowił istniejący, eksploatowany odcinek sieci pokryty zarówno mineralnymi jak i organicznymi złożami osadów (stanowisko nr 1), a drugie stanowisko odzwierciedlało warunki panujące w nowo wybudowanych odcinkach sieci wodociągowej bez złożeń osadów (stanowisko nr 2).



Rys. 26. Stanowisko nr 1 i nr 2 do badań w warunkach ułamkowo – technicznych



Rys. 27. Schemat stanowiska do badań w warunkach ułamkowo – technicznych

W badaniach prowadzonych w tym etapie wykorzystano dwa równoległe układy badawcze:

- Stanowisko nr 1- wykonane ze starego około 25-cio letniego rurociągu stalowego o średnicy 100 mm i długości 6 m,
- Stanowisko nr 2 - to nowy rurociąg z PE o średnicy 100 mm i długości 6 m.

Podobnie jak w badaniach w skali laboratoryjnej, każdy z przewodów został z obu stron zaczopowany krzycami z wylotem DN 25 (rysunek 27), przy czym z jednej strony zainstalowany został króciec DN 25 pozwalający na doprowadzenie wody do układu, z drugiej króciec spustowy DN 25 pozwalający na odprowadzenie wody z układu badawczego. Stanowisko badawcze wyposażono w manometr z rurką Bourdona firmy INT Technics, umożliwiającą kontrolę ciśnienia wody,

który zainstalowano na króćcu wlotowym. W celu precyzyjnej analizy skuteczności ozonowania oraz oceny warunków panujących wewnątrz przewodów w układzie badawczym zainstalowano 5 zaworów DN 25 do poboru wody (KP1÷KP5). Weryfikacja założeń konstrukcyjnych stanowiska badawczego wykazała trudności techniczne w jednoczesnym poborze wody z 5 kurków probierczych, dlatego w cyklu badań ostatecznie wodę pobierano w 4 punktach. Woda o zróżnicowanych parametrach jakości obejmujących zmienne pH, stężenie chlorków przygotowywana była w paletopojemniku o pojemności 1 m³ (rysunek 28) i włączana do ozonatorki SPID za pomocą węża strażackiego o średnicy DN 25.

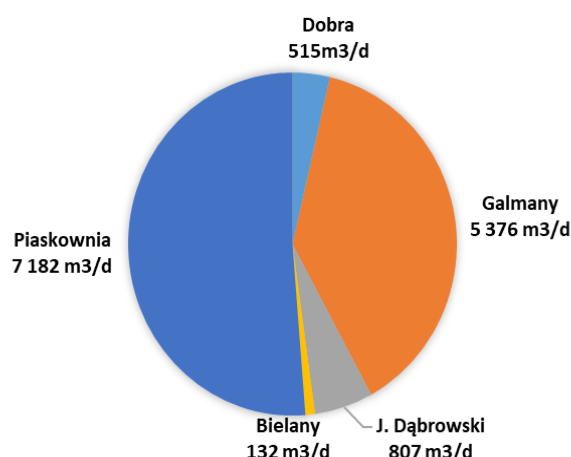


Rys. 28. Paletopojemnik z wodą zasilającą SPID

5.1.4 Układy badawcze na rzeczywistej sieci wodociągowej

5.1.4.1 Charakterystyka sieci wodociągowej w mieście Jaworzno

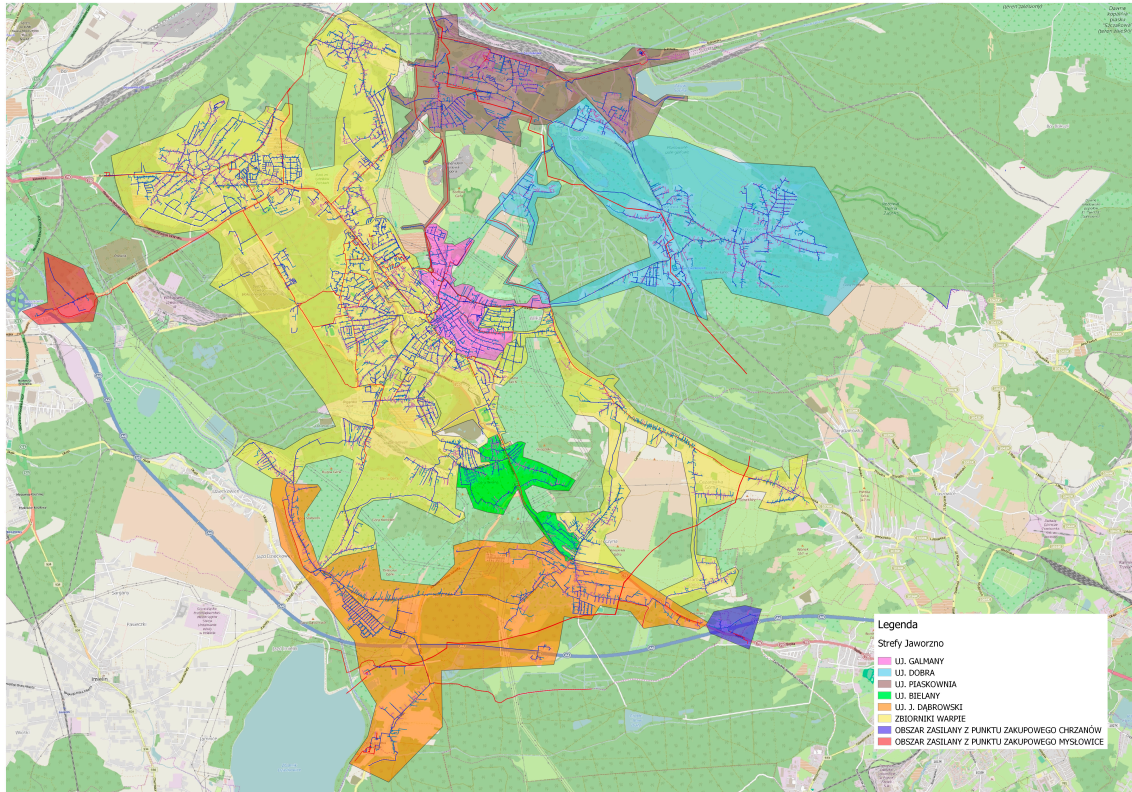
Miasto Jaworzno jest zasilane przez cztery ujęcia podziemne (udział procentowy w zapotrzebowaniu na wodę: SUW Dobra- 3,7%, SUW Jarosław Dąbrowski – 5,8%, SUW Bielany -0,9%, SUW Galmany – 38,4%) oraz jedno ujęcie powierzchniowe (SUW Piaskownia-51,2%), o różnym udziale wielkości produkcji wody w stosunku do całkowitego zapotrzebowania na wodę w mieście (rysunek 27).



Rys. 29. Dobowa produkcja wody z ujęć w SZW Jaworzna, dane za 2019 rok

Ujęcie Dobra (rysunek 30, strefa zasilania kolor jasno niebieski) zaopatruje w wodę około 6882 mieszkańców w dzielnicach Ciężkowice, Dobrą oraz Pieczyska doprowadzaną przewodem rozdzielczym \varnothing 225 PE o długości 48,82 m. Ujęcie Jarosław Dąbrowski (rysunek 30, strefa zasilania kolor szary) zaopatruje w wodę około 9555 mieszkańców w dzielnicach Jeleń, Byczyna oraz Cezarówka Dolna doprowadzaną przewodem rozdzielczym \varnothing 225 PE o długości 65 m oraz przewodem \varnothing 250 z żeliwa o długości 1465 m. Kolejne ujęcie SZW Bielany (rysunek 30, strefa zasilania kolor żółty) zaopatruje w wodę około 2545 mieszkańców w dzielnicy Bory, do których woda doprowadzana jest przewodem rozdzielczym \varnothing 225 PE o długości 17,41 m. Ujęcie Galmany (rysunek 30, strefa zasilania kolor pomarańczowy) zaopatruje w wodę około 4615 mieszkańców w dzielnicach Skałka, Pańska Góra i Warpie, doprowadzaną przewodem rozdzielczym \varnothing 350 ze stali o długości 513,39 m. Ponadto woda z ujęcia głębinowego Galmany zasila zbiorniki wyrównawcze Warpie, gdzie miesza się z wodą powierzchniową z SUW Piaskownia w stosunku 1:1. Woda ze zbiorników wyrównawczych zaopatruje około 35 430 mieszkańców w dzielnicach Stara Huta, Azot, Bory, Dąbrowa Narodowa, Jeziorki, Cezarówka Górna, Koźmin, Leopold, os. Gigant, Pszczelnik, Podwale, Śródmieście i Wilkoszyn. Ostatnie ujęcie w SZW Jaworzna, ujęcie Piaskownia (rys. 28, strefa zasilania kolor niebieski), zaopatruje

w wodę około 6832 mieszkańców w dzielnicach Szczakowa oraz Góra Piasku doprowadzaną przewodem głównym \varnothing 450 PE o długości 492,11 m. Dodatkowo zostaje zakupiona woda głównie z GPW Katowice Maczki, która jest mieszana z wodą ze zbiorników Warpie w dzielnicach Niedzieliska, Podłęże, Osiedle Stałe, Łubowiec oraz Długoszyn, zaopatrująca około 29 123 mieszkańców.

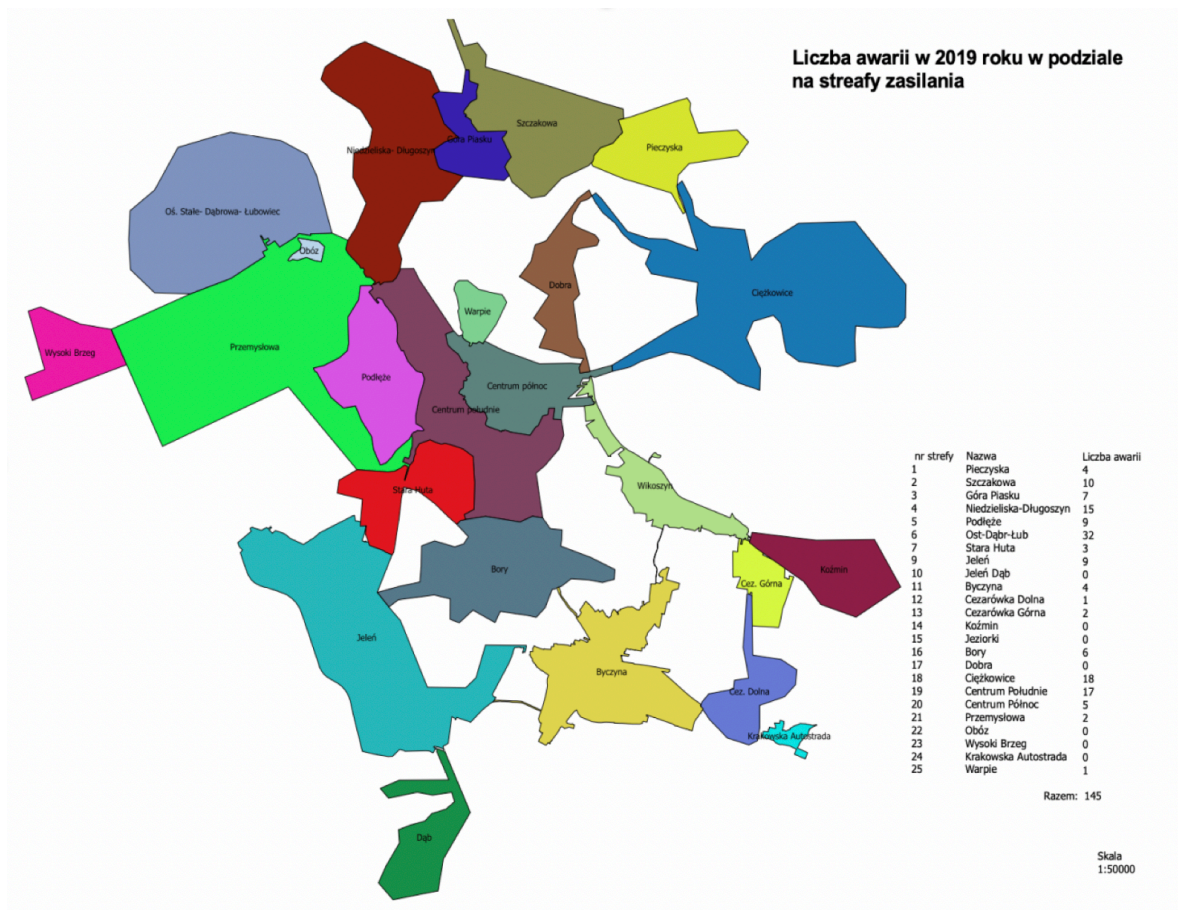


Rys. 30. Schemat systemu zaopatrzenia w wodę miasta Jaworzna

Uzdatniona woda w SZW Jaworzna dostarczana jest do mieszkańców siecią wodociągową o długości 853,32 km (stan na dzień 15.07.2020 r.), z czego sieć magistralna stanowi 3,9% (31,9 km), sieć rozdzielcza 52,9% (434,35 km) całkowitej długości przewodów wodociągowych. Natomiast, długość przyłączy wodociągowych wynosi 387,07 km (37,2%). W ostatnich latach zrealizowano inwestycje budowy nowej sieci wodociągowej w łącznej długości prawie 80 km, z czego ze środków inwestycyjnych Spółki tylko w 2019 r. wybudowano aż 37 km sieci. Duże zróżnicowanie wysokościowe obszaru zasilania w wodę, przyczyniło się do wydzielenia w SZW 25 stref DMA (District Metered Area, rysunek 31) objętych monitoringiem parametrów hydraulicznych i jakościowych. Wizualizacja mierzonych parametrów w systemie SCADA, pozwala na skuteczne zarządzanie infrastrukturą wodociągową SZW Jaworzna, mająca na celu szybką identyfikację występujących nieprawidłowości w funkcjonowaniu obiektów wodociągowych oraz awarii, co przekłada się na proces minimalizacji strat wody w systemie wynoszący obecnie ok. 10 % . Pod względem materiałowym sieć wodociągowa charakteryzuje się dużym zróżnicowaniem (tabela 9) z dominacją przewodów z polietylenu stanowiących aż 40 % całkowitej długości sieci.

Tabela 9. Charakterystyka materiałowa sieci wodociągowej miasta Jaworzna

Materiał	Długość [km]	Procent
PCV	43	10
Polietylen	174	40
Stal	120	28
Żeliwo	96	22
Suma	433	100



Rys. 31. Mapa stref zasilania miasta Jaworzna z podziałem na liczbę awarii w 2019 r.

5.1.4.2 Badania na nowej sieci wodociągowej oddawanej do użytkowania

Badania przeprowadzono na następujących 3 nowobudowanych odcinkach (rysunek 32):

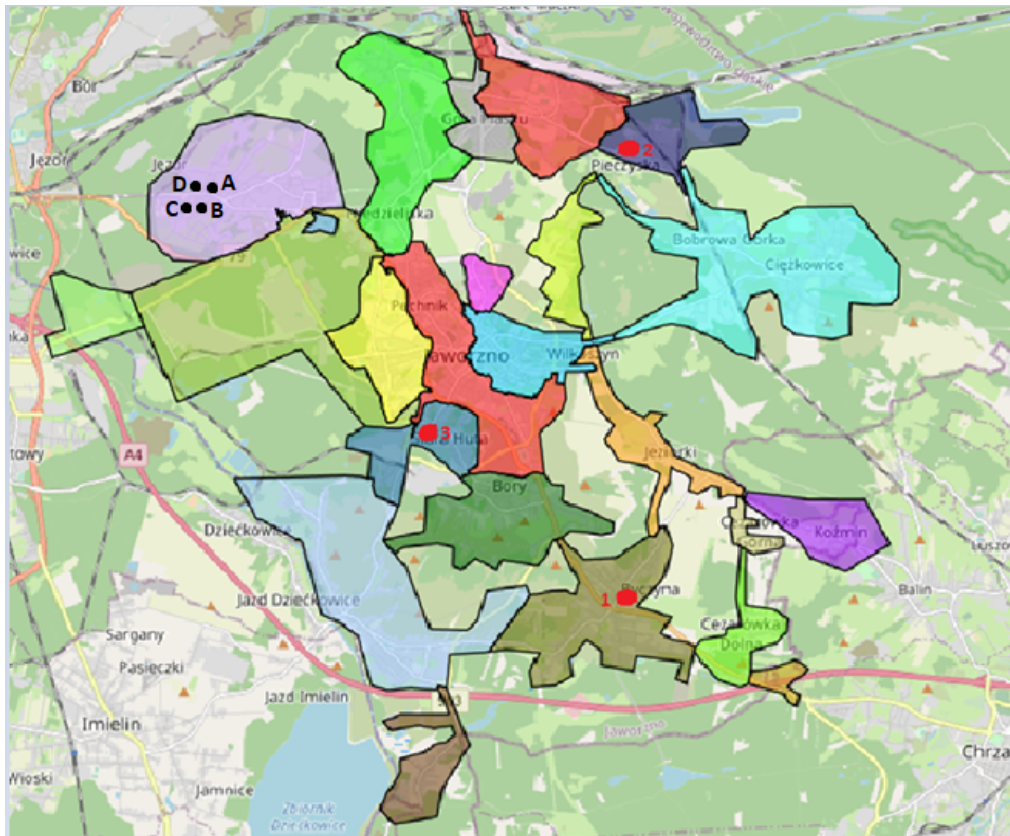
- Obiekt 1 - Odcinek rurociągu z tworzywa sztucznego PE o średnicy 110 mm i długości 100 mb wraz z odnogą o średnicy \varnothing 63 mm i długości 200 mb, znajdujący się w Jaworznie przy ul. Kościelnej
- Obiekt 2 - Odcinek rurociągu z tworzywa sztucznego PE o średnicy 110 mm i długości 100 mb, znajdujący się w Jaworznie przy ul. Solskiego
- Obiekt 3 - Odcinek rurociągu z tworzywa sztucznego PE o średnicy 110 mm i długości 100 mb, znajdujący się w Jaworznie przy ul. Gościnniej

5.1.4.3 Badania na sieci wodociągowej będącej w użytkowaniu

Badania przeprowadzono na następujących 4 użytkowanych odcinkach (rysunek 32):

- Obiekt A – czynny odcinek sieci wodociągowej w ul. Szczotki i Wodnej - odcinek sieci z żeliwa o długości 70,52 m i średnicy \varnothing 100 mm oraz odcinek sieci z tworzywa sztucznego PE o długości 104,1 m, o średnicy \varnothing 160 mm, skażony wodą podczas prac inwestycyjnych związanych z wymianą sieci wod-kan. Zawartość mikroorganizmów w wodzie wahała się od 200 NPL/100 ml do 10 NPL/100ml bakterii grupy coli w kilku badanych punktach na przyłączach oraz na hydrantach na sieci przesyłowej. Działania naprawcze trwały 15 dni. Liczba mieszkańców pozbawionych wody do spożycia wynosiła około 36 osób. Rurociąg żeliwny powyżej 50 lat eksploatacji (brak dokładnych danych).
- Obiekt B – czynny odcinek sieci wodociągowej w ul. Kolonijna, Emilii Plater, Stara Maszyna - odcinek sieci w ul. Kolonijnej z żeliwa o długości 551,0 m i średnicy \varnothing 100 mm, odcinek sieci w ul. Emilii Plater z żeliwa o długości 455,0 m i średnicy \varnothing 100 mm oraz odcinek sieci w ul. Stara Maszyna z żeliwa o długości 135,0 m i średnicy \varnothing 100 mm podczas prac inwestycyjnych związanych z wymianą sieci wod-kan. Zawartość mikroorganizmów w wodzie wahała się od 200 NPL/100 ml do 1 NPL/100ml bakterii grupy coli w kilku badanych punktach na przyłączach oraz na hydrantach na sieci przesyłowej. Działania naprawcze trwały 15 dni. Liczba mieszkańców pozbawionych wody do spożycia wynosiła około 312 osób. Rurociąg żeliwny powyżej 50 lat eksploatacji (brak dokładnych danych).

- Obiekt C – czynny odcinek sieci wodociągowej w ul. Wyspiańskiego i ul. Hałdy - odcinek sieci w ul. Wyspiańskiego z tworzywa sztucznego PE o długości 761,5 m i średnicy \varnothing 160 mm oraz w ul. Hałdy z tworzywa sztucznego PE o długości 112,1 m i średnicy \varnothing 110 mm, skażony wodą podczas prac inwestycyjnych związanych z wymianą sieci wod-kan. Zawartość mikroorganizmów w wodzie wahała się od 200 NPL/100 ml do 1 NPL/100ml bakterii grupy coli w kilku badanych punktach na przyłączach oraz na hydrantach na sieci przesyłowej. Działania naprawcze trwały 6 dni. Liczba mieszkańców pozbawionych wody do spożycia wynosiła około 219 osób. Rurociąg na ul. Wyspiańskiego jest eksploatowany od 2017 r., a na ul. Hałdy od 2018 r.
- Obiekt D – czynny odcinek sieci wodociągowej w ul. Jasiugi, ul. Wolna, ul. Szczotki - odcinek sieci w ul. Jasiugi z tworzywa sztucznego PCV i średnicy \varnothing 110 mm, ul. Wolna z tworzywa sztucznego PE o i średnicy \varnothing 110 mm oraz ul. Szczotki z tworzywa sztucznego PE i średnicy \varnothing 160 mm, skażony wodą podczas prac inwestycyjnych związanych z wymianą sieci wod-kan. łączna długość sieci 537 m. Zawartość mikroorganizmów w wodzie wahała się od 130 NPL/100 ml do 1 NPL/100ml bakterii grupy coli w kilku badanych punktach na przyłączach oraz na hydrantach na sieci przesyłowej. Działania naprawcze trwały 9 dni. Liczba mieszkańców pozbawionych wody do spożycia wynosiła około 78 osób. Rurociąg na ul. Wolnej i Jasiugi jest eksploatowany od 2019 r.



Rys. 32. Lokalizacja miejsc prowadzonych badań na nowej sieci (kolor czerwony) i będącej w użytkowaniu (kolor czarny)

5.2 Wybór kultur bakterii w procesie badawczym

W badaniach, których celem było określenie efektywności usuwania wybranych patogenów w procesie ozonowania wykorzystano wodę modelową. W tym celu w warunkach laboratoryjnych przygotowano wodę sztucznie zaszczepioną mikroorganizmami wskaźnikowymi identyfikowanymi w wodzie wodociągowej oraz wewnątrz przewodów stanowiących element podsystemu dystrybucji. Wodę modelową zawierającą mikroorganizmy wskaźnikowe wyhodowane w warunkach laboratoryjnych wykorzystano podczas prowadzenia badań w warunkach laboratoryjnych oraz w skali ułamkowo-technicznej. W warunkach rzeczywistych układ badawczy zasilano wodą wodociągową, a identyfikowane zanieczyszczenia pochodziły ze środowiska naturalnego, w którym prowadzono prace.

Do zaszczepiania wody wykorzystanej w warunkach laboratoryjnych i w skali ułamkowo-technicznej wyselekcjonowano poniższe kultury bakterii (tabela 12), które opisano w pkt. 3.1, a mianowicie:

- Escherichia coli,
- Paciorkowce kałowe,
- Clostridium,

- Ogólna liczba mikroorganizmów w 22°C,
- Bakterie grupy coli .

5.3 Analityczne procedury badawcze

Analizy jakości wody w czasie realizacji prac badawczych wykonano zgodnie z obowiązującymi procedurami analitycznymi (tabela 10).

Tabela 10. Procedury analityczne

Lp	Parametr	Norma	Niepewność pomiaru [% wartości parametrycznej]
1	temperatura	PB-54 Edycja 02/17.01.2018	2,6
2	mętność	PN-EN ISO 7027-1:2016-09	7,5
3	żelazo	PB-05 Edycja 02/17.01.2018	6,6
4	mangan	PB-06 Edycja 02/17.01.2018	9,1
5	chlorki	PN-ISO 9297:1994	2,8
6	ozon	PB-43 Edycja 01/15.02.2018	24,6
7	bromiany	PN-EN ISO 15061:2003	29,6
8	ogólna liczba mikroorganizmów w 22±2°C po 72 h	PN-EN ISO 6222:2004	22,36
9	bakterie grupy coli	PN-EN ISO 9308-2:2014-06	21,68
10	Escherichia coli	PN-EN ISO 9308-2:2014-06	20,22
11	Enterokoki	PN-EN ISO 7899-2:2004	23,17
12	Clostridium perfringens (łącznie ze sporami)	PN-EN ISO 14189:2016-10	21,62
13	Pseudomonas aeruginosa	PB-29 Edycja 02/17.01.2018	20,9

Temperatura i pH

W badaniach wykorzystywano przenośny pH-metr laboratoryjny typu pH 3110 ProfiLine produkcji WTW (rysunek 33), urządzenie pomiarowe jest wielofunkcyjne z ekranem do odczytu pH i temperatury wody. Za pomocą sondy SenTix 41, po kilku sekundach ustabilizowania następuje auto-odczyt wybranego parametru. Automatyczna kalibracja i funkcja auto-odczytu zapewnia stabilne i powtarzalne wyniki z dokładnością 2 miejsc po przecinku.



Rys. 33. Przenośny pH-metr laboratoryjny typu pH 3110 ProfiLine produkcji WTW

Mętność

W badaniach wykorzystywano mętnościomierz optyczny typu Hach 2100N produkcji Hach Lange (rysunek 34). Pomiar wykonuje się umieszczając w urządzeniu kuwetę z dobrze wymieszaną próbką. Po ustabilizowaniu próbki następuje auto-odczyt wyniku z wyświetlacza.



Rys. 34. Mętnościomierz optyczny Hach 2100N

Żelazo

Stężenie żelaza określono metodą 8008 FerroVer za pomocą testu Hach Lange 21057, z wykorzystaniem spektrofotometru typu DR 3900. Kwadratową kuwetę (o wymiarach 50 mm na 50 mm) napełniono próbką wody o pojemności 10 ml, a następnie dodawano odczynnik FerroVer Iron (1 saszetka). Wymieszaną ruchem wirowym próbkę odstawiono na 3 minuty. Po tym czasie dokonywano odczytu.

Mangan

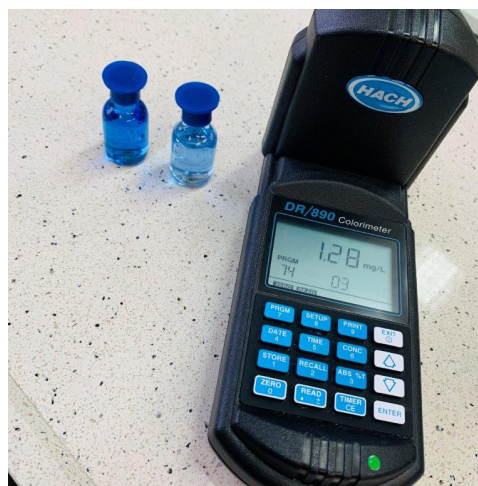
Stężenie manganu określono zgodnie z normami (tabela 10) za pomocą testu Hach Lange LCW 532 z wykorzystaniem spektrofotometru typu DR 3900. Metoda ta polega na zredukowaniu jonu manganu do postaci jonów manganu (II) za pomocą kwasu askorbinowego. W roztworach o odczynie słabo zasadowym jony manganu (II) wchodzi w reakcję z 1-(2-pirydylazo)-2-naftolem (PAN), tworząc związek o czerwono-pomarańczowej barwie. Pomiaru stężenia manganu dokonywano poprzez dodanie do zlewki jednej łyżeczki odczynnika LCW 532 A oraz po 1 ml roztworu LCW 532 B i 1 ml roztworu LCW 532 C. Po całkowitym wymieszaniu odczynników próbkę odstawiano na 2 min. Po tym czasie napełniono odpowiednią kuwetę i dokonywano odczytu.

Chlorki

Stężenie chlorków określano metodą Mohra zgodnie z normą (tabela 10). Metoda ta polega na miareczkowaniu próbki azotanem srebra w obecności chromianu potasu (K_2CrO_4) jako wskaźnika. Podczas miareczkowania wody zawierającej jony chlorkowe Cl^- dochodziło do wytrącania się z roztworu osadu $AgCl$ za pomocą mianowanego roztworu $AgNO_3$ o stężeniu $0,02 \text{ mol/dm}^3$. Jako wskaźnika końca miareczkowania używano 1 ml 10 % roztworu K_2CrO_4 (4-5 kropel). Gdy cała ilość jonów Cl^- zostaje wytrącona, nadmiar roztworu $AgNO_3$ wiąże chromian potasu, tworząc chromian srebra (Ag_2CrO_4), którego czerwono-brunatne zabarwienie wskazuje na koniec miareczkowania.

Ozon

Ozon oznaczano (tabela 10) z wykorzystaniem testów Accuvac. Istotą zastosowanych testów jest próżnia w szczelnie zamkniętej szklanej butelce zawierającej odmierzoną ilość odczynnika Indigo. Pomiaru dokonywano niezwłocznie po pobraniu próbki wody przez zanurzenie końcówki ampułki w świeżo pobranej próbce. Poprzez delikatnie odłamanie końcówki ampułki, w której wytworzone podciśnienie powoduje wessanie odpowiedniej ilości wody do wnętrza następuje dokładne wymieszanie badanej wody z reagentem. Próbka zabarwia się na kolor błękitny, a intensywność zabarwienia jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia ozonu w wodzie. Stężenie ozonu na podstawie uzyskanej intensywności zabarwienia odczytywano na kolorymetrze HACH DR 890 (rysunek 35).



Rys. 35. Stanowisko pomiarowe zawartości ozonu w próbce, kolorymetr HACH DR 890

Escherichia coli i bakterie grupy coli

Escherichia coli oraz bakterie grupy coli oznaczano w wodzie zgodnie z (tabela 10) metodą najbardziej prawdopodobnej liczby. Zasada stosowania tej metody do wykrywania Escherichia coli oparta jest na zdolności bakterii do wytwarzania enzymu β -D-glukuronidazy. Natomiast bakterie grupy coli należą do Enterobacteriaceae, które wytwarzają enzym β -D-galaktozydazę. W celu wykonania oznaczenia porcję suchego podłoża z kapsułki rozpuszczano w 100 ml próbki (w zależności od szacowanej liczby bakterii była to woda pobrana bezpośrednio z układu lub jej rozcieńczenie). Próbkę z podłożem delikatnie wstrząsano do całkowitego wymieszania oraz rozpuszczenia podłoża i wlewano do tacki Quanti-Tray lub Quanti-Tray/2000. Tacki zgrzewano, a następnie inkubowano w temperaturze $36\pm 2^\circ\text{C}$ przez 18 do 22 godzin. Tacki, które po inkubacji wykazywały zabarwienie żółte takie samo, lub bardziej intensywne niż we wzorcu uznaje się za dodatnie dla bakterii grupy coli, natomiast żółto zabarwione studzienki wykazujące jakąkolwiek fluorescencję za dodatnie dla bakterii Escherichia coli. Najbardziej prawdopodobną liczbę (NLP) identyfikowanych bakterii określano przy użyciu tablic.

Enterokoki kałowe

Enterokoki kałowe (paciorkowce) oznaczano zgodnie z normą (tabela 10) metodą filtracji membranowej. Próbkę wody o objętości 100 ml filtrowano przez filtr membranowy o wielkości porów $0,45\ \mu\text{m}$. Wielkość porów gwarantowała zatrzymanie bakterii na powierzchni filtra. Filtr umieszczono na stałym podłożu selektywnym zawierającym azydek sodu i chlorek 2,3,5-trifenyloctetrazoliowy (agar Slanetz-Bartley, granulaty z firmy Merck). Próbkę inkubowano w temperaturze $36\pm 2^\circ\text{C}$ przez 44 ± 4 godziny. Po inkubacji za typowe uznawano wszystkie wyrosłe kolonie o barwie czerwonej, kasztanowej lub różowej. W celu potwierdzenia przeniesiono filtr na płytkę wypełnioną agarem z żółcią, eskuliną i azydkiem wg PN EN ISO 7899-2:2002 i inkubowano w temperaturze $44\pm 0,5^\circ\text{C}$ przez 2 godziny. Za potwierdzone kolonie Enterokoków kałowych uznawano wszystkie, wokół których podłoże przybrało barwę od jasnobrażowej do czarnej, co oznacza reakcję dodatnią.

Clostridium perfringens

Oznaczanie ilościowe *Clostridium perfringens* wykonano zgodnie z normą (tabela 10) metodą filtracji membranowej. Metoda ta podobnie jak oznaczanie paciorkowców kałowych, polega na filtracji odmierzonej objętości próby wody przez filtr membranowy o średnicy porów 0,45 µm, gwarantującej zatrzymanie przetrwalników *Clostridium* na powierzchni filtra. Następnie filtr membranowy inkubowano się na selektywnym podłożu agarowym w warunkach beztlenowych w temperaturze 44 °C ±1°C przez okres 21 h ± 3h. Charakterystyczne kolonie (czarne, szare do żółtobrązowych) zliczano. W procedurach analitycznych przeprowadzano dodatkowo badania potwierdzające.

Pseudomonas aeruginosa

Wykrywanie i oznaczanie ilościowe *Pseudomonas aeruginosa* wykonywano metodą testu Pseudalert™. Test ten oparty jest na technologii enzymów bakteryjnych, która umożliwia wykrycie *Pseudomonas aeruginosa* na skutek hydrolizy fluorogennego substratu wskaźnikowego charakterystycznego dla tej bakterii. Użycie tacek Quanti-Tray™ wraz ze specyficzną dla tej bakterii pożywką umożliwia oznaczanie ilościowe drobnoustrojów w próbach o objętości 100 ml. Test Pseudalert™ umożliwia wykrycie od 1 -2420 NPL dla próbek nierozcieńczonych, a stosując rozcieńczenie można rozszerzyć zakres metody nawet do 2 000 000 NPL w 100 ml.

Ogólną liczbę mikroorganizmów w 22±2°C po 72 h

Ogólną liczbę mikroorganizmów oznaczano zgodnie z normą (tabela 10) metodą posiewu na agarze odżywczym. Przygotowane próby rozcieńczano, a następnie szczepiono podłoża hodowlane umieszczone na płytkach Petriego. Część prób inkubowano w temperaturze 22 ± 2 °C przez 68 godzin. Po inkubacji zgodnie z procedurą ISO 8199 przeliczano kolonie na każdej płytce, określając tym samym liczbę jednostek tworzących kolonię.

5.4 Etapy i zakresy prac badawczych

Dla pełnego rozpoznania możliwości wykorzystania ozonu jako efektywnego czynnika dezynfekcyjnego sieci wodociągowej zaplanowano eksperyment badawczy składający się z trzech etapów:

- Etap I – badania w warunkach laboratoryjnych,
- Etap II – badania w skali ułamkowo-technicznych,
- Etap III – badania w warunkach rzeczywistych.

5.4.1 Etap I – badania w warunkach laboratoryjnych

Układ badawczy zasilano odgazowaną wodą wysokoozonowaną pochodzącą z mobilnego systemu ozonowania wody SPID, przy czym napełnianie przewodu rozpoczynano dopiero po ustabilizowaniu się warunków pracy systemu ozonowania. Wykorzystując możliwości zastosowanego systemu ozonowania, układ badawczy umożliwiał dobór ciśnienia panującego wewnątrz badanego przewodu. Wykorzystany w badaniach system SPID, w zależności od potrzeb zasilany był wodą ze zbiornika o pojemności 1 m³, lub wodą z sieci wodociągowej. Zainstalowanie zbiornika było niezwykle istotne, szczególnie na etapie badań laboratoryjnych, podczas których w celu ograniczenia wpływu czynników zewnętrznych, układ zasilano wodą destylowaną oraz o zróżnicowanym odczynie i pH. W skali laboratoryjnej przeprowadzono analizę trwałości ozonu oraz określono skuteczność ozonowania modelowego odcinka sieci w usuwaniu wybranych patogenów biologicznych.

Pierwszy etap polegał na określeniu wpływu wybranych parametrów jakości wody na efektywność usuwania patogenów oraz czasu rozkładu ozonu. Schemat blokowy badań w warunkach laboratoryjnych przedstawiono na rysunku 36.

Podczas realizacji części pierwszej – określenie czasu rozkładu ozonu w wodzie, wykonano trzy serie badawcze:

- **Seria I** - określenie czasu rozkładu ozonu w wodzie destylowanej – 3 cykle badawcze, W pierwszym cyklu badawczym układ zasilono wodą destylowaną o temperaturze 13,2 °C, do której wprowadzano ozon w dawce 1,65 mg/dm³. W odstępach czasowych charakterystycznych dla danego cyklu badawczego pobierano 10 ml wody z układu, celem określenia resztkowej zawartości ozonu. Jednocześnie dokonywano pomiaru temperatury wody, jej odczynu pH oraz ciśnienia panującego wewnątrz modelowego przewodu wodociągowego. Temperatura, odczyn oraz ciśnienie wody to parametry wskazywane przez wielu autorów, jako parametry determinujące proces rozkładu ozonu w wodzie [40-46]. Podczas całego eksperymentu utrzymano odczyn pH i temperaturę wody na stałym poziomie.

W drugim cyklu badawczym początkowe warunki w przewodzie ustalono w taki sposób, że odczyn i ciśnienie pozostały na takim samym poziomie tj. odczyn pH = 5,9, ciśnienie wewnątrz badanego przewodu 4 atm. Niestety, ze względów technicznych nie udało się utrzymać temperatury wody na tym samym poziomie co w cyklu I. W cyklu II temperatura wody wynosiła 12,2 °C, czyli była o jeden stopień niższa niż w cyklu I. Początkowe stężenie ozonu jakie udało się uzyskać w cyklu II wynosiło 0,55 mg/dm³

Trzeci cykl badań w ramach serii I, w którym jako medium wykorzystano również wodę destylowaną została przeprowadzona przy ciśnieniu początkowym 1 atm. i temperaturze wody

9,8 °C. Odczyn wody wynosił pH = 5,8, a początkowe stężenie ozonu było równe 0,92 mg/l (tabela DI 1). Kontrola wykonana po 2 minutach potwierdziła poprawność uzyskanego wyniku, podczas drugiego poboru stężenie ozonu wynosiło 0,87 mg/l. Tę serię badawczą prowadzono w czasie czterech godzin, przy czym dla lepszej obserwacji zjawiska i wykluczenia istotnych błędów analitycznych, wybrane 3 pobory (z godzin: 9.50, 11.50 i 12.20) dublowano.

- **Seria II** - określenie czasu rozkładu ozonu w wodzie wodociągowej – 3 cykle badawcze, Opisaną powyżej metodykę zastosowano również w drugiej serii badawczej, przy czym w tej serii układ zasilano wodą wodociągową, której skład zaprezentowano w tabeli 11.

Tabela 11. Skład wody wodociągowej wykorzystanej w drugiej serii badawczej.

Parametr	Jednostka	Wartość
Odczyn	-	7,6
Przewodność	µS	772
Twardość ogólna	mg CaCO ₃ /l	356
Zasadowość	mval/l	4,9
Chlorki	mg/l	42,1
Siarczany	mg/l	84
Indeks nadmanganianowy	mg O ₂ /l	<0,50
Chlor wolny	mg/l	0,1 - 0,36

Podobnie jak w poprzedniej serii I, w odstępach czasowych pobierano próbki wody z układu, celem określenia resztkowej zawartości ozonu, a tym samym określenia czasu rozkładu ozonu, tym razem w wodzie wodociągowej.

- **Seria III** - określenie czasu rozkładu ozonu w wodzie wodociągowej zaszczerpionej mikroorganizmami patogennymi – 3 cykle badawcze. Zakres wykonanych badań mikrobiologicznych obejmował analizy ilości następujących mikroorganizmów: Bakterie grupy coli, Escherichia coli, Paciorkowce kałowe, Clostridium oraz Pseudomonas. Po poborze próbek do analiz mikrobiologicznych, przez układ przepuszczono wodę z ozonem. Założono, że wewnątrz przewodu powinna nastąpić całkowita wymiana wody, tak aby woda z ozonem wypełniła cały przewód. Odgazowaną wodę wysokoozonowaną dozowano do wody wodociągowej, której skład zaprezentowano w tabeli 11. W odstępach czasowych właściwych dla poszczególnych serii, pobierano próby wody do badań (10 ml w celu określenia stężenia ozonu i 250 ml do badań

mikrobiologicznych). W pobranych próbach wody wykonano analizy mikrobiologiczne oraz oznaczono ozon resztkowy. Przyjętą procedurę powtórzono trzykrotnie, zmieniając czas pomiędzy poszczególnymi poborami.

Stan mikrobiologiczny zaszczepionej wody wodociągowej jest zaprezentowany w tabeli 12. Odnotowane wartości powyżej 2420 NPL/100 ml jak i powyżej 100 jtk/100ml wynikają z zakresu oznaczenia i przyjętej metody rozcieńczeń. Trudno zatem jednoznacznie określić ilość mikroorganizmów w wodzie, niemniej jednak można przyjąć określony poziom jako bardzo wysoki, wymagający zastosowania procesów dezynfekcji celem eliminacji potencjalnych patogenów z wody.

Tabela 12. Stan mikrobiologiczny wody poddanej procesowi ozonowania seria III – cykl badawczy I

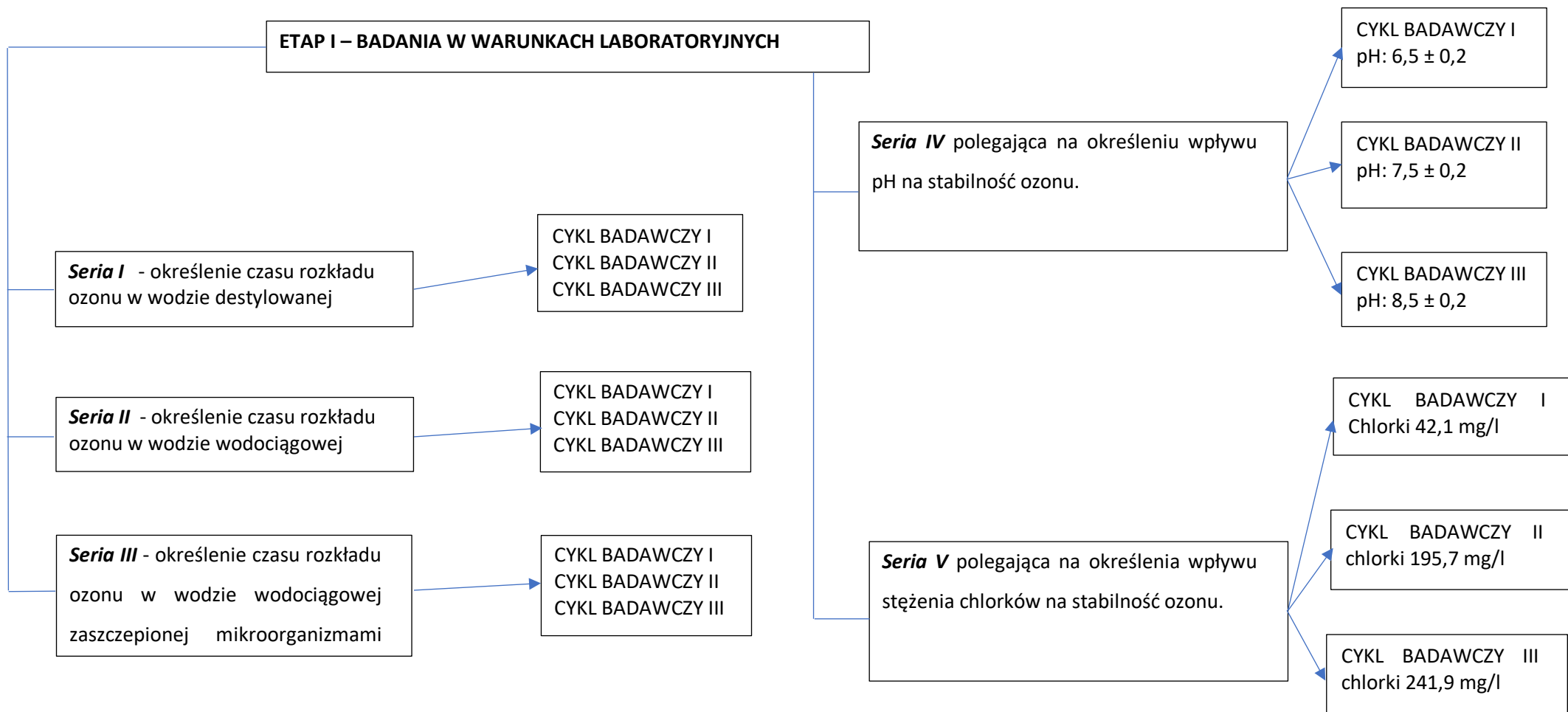
Bakterie z grupy Coli	Escherichia coli	Enterokoki	Clostridium	Pseudomonas
NPL/100 ml	NPL/100 ml	jtk/100 ml	jtk/100 ml	NPL/100 ml
>2420	>2420	>100	>100	>2420

Realizacja części drugiej – określenie wpływu wybranych parametrów wody na stabilność ozonu, wymagała przeprowadzenia kolejnych dwóch serii badawczych:

- **Seria IV** polegająca na określeniu wpływu pH. Badania przeprowadzono w 3 cyklach badawczych dla pH: $6,5 \pm 0,2$; $7,5 \pm 0,2$ oraz $8,5 \pm 0,2$.

Układ zasilano wodą z sieci wodociągowej, której pH wynosiło 7,49, lub ze zbiornika, w którym dokonywano korekty odczynu do założonego poziomu. Na tym etapie badań założono 3 poziomy pH: $6,5 \pm 0,2$; $7,5 \pm 0,2$ oraz $8,5 \pm 0,2$. Doświadczalnie ustalono, iż dla podwyższenia pH do poziomu 8,5 konieczne jest dozowania 1:1 NaOH w ilości 40 ml na 1 m³ wody. Z kolei dla obniżenia pH do poziomu 6,5 do wody w zbiorniku dodawano 85% kwas ortofosforowy w ilości 80 ml na 1 m³ wody.

- **Seria V** polegająca na określenia wpływu stężenia chlorków. Badania przeprowadzono w 3 cyklach badawczych dla stężeń chlorków na poziomie: 42,1, 195,7 oraz 241,9 mg/l.



Rys.36. Schemat blokowy badań w warunkach laboratoryjnych

5.4.2 Etap II – badania w skali ułamkowo-technicznej

W badaniach prowadzonych w etapie II wykorzystano dwa równoległe układy badawcze. W każdym układzie wykonano po cztery tożsame cykle badawcze. Schemat blokowy badań w skali ułamkowo – technicznej przedstawiono na rysunku 37.

- **Seria I** - wykorzystano stary skorodowany przewód stalowy (stanowisko 1, rysunek 26), do przeprowadzenia następujących cykli badawczych:

Cykl badawczy I - polegający na określeniu wpływu odczynu na efektywność usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej płynącej w starych podsystemach dystrybucji. Badanie przeprowadzono dla pH=6,5. Doświadczalnie ustalono, iż dla obniżenia pH do poziomu 6,5 do wody w zbiorniku dodawano 85% kwas ortofosforowy w ilości 80 ml na 1 m³ wody. Wyniki w tym cyklu przedstawia tabela DII 4.

Cykl badawczy II - polegający na określeniu wpływu odczynu na efektywność usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej płynącej w starych podsystemach dystrybucji. Badanie przeprowadzono dla pH = 9,5 W tym cyklu badawczym układ zasilano wodą ze zbiornika (podobnie jak w badaniach laboratoryjnych), w którym dokonano korekty odczynu do wartości pH = 9,5. Doświadczalnie ustalono, iż dla podwyższenia pH do poziomu 9,5 konieczne jest dozowania 1:1 NaOH w ilości 40 ml na 1 m³. Wyniki w tym cyklu przedstawia tabela DII 5.

Cykl badawczy III - polegający na określenia wpływu stężenia chlorków na efektywność usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej płynącej w starych podsystemach dystrybucji. Badanie przeprowadzono dla stężenia chlorków 41,1 mg/l. Wyniki przedstawiono w tabeli DII 6.

Cykl badawczy IV - polegający na określenia wpływu stężenia chlorków na efektywność usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej płynącej w starych podsystemach dystrybucji. Badanie przeprowadzono podając do układu wodę z ujęcia Jarosław Dąbrowski, w której stężenie chlorków wynosiło około 325 mg/l. Wyniki badań przedstawia tabela DII 7.

- **Seria II** – wykorzystano nowy przewód PE (stanowisko 2, rysunek 26), do przeprowadzenia następujących cykli badawczych:

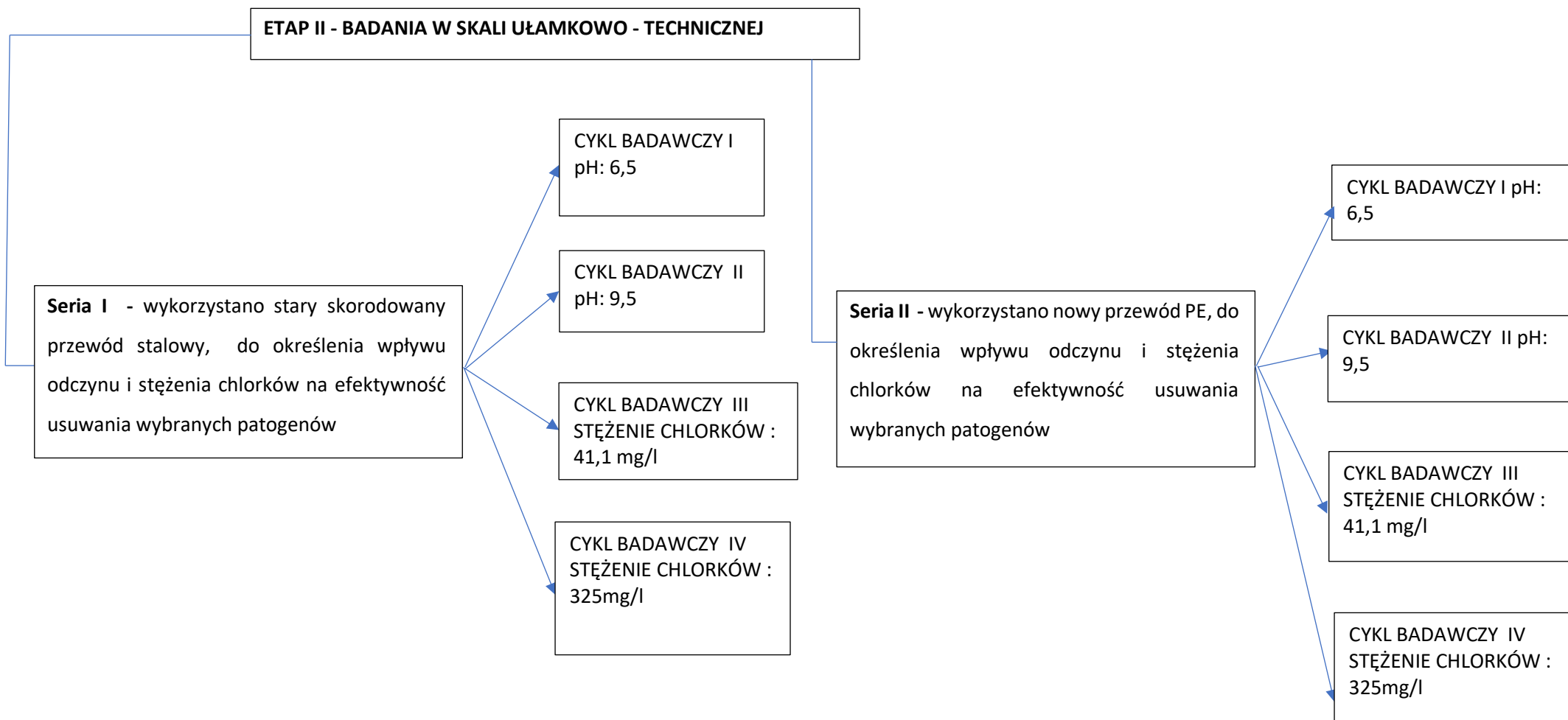
Cykl badawczy I - polegający na określeniu wpływu odczynu na efektywność usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej płynącej w nowych podsystemach dystrybucji. Badanie przeprowadzono dla pH: 6,5. Wyniki badań przedstawia tabela DII 8.

Cykl badawczy II - polegający na określeniu wpływu odczynu na efektywność usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej płynącej w nowych podsystemach dystrybucji. Badanie przeprowadzono dla pH: 9,5. Wyniki badań przedstawia tabela DII 9.

Cykl badawczy III - polegający na określenia wpływu stężenia chlorków na efektywność usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej płynącej w nowych podsystemach dystrybucji. Badanie przeprowadzono dla stężenia chlorków: 41,1 mg/l. Wyniki badań przedstawia tabela DII 10.

Cykl badawczy IV - polegający na określenia wpływu stężenia chlorków na efektywność usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej płynącej w nowych podsystemach dystrybucji. Badanie przeprowadzono dla stężenia chlorków: 325 mg/l. Wyniki badań przedstawia tabela DII 11.

.



Rys. 37. Schemat blokowy badań w skali ułamkowo – technicznej

Sposób przygotowywania wody zaszczepionej patogenami na stanowisku badawczym w skali laboratoryjnej i ułamkowo - technicznej.

Wodę z zawartością czystych kultur bakterii wykorzystywaną do skażenia przewodów modelowych przygotowywano w laboratorium mikrobiologicznym na około 24 godziny przed wykonywaniem badań. Podczas prowadzenia badań w skali laboratoryjnej, pobierano 100 ml modelowej wody, którą wprowadzano do przewodu i następnie całość wstrząsano w celu rozprowadzenia mikroorganizmów wewnątrz analizowanego odcinka przewodu. Następnie przewód dopełniano wodą wodociągową i dokonywano poboru tzw. próby zerowej czyli próby, która miała odzwierciedlić warunki panujące w przewodzie przed rozpoczęciem prób dezynfekcji. Podczas badań w skali ułamkowo – technicznej i laboratoryjnej, 50 ml wody modelowej mieszano z 1 l wody wodociągowej i tak przygotowany roztwór wprowadzano do przewodów modelowych. Rozprowadzano wodę wewnątrz poprzez kilkukrotne podnoszenie końcówek przewodu i okręcenie przewodów wzdłuż własnej osi. Następnie przewód dopełniano wodą wodociągową i pobierano tzw. próbę zerową do analiz mikrobiologicznych. Wszystkie próby wody pobierano zgodnie z instrukcją pobierania, postępowania i przechowywania określoną w normach EN 25667-2 oraz EN ISO 5667-3. Badane próby pobierano do sterylnych pojemników, pojemniki zamykano i w czasie nieprzekraczającym 5 godzin wykonywano posiewy. W czasie magazynowania próby przechowywano w temperaturze $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$. Analizy mikrobiologiczne wykonywano zgodnie z obowiązującymi normami (tabela 10).

5.4.3 Etap III – badania w warunkach rzeczywistych

W tych badaniach skupiono się na usuwaniu wybranych patogenów z wody wodociągowej w nowych sieciach, które mają być oddane do użytkowania (seria I) oraz w funkcjonujących sieciach wodociągowych, w rzeczywistych warunkach (seria II). Schemat blokowy badań w warunkach rzeczywistych przedstawiono na rysunku 38.

- **Seria I** – polegająca na określeniu efektywności usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej przed oddaniem nowego przewodu wodociągowego do eksploatacji. Badanie przeprowadzono w następujących trzech cyklach badawczych:

Cykl badawczy I - przeprowadzono na nowym rurociągu z tworzywa sztucznego PE przy ul. Kościelnej w Jaworznie (obiekt 1).

Cykl badawczy II - przeprowadzono na nowym rurociągu z tworzywa sztucznego PE przy ul. Solskiego w Jaworznie (obiekt 2).

Cykl badawczy III - przeprowadzono na nowym rurociągu z tworzywa sztucznego PE przy ul. Gościnniej w Jaworznie (obiekt 3).

Cykle badawcze I – III przeprowadzono na rurociągach wykonanych z tworzywa sztucznego. Przed przystąpieniem do dezynfekcji ozonem, przeprowadzono płukanie wodociągu. Polegało ono na tym, że z jednej strony podłączono wodę z hydrantu, a z drugiej strony utrzymywano wolny wylew. Płukanie prowadzono przez okres 20 min, pod ciśnieniem ok. 4 atm. Po tym czasie zamknięto wypływ wody oraz zasilanie wody. Następnie pobrano próbki wody do badań mikrobiologicznych z hydrantu (wyniki tych badań są przedstawione w tabelach, przed wprowadzeniem odgazowanej wody wysokoozonowanej z urządzenia mobilnego SPID). Kolejnym etapem było wprowadzenie do rurociągu odgazowanej wody wysokoozonowanej (o stężeniu ozonu $1,3 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$) z mobilnego urządzenia SPID, poprzez hydrant zasilający, do czasu wypływu wody na hydrancie z drugiej strony rurociągu. Następnie zakręcono wodę wysokoozonowaną z równoczesnym zamknięciem wylewu z hydrantu. W określonych odstępach czasu pobierano próbki wody do badań mikrobiologicznych oraz sprawdzano za każdym razem poziom ozonu resztkowego. Wyniki badań serii I przedstawione są w tabelach D II 12, D II 13 i D II 14.

- **Seria II** - polegająca na określeniu efektywności usuwania wybranych patogenów ze skażonej mikrobiologicznie wody wodociągowej, zrealizowano na obiekcie będącym rzeczywistym przewodem sieci wodociągowej w ciągłej eksploatacji. Badanie przeprowadzono w następujących czterech cyklach badawczych:

Cykl badawczy I - Odcinki sieci z żeliwa i z tworzywa sztucznego PE w ul. Szczotki i ul. Wodnej (obiekt A), w których woda została skażona podczas prac inwestycyjnych związanych z wymianą sieci wodociągowej w rejonie oddziaływania. Wartości mikrobiologiczne wody wahały się od 200 NPL/100 ml bakterii grupy coli do 10 NPL/100ml w kilku badanych punktach na przyłączach oraz na hydrantach na sieci przesyłowej. Ozonowanie sieci rozpoczęto o godz. 18.30. Urządzenie SPID wprowadzało wodę wysokoozonowaną na skrzyżowaniu ul. Katowickiej z ul. Wyspiańskiego poprzez hydrant podziemny. Punktem kontrolnym zawartości ozonu resztkowego wtłoczonego do sieci był usytuowany w ul. Wodnej 4 hydrant podziemny. Zadana dawka na urządzeniu SPID wynosiła $1,3 \text{ mg/l}$ ozonu. Stały przepływ wody ze SPID wynosił $3 \text{ m}^3/\text{h}$ (tabela D II 15).

Cykl badawczy II – Odcinki sieci z żeliwa w ul. Kolonijnej , ul. Emilii Plater oraz w ul. Stara Maszyna (obiekt B), w których wodą została skażona podczas prac inwestycyjnych związanych z wymianą sieci wodociągowej w rejonie oddziaływania. Wartości mikrobiologiczne wody wahały się od 200 NPL/100 ml, bakterii grupy coli do 1 NPL/100ml w kilku badanych punktach na przyłączach oraz na hydrantach na sieci przesyłowej. Ozonowanie sieci rozpoczęto o godz. 17.00. Dezynfekcja sieci wodociągowej ozonem obejmowała trzy ulice: E. Plater, ul. Stara Maszyna i ul. Kolonijna, połączone w obiegu. Wiek sieci wodociągowej szacuje się na ponad 50 lat. Do dezynfekcji tych ulic uruchomiono dwa urządzenia SPID.

SPID 1

Zadana dawka na urządzeniu SPID wynosiła 1,3 mg/l ozonu. Stały przepływ wody ze SPID wynosił 3 m³/h. Pierwsze urządzenie do dezynfekcji umieszczono przy ul. Katowickiej i ul. Plater, gdzie wtłaczano wodę z ozonem poprzez hydrant podziemny. Początek ozonowania godz. 17.00. Wyniki tych pomiar są zestawione w tabeli D II 16.

SPID 2

Zadana dawka na urządzeniu SPID wynosiła 1,3 mg/l ozonu. Stały przepływ wody ze SPID wynosił 3 m³/h. Drugie urządzenie wtłaczało wodę z ozonem w punkcie w ul. E. Plater 28 do hydrantu podziemnego w stronę ul. Kolonijnej i E. Plater. Punktami kontrolnymi zawartości wtłoczonego ozonu do sieci były hydranty w ul. E. Plater 10, ul. Kolonijna 10 i 31 oraz źródło uliczny w ul. E. Plater 4. W wyniku awarii wodociągowej prace zostały wstrzymane. Po usunięciu awarii w ul. Kolonijnej ponownie przystąpiono do dezynfekcji odcinka od strony ul. E. Plater 28. Ozonowanie sieci rozpoczęto o godz. 22.00. Wyniki tych pomiar są zestawione w tabelach D II 17, . D II 18 i D II 19.

Cykl badawczy III - Odcinki sieci z tworzywa sztucznego PE w ul. Wyspiańskiego oraz w ul. Hałdy (obiekt C), w których woda została skażona podczas prac inwestycyjnych związanych z wymianą sieci wodociągowej w rejonie ich oddziaływania. Odcinek sieci w ul. Wyspiańskiego z tworzywa sztucznego PE o długości 761,5 m i średnicy Ø 160 mm oraz w ul. Hałdy z tworzywa sztucznego PE o długości 112,1 m i średnicy Ø 110 mm. Wartości mikrobiologiczne wody wahały się od <200 NPL/100 ml bakterii grupy coli do 1 NPL/100ml w kilku badanych punktach na przyłączach oraz na hydrantach na sieci przesyłowej.

Ozonowanie sieci rozpoczęto o godz. 14.00. Dezynfekcja sieci wodociągowej ozonem obejmowała ul. Wyspiańskiego i ul. Hałdy- końcówka sieci. Wszystkie zasowy do przyłączy sprawne, zamknięte. Do dezynfekcji tych ulic uruchomiono dwa urządzenia SPID

SPID 1

Umieszczono przy ul. Wyspiańskiego 2, gdzie wtłaczano wodę z ozonem do hydrantu podziemnego na odcinku 460 mb. Zadana dawka na urządzeniu SPID wynosiła 1,3 mg/l ozonu. Stały przepływ wody ze SPID wynosił 3 m³/h. Początek ozonowania godz. 14.00.

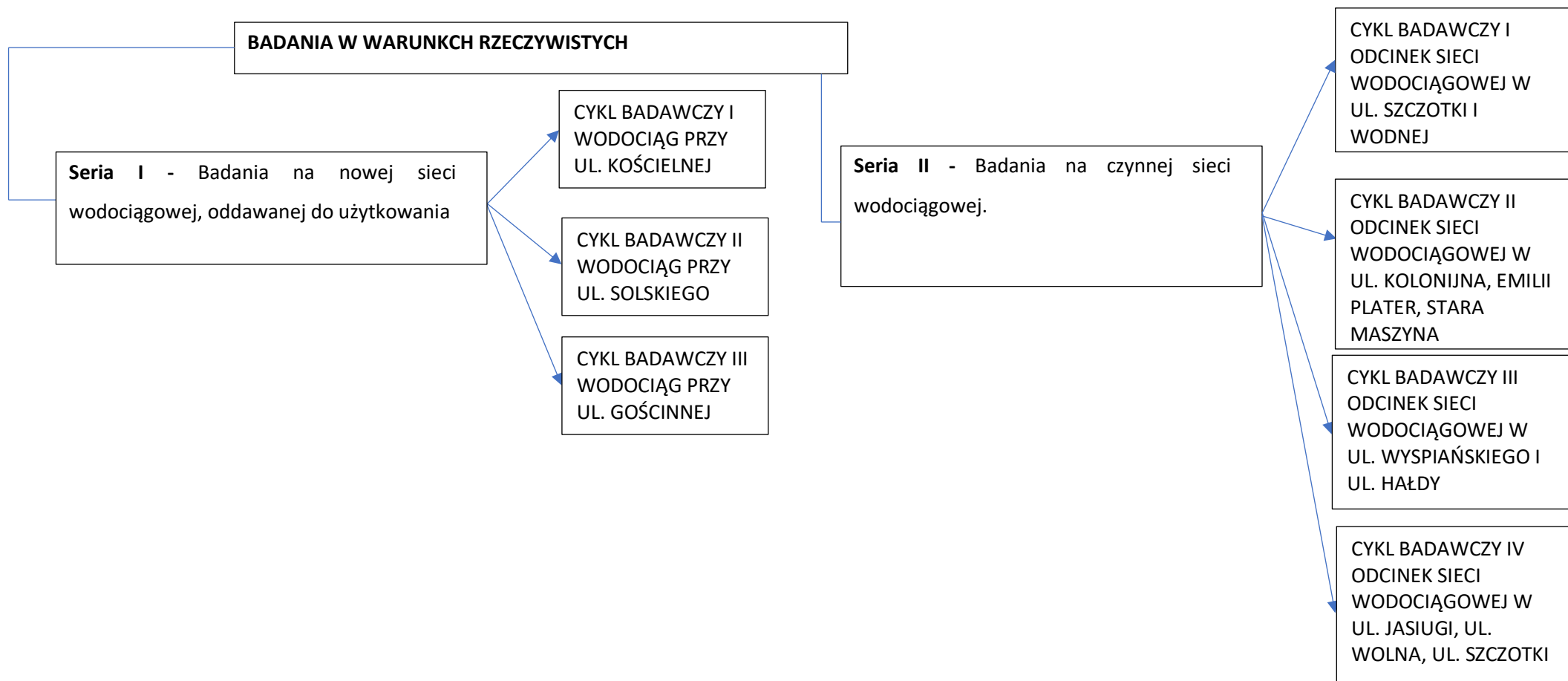
SPID 2

Umieszczono przy ul. Wyspiańskiego 40, gdzie wtłaczano wodę z ozonem do hydrantu podziemnego na odcinku 405 mb. Zadana dawka na urządzeniu SPID wynosiła 1,3 mg/l ozonu. Stały przepływ wody ze SPID wynosił 3 m³/h. Początek ozonowania godz. 14.00.

Wyniki tych pomiar są zestawione w Tabelach D II 20, . D II 21, D II 22 i D II 23.

Cykl badawczy IV - Odcinki sieci w ul. Jasiugi z tworzywa sztucznego PCV oraz 2 przewody z PE ul. Wolna i w ul. Szczotki, w których woda została skażona podczas prac inwestycyjnych związanych z wymianą sieci wodociągowej w rejonie ich oddziaływania. Wartości mikrobiologiczne wody wahały się od 130 NPL/100 ml bakterii grupy coli do 1 NPL/100ml, w kilku badanych punktach na przyłączach oraz na hydrantach na sieci przesyłowej. Ozonowanie sieci rozpoczęto o godz. 14.00. Zadana dawka na urządzeniu SPID wynosiła 1,3 mg/l ozonu. Stały przepływ wody ze SPID wynosił 3 m³/h. Do dezynfekcji tych ulic uruchomiono jedno urządzenie SPID.

Wyniki tych pomiar są zestawione w Tabelach D II 24, D II 25, D II 26 i D II 27.



Rys. 38. Schemat blokowy badań w warunkach rzeczywistych

6. EKSPERYMENT BADAWCZY - Dyskusja Wyników

6.1 Badania laboratoryjne - dyskusja wyników

6.1.1 Analiza trwałości ozonu w wodzie destylowanej- seria I

Zawartość minerałów w wodzie jest jednym z czynników, który może wpływać na czas retencji i rozpuszczalność ozonu w wodzie [97, 3, 102, 81, 43, 40, 24, 11]. Czas retencji ozonu w wodzie jest jednym z kluczowych parametrów opisujących właściwości procesu ozonowania [37]. Prawidłowe oszacowanie tego parametru jest niezbędnym z punktu widzenia właściwego planowania, optymalizacji i stałego dostosowywania procesu ozonowania do aktualnych warunków. Ze względu na fakt, iż jest to parametr bardzo wrażliwy na skład chemiczny wody, pierwszą serię badań w warunkach laboratoryjnych przeprowadzono z wykorzystaniem wody destylowanej (określenie trwałości ozonu w warunkach stabilnych, bez zakłóceń powodowanych czynnikami zewnętrznymi).

Seria I – cykl badawczy I

Wyniki badań zaprezentowano w Dodatku I (tabela DI 1). W pierwszym cyklu badawczym zauważalne spadki stężenia ozonu odnotowano dopiero po 30 minutach, z początkowego poziomu 1,65 mg/dm³, stężenie ozonu spadło do wartości 1,56 mg/dm³. Od tego momentu zaobserwowano systematyczny spadek poziomu stężenia ozonu. Niemniej jednak, po 205 minutach od rozpoczęcia eksperymentu w wodzie nadal identyfikowano ozon, jego stężenie przyjmowało wartość 0,17 mg/dm³. Konieczność przerwania eksperymentu, ze względu na brak wystarczającej ilości wody do kolejnych poborów prób, nie pozwalała na określenie całkowitego czasu rozkładu ozonu w pierwszym cyklu badawczymi. Jeżeli chodzi o ciśnienie wewnątrz badanego przewodu, podczas jego opróżniania ciśnienie sukcesywnie się obniżało zgodnie z zasadami hydrauliki.

Seria I – cykl badawczy II

W cyklu badawczym II serii I (tabela DI 1) znaczący spadek ozonu, odnotowano już po jednej godzinie od napełnienia układu zaozonowaną wodą. Z początkowej wartości 0,55 mg/l stężenie ozonu spadło do 0,28 mg/dm³. Dalszy spadek wyglądał następująco: 0,23 mg/dm³ po półtorej godziny od napełnienia układu, 0,09 mg/dm³ po dwóch godzinach i 0,03 mg/dm³ po dwóch i pół godziny.

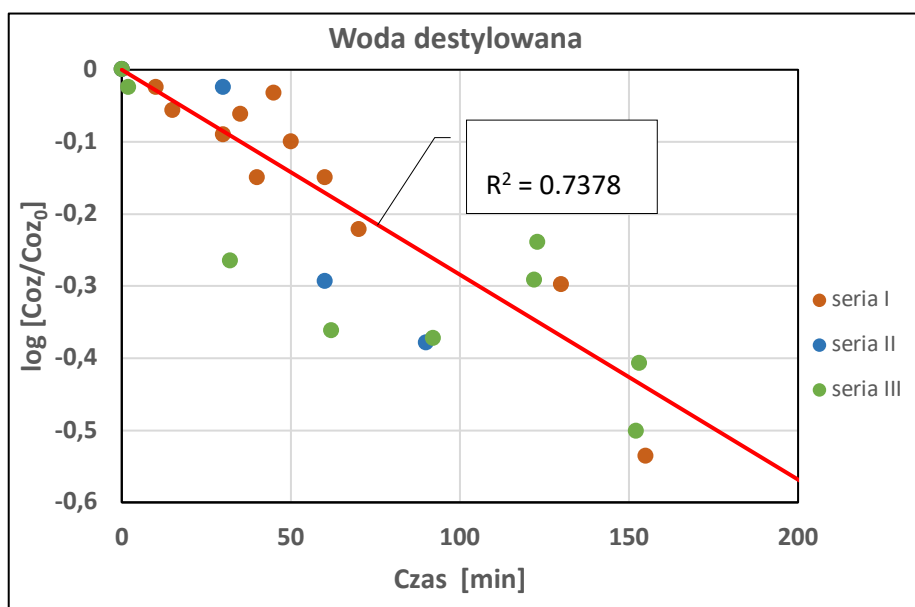
Podsumowując wyniki cykli badawczych I i II należy stwierdzić, że wykazano opisywany szeroko w literaturze fakt braku stabilności ozonu w wodzie. Wiele czynników przyczynia się do

tej niestabilności i nie wszystkie z nich jak dotąd zostały w pełni wyjaśnione [95]. Niewątpliwie do czynników wpływających na szybkość rozkładu ozonu w czasie zaliczyć należy odczyn i temperaturę wody. Odczyn wykorzystanej w badaniach wody destylowanej pH = 5,9, był nieco niższy niż ten dopuszczalny dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi 6,5-9,5. Co prawda, na etapie projektowania stanowiska, podjęto próby ograniczenia tego wpływu na przebieg procesu poprzez dobór odpowiedniego materiału, tj. stali nierdzewnej (co najmniej 304) [38]. Pomimo zastosowania stali nierdzewnej, to zgodnie z innymi doniesieniami literaturowymi [82, 7], nie można wykluczyć potencjalnego oddziaływania pomiędzy zaazonowaną wodą z materiałem, z którego wykonano przewód.

Seria I – cykl badawczy III

Istotne spadki stężenia ozonu odnotowano w próbach pobranych po 30 minutach (spadek wynosił około 50%) oraz po dwóch i pół godzinie (spadek o kolejne prawie 22%). W próbie pobranej po 3,5 godzinie trwania cyklu badawczego nie zidentyfikowano ozonu w wodzie.

Wyniki pomiarów rozkładu ozonu w wodzie destylowanej są zestawione w tabeli DI 1 (w Dodatku I) oraz zbiorczo przedstawione na rysunku 39.



Rys. 39. Rozkład ozonu w wodzie destylowanej; T = 10-13°C, pH = 5,9

Kierując się propozycjami przedstawianymi w literaturze zagadnienia przyjęto, że dane doświadczalne uzyskane z pomiarów przebiegu rozkładu ozonu rozpuszczonego w wodzie destylowanej oraz wodociągowej można przybliżyć linią prostą w układzie półlogarytmicznym. W przypadku wody

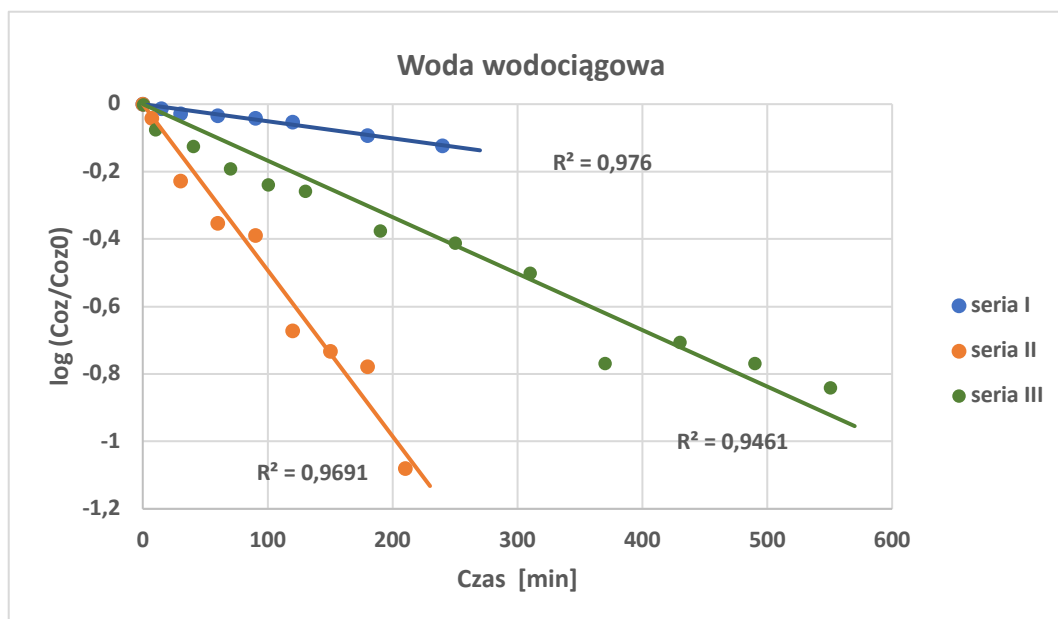
destylowanej zdecydowano się na przybliżenie tych danych jedną linią prostą pomimo znacznego rozrzutu punktów doświadczalnych, co wiąże się z niską wartością współczynnika regresji ($R^2=0,7378$). Niezależnie od tego, w tabeli 13 podane są wartości stałych kinetycznych rozkładu ozonu (k_D) dla poszczególnych serii pomiarowych. W kolumnie z nagłówkiem $\tau_{1/2}$ zamieszczono obliczone wartości czasu półtrwania ozonu wyrażone w minutach. Wynoszą one od 40 do 230 min, co jest zgodne z danymi przedstawionymi na rysunku 4 [29].

6.1.2 Analiza trwałości ozonu w wodzie wodociągowej – seria II

Seria II – cykl badawczy I, II, III

Uzyskane wyniki badań serii II znacząco odbiegają od prezentowanych w literaturze przedmiotu [40, 102, 34, 74], ale także tych uzyskanych na tym samym stanowisku badawczym, podczas badań z wykorzystaniem wody destylowanej. W przeciągu pięciu godzin odnotowano spadek stężenia ozonu zaledwie o $0,3 \text{ mg/dm}^3$, z poziomu stężenia ozonu $1,3 \text{ mg/dm}^3$ do poziomu $1,0 \text{ mg/dm}^3$. Dla celów kontrolnych układ badawczy z pozostałą ilościową wody (ciśnienie w przewodzie wynosiło wtedy $1,1 \text{ atm.}$) pozostawiono na kolejne 19 godzin (do następnej doby). Pomiar ozonu po 24 godzinach nie wykazał obecności tego związku w badanej wodzie. Ze względu na dyskusyjność uzyskanych wyników, cykl badawczy I powtórzono. Wyniki powtórnego zakresu eksperymentu cyklu badawczego I, stanowiącego cykl badawczy II i III zaprezentowano w tabeli DI 2 i na rysunku 40 (zbiorczym). Również w tym przypadku czas retencji ozonu był stosunkowo długi.

Inaczej zachowywał się ozon w wodzie wodociągowej w cyklu badawczym II, która została wprowadzona do modelowego przewodu z zachowaniem ciśnienia w układzie badawczym na poziomie 1 atm. W tym cyklu badawczym spadek stężenia ozonu charakteryzował się dużą równomiernością i po czterech godzinach w wodzie wodociągowej na wypływie z układu badawczego identyfikowano ozon w śladowych ilościach.



Rys. 40. Zestawienie wyników pomiarów rozkładu ozonu w wody wodociągowej; T = 15-16°C, pH = 5 - 6

Wyniki pomiarów uzyskane dla wody wodociągowej różnią się od pokazanych wcześniej dla wody destylowanej i są zróżnicowane dla każdej serii. Można przypuszczać, iż powodem są zróżnicowane matryce wody w poszczególnych seriach oraz zmienne ciśnienie. Natomiast przybliżenie wyników dla wody wodociągowej linią prostą w układzie półlogarytmicznym okazało się statystycznie lepsze niż w przypadku wody destylowanej.

Tabela 13. Zestawienie wyników obliczeń dla kinetyki rozpadu ozonu w wodzie

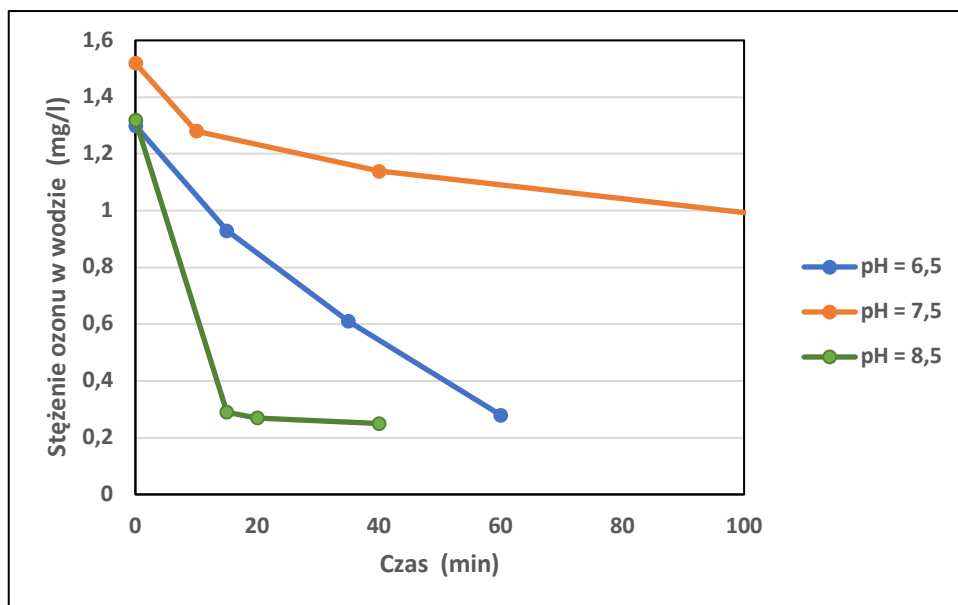
Cykl badawczy	Seria	pH	Temp. °C	Stała kinet. min ⁻¹	R ²	τ _{1/2} min	Uwagi
Woda destylowana							
I	I	5,9	13,2	0,0087	0,821	80	Korelacja bardzo wysoka R ² >0,8
	II	5,9	12,2	0,0156	0,865	44	
	III	5,8	9,8	0,0078	0,694	89	Korelacja wysoka R ² >0,6
	Razem I-III			0,0030	0,7378	230	Korelacja wysoka R ² >0,6
Woda wodociągowa							
II	I	7,67	15,1	0,0012	0,976	578	Zależność pełna - lepsza zgodność z modelem pierwszorzędowym
	II	7,49	15,9	0,0113	0,969	61	
	III	7,6	15,4	0,0039	0,946	178	

Zaprezentowane dane pokrywają się z wcześniejszymi badaniami, np. Andoyo i inni [3], którzy wykazali, że czas retencji ozonu w wodzie destylowanej zależy od temperatury wody, przy czym nawet w najbardziej sprzyjających warunkach, nie przekracza 120 minut.

Należy jednak zwrócić uwagę, że zarówno Andoyo i inni [38] jak wielu innych badaczy [102, 34, 7, 74] prowadzili najprawdopodobniej badania z wykorzystaniem zbiorników otwartych, co może tłumaczyć wyniki uzyskane podczas badań w zamkniętym odcinku przewodu wodociągowego. Tym bardziej, że w układzie badawczym, w którym początkowe ciśnienie wynosiło 4 atm, w czasie trwania eksperymentu ciśnienie sukcesywnie malało. W tym miejscu należy również zwrócić uwagę na fakt, że stężenie ozonu oznaczano metodą z wykorzystaniem odczynnika indygo, będącą obecnie metodą standardową stosowaną w praktykach wodociągowych zatwierdzaną przez Państwowe Stacje Sanitarно-Epidemiologiczne. Pomiar stężenia ozonu z wykorzystaniem indygo jest obarczony swego rodzaju niedoskonałością, wynikająca z faktu, iż indigotrisulfonian jest również łatwo utleniany przez niektóre produkty, które mogą być generowane podczas kontaktu ozonu z wodą [95]. Co więcej, jak wykazują badania Raknessa i innych [74], czas i sposób magazynowania odczynników może również wpływać na uzyskane wyniki.

6.1.3 Określanie wpływu odczynu wody na czas retencji ozonu - seria IV

Wartość odczynu wskazuje na aktywność jonów wodorowych i wpływa na czas retencji ozonu. Obecność jonów wodorowych w wodzie spowalnia rozkład ozonu, wydłużając tym samym czas retencji ozonu. Podkreślenia wymaga jednak fakt, iż pomimo że badania wykonywano w specjalnie przygotowanym stanowisku laboratoryjnym, to jednak odbywały się w warunkach technicznych i zachowanie stałej temperatury dla wszystkich serii badawczych nie było możliwe, jak można odczytać z tabeli DI 4, badania dla odczynu 7,5 prowadzono przy temperaturze wody równej 15,4 °C (woda pochodziła bezpośrednio z sieci wodociągowej), natomiast dla cyklu badawczego I i III dla których pH wynosiło $6,5 \pm 0,2$ i $8,5 \pm 0,2$, woda była magazynowana w zewnętrznym zbiorniku, stąd jej temperatura podniosła się do około 18,5 °C (tabela DI 3 i DI 5). W niskich temperaturach ozon ma dłuższy czas retencji w porównaniu z wysokimi temperaturami [48]. Porównując cykle badawcze I i III przeprowadzone w tej samej temperaturze wyraźnie widać, iż stabilność ozonu w wodzie jest wyższa przy niższym odczynie (rysunek 41).



Rys. 41. Wpływ odczynu wody na stabilność ozonu

Jony węglanowe i wodorowęglanowe reagują z rodnikiem hydroksylowy $\cdot\text{OH}$ blokując rozkład ozonu, dzięki czemu czas retencji ozonu jest w takim przypadku dłuższy, natomiast przy wysokim pH rodnik $\cdot\text{OH}$ łatwo się tworzy i powoduje rozkład ozonu, przez co jego stężenie ulega zmniejszeniu [89].

6.1.4 Określanie wpływu chlorków na efektywność ozonowania – seria V

Stężenie minerałów lub związków nieorganicznych w wodzie może wpływać na rozpuszczalność ozonu oraz na jego rozkład w tym środowisku [59]. Substancje nieorganiczne lub sole, takie jak sól, magnez, wodorowęglan, siarczany, chlorki i krzemionka zawarte w wodzie w stężeniu 1-1000 ppm [3] mogą wpływać na dyfuzję z pęcherzyków ozonowych do wody [32]. Układ pomiarowy zasilano wodą ze zbiornika oraz z sieci wodociągowej.

W tabelach DI 6, DI 7 i DI 8 podane są wyniki pomiarów stabilności ozonu w wodzie zawierającej chlorki, przy czym wodę zasilającą układ badawczy pobierano z sieci wodociągowej, gdzie zmierzone stężenie chlorków wynosiło 42,1 mg/l (seria V, cykl badawczy I), z ujęcia Jarosław Dąbrowski wymieszaną z wodą wodociągową, gdzie zmierzone stężenie chlorków wynosiło 195,7 mg/l (seria VI, cykl badawczy II) oraz tylko z ujęcia Jarosław Dąbrowski, gdzie zmierzone stężenie chlorków wynosiło 241,9 mg/l (seria V, cykl badawczy III).

Rozkład ozonu w środowisku wodnym był przedmiotem bardzo licznych badań doświadczalnych, przy czym często powiązane to było z badaniami rozpuszczalności ozonu w tym środowisku, bowiem problem określenia rozpuszczalności ozonu w środowisku wodnym jest nierozdzielnie związany z jego

rozpadem w tym środowisku. Stabilność ozonu rozpuszczonego w środowisku wodnym zależy od stężenia ozonu, wartości pH, temperatury, obecności promieniowania UV, rodników hydroksylowych oraz związków chemicznych (głównie nieorganicznych i węgla organicznego), które mogą działać jako promotory lub zmiatacze wolnych rodników.

Badania te miały na celu określenie mechanizmów odpowiedzialnych za rozkład oraz kinetyki procesu rozpadu ozonu. Gardoni i inni [29] zebrał w postaci tabelarycznej wyniki ok. 50 publikacji z tej tematyki opublikowane w latach 1913 - 2009. Dane z tego zestawienia wskazują, że kinetyka reakcji (rozkładu) ozonu jest najczęściej pierwszego rzędu względem $[O_3]$, ale wymieniane są też rzędowości 1,5 oraz 2. Świadczy to o stopniu komplikacji w ustalaniu mechanizmów rozkładu ozonu w środowisku wodnym, tym bardziej że zależnie od pH mają one charakter mieszany, cząsteczkowy oraz rodnikowy.

Obecność związków chemicznych w środowisku wodnym wpływa zarówno na rozpuszczalność ozonu jak też na jego rozpad, przy czym wpływ ten nie jest taki sam. Związki chemiczne (sole) mogą wpływać na procesy utleniania ozonem w dwojaki sposób: fizycznie oraz chemicznie. W pierwszym przypadku obecność jonów wywiera wpływ na rozpuszczalność ozonu oraz na wymianę masy (ozonu) między fazami. Rozpuszczalność ozonu maleje w obecności soli w porównaniu z „czystą” wodą, co jest ogólną prawidłowością w układach faza gazowa – faza ciekła.

Obecność jonów (soli) w roztworze wodnym wpływa na wielkość pęcherzyków i ich rozkład podczas kontaktu w aparatach do absorpcji ozonu. Efekt ten spowodowany jest zahamowaną koalescencją pęcherzy gazu, w wyniku czego w układzie utrzymują się pęcherze o mniejszej średnicy, co sprzyja powstawaniu większej powierzchni wymiany masy i tym samym wzrostowi strumienia zaabsorbowanego ozonu.

Bardziej istotny jest efekt chemiczny obecności soli nieorganicznych w środowisku wodnym. Jony węglanowe i fosforanowe są tu typowym przykładem, bowiem reagują z rodnikami hydroksylowymi ($\cdot OH$) i działają jak zmiatacze tych rodników, przez co spada skuteczność działania utleniającego ozonu.

6.1.5 Określenia skuteczności w usuwaniu wybranych patogenów biologicznych – seria III

Seria III – cykl badawczy I

Skuteczność procesu ozonowania w kontekście dezaktywacji wybranych patogenów oraz spadku stężenia ozonu w wodzie w zaprezentowano w tabelach DII (patrz DODATKI). W pierwszej próbie (tabela DII 1), pobranej niezwłocznie po napełnieniu przewodu odnotowano stężenie ozonu na poziomie 0,24 mg/l. Z analizy danych dotyczących obecności patogenów chorobotwórczych

wynika, że nastąpiła znacząca redukcja w przypadku *Pseudomonas*, grupy *Coli* i *E.coli* oraz całkowita eliminacja takich mikroorganizmów jak *Enterokoki* i *Clostridium*.

Po 5 minutach od wprowadzenia ozonu, w wodzie identyfikowano tylko 1 NPL dla *Pseudomonas*, a po 15 minutach w próbie odnotowano 2 NPL. W tym miejscu należy wskazać, iż oznaczenie to wykonano na podstawie aktywności metabolicznej, zatem mogło być obarczone błędem, który mieści się w zakresie niepewności tej metody. Po 15 minutach nadal identyfikowano ozon w próbie, jego stężenie wynosiło 0,1 mg/l.

Seria III – cykl badawczy II.

W cyklu badawczym II, jakość wody przed wprowadzaniem ozonu była bardzo zbliżona do tej wykorzystanej w cyklu badawczym I. Stan mikrobiologiczny wody poddanej procesowi ozonowania zaprezentowano w tabeli DII 2.

Charakterystyczna jest obecność dużej liczby patogenów, które w kontakcie z ozonem powinny zostać skutecznie zdezaktywowane. Po wprowadzeniu wody zaozonowanej z zawartością ozonu 1,23 mg/l, zaobserwowano istotny spadek liczby patogenów mikrobiologicznych, np. bakterie grupy *Coli* z wartości 19,7 NPL/100 ml po 5 minutach spadły do 0 NPL/100 ml. Po 5 minutach kontaktu, ozon zdezaktywował obecne w wodzie patogeny (wyjątek *Pseudomonas*) i już po 5 minutach nie identyfikowano ozonu pozostałego w wodzie.

Seria III – cykl badawczy III.

Wyniki cyklu badawczego III tego etapu badań, dla której założono dawkę ozonu na poziomie 1,3 mg/l zaprezentowano w tabeli DII 3. Podczas tej serii skrócono również czas pomiędzy poborami, czego efektem miało być uchwycenie istotnych zmian podczas dezaktywacji mikroorganizmów. Woda poddana procesowi ozonowania, tak jak w poprzednich seriach charakteryzowała się obecnością dużej liczby mikroorganizmów (tabela DII 1).

Również w tym cyklu wykazano wysoką skuteczność ozonu w usuwaniu patogenów. W pierwszym poborze, który nastąpił bezpośrednio po kontakcie zanieczyszczonej wody z ozonem odnotowano 17,8 NPL/100 ml w odniesieniu do bakterii z grupy *Coli*, 5 jtk/100 ml w odniesieniu do *Enterokoków* i powyżej 200 NPL/100 ml w odniesieniu do *Pseudomonas*. Już po 1 minucie odnotowano 4,2 NPL/100 ml bakterii z grupy *Coli*, 3 jtk/100ml dla *Enterokoków* i 20,7 NPL/100 ml *Pseudomonas*. Po dwóch minutach od kontaktu zaozonowanej wody z wodą zanieczyszczoną patogenami, pobierane

próby nie wykazywały obecności mikroorganizmów, a ozon resztkowy identyfikowano w stężeniu 0,91 mg/l.

6.2. Badania w skali ułamkowo – technicznej oraz w warunkach rzeczywistych - interpretacja wyników pomiarów dezaktywacji ozonem patogenów

Podjęto próbę interpretacji zebranych wyników pomiarów dezaktywacji ozonem patogenów w skali ułamkowo technicznej oraz w warunkach rzeczywistych. W tabelach 14 i 15 zestawione zostały wyniki tych pomiarów. Do obliczeń kinetyki dezaktywacji wzięto pod uwagę tylko serie pomiarowe zawierające minimum dwa odczyty zmiany liczby patogenów w czasie, podczas ozonowania (tabela 14). Dokonano jedynie szacunkowych obliczeń dla bakterii z grupy coli oraz w trzech przypadkach dla bakterii E. coli. Wyznaczono stopień dezaktywacji patogenów, odpowiadający mu czas przyjęty, gdy stwierdzony został brak patogenów w pobieranych próbkach (moment pierwszej zerowej wartości tego oznaczenia), liczbę dekad logarytmicznych odpowiadających uzyskiwanemu stopniowi dezaktywacji z równania 9, wartości iloczynu $C_0 \tau$, gdzie do obliczeń przyjmowano początkowe stężenie ozonu (dezynfektanta), zaś τ – upływ czasu (w minutach) do momentu zanotowania zerowej wartości stężenia patogenów.

$$\text{liczba dekad log} = -\log \left(1 - \frac{N_\tau}{N_0} \right) \quad (33)$$

Skuteczność działania dezynfektanta do eliminacji mikroorganizmów w środowisku wodnym zwykle ocenia się na podstawie zależności wywodzącej się z prawa Chicka i Watsona:

$$\ln \left(\frac{N_\tau}{N_0} \right) = -k C \tau \quad (34)$$

gdzie:

C oznacza stężenie środka dezynfekującego [mg dm^{-3}],

τ [min] jest czasem oddziaływania tego środka niezbędnym do osiągnięcia określonego poziomu inaktywacji mikroorganizmów,

N_0 - początkowa liczba mikroorganizmów w próbce,

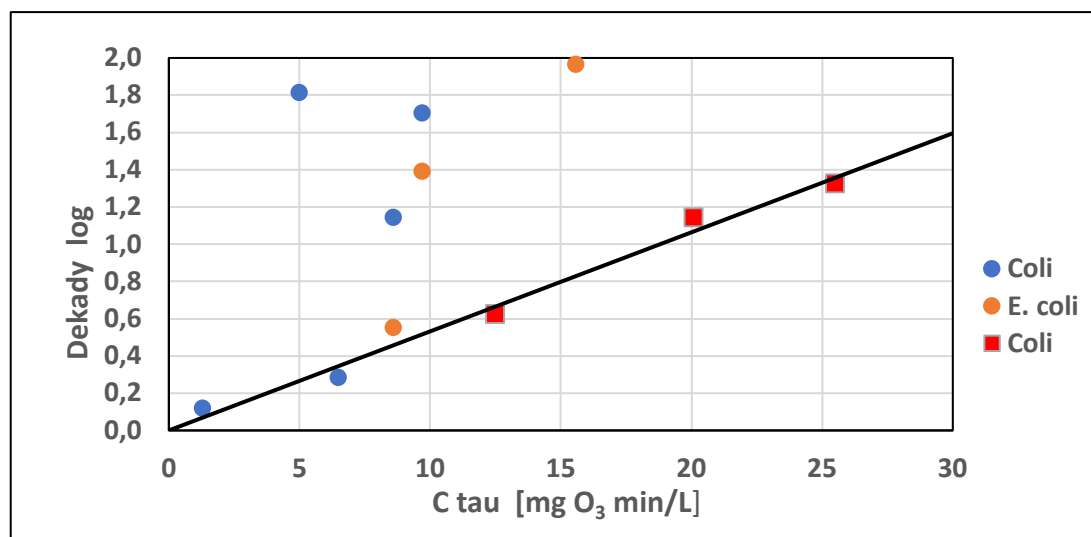
N_τ – liczba mikroorganizmów w próbce po upływie czasu τ .

Tak przyjęty sposób obliczeń ma z konieczności charakter bardzo przybliżony.

Tabela 14. Zestawienie wyników pomiarów dezaktywacji patogenów w elementach sieci za pomocą ozonu

Tabl.	pH	T	Stęż. Cl ⁻	Stęż. ozonu	Stopień inaktyw.		Dekady log		C ₀ tau	Uwagi
					Gr. coli	E. coli	Gr. coli	E. coli		
		°C	mg/L	mg/L					mg O ₃ min/L	
DII 5	9.5			0.86	0.927	0.718	1.138	0.550	8.6	stary podsystem
DII 6		11.1	41.1	0.99	0.761		0.622		12.2	stary podsystem
					0.928		1.141		20.1	
					0.952		1.321		25.5	
DII 7		11.1	325	1.2	0.984		1.809		5.0	stary podsystem
DII 8	6.5	6.2		1.11	0.992		2.078		11.1	nowy podsystem
DII 9	9.5	6.2		0.97	0.980	0.959	1.700	1.389	9.7	nowy podsystem
					0.82	0.989		1.960	15.6	
DII 10		11.1	41.1	1.3	0.477		0.281		6.5	nowy podsystem
DII 3	7.6	15.7	woda dest.	1.3	0.236		0.117		1.3	woda dest.

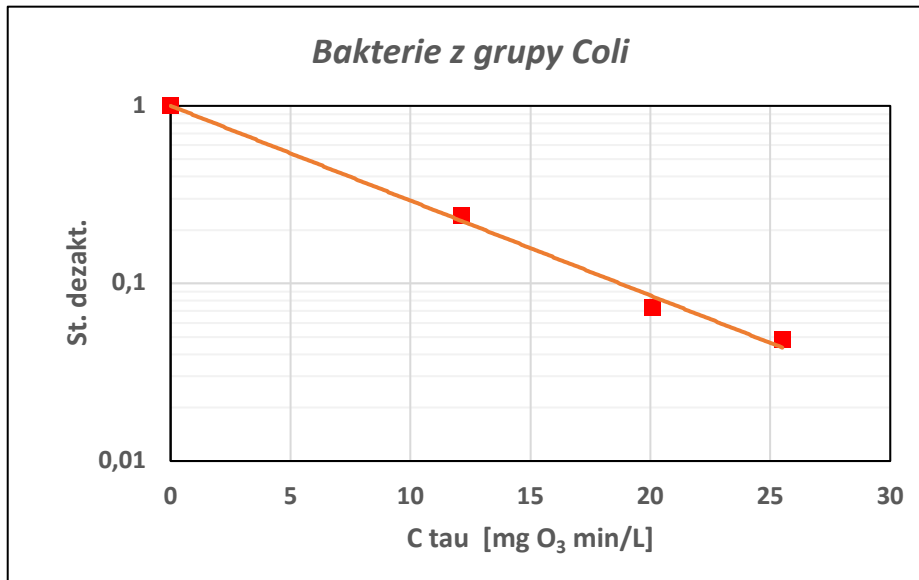
Na rysunku 42 przedstawiono wyniki obliczeń dla dezaktywacji bakterii z grupy Coli oraz E. coli. Na tym wykresie przedstawiona jest prosta przybliżająca przebieg sześciu punktów z tabeli DII 6 oraz DII 10 i DII 3. Można ją interpretować jako dolną granicę wyznaczonej skuteczności dezaktywacji badanych patogenów uzyskaną w przeprowadzonych doświadczeniach. Maksymalne wartości skuteczności eliminacji patogenów otrzymane w tych pomiarach sięgają blisko 99% dla wartości iloczynu C τ od 5 do 10 [mg O₃ min/L].



Rys. 42. Zależność liczby dekad log od iloczynu C τ dla bakterii Coli

Tabela DII 6 zawiera serię pomiarów (punkty) zmian stężenia bakterii grupy coli, którą można wykorzystać dla sprawdzenia, czy zmiany te można przybliżyć zależnością pierwszorzędową. Wynik tego sprawdzianu pokazuje rysunek 43. Odchylenie od tego trendu występuje po 30 minutach procesu ozonowania, co odpowiada przekroczeniu 1,1 dekady logarytmicznej. Linia pomarańczowa jest linią

prostą dla całego zakresu zmian (4 punkty) stężenia patogenów, o wysokim współczynniku korelacji na poziomie 0,9934.



Rys. 43. Dezaktywacja bakterii Coli ozonem (tabela D II 6)

Pewną uwagę należy poświęcić danym zawartym w tabelach DII 1, DII 2, DII 3 oraz DII 12-DII 27. Wyniki zestawione w tabelach DII 1, DII 2 i DII 3 dotyczą badań przeprowadzonych w laboratorium na modelowych odcinkach przewodu. Przedstawiono w nich wyniki badań efektywności procesu dezynfekcji ozonem nowo wybudowanych oraz skażonych sieci wodociągowych o różnej lokalizacji zasilanych z SZW Jaworzno. Sieci te były zbudowane z różnych materiałów.

Wyniki badań nad tym elementem rozprawy są zestawione w tabeli 15. W tej tabeli podane są średnie wartości szybkości dezaktywacji bakterii Coli, E. Coli oraz średnia szybkość zużycia ozonu. Wyniki tych obliczeń są uzależnione od przyjęcia zakresu czasu prowadzenia pomiarów, tzn. momentu końcowego, gdy stężenie patogenów wynosi praktycznie zero. Istotną rolę odgrywa tu precyzja i częstość pomiarów stężenia patogenu, stąd przyjęte w rozprawie zakresy czasu są dość arbitralne.

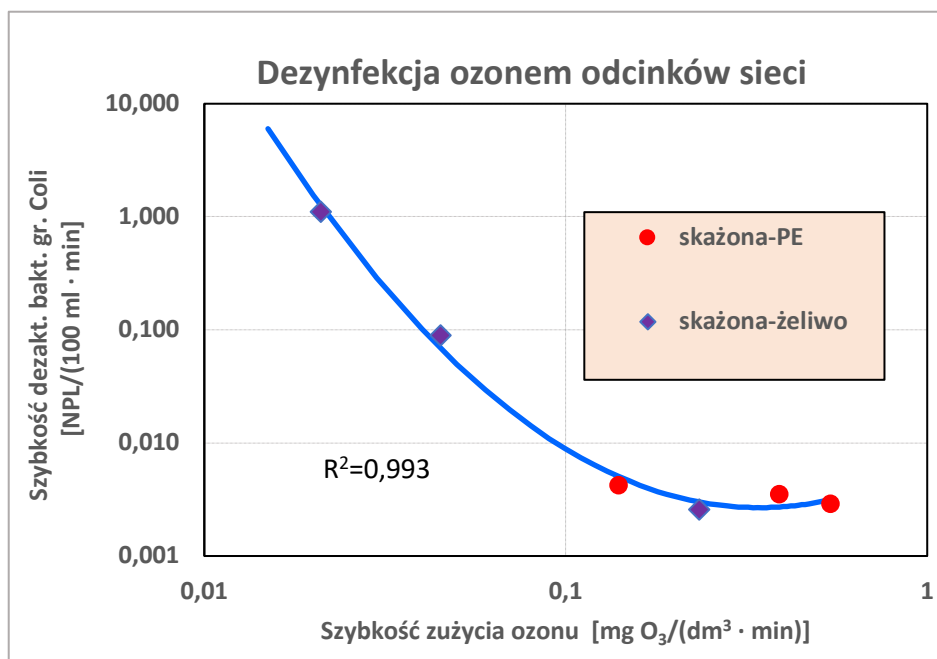
Analiza publikacji dotyczących zagadnienia utrzymywania sanitarnego stanu sieci dystrybucyjnych wody do spożycia podkreśla konieczność eliminacji w niej tzw. wtórnego zanieczyszczenia opisanego w paragrafie 3.4. Jest ono spowodowane występowaniem licznych czynników, z których najistotniejsze jest powstawanie biofilmu (patrz paragraf 3.4.2).

Tabela 15. Zestawienie wyników pomiarów efektywności eliminacji patogenów ozonem na odcinkach sieci

Tabl.	Czas	Temp.	Śr. szybkość dezaktywacji bakterii gr. Coli	Śr. szybkość dezaktywacji bakterii E. coli	Śr. szybkość zużycia ozonu	Typ wody	Materiał sieci	Lokalizacja
	min	°C	NPL/100 ml/min	NPL/100 ml/min	mg O ₃ /dm ³ /min			
D II 1	5	15.6	1.7	0.40	0.059	wodociąg.	prz.mod.	laboratorium
D II 2	5	15.7	3.9	0.82	0.15	wodociąg.	prz.mod.	laboratorium
D II 3	4	15.7	8.9	-	0.098	wodociąg.	prz.mod.	laboratorium
D II 12	20	16-18	1.7	0.16	0.012	wodociąg.	PE	ul. Kościelna
D II 13	25	16-18	8.0	0.60	0.013	wodociąg.	PE	ul. Solskiego
D II 14	20	8-9	5.3	1.05	0.004	wodociąg.	PE	ul. Gościenna
D II 15	150	8-10	1.1	-	0.021	skażona	żeliwo	ul. Stara Maszyna
D II 16	285	9-10	0.09	0.20	0.045	skażona	żeliwo	ul. Szczotki i Wodnej
D II 17	405	8-9	0.06	-	0.0035	skażona	żeliwo	ul. Kolonijna
D II 18	405	8-9	0.58	-	0.0013	skażona	żeliwo	ul. Kolonijna 14
D II 19	405	8-9	0.06	-	0.0030	skażona	żeliwo	ul. Kolonijna 3a
D II 20	205	8-11	0.36	-	0.0034	skażona	PE	ul. Wyspiańskiego 17
D II 21	205	10	0.04	-	0.0063	skażona	PE	ul. Wyspiańskiego 2
D II 22	205	11-12	0.12	-	0.0036	skażona	PE	ul. Wyspiańskiego 50
D II 23	205	10-13	0.04	-	0.0036	skażona	PE	ul. Hałdy 4b
D II 24	180	10-11	0.72	-	0.0031	skażona	PE	ul. Jasiugi 8
D II 25	180	10-13	0.06	-	0.0039	skażona	PE	ul. Jasiugi 10
D II 26	240	10-13	0.54	-	0.0029	skażona	PE	ul. Wolna 6
D II 27	240	12-13	0.33	-	0.0029	skażona	PE	ul. Szczotki

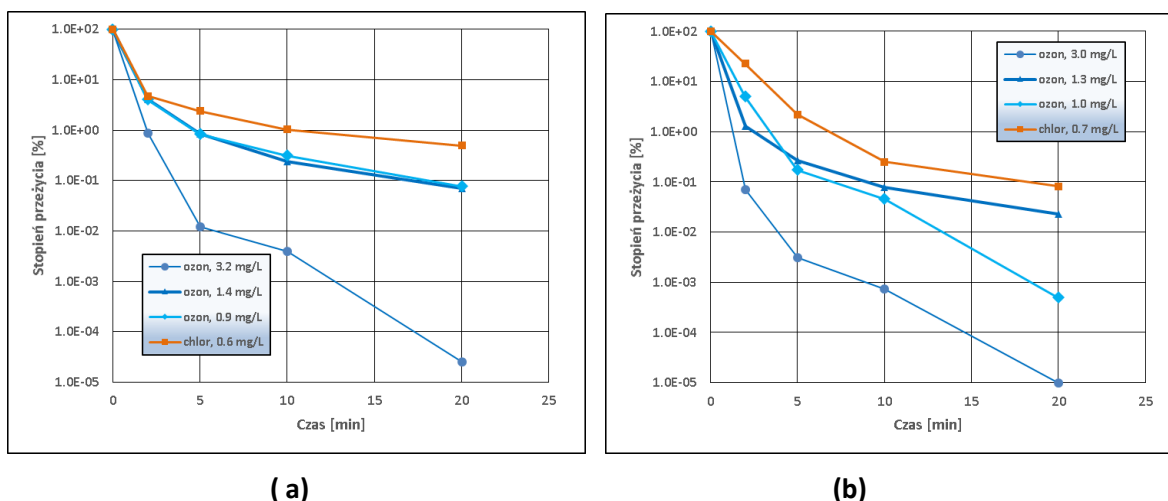
Na rysunku 44 pokazane są uzyskane wyniki szybkości dezynfekcji w zależności od materiału sieci. Wyodrębniłem grupy danych z tabeli 15, kierując się czasem trwania pomiaru dla wody skażonej. Jak widać na rysunku 44 uśredniony przebieg punktów pomiarowych jest dość regularny i wskazuje na malejącą tendencję zmian szybkości dezaktywacji wraz ze wzrostem szybkości konsumpcji ozonu. Można też podkreślić widoczny efekt materiału ścian przewodów sieci – intuicyjnie najtrudniej jest oczyścić stare przewody żeliwne.

Na wykresie pokazana jest aproksymacja tych danych wielomianem drugiego stopnia. Interesująca jest ponadto stabilizacja trendu w zakresie szybkości konsumpcji ozonu przekraczającej ok. 0,2 mg/(dm³·min). Szybkość średnia dezaktywacji ozonem patogenów z grupy Coli osiąga stałą wartość wynoszącą ok. 0,0030 NPL/(100 ml·min).



Rys. 44. Zależność uśrednionej szybkości dezaktywacji ozonem bakterii z grupy Coli od uśrednionej szybkości konsumpcji ozonu; stężenie ozonu w wodzie wysokoozonowanej: 1,3 mg/l; zakres temperatury wody 8 – 13°C. Krzywa aproksymacyjna (niebieska): $y = 1,813x^2 + 1,684x - 2,181$; x i y oznaczają log szybkości zużycia ozonu oraz log szybkości dezaktywacji bakterii

Na rysunku 45, zaczerpniętym z publikacji Tachikawy i innych [87], pokazane są wyniki badań nad efektywnością dezaktywacji biofilmów *Pseudomonas fluorescens* i *Pseudomonas aeruginosa* przy użyciu wolnego chloru oraz ozonu rozpuszczonych w wodzie. Jak widać ozon jest znacznie skuteczniejszy od chloru w usuwaniu wymienionych patogenów. Skuteczność dezynfekcji jest zależna od stężenia ozonu w wodzie i czasu działania tego środka. Autorzy tej publikacji stwierdzili, że w procesie dezaktywacji występuje opór dyfuzyjny transportu ozonu przez błonę komórkową patogenów, co powoduje, że szybkość procesu dezaktywacji zależy również od stężenia dezynfektanta.

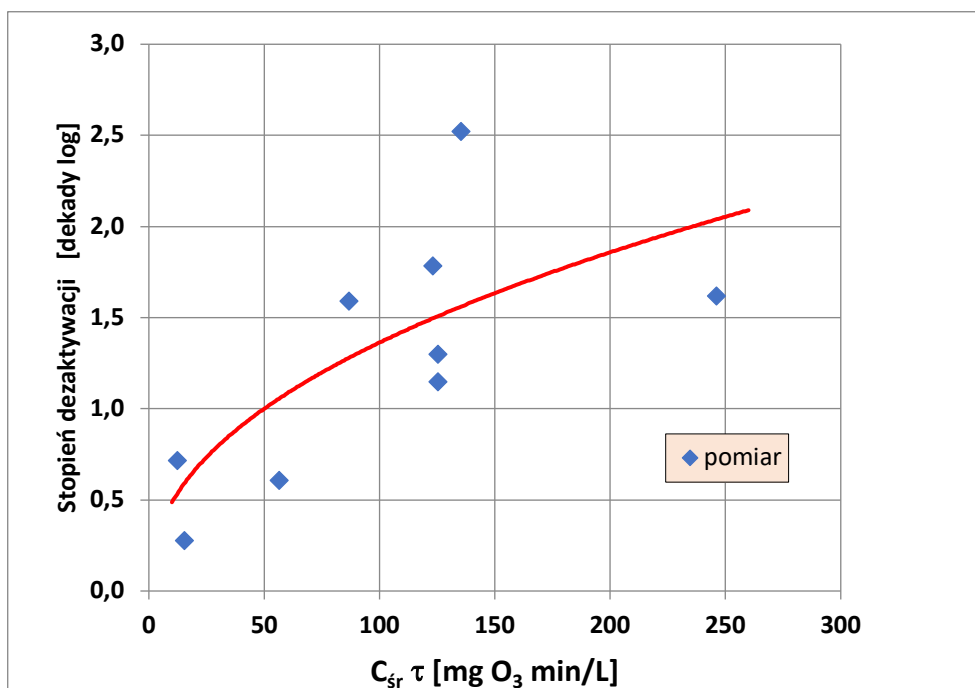


Rys. 45. Porównanie efektywności dezaktywacji biofilmów (a) *P. fluorescens* oraz (b) *P. aeruginosa* przy użyciu ozonu rozpuszczonego w wodzie oraz wolnego chloru w wodzie wodociągowej w układzie przepływowym [87]

Chang i Craik [17] badali efektywność użycia ozonu do dezynfekcji sieci wodociągowej po przeprowadzeniu jej remontu lub wymiany. Badania były prowadzone w laboratoryjnym reaktorze z biofilmem, w którym hodowano bakteryjny biofilm na paskach z osadzoną warstwą cementu. Hodowle były poddawane działaniu ozonu i monochloraminy. Efekty dezynfekcji oceniano na podstawie pomiaru zmiany stężenia bakterii heterotroficznych. Proces dezaktywacji przebiegał nieliniowo względem stężenia ozonu w wodzie. Do opisu kinetyki dezaktywacji bakterii autorzy wykorzystali zmodyfikowany model Homa:

$$\log\left(\frac{N_0}{N_t}\right) = k (C_{sr} \tau)^p \quad (35)$$

przy czym do obliczeń brano średnią wartość stężenia dezynfektanta w okresie trwania pomiaru. Na rysunku 45 przedstawione zostały wyniki pomiarów i ich interpretacji przy wykorzystaniu równania 35. Linia czerwona na tym wykresie odpowiada dla $k = 0,174$ oraz $p = 0,447$. Dane pomiarowe uzyskane w tej pracy cechuje jednak znaczny rozrzut, stąd dopasowanie do nich równania 35 należy traktować jako dość przybliżoną tendencję. Z drugiej strony znaczne rozrzuty danych doświadczalnych w przypadku badań z udziałem materiału mikrobiologicznego są dość typowe.



Rys. 46. Porównanie zmierzonych wartości dezaktywacji bakterii heterotropowych w biofilmie za pomocą ozonu oraz przewidywanych z modelu Homa; stężenie ozonu 1 mg O₃/L, temp. 20°C [17]

7. OPRACOWANIE PROCEDUR OZONOWANIA SIECI WODOCIĄGOWEJ

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano procedury ozonowania sieci wodociągowej. Kluczowymi aspektami jakie zostały wzięte pod uwagę, przy opracowaniu to:

- szybkość usuwania zanieczyszczeń z przewodów wodociągowych,
- mobilność urządzenia SPID do wytwarzania odgazowanej wody wysokoozonowanej OWWO,
- możliwość zasilania urządzenia zarówno z sieci wodociągowej, jak również z beczkowozu,
- łatwość obsługi urządzenia SPID,
- większe bezpieczeństwo dla pracowników obsługujących, w stosunku do stosowania np. podchlorynu sodu,
- większe bezpieczeństwo dla mieszkańców i pracowników, w stosunku do stosowania np. podchlorynu sodu,
- łatwy i szybki pomiar ozonu resztkowego,
- brak potrzeby dezaktywacji wody z dezynfektanta, z opróżnianego rurociągu z zawartości OWWO, z powodu samoistnego i całkowitego jego rozkładu.

Procedura ozonowania sieci wodociągowej

Po stwierdzeniu skażenia mikrobiologicznego wody w sieci wodociągowej, stanowiącego przekroczenie wartości parametrycznej wskaźników mikrobiologicznych określonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. z 2017 r. poz. 2294), (tabela 1) należy określić miejsce i przyczynę wystąpienia zagrożenia, a następnie niezwłocznie uruchomić poniższą procedurę:

1. Na podstawie wyników badań mikrobiologicznych wody w danym rejonie, należy zdefiniować obszar sieci wodociągowej, który będzie wyłączony z użytkowania ze względu na skażenie mikrobiologiczne.
2. Powołać w firmie zespół, który będzie odpowiedzialny za prowadzenie procedury dezynfekcji sieci.
3. Należy powołać do zespołu następujące osoby: Członek Zarządu, Technolog Wody, Kierownik sieci wodociągowo – kanalizacyjnej, Rzecznik Prasowy, Dyspozytor.
4. Powiadomić Państwowego Powiatowego Inspektora Sanitarnego o zaistniałym przekroczeniu mikrobiologicznym na sieci oraz prezydenta/wójta/burmistrza.
5. Powiadomić mieszkańców o podjętych czynnościach naprawczych wraz z informacją o sposobie korzystania z wody i koniecznością jej gotowania przed spożyciem.
6. Określić stan techniczny sieci pod kątem wystąpienia np. awarii sieci w danym rejonie.
7. Określić parametry sieci w danym rejonie: materiał, średnica, długość, możliwość pozyskania wody do procesów dezynfekcyjnych z hydrantów.
8. W przypadku braku hydrantów na obszarze skażonej mikrobiologicznie sieci zabudować przyłącza wodne.
9. Wskazać odpowiednie miejsce do podłączenia mobilnego urządzenia wytwarzającego odgazowaną wodę wysokoozonowaną.
10. W przypadku zasilania urządzenia SPID z pobliskiej sieci wodociągowej, zbadać parametry mikrobiologiczne wody.
11. W przypadku braku zewnętrznego źródła energii do zasilania SPID, uruchomić agregaty prądotwórcze.
12. Po wyłączeniu danego odcinka sieci wodociągowej z eksploatacji za pomocą najbliższych usytuowanych zasuw należy dodatkowo zamknąć wszystkie zasuwy na przyłączach do przyległych posesji. W przypadku braku takiej możliwości, należy zamknąć zawór przed wodomierzem na danej posesji.
13. Opróżnić z wody skażonej mikrobiologicznie wyłączony odcinek sieci.
14. Podłączyć urządzenie SPID hydraulicznie i elektrycznie i rozpocząć produkcję środka dezynfekcyjnego.

15. Do wyłączonego odcinka skażonej sieci wodociągowej, z jednego jego końca należy pompować pod odpowiednim ciśnieniem z urządzenia SPID odgazowaną wodę wysokoozonowaną utrzymując zadane stężenie ozonu 1,3 mg/l.
16. Na drugim końcu wyłączonego odcinka sieci odkręcić zawór hydrantu i utrzymać swobodny wypływ wody, co pozwoli odpowietrzyć cały układ.
17. Mierzyć w odstępach czasowych co 15 min stężenie ozonu resztkowego w wypływającej wodzie na końcówce sieci.
18. W momencie pojawienia się stężenia ozonu resztkowego w wodzie wypływającej w przedziale 0,4 – 0,7 mg/l należy zakręcić hydrant, badanie przeprowadzić metodą DPD 4. (Uwaga: nie przerywać wprowadzania OWWO z urządzenia SPID do czasu pojawienia się ozonu resztkowego na końcówce odcinka).
19. Uzyskać odpowiednie ciśnienie wody w sieci dopompowując OWWO do odcinka.
20. Wyłączyć urządzenie SPID.
21. Pozostawić wodę w dezynfekowanym odcinku przez okres 1 godziny.
22. Po tym czasie pobrać próbkę wody do badań mikrobiologicznych,
23. W przypadku wyników niezgodnych z obowiązującymi wymaganiami określonymi dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, czynności od punktu 13 do 20 należy powtórzyć,
24. W przypadku wyników zgodnych z obowiązującymi wymaganiami określonymi dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, opróżnić odcinek sieci na wolny wylew do kanalizacji, a następnie intensywnie przepłukać odcinek wodą w celu wymycia zgromadzonych osadów
25. Powiadomić Powiatowego Inspektora Sanitarnego oraz prezydenta/wójta/burmistrza o pozytywnych wynikach.
26. Włączyć zdezynfekowany odcinek sieci do normalnej eksploatacji.
27. Poinformować odbiorców wody o zakończeniu działań naprawczych i bezpieczeństwie konsumpcji wody.

8. PODSUMOWANIA I WNIOSKI

Rezultaty przeprowadzonych badań zarówno w skali laboratoryjnej, ułamkowo-technicznej i rzeczywistej wykazały słuszność postawionej tezy badawczej przedmiotowej rozprawy doktorskiej. Badania potwierdziły skuteczność dezynfekcji skażonej mikrobiologicznie wody w sieci wodociągowej poprzez zastosowanie procesu ozonowania z wykorzystaniem mobilnego urządzenia SPID wytwarzającego odgazowaną wodę wysokoozonowaną. Zastosowanie ozonu pozwala na skrócenie czasu dezaktywacji patogenów w wodzie, a tym samym skrócenie przerw w dostawie wody do konsumenta, co przekłada się na poprawę bezpieczeństwa eksploatacji sieci wodociągowej.

Badania dezynfekcji przeprowadzone w skali rzeczywistej na nowo wybudowanej sieci wykazały krótkie czasy potrzebne do eliminacji bakterii grupy Coli, Escherichia Coli, lub ogólnej liczby mikroorganizmów od 10 min do 30 min. Dodatkowo, rezultaty tych badań na eksploatowanej sieci wodociągowej, gdzie odnotowano incydentalne, przekroczenia parametrów mikrobiologicznych w wodzie transportu do klienta, czasy skutecznej dezaktywacji patogenów wahały się w granicach od 4 h do 7 h, w przypadku sieci wykonanej z żeliwa i ok. 4 h w sieci wykonanej z PE, co skraca standardowy czas dezynfekcji wody podchlorynem sodu od 70% do 80%.

Opracowana w ramach prac badawczych procedura dezynfekcji sieci wodociągowej z wykorzystaniem odgazowanej wody wysokoozonowanej posiada także walory pro-środowiskowe, determinowane szybkim rozpadem ozonu w wodzie. Cecha ta, przekłada się na możliwość odprowadzenia wody po procesie dezynfekcji sieci wodociągowej bezpośrednio do środowiska. Woda ta ze względu na szybki rozkład ozonu w wodzie nie stanowi zagrożenie dla środowiska naturalnego.

Atutem opracowanej metody dezynfekcji wody w sieci wodociągowej z zastosowaniem mobilnego urządzenia SPID, które wytwarza na miejscu ozon, w porównaniu do powszechnie stosowanego podchlorynu sodu, jest wzrost bezpieczeństwa obsługi technicznej.

Przeprowadzone w skali laboratoryjnej, ułamkowo-technicznej jak u w układzie rzeczywistym badania pomiarów efektywności dezaktywacji patogenów z wykorzystaniem ozonu oraz analiza dostępnej w przedmiocie badań literatury pozwala na postawienie poniższych szczegółowych wniosków:

- Badania potwierdziły dużą skuteczność działania ozonu podczas dezynfekcji za pomocą mobilnego urządzenia SPID w odniesieniu do wysokiego poziomu skażenia mikrobiologicznego wody, nawet w obecności czynników zaburzających proces (duże stężenie żelaza i podwyższoną mętność). Dezaktywacja bakteriami typu coli z poziomu 200,5 NPL/100 ml do 0 NPL/100ml następowała w okresie kilku minut.

- Badania efektu technologicznego wykorzystania mobilnego urządzenia SPID do dezynfekcji sieci wodociągowej wykazały zwiększenie bezpieczeństwa dostaw wody dla konsumenta w okresie pojawienia się w transportowanej wodzie zanieczyszczeń mikrobiologicznych. Efekt ten uzyskano dzięki wielokrotnemu skróceniu czasu dezynfekcji w odniesieniu do powszechnie stosowanych związków chloru z kilkudziesięciu (36-48 h) do kilku godzin (2-7 h).
- Skrócenie czasu dezynfekcji mikroorganizmów skutkuje krótszą przerwą w dostawie wody dla konsumenta, co bezpośrednio przekłada się na zwiększenie bezpieczeństwa dostaw wody.
- Badania wykazały, iż stężenie początkowe ozonu na poziomie ok. 1,3 mg O₃/l przy przepływie 2-3 m³/h wody pozwala na uzyskanie pierwszych efektów dezynfekcji już po 20 minutach pracy urządzenia mobilnego SPID.
- Proces skuteczniej dezynfekcji starych przewodów żeliwnych (woda skażona) wymagał dłuższych czasów płukania odgazowaną wodą wysokoozonowaną (do ok. 400 min.) w porównaniu do przewodów wykonanych z PE (do ok. 20 min.). Świadczy to o potrzebie sukcesywnej wymiany starej sieci, w celu zwiększenia bezpieczeństwa dostaw wody.
- Badania potwierdziły 100% rozkład ozonu do czystego tlenu, lub jego zużycia w wyniku reakcji z zanieczyszczeniami chemicznymi, czy mikrobiologicznymi, po zakończeniu procesu technologicznego dezynfekcji wody sieci wodociągowej, co również zapewnia bezpieczeństwo dla środowiska.
- Brak użycia podchlorynu sodu, jako substancji niebezpiecznej dla zdrowia pracowników, podnosi bezpieczeństwo dla pracowników używających do tego celu mobilne urządzenie SPID wykorzystującego ozon.
- Wykorzystanie mobilnego urządzenia SPID do dezynfekcji rzeczywistej sieci wodociągowej zawierającej osady i biofilm, zdeponowane w efekcie wieloletniej eksploatacji, wymaga prowadzenia końcowego, intensywnego płukania, w celu usunięcia naruszanych osadów.
- Przeprowadzone badania kinetyki rozkładu ozonu w wodzie wodociągowej wykazały zgodność tego rozkładu z modelem kinetyki pierwszorzędowej, dla których współczynnik korelacji zmienia się od 0,946 do 0,976.
- Analiza zebranych danych dotyczących średnich szybkości zużycia ozonu vs. średniej szybkości dezaktywacji bakterii z grupy Coli, w przypadku wody skażonej, pozwoliła na potwierdzenie koncepcji, że istnieje relacja tych wyników w stosunku do rodzaju materiału, z których wykonane były przewody. Uzyskano dość regularny przebieg uśrednionych w czasie punktów pomiarowych, który z dobrą dokładnością można przybliżyć wielomianem drugiego stopnia w układzie współrzędnych logarymicznych średniej szybkości zużycia ozonu vs. średniej szybkości dezaktywacji bakterii z grupy Coli.

- Z rysunku 44, który jest wynikiem z tabeli 15, w zakresie dotyczącym dezaktywacji patogenów ozonem w sieci wykonanej z żeliwa i PE, można zauważyć stabilizację trendu w zakresie szybkości konsumpcji ozonu przekraczającej ok. $0,2 \text{ mg}/(\text{dm}^3 \cdot \text{min})$. Szybkość średnia dezaktywacji ozonem patogenów z grupy Coli osiąga stałą wartość wynoszącą ok. $0,003 \text{ NPL}/(100 \text{ ml} \cdot \text{min})$. Wynika stąd praktyczny wniosek o charakterze technologicznym: wzrost zużycia ozonu powyżej $0,2 \text{ mg}/(\text{dm}^3 \cdot \text{min})$ nie prowadzi do wzrostu średniej szybkości dezaktywacji ozonem patogenów z grupy Coli.
- Wysoka wartość współczynnika korelacji $R^2 = 0,993$ podczas dezynfekcji ozonem odcinków rzeczywistej sieci transportujących skażoną mikrobiologicznie wodę, wykonanych z żeliwa i PE (rysunek 44), świadczy o dużej zależności pomiędzy szybkością dezaktywacji bakterii grupy Coli, a szybkością zużycia ozonu. Oznacza to, że w starych sieciach wykonanych z żeliwa, dużo trudniej usunąć zanieczyszczenia mikrobiologiczne i należy je bezwzględnie wymieniać na nowe, aby zwiększyć bezpieczeństwo dostaw wody do konsumenta

9. STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Utrzymanie wody stabilnej biologicznie i chemicznie na wyjściu ze stacji uzdatniania wody, przed wtłoczeniem jej do rozległej sieci wodociągowej, zapewnia właściwy dobór i eksploatację procesów technologicznych oczyszczania wody, dobranych adekwatnie do jakości ujmowanej ze środowiska wody. Zastosowane technologie gwarantują zatem uzyskanie parametrów jakości wody zasilającej podsystem dystrybucji, spełniających wymogi obowiązujących przepisów, co jest jednym z podstawowych czynników zapewnienia bezpieczeństwa i ciągłości dostaw wody do konsumenta. Jednak z uwagi na fakt, iż systemy zaopatrzenia w wodę są systemami technicznymi funkcjonującymi w dynamicznie zmieniającym się środowisku, wysokiej jakości woda wtłaczana do sieci wodociągowej zmienia swój skład zanim wypłynie z kranu u konsumenta. Powszechne zjawisko wtórnego zanieczyszczenia wody w sieci wodociągowej szczególnie widoczne jest w rozległych sieciach wodociągowych. Przewymiarowane średnice rurociągów, stare sieci podatne na korozję, wykonane ze stali lub żeliwa oraz występujące losowo awarie, powodują często przekroczenia parametrów jakości wody zarówno bakteriologicznych, jak i fizykochemicznych. Ponadto zalegający na ściankach biofilm jest jednym z czynników pogorszenia jakości wody przeznaczonej do spożycia. Sytuacje wtórnego zanieczyszczenia wody w podsystemie dystrybucji powodują przerwy w jej dostawie do klienta, w związku z koniecznością podjęcia działań naprawczych. Niejednokrotnie sytuacje takie przyczyniają się też do pogorszenia wizerunku firm odpowiedzialnych za dostawę wody. W tych okolicznościach w celu minimalizacji ryzyka dostaw złej jakości wody do konsumenta, przedsiębiorstwa wodociągowe podejmują działania optymalizujące proces zaopatrzenia w wodę w skali systemowej, interpretowanej jako gospodarka wodna i wodociągowa, a także w skali obiektów i urządzeń wodociągowych. Pomimo podjęcia wszelkich racjonalnych i ekonomicznie uzasadnionych środków zapobiegawczych, praktycznie nie istnieje możliwość całkowitego zabezpieczenia eksploatacji systemu zaopatrzenia w wodę dającego pełną ochronę przed potencjalną możliwością zmiany składu wody dostarczanej konsumentom.

W związku z powyższym, niezbędnym dzisiaj wyzwaniem dla firm wodociągowych, jest przeciwdziałanie sytuacjom generującym wtórne zanieczyszczenie wody, jak również wdrażanie procedur awaryjnych, pozwalających na maksymalne skracanie czasu przerwy w dostawie wody, co ma bezpośredni wpływ na zwiększenie bezpieczeństwa zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. Założeniem przeprowadzonych prac badawczych, w ramach przedmiotowego doktoratu, było wykazanie możliwości wykorzystania mobilnego urządzenia SPID wytwarzającego odgazowaną wodę wysokoozonowaną wtłaczaną do rurociągu w sytuacjach mikrobiologicznego wtórnego skażenia wody, w celu przywrócenia dostaw wody do konsumenta w czasie zaledwie kilku godzin.

Badania zostały przeprowadzone w 3 etapach obejmujących badania laboratoryjne, ułamkowo-techniczne i na sieci rzeczywistej:

W pierwszym etapie badania realizowane były w układzie modelowym, których celem było określenie czasu rozkładu ozonu w wodzie destylowanej, stanowiącej punkt odniesienia interpretacji uzyskanych wyników w całym cyklu badawczym, jak i w wodzie wodociągowej rzeczywistej i zaszczepionej wyselekcjonowanymi kulturami bakterii. W badaniach tych badano wpływ odczynu wody jak i jej zasolenia na skuteczność dezynfekcji wody ozonem.

W drugim etapie badań w skali ułamkowo-technicznej badania prowadzono na dwóch układach modelowych. Pierwszy układ stanowił stary, skorodowany przewód żeliwny, pozyskany z sieci wodociągowej podczas prac remontowych, który był pokryty złogami zarówno mineralnym, jak i organicznymi. Drugi układ badawczy to nowy przewód wykonany z PE. Celem badań było określenie skuteczności usuwania wybranych patogenów, w zależności od pH i stężenia chlorków, w warunkach odzwierciedlających funkcjonowanie nowej oraz istniejącej sieci wodociągowej.

W trzecim etapie badań prowadzonym na rzeczywistej sieci wodociągowej, w pierwszej serii określono skuteczność usuwania zanieczyszczeń mikrobiologicznych w nowo oddawanej sieci wodociągowej do użytkowania. W drugiej serii badano skuteczność ozonu jako środka dezynfekcyjnego w odnotowanych, rzeczywistych sytuacjach skażenia mikrobiologicznego wody w trakcie jej transportu do konsumenta. Badania prowadzono na przewodach wykonanych z różnych materiałów tj. żeliwo, PE. Celem tych badań było oprócz określenia skuteczności usuwania zanieczyszczeń mikrobiologicznych z wody, także określenie optymalnej długości czasu potrzebnego do przywrócenia dostaw wody dla konsumenta po incydencie skażenia mikrobiologicznego.

Na podstawie wykonanych badań w trzech etapach udowodniono dużą skuteczność działania odgazowanej wody wysokoozonowanej wyprodukowanej w mobilnym urządzeniu SPID do dezaktywacji bakterii występujących w wodzie wodociągowej. Krótki czas usuwania zanieczyszczeń np. bakterii Coli z poziomu 200,5 NPL/100 ml do 0 NPL/100 ml w czasie kilku minut, skraca czas przerw w dostawie wody do konsumenta w porównaniu do użycia np. podchlorynu sodu. Badania te potwierdziły, iż skrócenie czasu przerwy w dostawie wody do konsumenta zwiększa bezpieczeństwo dostaw wody.

Integralnym elementem prac badawczych było opracowanie procedury ozonowania sieci wodociągowej z wykorzystaniem mobilnego urządzenia SPID. Przeprowadzone badania pokazują, że zastosowanie urządzenia SPID do wytwarzania wody wysokoozonowanej pozwala na zwiększenie bezpieczeństwa dostaw wody dla końcowego klienta, poprzez krótkie przerwy w dostawie wody.

W sytuacji przekroczeń jej parametrów zapewnia utrzymanie stabilności biologicznej i chemicznej wody oraz bezpieczeństwo dla pracowników, w porównaniu ze stosowaniem podchlorynu sodu.

10. STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM

Maintaining biologically and chemically stable water at the outlet of the water treatment plant before being pumped into the extensive water supply network ensures proper selection and operation of technological processes of water purification, appropriately selected to the quality of the water taken from the environment. The applied technologies guarantee that the parameters of the water supplying the distribution system meet the requirements of the applicable regulations, which is one of the basic factors ensuring the safety and continuity of water supply to the consumer. However, due to the fact that water supply systems are technical systems operating in a dynamically changing environment, high-quality water pumped into the water supply network changes its composition before it flows out of the consumer's tap. The common phenomenon of secondary water pollution in the water supply network is mostly visible in large water supply networks. Oversized diameters of pipelines, old networks susceptible to corrosion, made of steel or cast iron and random failures often cause water quality parameters to be exceeded, both bacteriologically and physiochemically. Moreover, the biofilm remaining inside the pipes is also one of the factors deteriorating the quality of drinking water. Situations of secondary water pollution in the distribution system cause interruptions in its supply to the customer which will result in a need to take corrective actions. The above-mentioned situations also contribute to the deterioration of the image of companies responsible for water supplies. In these circumstances, water supply companies take measures to optimize the water supply process on a system scale interpreted as water and water supply management, as well as on the scale of water facilities and devices in order to minimize the risk of poor-quality water supplied to the consumer. Taking into account all rational and economically justified preventive measures, it is impossible to fully secure the operation of a water supply system that gives full protection against the potential possibility of changing the composition of the water supplied to consumers.

Therefore, counteracting situations that generate secondary water pollution has become of utmost importance for the water supply companies nowadays as well as implementing emergency procedures that will reduce the time of the water supply interruptions to an absolute minimum in order to increase the security of water supply for people. The assumption of the research carried out as a part of this PhD thesis was to demonstrate the possibility of using a mobile SPID device producing degassed high-oxygenated water injected into the pipeline in case of microbial secondary contamination of water in order to restore water supply to the consumer in the shortest amount of time.

The tests were carried out in 3 stages including laboratory tests, fractional-technical tests and real network tests:

- The aim of the research was to determine the time of ozone decomposition in distilled water which was a reference point for the interpretation of the results obtained throughout the entire research cycle. The time of ozone decomposition was also studied in real tap water and also in water inoculated with selected bacterial cultures. These studies show whether water pH and its salinity influences the effectiveness of water disinfection with ozone.
- In the second stage of research on a fractional-technical scale, the research was carried out on two model systems. The first system was an old, corroded cast iron pipe, obtained from the water supply network during the renovation works, covered with both mineral and organic deposits. The second test system was a new pipe system made of PE. The aim of the research was to determine the effectiveness of the removal of selected pathogens depending on the pH and chloride concentration under conditions reflecting the functioning of the new and existing water supply network.
- In the third stage of the research carried out on the actual water supply network, in the first part, the effectiveness of removing microbiological contamination in the newly commissioned water supply network was determined. In the second part, the effectiveness of ozone as a disinfectant was tested in recorded, actual situations of microbial contamination of water during its transport to the consumer. The tests were carried out on pipes made of various materials, i.e. cast iron, PE. The purpose of these studies was to determine the effectiveness of removing microbial contamination from water and to determine the optimal length of time needed to restore water supply to the consumer after an incident of microbial contamination.

On the basis of the three-stage research the high efficiency of degassed highly ozonized water produced in the mobile SPID device was proven to deactivate bacteria present in tap water. The short time of removing contaminants, e.g. coliform bacteria from the level of 200.5 NPL/100 ml to 0 NPL/100 ml in a few minutes shortens the time of interruptions in the supply of water to the consumer compared to the use of e.g. sodium hypochlorite. These studies confirmed that shortening the time of interruption in water supply increases the security of water supply.

An integral element of the research work was the development of a water network ozonation procedure with the use of a mobile SPID device. The conducted research shows that the use of the SPID device for the production of highly ozone water allows to increase the security of water supply through short interruptions in water supply. As far as exceeding water parameters are concerned,

compared to the use of sodium hypochlorite, the SPID device maintains the biological and chemical stability of water and also guarantees safety of the employees.

11. SPIS LITERATURY

1. Al-Makhlafi H., Lakamraju M., Podhipleuh N., Singla A., McGuire (1995): Measuring surface hydrophobicity as compared to measuring a hydrophobic effect on adhesion events. *Journal of Food Protection*, 58, Nr 9, 1034-1037.
2. Alder M.G., Hill G.R. (1950): Kinetics and mechanism of hydroxide iron catalyzed ozone decomposition in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, 72 (5), 1884–86.
3. Andoyo R.I., Prawitasari A.P., Mardawati E., Cahyana Y., Sukarminah E., Rialita T., Djali Zaida M., Hanidah I., Setiasih I.S. (2018): Retention time of ozone at various water condition. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 1080 012033.
4. Asghari F.B., Jaafari J., Yousefi M., Mohammadi A.A., Dehghanzadeh R. (2018): Evaluation of water corrosion, scaling extent and heterotrophic plate count bacteria in asbestos and polyethylene pipes in drinking water distribution system. *Human & Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 24, 1138–1149.
5. Ashbolt N.J. (2004): Microbial contamination of drinking water and disease outcomes in developing regions. *Toxicology*, 198, 229–238.
6. Beltrán F.J. (2004): *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*, Lewis Publ., Boca Raton.
7. Bezbarua B.K., Reckhow D.A. (2004): Modification of the standard neutral ozone decomposition model. *Ozone. Science & Engineering*, 26, 345–357.
8. Biernacki W., Fijołek L., Nawrocki J. (2019): Dissolved ozone decomposition in presence of activated carbon at low pH: how experimental parameters affect observed kinetics of the process. *Ozone, Science & Engineering*, 41, 4, 296-311.
9. Biń A.K. (2005): Wykorzystanie ozonu w uzdatnianiu wody. w: Perkowski J., Zarzycki R. (red.) *Zastosowanie ozonu*, rodz. 6, str. 207-278, PAN Oddział w Łodzi.
10. Bisson W., Cabelli V.J. (1980): *Clostridium perfringens* as a water pollution indicator. *Water Pollution Control Federation*, 52, No. 2, 241-248.
11. Boncz M.A., Bruning H., Rulkens W.H., Zuilhof H., Sudholter E.J.R. (2005): The effect of salts on ozone oxidation processes. *Ozone: Science & Engineering*, 27, 287–292.
12. Brider A., Broandet R., Thomas V., Dubois-Brissonnet F. (2011): Resistance of bacterial biofilms to disinfectants-a review. *Biofouling*, 27 (9), 1017-1032.
13. Bühler, R.E., Staehelin J., Hoigné J. (1984): Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. HO_2/O_2^- and HO_3/O_3^- as intermediates. *Journal of Physical Chemistry*, 88, 2560-2564.

14. Buszewski B., Kosobucki P.: Fyzykochemiczne metody analizy w chemii środowiska, cz. II, Wyd. UMK, Toruń, 2003.
15. Cabanes D., Dehoux P., Dusserget O. (2002): Surface proteins and the pathogenic potential of *Lysteria monocytogenes*, *Trends in Microbiology*, 10 (2002) Nr 5, s. 238-245.
16. Carpentier B., Cerf O. (1993): Biofilms and their consequences with particular reference to hygiene in the food industry. *Journal of Applied Bacteriology*, Nr 75, s. 499-511.
17. Chang L., Craik S. (2012): Laboratory simulation of the effect of ozone and monochloramine on biofilms in drinking water mains. *Ozone: Science & Engineering*, 34, 243-251.
18. Chelkowska K., Grasso D., Fabian I., Gordon G. (1992): Numerical simulation of aqueous ozone decomposition. *Ozone: Science & Engineering*, 14, pp. 33-45.
19. Cunliffe D., Smart C.A., Alexander C., Vulfson E.N. (1999): Bacterial adhesion at synthetic surfaces. *Applied and Environmental Microbiology*, 65 (11) 4995–5002.
20. De Smedt F. (2000): Fundamental study of the behaviour of ozone in water: Application in the cleaning of semiconductors. Ph.D. Dissertation, Katholieke Universiteit Leuven (Belgium).
21. Dojlido J., Zbieć E., Świetlik R. (1999): Formation of the haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in Warsaw Waterworks (Poland). *Water Research*, 33 (14), 3111-3118.
22. Elovitz M.S., von Gunten U. (1999): Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The R_{ct} concept. *Ozone: Science & Engineering*, 21, 239–260.
23. Elovitz M.S., von Gunten U., Kaiser H.-P. (2000a): Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties *Ozone: Science & Engineering*, 22, 123–150.
24. Elovitz M.S., von Gunten U., Kaiser H.-P. (2000b). The influence of dissolved organic matter character on ozone decomposition rates and R_{ct} . In: *Natural Organic Matter and Disinfection By-Products*. Chapter 16, pp. 248–269, ACS Symposium Series vol. 761.
25. Escobar I.C., Randall A.A. (2001): Assimilable organic carbon (AOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC): complementary measurements. *Water Research*, 35, (18), 4444-4454.
26. Figueras M.J., Borrego J.J. (2010): New perspectives in monitoring drinking water microbial quality. *International Journal of Environmental Research & Public Health*. 7, 4179–4202.
27. Fish K., Osborn A.M., Boxall J.B. (2017): Biofilm structures (EPS and bacterial communities) in drinking water distribution systems are conditioned by hydraulics and influence discoloration. *Science of the Total Environment*, 593–594, 571–580.
28. Flint S.H., Brooks J.D., Bremer P.J. (2000): Properties of the stainless steel substrate, influencing the adhesion of thermo-resistant streptococci. *Journal of Food Engineering*, 43 Nr 4, 235-242.

29. Gardoni D., Vailati A., Canziani R., (2012): Decay of ozone in water: A review. *Ozone: Science & Engineering*, 34, 233-242.
30. Gautron J.-C. (1994): Ozone experience in Poland. *Proceedings of the International Ozone Symposium. Application of Ozone in Water and Wastewater Treatment. Warsaw, 26-27.05.1994*, 71-77.
31. Gómez-Suárez C., Busscher H.J., van der Mei H.C. (2001): Analysis of bacterial detachment from substratum surfaces by the passage of air-liquid interfaces. *Applied and Environmental Microbiology*, 67, 2531-2537.
32. Gottschalk C., Libra J.A., Saupe A. (2010): *Ozonation of Water and Waste Water*. (Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA).
33. Grabińska-Łoniewska A. (2005): Wykorzystanie badań mikrobiologicznych do oceny stopnia wtórnego zanieczyszczenia sieci wodociągowej, *Materiały VII Ogólnopolskiej Konferencji Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska, Ustronie Morskie: 27-29.05.2005*.
34. Gurol M.D., Singer Ph.C. (1982): Kinetics of ozone decomposition. A dynamic approach. *Environmental Science & Technology* 16 (7), 377–83.
35. Hanzen K.Z., Plotkin B.J., Klimas D.M. (1986): Influence of growth conditions on cell surface hydrophobicity of *Candida albicans* and *Candida glabrata*. *Infection and Immunity*, 54, Nr 1, 269-271.
36. Hoigné J. (1994): Characterization of water quality criteria for ozonation processes: Part 1: Minimal set of analytical data. *Ozone: Science & Engineering*, 16, 113–120.
37. Hoigné J., Bader H. (1994) Characterization of water quality criteria for ozonation processes. Part II: Lifetime of added ozone. *Ozone: Science & Engineering*, 16, 121-134.
38. Hryniewicz T. (1999): *Technologia powierzchni i powłok*. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej.
39. Huang Guocheng, Ng Tsz-Wai, Chen Huan, Chow Alex T., Liu Shengwei, Wong Po Keung (2020): Formation of assimilable organic carbon (AOC) during drinking water disinfection: A microbiological prospect of disinfection byproducts. *Environment International*, 135, 105389.
40. Ignatiev A.N., Pryakhin A.N., Lunin V.V. (2008): Numerical simulation of the kinetics of ozone decomposition in an aqueous solution. *Russian Chemical Bulletin*, B 57 (6), 1172–1178.
41. Invik J., Barkema H.W., Massolo A., Neumann N.F., Checkley S. (2017): Total coliform and *Escherichia coli* contamination in rural well water: analysis for passive surveillance. *Journal of Water & Health*, 15, 729–740.

42. Krajewska-Pietrasik D., Różalska B., Różalski A. (1993): Adhezja bakteryjna w świetle najnowszych danych. Interakcja bakterii z zewnątrzkomórkowymi białkami matrycowymi (ECM). *Postępy Mikrobiologii*. 32, Nr 4, 269-290.
43. Ku Young, Wei-Jeng Su, Yung-Shuen Shen (1996). Decomposition kinetics of ozone in aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (10), 3369– 74.
44. Kulbik M. (2010): Wpływ warunków hydraulicznych w sieci wodociągowej na wtórne zanieczyszczenie wody. *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód*. Tom II, str. 35–51. red. J.F. Lemański, S. Zabawa. Poznań: PZLiTS, 2010.
45. Langlais B., Reckhow D.A., Brink D.R. (1991): *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*. Lewis Pub. Chelsea.
46. Le Chevallier M. (1988): Inactivation of biofilm bacteria, *Applied and Environmental Microbiology*, 54, Nr 10, 2492-2499.
47. Lee H.S., Frank J.F. (1991): Inactivation of surface-adherent *Listeria monocytogenes*. Hypochlorite and heat. *Journal of Food Protection*, 54 Nr 1, 4-6.
48. Lenntech (2009): Water treatment solution, Ozone decomposition (Technical University of Delft, The Netherlands)
49. Lewicki P. (1994): Higiena Produkcji. Część III. Tworzenie się osadów. *Przemysł Spożywczy*, Nr 1, 12-21.
50. Ling F., Whitaker R., LeChevallier M.W., Liu W.-T. (2018): Drinking water microbiome assembly induced by water stagnation. *ISME Journal*, 12, 1520–1531.
51. Liu S., Gunawan C., Barraud N., Rice S.A., Harry E.J., Amal R. (2016) : Understanding, monitoring, and control biofilm growth in drinking water systems. *Environmental Science & Technology*, 48, 5467-5476.
52. Lleò M.M., Bonato B., Benedetti D., Canepari P. (2005): Survival of enterococcal species in aquatic environments. *FEMS Microbiology Ecology*, 54, 189–196.
53. Loeb B.L., C.M. Tompson, J. Drago et al., : Worldwide Ozone Capacity for Treatment of Drinking Water and Wastewater. A Review, *Ozone: Science & Engineering*, 2012, No. 34 (1) s. 64-77.
54. Mathieu L., Francius G., El Zein R., Angel E., Block J.-C. (2016): Material repopulation of drinking water pipe walls after chlorination. *Biofouling*, 32 (8), 925-934.
55. McEldowney S., Fletcher M. (1986): Variability of the influence of physicochemical factors affecting bacterial adhesion to polystyrene substrata. *Applied and Environmental Microbiology*, 52, Nr 3, 460-465.

56. Meays C.L., Broersma K., Nordin R., Mazumder A. (2004): Source tracking fecal bacteria in water: a critical review of current methods. *Journal of Environmental Management*, 73, 71–79.
57. Meier-Schneiders M., Busch C., Diekert G., The attachment of bacteria cells to surfaces under anaerobic conditions. *Environmental Biotechnology*, 38, 667-673.
58. Momba M., Makal N. (2004): Comparing the effect of various pipe materials on biofilm formation in chlorinated and combined chlorine-chloraminated water systems. *Water SA*, 30(2), 175-182.
59. Monroe D. (2007): Looking for chinks in the Armor of bacterial biofilms, „PLOS Biology”, 5 Nr 11, 2458-2461.
60. Mueller R.F. (1996): Bacterial transport and colonization in low nutrient environments. *Water Research*, 30, Nr 11, 2681-2690.
61. Muszański R. (2018): Zastosowanie wielostopniowych kolumn kontaktowych z recyklingiem ozonu w produkcji i dystrybucji wody. Praca doktorska, Politechnika Łódzka.
62. Muszański R. (2020): Dlaczego OWWO. *Wodociągi Polskie*, 12 (64)/2020.
63. Muszański R. Materiały wewnętrzne Wofil 2020.
64. Nauser T. (1996): Einfluß von Kupferionen und organischen Puffern auf den Ozonabbau in Wasser; Kinetische Untersuchungen. Dissertation ETH Nr. 11461, Zürich.
65. Nemes A., Fábrián I., Gordon G. (2000): Experimental aspects of mechanistic studies on aqueous ozone decomposition in alkaline solution. *Ozone: Science & Engineering*, 22 (2), 287-304.
66. Odonkor S.T., Mahami T. (2020): Escherichia coli as a tool for disease risk assessment of drinking water sources. *International Journal of Microbiology*, 1–7.
67. Oliveira D.R. (1992): Physico-chemical aspect of adhesion, w: *Biofilms–Science and Technology*, red. Melo L.F, Bott T.R., Fletcher M., Capdeville B., 45-58.
68. Palomo A., M.T. Blanco-Varela, M.L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M.W. Grutzeck: Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement and Concrete Research* 1999, Vol. 29, No.7, pp. 997–1004.
69. Pan G.Y., Chen C.-L., Chang H.-M., Gratzl J.S. (1984): Studies on ozone bleaching. I. The effect of pH, temperature, buffer systems and heavy metal ions on stability of ozone in aqueous solution. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 4 (3), 367-387.
70. Parker S.G., Flint S.H., Palmer J.S. (2001): Factors influencing attachment of thermophilic bacilli to stainless steel. *Journal of Applied Microbiology*, 90, 901-908.
71. Piechowski von M. (1991): Der Einfluß von Kupferionen auf die Redoxchemie des atmosphärischen Wassers. Dissertation ETH Nr. 9512, Zürich.

72. Pierścieniak M., Trzcińska N., Słomczyński T., Wąsowski J. (2009): Problem wtórnego zanieczyszczenia wody wodociągowej. 28 Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 39, 28-39.
73. Propato M., Uber J.G. (2004): Vulnerability of water distribution systems to pathogen intrusion: How effective is a disinfectant residual?. *Environmental Science & Technology*, 38, 3713-3722.
74. Nawrocki J., Biłzor S., praca zbiorowa, Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa-Poznań 2000,
75. Sarin P., V. L. Snoeyink, D. A. Lytle, W. M. Kriven: Iron Corrosion Scales: Model For Scale Growth, iron release, and colored water formation. *Journal of Environmental Engineering* 2004, Vol. 130, No. 4, pp. 364–373.
76. Schulz Ch. R., Lohman S., Dahm B., Rombach Ch., Disinfecting Water Mains Using Trailer-Mounted Ozone and High-Pressure Wash Systems, World Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, IOA Los Angeles 2007, TUE AM2-5.
77. Shafqat M. (2018): Drinking water quality, water distribution systems and human health: a microbial evaluation of drinking water sources in salt range. *International Journal of Hydrology*, 2 (5) 542-547.
78. Shelobolina E.S., Walker D.K., Parker A.E., Lust D.V., Schultz J.M., Dickerman G.E. (2018): Inactivation of *Pseudomonas aeruginosa* biofilms formed under high shear stress on various hydrophilic and hydrophobic surfaces by a continuous flow of ozonated water. *Biofouling*, 34 (7), 826-834.
79. Sitarska M. (2010): Biofilm w sieci wodociągowej – podatność wybranych wewnętrznych powierzchni rur na obrosty mikrobiologiczne. Praca doktorska. Politechnika Wroclawska.
80. Smeets P.W.M.H., van der Helm A.W.C., Dullefont Y.J., Rierveld L.C., Medema G.J. (2006): Inactivation of *Escherichia coli* by ozone under bench-scale plug flow and full-scale hydraulic conditions. *Water Research*, 40, 3239-3248.
81. Sotelo J.L., Beltrán F.J., Benitez F.J., Beltran-Heredia J. (1987). Ozone decomposition in water: kinetic study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26 (1), 39–43.
82. Staehelin J., Hoigne J. (1982): Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 16, 10, 676–681.
83. Staehelin J., Hoigné J. (1982): Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 16, 666-681.

84. Staehelin J., Hoigné J. (1985): Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environmental Science & Technology*, 19(12), 1206-1213.
85. Staehelin J., Hoigné J., Bühler R.E. (1984): Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{HO}_4$ as chain intermediates. *Journal of Physical Chemistry*, 88, 5999-6004.
86. Świdorska–Bróz M. (2003): Skutki braku stabilności biologicznej wody wodociągowej. *Ochrona Środowiska*, 4, 7–12.
87. Tachikawa M., Yamanaka K., Nakamuro K. (2009): Studies on the disinfection and removal of biofilms by ozone water using an artificial microbial biofilm system. *Ozone: Science & Engineering*, 31, 3-9.
88. Tang L., Pillai S., Revsbech N.P., Schramm A., Bischoff C., Meyer R.L. (2011): Biofilm retention on surfaces with variable roughness and hydrophobicity. *Biofouling*, 27 (1), 111-121.
89. Tizaoui C., Zhang Y. (2010): The modelling of ozone mass transfer in static mixers using Back Flow Cell Model. *Chemical Engineering Journal*, 162, 557-564.
90. Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G. (1985): Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorganic Chemistry*, 24, 2962-2966.
91. Uberos J., Augustyn C., Liebana J. (2001): Comparative study of the influence of melatonin and vitamin E on the surface characteristics of E. coli. *Letters in Applied Microbiology*, 32 303-306.
92. Venczel L.V., Arrowood M., Hurd M., Sobsey M.D. (1997): Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts and *Clostridium perfringens* spores by a mixed-oxidant disinfectant and by free chlorine. *Applied and Environmental Microbiology*, 63, No. 4, 1598–1601.
93. Viridis A., Viola A., Cao, G. (1995): A novel kinetic mechanism of aqueous-phase ozone decomposition. *Annali di Chimica*, 85, 633-647.
94. Volk C., E. Dundore, J. Schiermann, M.W. Le- Chevallier: Practical Evaluation Of Iron corrosion control in a drinking water distribution system. *Water Research* 2000, Vol. 34, No. 6, pp. 1967–1974.
95. Von Sonntag C., von Gunten U. (2012): *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment. From Basic Principles to Applications*. IWA Publishing Alliance House.
96. Vreeburg J.H.G. (2007): *Discolouration in drinking water systems: a particular approach*. PhD Thesis, Technische Universiteit Delft.
97. Vyong Tkhi L., Tarasov V.V., Popov Y.L. (2009): The influence of traces on kinetics of ozone destruction in water. *Theoretical Fundamentals of Chemical Engineering*, 43 (5): 846–849.

98. Wąsowski J., Grabińska-Łoniewska A. (1995): Wtórne zanieczyszczenie wody w warszawskiej sieci wodociągowej, *Ochrona Środowiska*, 3, 58-62.
99. Wen X., Chen F., Lin Y., Zhu H., Yuan F., Kuang D., Jia Z., Yuan Z. (2020): Microbial indicators and their use for monitoring drinking water quality—A review. *Sustainability* 12, 2249.
100. Westerhoff P., Song R., Amy G., Minear R. (1997): Applications of ozone decomposition models. *Ozone: Science & Engineering*, 19, 55-73.
101. Wingender J., H.C. Flemming: Contamination Potential Of Drinking Water Distribution Network biofilms. *Water Science and Technology* 2004, Vol. 49, No. 11–12, pp. 277–286.
102. Yershov B.G., Morozov P.A., Gordeev A.V., Selivestrov A.F. (2009): Kinetic regularities of ozone decomposition in water. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 31 (6), 381–88.
103. Zacheus O. (2001): Soft deposits, the key site for microbial growth in drinking water distribution networks. *Water Research*, 35, 1757–1765.
104. Zarzycki R., Perkowski J. (2005): Występowanie i właściwości ozonu. PAN Oddział w Łodzi.
105. Zhou L.L., Zhang Y.J., Li G.B. (2009): Effect of pipe material and low disinfectants on biofilm development in a simulated drinking water distribution system. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10 (5), 725-731.
106. Zimoch I., Natonek J. (2018): Zastosowanie mobilnego systemu płukania i dezynfekcji sieci wodociągowej i jego wpływ na bezpieczeństwo dostaw wody. *Technologia wody*, 4(60), 56-67.
107. Zulkifli S.N., Rahim H.A., Lau W.-J. (2018): Detection of contaminants in water supply: A review on state-of-the-art monitoring technologies and their applications. *Sensors Actuators B: Chemical*, 255, 2657–2689.
108. Bartman J., Corrales L., Davision A., Deere D., Drury D., Gordon B., Howard G., Rinehold A., Stevens M.: *Water safety plan manual: step-by-step risk management for drinking-water suppliers*. WHO, Geneva 2009.
109. Bartram J., Thussen N. et al. (eds.) European Environment Agency, „Water and Health in Europe”, WHO Regional Publications, European Series 2002, s. 93-94.
110. Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal L 435*, 23.12.2020.
111. *Guidelines for Drinking-water Quality*. Fourth edition. WHO, Geneva 2011.
112. *Guidelines for Drinking-water Quality*. Third edition, Vol. 1 Recommendation. WHO, Geneva 2004.
113. *Guidelines for Drinking-water Quality; 4-th Edition Incorporating the 1-st addendum*, Geneva 2017.

114. Rezolucja Zgromadzenia Ogólnego ONZ nr 71/222 przyjęta dnia 21 grudnia 2016 roku: Międzynarodowa Dekada : Woda dla zrównoważonego rozwoju 2018–2028.
115. Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U.2017 poz.2294).
116. WHO, Bydgoszcz 2014 , Wydawca Izba Gospodarcza Wodociągi Polskie
117. http://psse.nowemiastolubawskie.ibip.pl/public/get_file_contents.php?id=276530
118. <https://lab.gpw.katowice.pl/warto-wiedziec/2016-02-11-13-53-59.html>
119. <https://pssepyrzyce.pis.gov.pl/plikjednostki/wsseszczecin/pssepyrzyce/userfiles/file/110412/zanieczyszczenie.pdf>
120. Huang W.J., Tsai Y.Y., Chu C. (2003): Evaluation of disinfection by-products formation during ozonation of bromide-containing groundwater. *Journal of Environmental Science and Health*, 38 (12), 2919-31.
121. Pogorzelec M. (2016): Wpływ ubocznych produktów dezynfekcji wody na organizmy żywe, *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska : praca zbiorowa*. T. 7 <http://www.eko-dok.pl/2016/16.pdf>
122. http://www.oxyzone.com.au/ozone_generators_pds/
123. <https://gis.gov.pl/wp-content/uploads/2018/04/Bakterie-grupy-coli-w-wodzie-przeznaczonej-do-spozycia-przez-ludzi.pdf>
124. <https://gis.gov.pl/wp-content/uploads/2018/04/Og%C3%B3lna-liczba-mikroorganizm%C3%B3w-w-22C-w-wodzie-przeznaczonej-do-spo%C5%BCycia-przez-ludzi.pdf>

12. SPIS TABEL

- Tabela 1.** Wymagania mikrobiologiczne odpowiadające wodzie przeznaczonej do spożycia [2].
- Tabela 2.** Dopuszczalna zawartość ubocznych produktów dezynfekcji w wodzie przeznaczonej do spożycia [2].
- Tabela 3.** Zestawienie reakcji rozkładu ozonu według mechanizmu SBH [71, 74, 79].
- Tabela 4.** Zestawienie reakcji rozkładu ozonu według mechanizmu TFG [81, 82].
- Tabela 5.** Zakres wartości iloczynu $C \cdot \tau$ [$\text{mg} \cdot \text{min} \cdot \text{dm}^{-3}$] dla różnych środków dezynfekcyjnych, przy których można uzyskać 99% dezaktywację wybranych mikroorganizmów w temp. 5°C [70].
- Tabela 6.** Duże zakłady uzdatniania wody (ZUW) w Polsce stosujące ozonowanie wody [76]
- Tabela 7.** Stacje uzdatniania wód powierzchniowych w Holandii wykorzystujące ozon [124]
- Tabela 8.** Zestawienie głównych metod uzdatniania wody pitnej w wybranych krajach [125]
- Tabela 9.** Charakterystyka materiałowa sieci wodociągowej miasta Jaworzna.
- Tabela 10.** Procedury analityczne
- Tabela 11.** Skład wody wodociągowej wykorzystanej w drugiej serii badawczej.
- Tabela 12.** Stan mikrobiologiczny wody poddanej procesowi ozonowania seria III – cykl badawczy I.
- Tabela 13.** Zestawienie wyników obliczeń dla kinetyki rozpadu ozonu w wodzie.
- Tabela 14.** Zestawienie wyników pomiarów dezaktywacji patogenów w elementach sieci za pomocą ozonu.
- Tabela 15.** Zestawienie wyników pomiarów efektywności eliminacji patogenów ozonem na odcinkach sieci.

13. SPIS RYSUNKÓW

- Rys. 1.** Postacie chloru w zależności od pH [85]
- Rys. 2.** Przebieg chlorowania do punktu przełamania [14]
- Rys. 3.** Etapy tworzenia biofilmu [59]
- Rys. 4.** Czas półtrwania ozonu w wodzie – wpływ pH, T = 20°C [48,29]
- Rys. 5.** Schematy mechanizmów reakcji rozpadu ozonu w środowisku wodnym [76, 6, 100, 71]
model SBH (Zürich), b) model TFG (Risø)
- Rys. 6.** Schemat blokowy SUW Piaskownia w Jaworznie
- Rys. 7.** Zbiorniki tlenu na SUW Piaskownia
- Rys. 8.** Kolumny kontaktowe bloku ozonowania
- Rys. 9.** Schemat instalacji wytwarzania podchlorynu sodu
- Rys. 10.** Zmienność liczebności bakterii grupy Coli w wodzie surowej SUW Piaskownia [pomiary własne]
- Rys. 11.** Mętność w wodzie uzdatnionej na SUW Piaskownia w roku 2014 [pomiary własne]
- Rys. 12.** Mętności w wodzie uzdatnionej na SUW Piaskownia w roku 2015 [pomiary własne]
- Rys. 13.** Zestawienie poziomu mętności w wodzie uzdatnionej na SUW Piaskownia w roku 2016 [pomiary własne]
- Rys. 14.** Zmienność stężenia manganu w wodzie uzdatnionej SUW J. Dąbrowski zasilającej podsystem dystrybucji wody Jaworzna [pomiary własne]
- Rys. 15.** Schemat blokowy SUW Jarosław Dąbrowski
- Rys. 16.** Blok generatora Ozonu typu WO-75F na SUW Piaskownia
- Rys. 17.** Kolumny kontaktowe na SUW Piaskownia
- Rys. 18.** Średnia zawartość podchlorynu sodu w 2016 roku [pomiary własne]
- Rys. 19.** SPID - mobilne urządzenie do płukania i dezynfekcji sieci wodociągowej
- Rys. 20.** Schemat procesu w mobilnej instalacji ozonowania w Denver [122]
- Rys. 21.** Mobilny System PDS do dyzjenfekcji sieci wodociągowej [123]
- Rys. 22.** Schemat budowy mobilnego systemu ozonowania wody SPID [63]
- Rys. 23.** Schemat modelowy laboratoryjnego stanowiska badawczego
- Rys. 24.** Laboratoryjne stanowisko badawcze efektywności ozonowania sieci wodociągowej – układ modelowy
- Rys. 25.** Manometr z rurką Bourdona firmy INT Technics zainstalowany w układzie modelowym
- Rys. 26.** Stanowisko nr 1 i nr 2 do badań w warunkach ułamkowo – technicznych
- Rys. 27.** Schemat stanowiska do badań w warunkach ułamkowo – technicznych
- Rys. 28.** Paletopojemnik z wodą zasilającą SPID

- Rys. 29.** Dobowa produkcja wody z ujęć w SZW Jaworzna, dane za 2019 rok
- Rys. 30.** Schemat systemu zaopatrzenia w wodę miasta Jaworzna
- Rys. 31.** Mapa stref zasilania miasta Jaworzna z podziałem na liczbę awarii w 2019 r.
- Rys. 32.** Lokalizacja miejsc prowadzonych badań na nowej sieci (kolor czerwony) i będącej w użytkowaniu (kolor czarny)
- Rys. 33.** Przenośny pH-metr laboratoryjny typu pH 3110 ProfiLine produkcji WTW
- Rys. 34.** Mętnościomierz optyczny Hach 2100N
- Rys. 35.** Stanowisko pomiarowe zawartości ozonu w próbce, kolorometr HACH DR 890
- Rys. 36.** Schemat blokowy badań w warunkach laboratoryjnych
- Rys. 37.** Schemat blokowy badań w skali ułamkowo – technicznej
- Rys. 38.** Schemat blokowy badań w warunkach rzeczywistych
- Rys. 39.** Rozkład ozonu w wodzie destylowanej; $T = 10-13^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5,9$
- Rys. 40.** Zestawienie wyników pomiarów rozkładu ozonu w wody wodociągowej; $T = 15-16^{\circ}\text{C}$,
 $\text{pH} = 5 - 6$
- Rys. 41.** Wpływ odczynu wody na stabilność ozonu
- Rys. 42.** Zależność liczby dekad \log od iloczynu $C \tau$ dla bakterii Coli
- Rys. 43.** Dezaktywacja bakterii Coli ozonem (tab. D II 6)
- Rys. 44.** Zależność uśrednionej szybkości dezaktywacji ozonem bakterii z grupy Coli od uśrednionej szybkości konsumpcji ozonu; stężenie ozonu w wodzie wysokoozonowanej: 1,3 mg/l; zakres temperatury wody 8 – 13°C. Krzywa aproksymacyjna (niebieska): $y = 1,813x^2 + 1,684x - 2,181$; x i y oznaczają \log szybkości zużycia ozonu oraz \log szybkości dezaktywacji bakterii
- Rys. 45.** Porównanie efektywności dezaktywacji biofilmów (a) *P. fluorescens* oraz (b) *P. aeruginosa* przy użyciu ozonu rozpuszczonego w wodzie oraz wolnego chloru w wodzie wodociągowej w układzie przepływowym [106]
- Rys. 46.** Porównanie zmierzonych wartości dezaktywacji bakterii heterotropowych w biofilmie za pomocą ozonu oraz przewidywanych z modelu Homa; stężenie ozonu 1 mg O_3/L , temp. 20°C [99].

14. DODATKI

Tabela DI 1. Rozkład ozonu w wodzie destylowanej. Seria I – cykl badawczy I,II,III

Data	Godzina	Pomiar wartości ozonu z rury probierczej O ₃ [mg/l]	Temperatura [° C]	pH	Ciśnienie [atm]
CYKL BADAWCZY I					
26.02.2018	10:05	1,65	13,2	5,9	4
	10:10	1,65			3,8
	10:20	1,65			3,6
	10:25	1,65			3,2
	10:35	1,56			3,0
	10:40	1,45			2,7
	10:55	1,34			2,7
	11:00	1,43			2,5
	11:05	1,17			2,4
	11:10	1,53			2,2
	11:15	1,31			2,0
	11:25	1,17			1,9
	11:35	0,99			1,7
	12:35	0,83			1,5
	13:00	0,48			1,5
	13:30	0,17			1,2
CYKL BADAWCZY II					
27.02.2019	10:00	0,55	12,2	5,9	4,0
	10:30	0,52			3,6
	11:00	0,28			3,0
	11:30	0,23			2,7
	12:00	0,09			2,4
	12:30	0,03			2,2
CYKL BADAWCZY III					
	09:48/09:50	0,92 / 0,87	9,8	5,8	1 / 0,99
	10:20	0,5			0,9
	10:50	0,4			0,8
	11:20	0,39			0,77
	11:50 / 11:51	0,47 / 0,53			0,65 / 0,63
	12:20 / 12:21	0,29 / 0,36			0,6 / 0,55
	12:50	0,14			0,35
	13:20	0			0,3
	13:25	0	0,2		

Tabela D I 2. Rozkład ozonu w wodzie wodociągowej. Seria II - cykl badawczy I,II,III

Data	Godzina	Stężenie ozonu [mg O ₃ /dm ³]	Temperatura [° C]	pH	Ciśnienie [atm]
CYKL BADAWCZY I					
15.03.2018	08:40	1,3	15,1	7,67	4
	08:55	1,26			4
	09:10	1,22			3
	09:40	1,20			2,6
	10:10	1,18			2,2
	10:40	1,15			1,9
	11:40	1,05			1,7
	12:40	0,98			1,5
	13:40	1,00			1,4
	13:41	1,00			1,2
16.03.2019	8:30 woda przetrzymywana w rurze probierczej z dnia poprzedniego	0,00	14,3	7,65	1,1
CYKL BADAWCZY II					
16.03.2018	08:48	1,08	15,9	7,49	1,0
	08:55	0,98			0,6
	09:25	0,64			0,5
	09:55	0,48			0,4
	10:25	0,44			0,25
	10:55	0,23			0,2
	11:25	0,2			0,1
	11:55	0,18			0
	12:25	0,09			0
	12:55	0,01			0
CYKL BADAWCZY III					
21.03.2018	08:40	1,52	15,4	7,6	4
	08:50	1,28			3,2
	09:20	1,14			2,5
	09:50	0,98			2
	10:20	0,88			1,7
	10:50	0,84			1,4
	11:50	0,64			1,2
	12:50	0,59			1,1
	13:50	0,48			1
	14:50	0,26			0,8
	15:50	0,3			0,6
	16:50	0,26			0,6
	17:50	0,22			0,5
	19:10	0,09			0,4

Tabela D I 3. Wpływ odczynu wody pH=6,5 na stabilność ozonu. Seria IV – cykl badawczy I

Godzina	Stężenie ozonu w wodzie w układzie badawczym [mg O ₃ /dm ³]	T [° C]	pH	Ciśnienie [atm]
11:30	1,3	18,2	6,67	4,0
11:45	0,93	18,2	6,7	3,7
12:05	0,61	18,5	6,74	3,2
12:30	0,28	18,5	6,58	2,8

Tabela D I 4. Wpływ odczynu wody pH=7,5 na stabilność ozonu. Seria IV – cykl badawczy II

Godzina	Stężenie ozonu w wodzie w układzie badawczym [mg O ₃ /dm ³]	T [° C]	pH	Ciśnienie [atm]
08:40	1,52	15,4	7,6	4
08:50	1,28	15,4	7,6	3,2
09:20	1,14	15,4	7,6	2,5
13:50	0,48	15,4	7,6	1,0

Tabela D I 5. Wpływ odczynu wody pH=8,5 na stabilność ozonu. Seria IV – cykl badawczy III

Godzina	Stężenie ozonu w wodzie w układzie badawczym [mg O ₃ /dm ³]	T [° C]	pH	Ciśnienie [atm]
10:20	1,32	18,1	8,61	4,0
10:35	0,29	18,6	8,5	3,8
10:40	0,27	18,5	8,44	3,7
11:00	0,25	18,5	8,5	3,3

Tabela D I 6. Wpływ stężenia chlorków wody na stabilność ozonu. Seria V – cykl badawczy I

Godzina	Stężenie chlorków [mg/l]	Pomiar wartości ozonu z rury probierczej [mg O ₃ /dm ³]	T [° C]	pH	Ciśnienie [atm]
08:40	42,1	1,52	15,4	7,6	4
08:50	42,1	1,28	15,4	7,6	3,2
09:20	42,1	1,14	15,4	7,6	2,5
13:50	42,1	0,48	15,4	7,6	1,0

Tabela D I 7. Wpływ stężenia chlorków wody na stabilność ozonu. Seria V – cykl badawczy II

Godzina	Stężenie chlorków [mg/l]	Pomiar wartości ozonu z rury probierczej [mg O ₃ /dm ³]	T [° C]	pH	Ciśnienie [atm]
12:55	195,7	0,76	18,2	7,5	4,0
13:15	195,7	0,33	18,1	7,6	3,8
13:35	195,7	0,15	18,7	7,9	3,6
13:55	195,7	0,09	18,6	7,6	3,1

Tabela D I 8. Wpływ stężenia chlorków wody na stabilność ozonu. Seria VI – cykl badawczy III

Godzina	Stężenie chlorków [mg/l]	Pomiar wartości ozonu z rury probierczej [mg O ₃ /dm ³]	T [° C]	pH	Ciśnienie [atm]
12:15	241,9	0,65	17,5	7,1	4,0
12:17	241,9	0,57	17,2	6,95	3,7
12:35	241,9	0,26	17,2	7,5	3,6
12:55	241,9	0,03	17,9	7,12	3,2

Tabela D II 1. Skuteczność procesu ozonowania w kontekście dezaktywacji wybranych patogenów oraz spadku stężenia ozonu w wodzie wodociągowej, przy założonej dawce ozonu 0,99 mg/l. Seria III – cykl badawczy I

Godzina	Ozon	T	pH	Ciśnienie	Bakterie z grupy Coli	Escherichia coli	Enterokoki	Clostridium	Pseudomonas
	mg O ₃ /dm ³	°C		atm	NPL/100 ml	NPL/100 ml	jtk/100 ml	jtk/100 ml	NPL/100 ml
11.10	0,24	15,6	7,6	3,4	8,4	2	0	0	65,9
11.15	0,23	15,6	7,6	3,0	0	0	0	0	1
11.20	0,09	15,6	7,6	2,6	0	0	0	0	0
11.25	0,1	15,6	7,6	1,7	0	0	0	0	2

Tabela D II 2. Skuteczność procesu ozonowania w kontekście dezaktywacji wybranych patogenów oraz spadku stężenia ozonu w wodzie wodociągowej, przy założonej dawce ozonu 1,23 mg/l. Seria III – cykl badawczy II

Godzina	Ozon	T	pH	Ciśnienie	Bakterie z grupy Coli	Escherichia coli	Enterokoki	Clostridium	Pseudomonas
	mg O ₃ /dm ³	°C		atm	NPL/100 ml	NPL/100 ml	jtk/100 ml	jtk/100 ml	NPL/100 ml
12.05	0,73	15,7	7,6	3,8	19,7	4,1	1	1	19,2
12.10	0	15,7	7,6	2,9	0	0	0	0	2
12.15	0	15,7	7,6	2,2	0	0	0	0	0

Tabela D II 3. Skuteczność procesu ozonowania w kontekście dezaktywacji wybranych patogenów oraz spadku stężenia ozonu w wodzie wodociągowej, przy założonej dawce ozonu 1,3 mg/l. Seria III – cykl badawczy III

Godzina	Ozon	T	pH	Ciśnienie	Bakterie z grupy Coli	Escherichia coli	Enterokoki	Clostridium	Pseudomonas
	mg O ₃ /dm ³	°C		atm	NPL/100 ml	NPL/100 ml	jtk/100 ml	jtk/100 ml	NPL/100 ml
12.40	1,04	15,7	7,6	3,8	17,8	0	5	1	>200,5
12.41	1,09	15,7	7,6	3,1	4,2	0	3	0	20,7
12.42	1,06	15,7	7,6	2,6	0	0	0	1	0
12.43	1,04	15,7	7,6	1,9	0	0	0	0	0
12.44	0,91	15,7	7,6	1,2	0	0	0	0	0

Tabela D II 4. Wpływu wody o wartości pH=6,5 na efektywność usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej płynącej w starych podsystemach dystrybucji. Seria I - cykl badawczy I

Godz.	Ogólna liczba mikro. po 72 h.	Coli	E.Coli	Clostridium	Enterokoki	Ozon	Temp.	pH
	jtk/ml	NPL/100 ml	NPL/100 ml	jtk/100 ml	jtk/100 ml	mg O ₃ /dm ³	°C	
09:45	1	77,5	20,0	0	0	0,98	6,2	6,5
09:50	0	0,0	0,0	0	0	0,85	6,2	6,5
10:00	0	0,0	0,0	0	0	0,45	6,2	6,5
10:15	0	0,0	0,0	0	0	0,39	6,2	6,5
10:30	0	0,0	0,0	0	0	0,33	6,2	6,5
10:45	0	0,0	0,0	0	0	0,18	6,2	6,5

Tabela D II 5. Wpływ wody o wartości pH=9,5 na efektywność usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej płynącej w starych podsystemach dystrybucji. Seria I, cykl badawczy II

Godz.	Ogólna liczba mikro. po 72 h.	Coli	E.Coli	Clostridium	Enterokoki	Ozon	Temp.	pH
	jtk/ml	NPL/100 ml	NPL/100 ml	jtk/100 ml	jtk/100 ml	mg O ₃ /dm ³	°C	
12:05	1	55,0	39,0	0	0	0,86		9,5
12:15	1	4,0	11,0	0	0	0,39		9,5
12:30	1	0,0	0,0	0	0	0,81		9,5
12:45	0	0,0	0,0	0	0	0,39		9,5
13:00	0	0,0	0,0	0	0	0,56		9,5
13:15	0	0,0	0,0	0	0	0,28		9,5

Tabela D II 6. Wpływ stężenia chlorków w wodzie o wartości 41,1 mg/l na efektywność usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej płynącej w starych podsystemach dystrybucji. Seria I - cykl badawczy III

Godz.	Ogólna liczba mikro. po 72 h.	Coli	E.Coli	Clostridium	Enterokoki	Ozon	Temp.	pH
	jtk/ml	NPL/100 ml	NPL/100 ml	jtk/100 ml	jtk/100 ml	mg O ₃ /dm ³	°C	mg/l
10:10	0	816,4	0,0	0	0	0,99	11,1	41,1
10:25	0	195	0,0	0	0	0,81	11,1	41,1
10:40	0	59	0,0	0	0	0,67	11,1	41,1
11:00	0	39	0,0	1	1	0,51	11,1	41,1
11:15	0	0	0,0	0	0	0,34	11,1	41,1
11:30	0	0	0,0	0	0	0,34	11,1	41,1

Tabela D II 7. Wpływu stężenia chlorków o stężeniu 325 mg/l na efektywność usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej płynącej w starych podsystemach dystrybucji.

Seria I - cykl badawczy IV

Godz.	Ogólna liczba mikro. po 72 h.	Coli	E.Coli	Clostridium	Enterokoki	Ozon	Temp.	pH
	jtk/ml	NPL/100 ml	NPL/100 ml	jtk/100 ml	jtk/100 ml	mg O ₃ /dm ³	°C	mg/l
12:55	0	64,4	0,0	0	0	1,2	11,1	325
13:00	0	1,0	0,0	0	0	0,99	11,1	325
13:10	0	0,0	0,0	0	0	0,81	11,1	325
13:20	0	0,0	0,0	0	0	0,67	11,1	325
13:30	0	0,0	0,0	0	0	0,51	11,1	325
13:35	0	0,0	0,0	0	0	0,34	11,1	325

Tabela D II 8. Wpływu odczynu pH=6,5 na efektywność usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej płynącej w nowych podsystemach dystrybucji. Seria II, cykl badawczy I

Kurek probierczy	Godz.	Ogólna liczba mikro. po 72 h.	Coli	E.Coli	Clostridium	Enterokoki	Ozon	Temp.	pH
		jtk/ml	NPL/100 ml	NPL/100 ml	jtk/100 ml	jtk/100 ml	mg O ₃ /dm ³	°C	
wlot	11:15	1	20,6	4,0	0	0	1,11	6,2	6,5
wylot	11:25	0	2,1	0,0	0	0	0,82	6,2	6,5
wlot	11:35	0	0,0	0,0	0	0	0,78	6,2	6,5
wylot	11:45	0	0,0	0,0	0	0	0,65	6,2	6,5
wlot	11:55	0	0,0	0,0	0	0	0,64	6,2	6,5
wylot	12:10	1	0,0	0,0	0	0	0,39	6,2	6,5

Tabela D II 9. Wpływu odczynu pH=9,5 na efektywność usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej płynącej w nowych podsystemach dystrybucji. Seria II, cykl badawczy II

Godz.	Ogólna liczba mikro. po 72 h.	Coli	E.Coli	Clostridium	Enterokoki	Ozon	Temp.	pH
	jtk/ml	NPL/100 ml	NPL/100 ml	jtk/100 ml	jtk/100 ml	mg O ₃ /dm ³	°C	
12:25	0	120,3	90,6	0	0	0,97	6,2	9,5
12:35	0	2,4	3,7	0	0	0,82	6,2	9,5
12:45	0	0,0	1,0	0	0	0,78	6,2	9,5
12:55	0	0,0	0,0	0	0	0,65	6,2	9,5
13:05	0	0,0	0,0	0	0	0,64	6,2	9,5
13:10	0	0,0	0,0	0	0	0,39	6,2	9,5

Tabela D II 10. Wpływ stężenia chlorków w wodzie o wartości 41,1 mg/l na efektywność usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej płynącej w nowych podsystemach dystrybucji. Seria II, cykl badawczy III

Godz.	Ogólna liczba mikro. po 72 h.	Coli	E.Coli	Clostridium	Enterokoki	Ozon	Temp.	pH
	jtk/ml	NPL/100 ml	NPL/100 ml	jtk/100 ml	jtk/100 ml	mg O ₃ /dm ³	°C	mg/l
10:10	300	8,6	0,0	0	2	1,3	11,1	41,1
10:15	36	4,1	0,0	0	3	0,97	11,1	41,1
11:00	4	0,0	0,0	0	6	0,87	11,1	41,1
11:15	0	0,0	0,0	0	0	0,74	11,1	41,1
11:50	0	0,0	0,0	0	0	0,65	11,1	41,1
12:15	0	0,0	0,0	0	0	0,61	11,1	41,1
12:25	4	0,0	0,0	0	0	0,51	11,1	41,1
12:35	0	0,0	0,0	0	0	0,22	11,1	41,1

Tabela D II 11. Wpływ stężenia chlorków w wodzie o wartości 325 mg/l na efektywność usuwania wybranych patogenów z wody wodociągowej płynącej w nowych podsystemach dystrybucji. Seria II, cykl badawczy IV

Godz.	Ogólna liczba mikro. po 72 h.	Coli	E.Coli	Clostridium	Enterokoki	Ozon	Temp.	pH
	jtk/ml	NPL/100 ml	NPL/100 ml	jtk/100 ml	jtk/100 ml	mg O ₃ /dm ³	°C	mg/l
13:15	0	1,0	0,0	0	1	1,2	11,1	325
13:25	0	0,0	0,0	0	2	0,99	11,1	325
13:35	0	0,0	0,0	0	0	0,81	11,1	325
13:45	0	0,0	0,0	0	0	0,67	11,1	325
13:55	0	0,0	0,0	0	0	0,51	11,1	325
14:20	0	0,0	0,0	0	0	0,34	11,1	325

Tabela D II 12. Efektywność procesu dezynfekcji nowo wybudowanej sieci wodociągowej przy ul. Kościelnej. Seria I – cykl badawczy I

Godz.	Temp.	Ogólna liczba mikroorg. w 22±2°C po 72 h	Bakterie grupy Coli	Escherichia coli	Mangan	Żelazo	Mętność	Ozon
	°C	jtk/ml	NPL/100 ml	NPL/100 ml	µgMN/l	µgFe/l	NTU	mg O ₃ /dm ³
12:15	18	Powyżej 300	34,4	3,1	20	160	2,58	
Poniżej wyniki po wprowadzeniu wody wysokoozonowanej o wartości 1,3 mg O ₃ /dm ³								
12:35	16	30	0	0	18	75	2,2	0,8
12:55	17	15	0	0	15	79	2,0	0,09
13:30	17	0	0	0	15	70	1,9	0,08
14:05	17	0	0	0	12	68	2,0	0,02

Tabela D II 13. Efektywność procesu dezynfekcji nowo wybudowanej sieci wodociągowej przy ul. Solskiego. Seria I – cykl badawczy II

Godz.	Temp.	Ogólna liczba mikroorg. w 22±2°C po 72 h	Bakterie grupy Coli	Escherichia coli	Mangan	Żelazo	Mętność	Ozon
	°C	jtk/ml	NPL/100 ml	NPL/100 ml	µgMN/l	µgFe/l	NTU	mg O ₃ /dm ³
10:15	18	Powyżej 300	Powyżej 200,5	15	9	107	0,66	
Poniżej wyniki po wprowadzeniu wody wysokoozonowanej o wartości 1,3 mg O ₃ /dm ³								
10:40	16	78	0	0	11	87	0,7	0,7
10:55	17	0	0	0	9	80	0,5	0,03
11:30	17	0	0	0	8	85	0,6	0,02
11:55	17	0	0	0	9	84	0,7	0,02

Tabela D II 14. Efektywność procesu dezynfekcji nowo wybudowanej sieci wodociągowej przy ul. Gościnniej. Seria I – cykl badawczy III

Godz.	Temp.	Ogólna liczba mikroorg. w 22±2°C po 72 h	Bakterie grupy Coli	Escherichia coli	Mangan	Żelazo	Mętność	Ozon
	°C	jtk/ml	NPL/100 ml	NPL/100 ml	µgMN/l	µgFe/l	NTU	mg O ₃ /dm ³
9:15	8	150	Powyżej 105	21	12	80	0,6	
Poniżej wyniki po wprowadzeniu wody wysokoozonowanej 1,3 mg O ₃ /dm ³								
9:35	9	34	0	0	12	40	0,44	0,69
9:55	9	0	0	0	11	39	0,46	0,09
10:40	10	0	0	0	11	37	0,44	0,02
11:20	10	0	0	0	13	39	0,42	0,02

Tabela D II 15. Efektywność procesu dezynfekcji skażonej sieci wodociągowej przy ul. Szczotki i Wodnej. Seria II – cykl badawczy I

Godz.	Temp.	Bakterie grupy Coli	Ozon
	°C	NPL/100 ml	mg O ₃ /dm ³
18:30	8	10-200	
Poniżej wyniki po wprowadzeniu wody wysokoozonowanej 1,3 mg O ₃ /dm ³			
21:00	9		0.67
Przetrzymanie wody wysokoozonowanej w rurociągu 30 min			
21:30	10	0	

Tabela D II 16. Efektywność procesu dezynfekcji skażonej sieci wodociągowej przy ul. Stara Maszyna. Seria II – cykl badawczy II

Godz.	Temp.	Bakterie grupy Coli	Escherichia coli	Ozon
	°C	NPL/100 ml	NPL/100 ml	mg O ₃ /dm ³
17:00	8	30,6	2	
Poniżej wyniki po wprowadzeniu wody wysokoozonowanej 1,3 mg O ₃ /dm ³				
20:00	9			0.52
21:45	9			0,75
Przetrzymanie wody wysokoozonowanej w rurociągu 60 min				
22:45	10	0	0	

Tabela D II 17. Efektywność procesu dezynfekcji skażonej sieci wodociągowej przy ul. Kolonijna (hydrant podziemny przy nr 31). Seria II – cykl badawczy II

Godz.	Temp.	Bakterie grupy Coli	Ozon
	°C	NPL/100 ml	mg O ₃ /dm ³
22:00	8	23,8	
Poniżej wyniki po wprowadzeniu wody wysokoozonowanej 1,3 mg O ₃ /dm ³			
03:45	9		0.08
Przetrzymanie wody wysokoozonowanej w rurociągu 60 min			
04:45	8	0	

Tabela D II 18. Efektywność procesu dezynfekcji skażonej sieci wodociągowej przy ul. Kolonijna 14. Seria II – cykl badawczy II

Godz.	Temp.	Bakterie grupy Coli	Ozon
	°C	NPL/100 ml	mg O ₃ /dm ³
22:00	8	>200,5	
Poniżej wyniki po wprowadzeniu wody wysokoozonowanej 1,3 mg O ₃ /dm ³			
03:45	9		0.08
Przetrzymanie wody wysokoozonowanej w rurociągu 60 min			
04:45	9	0	

Tabela D II 19. Efektywność procesu dezynfekcji skażonej sieci wodociągowej przy ul. Kolonijna 3a. Seria II – cykl badawczy II

Godz.	Temp.	Bakterie grupy Coli	Ozon
	°C	NPL/100 ml	mg O ₃ /dm ³
22:00	8	19,2	
Poniżej wyniki po wprowadzeniu wody wysokoozonowanej 1,3 mg O ₃ /dm ³			
03:45	9		0.08
Przetrzymanie wody wysokoozonowanej w rurociągu 60 min			
04:45	8	0	

Tabela D II 20. Efektywność procesu dezynfekcji skażonej sieci wodociągowej przy ul. Wypiańskiego 2. Seria II – cykl badawczy III

Godz.	Temp.	Bakterie grupy Coli	Ozon
	°C	NPL/100 ml	mg O ₃ /dm ³
14:00	8	73,8	
Poniżej wyniki po wprowadzeniu wody wysokoozonowanej 1,3 mg O ₃ /dm ³			
17:15	11		0,60
Przetrzymanie wody wysokoozonowanej w rurociągu 60 min			
18:15	11	0	

Tabela D II 21. Efektywność procesu dezynfekcji skażonej sieci wodociągowej przy ul. Wypiańskiego 17. Seria II – cykl badawczy III

Godz.	Temp.	Bakterie grupy Coli	Ozon
	°C	NPL/100 ml	mg O ₃ /dm ³
14:00	10	7,5	
Poniżej wyniki po wprowadzeniu wody wysokoozonowanej 1,3 mg O ₃ /dm ³			
17:15	10		0,60
Przetrzymanie wody wysokoozonowanej w rurociągu 60 min			
18:15	10	0	

Tabela D II 22. Efektywność procesu dezynfekcji skażonej sieci wodociągowej przy ul. Wypiańskiego 50. Seria II – cykl badawczy III

Godz.	Temp.	Bakterie grupy Coli	Ozon
	°C	NPL/100 ml	mg O ₃ /dm ³
14:00	11	25,4	
Poniżej wyniki po wprowadzeniu wody wysokoozonowanej 1,3 mg O ₃ /dm ³			
17:15	12		0,60
Przetrzymanie wody wysokoozonowanej w rurociągu 60 min			
18:15	10	0	

Tabela D II 23. Efektywność procesu dezynfekcji skażonej sieci wodociągowej przy ul. Hałdy 4b. Seria II – cykl badawczy III

Godz.	Temp.	Bakterie grupy Coli	Ozon
	°C	NPL/100 ml	mg O ₃ /dm ³
14:00	13	8,7	
Poniżej wyniki po wprowadzeniu wody wysokoozonowanej 1,3 mg O ₃ /dm ³			
17:15	10		0,60
Przetrzymanie wody wysokoozonowanej w rurociągu 60 min			
18:15	10	0	

Tabela D II 24. Efektywność procesu dezynfekcji skażonej sieci wodociągowej przy ul. Jasiugi 8. Seria II – cykl badawczy IV

Godz.	Temp.	Bakterie grupy Coli	Ozon
	°C	NPL/100 ml	mg O ₃ /dm ³
14:00	11	129,8	
Poniżej wyniki po wprowadzeniu wody wysokoozonowanej 1,3 mg O ₃ /dm ³			
16:30	11		0,74
Przetrzymanie wody wysokoozonowanej w rurociągu 30 min			
17:00	10	0	

Tabela D II 25. Efektywność procesu dezynfekcji skażonej sieci wodociągowej przy ul. Jasiugi 10. Seria II – cykl badawczy IV

Godz.	Temp.	Bakterie grupy Coli	Ozon
	°C	NPL/100 ml	mg O ₃ /dm ³
14:00	13	8,7	
Poniżej wyniki po wprowadzeniu wody wysokoozonowanej 1,3 mg O ₃ /dm ³			
16:30	10		0,60
Przetrzymanie wody wysokoozonowanej w rurociągu 60 min			
17:00	10	0	

Tabela D II 26. Efektywność procesu dezynfekcji skażonej sieci wodociągowej przy ul. Wolna 6. Seria II – cykl badawczy IV

Godz.	Temp.	Bakterie grupy Coli	Ozon
	°C	NPL/100 ml	mg O ₃ /dm ³
14:00	12	129,8	
Poniżej wyniki po wprowadzeniu wody wysokoozonowanej 1,3 mg O ₃ /dm ³			
16:30	12		0,10
Przetrzymanie wody wysokoozonowanej w rurociągu 60 min			
17:30	11	8,7	
Dokonano płukania odcinka sieci wodą wodociągową			
18:00		0	

Tabela D II 27. Efektywność procesu dezynfekcji skażonej sieci wodociągowej przy ul. Szczotki. Seria II – cykl badawczy IV

Godz.	Temp.	Bakterie grupy Coli	Ozon
	°C	NPL/100 ml	mg O ₃ /dm ³
14:00	13	78,2	
Poniżej wyniki po wprowadzeniu wody wysokoozonowanej 1,3 mg O ₃ /dm ³			
16:30	12		0,60
Przetrzymanie wody wysokoozonowanej w rurociągu 30 min			
17:00	12	0	