

Karol Niciński*, Maria Rajkiewicz*

Wpływ substancji dezynfekujących na trwałość uszczelnień elastomerowych w systemach wodociągowych

Materiały elastomerowe są powszechnie wykorzystywane w systemach wodociągowych. Zapewniają szczelność połączeń w zaworach, hydrantach, armaturze łazienkowej i kuchennej oraz muszą zagwarantować ją przez dziesiątki lat. Niestety, wszystkie rurociągi są podatne na uszkodzenia spowodowane pogorszeniem parametrów technicznych gumy. Wraz ze zmianą czynników dezynfekujących obserwuje się wzrost liczby uszkodzeń uszczelnień gumowych.

Niniejszy artykuł zawiera charakterystykę substancji stosowanych do dezynfekcji wody oraz informacje o ich wpływie na uszczelnienia gumowe, opracowaną na podstawie nielicznych artykułów dotyczących tego zagadnienia, jakie pojawiły się w ostatnim czasie.

Słowa kluczowe: uszczelnienia elastomerowe, systemy wodociągowe, środki dezynfekujące

Influence of disinfectants on the durability of elastomer seals used in water systems

Elastomer materials are commonly exploited for constructing of water pipe systems. They ensure tightness of connections in valves, hydrants, bathroom or kitchen fixtures, and must guarantee this for decades. Unfortunately, all pipelines are susceptible to defects caused by loss of technical parameters by rubber. Together with changes in usage of disinfectants, the increase of number of defects is observed.

This paper presents characteristics of disinfectants used in water pipe systems and some information about their influence on rubber seals, on the basis of not numerous articles, which were published recently.

Key words: elastomer seals, water systems, disinfectants

1. Wstęp

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

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

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

2. Metody uzdatniania wody a produkty uboczne [2]

W wodzie występują rozmaite składniki i organizmy, które mogą zagrażać zdrowiu i życiu ludzi. Z tego względu woda ujmowana do celów wodociągowych musi być poddawana procesom uzdatniania i dezynfekcji.

Dezynfekcję prowadzi się wykorzystując metody fizyczne (promieniowanie UV, ultradźwięki, techniki termiczne) lub chemiczne (chlor, dwutlenek chloru, chloraminy, ozon, nadmanganian potasu).

Najbardziej rozpowszechnioną, a zarazem najtańszą metodą dezynfekcji wody jest jej chlorowanie za pomocą chloru gazowego. Powszechnie znane efekty będące wynikiem chlorowania wody to jej nieprzyjemny smak i zapach, które można jednak w znacznym stopniu usunąć w prosty sposób – przez gotowanie lub chłodzenie w lodówce.

Jednakże podczas reakcji chloru ze związkami organicznymi zawartymi w wodzie mogą powstawać substancje będące produktami ubocznymi dezynfekcji, z których wiele w nadmiernym stężeniu nie jest obojętne dla zdrowia człowieka. Najlepiej poznaną grupą tego typu związków są trihalogenometany (THM). Oprócz nich powstaje również wiele innych substancji chloroorganicznych (np. chlorofenole). Poważnym problemem

*Instytut IMPiB, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy, Harcerska 30, 05-820 Piastów

jest to, że trihalogenometany powstają nie tylko w miejscu uzdatniania wody, ale także w rozprowadzającej ją sieci – im dalej płynie woda, tym ich stężenie jest wyższe i tym większa ich różnorodność. Proces tworzenia THM trwa do momentu wyczerpania jednego ze składników reakcji: chloru lub substancji organicznej. Im gorsza jest jakość wody poddawanej chlorowaniu, tym więcej może powstawać szkodliwych trihalogenometanów.

Coraz częściej do dezynfekcji zamiast chloru gazowego – obok ozonu – stosowany jest dwutlenek chloru. Ma on silne właściwości bakterio-, wiruso- oraz zarodnikobójcze. Hamuje rozmnażanie glonów, niszczy fito- i zooplankton. Ten sposób dezynfekcji pozwala także wyeliminować powstawanie szkodliwych THM. ClO_2 w wodzie jest bardzo trwałe i po zakończonej dezynfekcji jego nadmiar utrzymuje się w sieci przez dłuższy czas. Wadą stosowania dwutlenku chloru jest niebezpieczeństwo powstawania chloranów i chlorynów, które są silnymi utleniaczami.

Stosowanie ClO_2 , oprócz niewątpliwych zalet, niesie ze sobą pewne zagrożenia. W ostatnim czasie pojawiły się doniesienia, głównie z południowej Europy o awariach sieci wodociągowych z PE, dezynfekowanych dwutlenkiem chloru [3]. Ostrzeżenie w tej sprawie wydało również australijskie stowarzyszenie *Plastics Industry Pipe Association of Australia Ltd* [4]. Badania laboratoryjne w warunkach przyspieszonego starzenia (przy wyższych stężeniach dwutlenku chloru i w podwyższonej temperaturze) wskazują na większą agresywność ClO_2 wobec rur z PE w porównaniu z gazowym chlorem bądź podchlorynem sodu oraz na znaczące skrócenie czasu eksploatacji rur z PE w tych warunkach. Awarie w krajach południowej Europy mogą być spowodowane wyższą temperaturą wody w sieciach, długim okresem stosowania dwutlenku chloru (a co za tym idzie – dłuższym działaniem ClO_2 na rury z PE pierwszej generacji) i wyższym stężeniem środka dezynfekującego.

Alternatywą wobec chlorowania wody jest stosownie ozonu, który pomimo niezaprzeczalnych zalet posiada również wady. Jest on zarówno bardzo silnym dezynfektantem, jak i utleniaczem. Pod wpływem ozonu powstają różne substancje uboczne mogące powodować ujemne skutki zdrowotne. Między innymi ozonowanie wody jest przyczyną utleniania znajdujących się w niej bromków, w wyniku czego powstają bromiany – substancje silnie rakotwórcze. Przy stosowaniu ozonu jako dezynfektanta należy pamiętać o jego małej trwałości – ozonowana woda pozostaje aseptyczna przez krótki czas, dlatego nie można wyeliminować chloru z procesu uzdatniania.

Ze względu na pogarszającą się jakość wody konieczne jest zwiększenie stężenia substancji dezynfekujących. Woda przeznaczona dla konsumentów musi zarazem spełniać wymagania Rozporządzenia Ministra Zdrowia i jest monitorowana przez Stacje Sanitarne-Epidemiologiczne pod względem zawartości wszystkich związków ujętych w rozporządzeniu.

Uboczne produkty dezynfekcji, o których mowa powyżej, znajdują się w wodzie do spożycia w ilościach śla-

dowych, często tak małych, że nie można oznaczyć ich ilościowo, jednak ich wpływ na właściwości uszczelnień gumowych stosowanych w systemach wodociągowych nie pozostaje niezauważony.

3. Materiały stosowane do produkcji uszczelnień

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

Właściwościami tymi można jednak sterować poprzez właściwy dobór pozostałych składników mieszanki: napełniaczy, substancji pomocniczych (ułatwiających przetwórstwo), zmiękczaczy (plastyfikatorów), środków antyrewersyjnych, przeciwutleniaczy, przyspieszaczy wulkanizacji i substancji wulkanizujących – w tabeli 1 przedstawiono poglądowy skład mieszanki gumowej. Niestety, określenie trwałości wyrobów gumowych pozostających w kontakcie z wodą jest zadaniem niezwykle skomplikowanym.

Tabela 1. Przykładowy skład mieszanki gumowej
Table 1. Exemplary composition of rubber compound

Składniki	cz.wag.
kauczuk	100
zmiękczaczy	0-100
napełniacz	0-200
przeciwutleniacz	0,5-3
antyozonant	0-3
stearyna	0,5-2,5
tlenek cynkowy	1,5-20
przyspieszacze	0,8-2
siarka	0-4
Przykład mieszanki	
kauczuk KER 1500	100
naftolen	8
sadza N-330	45
antyutleniacz	1,5
stearyna	1,5
ZnO	5
przyspieszacze	1,2
siarka	1,8

Przeprowadzono szereg badań mających na celu określenie czynników wpływających na degradację elastomerów w systemach wodociągowych. Starano się rów-

niez w sposób ilościowy określić trwałość uszczelnień, okres ich niezawodności, jak również dostarczyć branży wodociągowej odpowiednich narzędzi pozwalających oszacować ryzyko powstawania uszkodzeń oraz koszty związane z ich naprawą. Zazwyczaj stosowano metodę przyspieszonego starzenia w warunkach laboratoryjnych, a uzyskane wyniki ekstrapolowano do warunków rzeczywistych. Oszacowanie zmian właściwości fizykochemicznych uszczelnień w trakcie eksploatacji wiąże się bowiem z wysokimi kosztami i jest czasochłonne. Jednak znane są też prace, w których porównywano wpływ chloru i pH wody na zmiany twardości, czy naprężenia w materiałach uszczelniających poddanych przyspieszonemu starzeniu i próbek uszczelnień eksploatowanych w systemach wodociągowych [8].

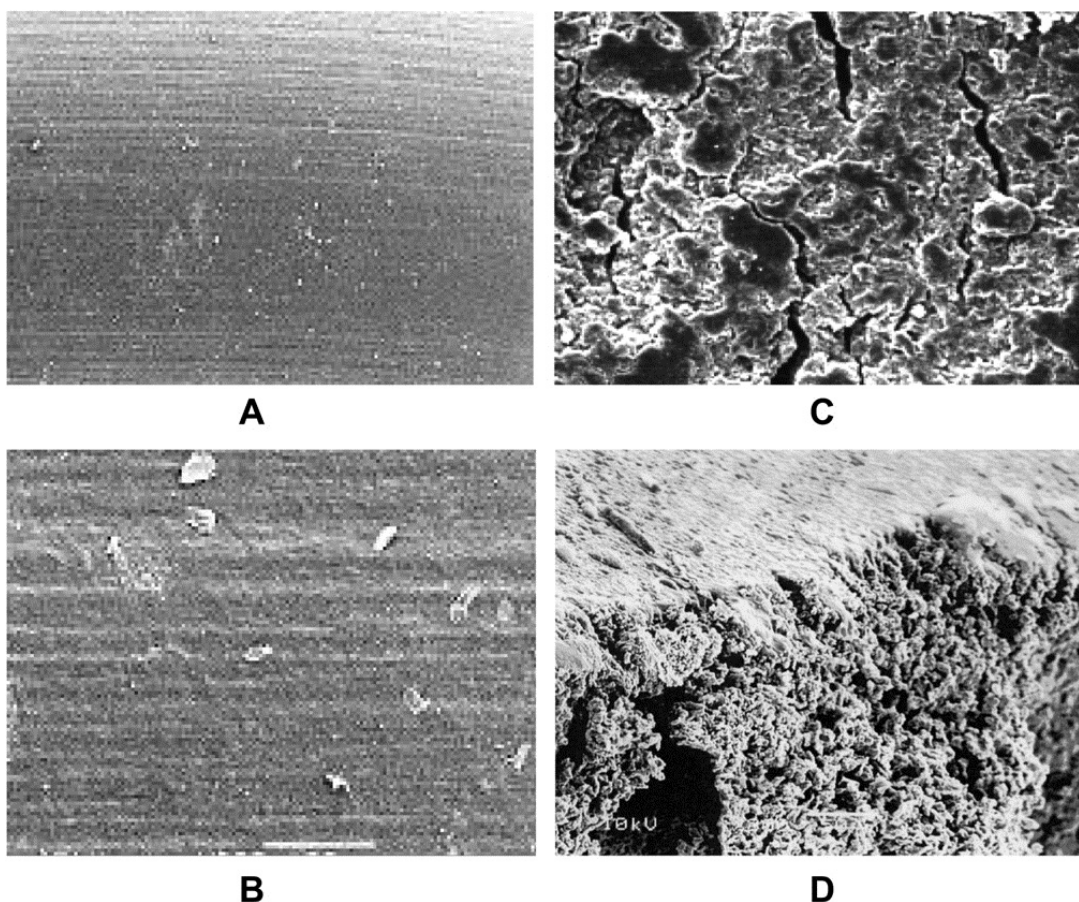
Najpowszechniej stosowanym do produkcji uszczelnień wodociągowych polimerem jest kauczuk etyleno-propylenowo-dienowy (EPDM) ze względu na doskonałą odporność na działanie wody, chemikaliów oraz ozonu. EPDM dopuszczony jest również przez normy międzynarodowe do kontaktu z wodą pitną. Producenci często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

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

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

4. Substancje dezynfekujące a trwałość uszczelnień gumowych

W ostatnich 15 latach odnotowano wzrost liczby uszkodzeń uszczelnień wykonanych z EPDM wskutek zwiększonego stężenia chloru rozpuszczonego w wodzie. Jednocześnie poprawa standardu życia skłania mieszkańców obszarów zurbanizowanych do większego zużycia ciepłej wody, co dodatkowo obniża trwałość dotychczas stosowanych uszczelnień gumowych. Chlor roz-



Rys. 1. Zdjęcia SEM uszczelnienia EPDM: (A) przed eksploatacją ($\times 35$), (B) przed eksploatacją ($\times 300$), (C) po eksploatacji ($\times 35$), (D) po eksploatacji ($\times 300$) [6]

Fig. 1. SEM photographs of EPDM seal: (A) before usage ($\times 35$), (B) before usage ($\times 300$), (C) after exploitation ($\times 35$), (D) after exploitation ($\times 300$) [6]

puszczony w wodzie, w podwyższonej temperaturze, niezwykle szybko uszkadza powierzchnię wulkanizatów EPDM [5].

Nakamura i współpracownicy przeprowadzili badania nad degradacją uszczelnień wykonanych z EPDM użytkowanych w systemie wodociągowym przez około 3 lata w temperaturze 20-45°C [6]. Stwierdzili oni, że po tym czasie zmieniły się twardość i gęstość usieciowania badanych uszczelnień, zaś powierzchnia wyrobów została w znacznym stopniu uszkodzona przez wodę. Na podstawie zdjęć uzyskanych z elektronowego mikroskopu skaningowego FIB- SEM obliczyli, że uszczelnienia zostały uszkodzone na głębokość ok. 40 µm.

W zarejestrowanych widmach FT-IR zaobserwowano w przypadku próbek po eksploatacji sygnały pochodzące od wiązań podwójnych węgiel-węgiel oraz grup karbonylowych, których nie było wcześniej.

Nakamura przyjął hipotezę, że zmiany we właściwościach badanych próbek EPDM wynikają z zachodzących w materiale reakcji utleniania i degradacji łańcuchów polimerowych. Potwierdziła to analiza przeprowadzona za pomocą mikroskopy elektronowej (ang. *Electron Probe Microanalyzer – EPMA*). Na powierzchni innych uszczelnień EPDM, użytkowanych przez 10 miesięcy, stwierdzono obecność dużej ilości chloru do głębokości 140 nm. Odnotowano również obecność tlenu.

W innym artykule [5] Nakamura zaproponował wyjaśnienie mechanizmu powstawania uszkodzeń w uszczelnieniach wodociągowych. Aby potwierdzić przyjęte założenia przygotowano próbki wulkanizatów EPDM sieciowanych siarką, zawierających ZnO, przyspieszacz itd. oraz dwa odmienne rodzaje sadzy, HAF bądź FT, różniące się wielkością cząstek i właściwościami powierzchni. Skład mieszanek przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Skład badanych uszczelnień EPDM [5]
Table 2. Composition of the investigated EPDM seals [5]

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

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

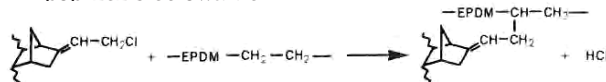
1. W pierwszym etapie chlor rozpuszczony w wodzie absorbuje się na powierzchni cząstek sadzy;

2. następnie chlor atakuje grupy metylowe rozmieszczone w rozgałęzieniach łańcucha polimeru, wydziela się HCl;

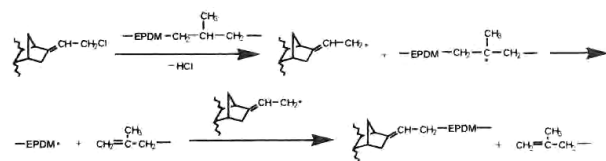


3. następuje proces utwardzania gumy:

- poprzez sieciowanie



- przez rozpad łańcuchów polimerowych przy węglu C*



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

Interesujące badania zostały opisane w artykule Simmonsa i Evansona w czasopiśmie „Rubber World”. Dotyczyły one wpływu chloramin wykorzystywanych do dezynfekcji wody na uszczelnienia gumowe, których czas użytkowania w tych warunkach skrócił się z 3-5 lat do kilku miesięcy [7]. Przebadano uszczelnienia wykonane z kauczuków: butylowego, chloro- i bromobutylowego, EPDM oraz akrylonitrylowego.

Przyspieszone starzenie uszczelnień z kauczuku akrylonitrylowego przeprowadzono w roztworze zawierającym 300 ppm chloraminy (bez dostępu światła). Czas kontaktu próbek z roztworem wynosił 24, 168 i 336 godzin.

Stopień pęcznienia próbek oznaczano po 24 godzinach kontaktu z roztworem chloroaminy. Na skutek pęcznienia objętość próbki zwiększyła się o 70%; jeśli roztwór był wymieniany codziennie, obserwowano dalsze negatywne zmiany. W przypadku, gdy wulkanizat zanurzony był stale w tym samym roztworze, aktywność chloraminy z czasem się zmniejszała, a jej stężenia w roztworze spadało, o czym świadczyła zmiana pH z 10,9 do 9,0.

Chloramina obecna w wodzie wywierała również wpływ na zespół wulkanizujący: zmieniła się zawartość siarki i tlenku cynku w spęczniałych próbkach. Większą odpornością na działanie chloroaminy charakteryzowały się wulkanizaty sieciowane za pomocą nadtlenków.

Jeśli chodzi o badania sieciowanych siarką lub nadtlenkami próbek kauczuku butylowego, chlorobutylowego i bromobutylowego, to istotne zmiany w ich wyglądzie (zaszłe na skutek starzenia chemicznego) zaobserwowano w przypadku wulkanizatów butylowych. Ich powierzchnia była lepka i gąbczasta.

Chloramina reaguje z wulkanizatami tych kauczuków w różny sposób, prawdopodobnie wg reakcji:

- wywołanych obecnością wolnych rodników
 $\text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_2^\bullet + \text{Cl}^\bullet$ [9]
- oraz elektrofilowej addycji HCl
 $\text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_2^+ + \text{Cl}^-$



Na podstawie powyższych przykładów widać, jak trudno jest oszacować wpływ substancji stosowanych do dezynfekcji wody na trwałość uszczelnień. Jeśli wyroby gumowe mają służyć w systemach wodociągowych przez wiele lat, należy zadbać szczególnie o jakość i czystość surowców wykorzystywanych do ich produkcji oraz korzystać z usług sprawdzonych dostawców.

Literatura

1. Rockaway T. D., *Performance of Elastomeric Components in Contact with Potable Water*, AWWARF, 2008.
2. http://wsse.krakow.pl/strona/index.php?view=article&catid=87%3Awoda&id=446%3Aprodukty-uboczne-dezynfekcji-wody-pitnej&tmpl=component&print=1&page=&option=com_content&Itemid=106.
3. [http://www.prik.pl/Stosowanie_CIO2_do_dezynfekcji_wody_pitnej - oświadczenie PRIk. marzec 2011](http://www.prik.pl/Stosowanie_CIO2_do_dezynfekcji_wody_pitnej_-_oswiadczenie_PRIk_marzec_2011)
4. *Chlorine dioxide disinfectant for drinking water effect on pipe and seal materials*, Plastics Industry Pipe Association

of Australia, July 2010, <http://www.pipa.com.au/images/pdf/TP011.pdf>.

5. Nakamura T., Yamamoto Y., Ohtake Y., Kawahara S., *Degradation mechanism of EPDM packing with chlorine in city water*, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2011, **64**, No 7-8, 27-30.
6. Nakamura T., Chaikumpollert O., Yamamoto Y., Ohtake Y., Seiichi Kawahara S., *Degradation of EPDM seal used for water supplying system*, *Polym. Degrad. Stab.* 2011, **96**, 1236-1241.
7. Simmons C.L. and Evanson P.P., *Effects of domestic water systems additives on rubber vulcanizates*, *Rubber World* 1988, **32**, 1, 16.
8. Rockaway T. D., Willing G. A., Schreck R. M., *Performance of Elastomeric Components in Contact with Potable Water AwwaRF Report 91197 Series*, IWA Publishing, 2008

W artykule wykorzystano również informacje pochodzące z książek:

- „Poradnik technologa gumy”, polski przekład „Rubber Technologist's Handbook”, wyd. RAPRA Technology Limited, pod red. J.R. White i S.K. De; I wydanie w 2001 r.; polska wersja – czerwiec 2003, Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów;
- „Guma; Poradnik Inżyniera i Technika” wyd. 2 popr. i uaktual., praca zbiorowa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1981.

„Poradnik Technologa Gumy”

„Poradnik Technologa Gumy” stanowi polski przekład książki „Rubber Technologist's Handbook”. Jest to pierwsza tego rodzaju pozycja w języku polskim od czasu wydania w 1981 r. książki „Guma – Poradnik Inżyniera i Technika”.

Poradnik ten jest przeznaczony dla szerokiego kręgu odbiorców, zarówno praktyków zatrudnionych w zakładach przemysłu gumowego, projektantów maszyn i urządzeń oraz obiektów budowlanych, jak i osób, które chcą dopiero poznać zagadnienia technologii i stosowania gumy. Będzie on również przydatny dla studentów kierunków chemicznych, mechanicznych, budowy maszyn itp.

Cena jednego egzemplarza 157,50 zł (w tym 5% VAT). Do ceny zostaną doliczone koszty wysyłki.

Zamówienie prosimy kierować na adres:

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
 Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy
 Zespół Informacji Naukowo-Technicznej
 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30
 e-mail: k.nicinski@impib.pl, t.jedrzejak@impib.pl
 fax: (22) 723 71 96, tel. (22) 723 60 25 do 29 wew. 289 lub 250