



Wpływ skuteczności usuwania materii organicznej w procesie koagulacji na stężenie THM w chlorowanej wodzie

Lidia Dąbrowska, Agata Ogrodnik, Agata Rosińska
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Stosowanie do dezynfekcji wody silnych utleniaczy, takich jak: chlor, tlenek chloru(IV) czy ozon może prowadzić do powstawania związków, zwanych ubocznymi produktami dezynfekcji. Dotychczas najlepiej poznaną grupą ubocznych produktów chlorowania są trihalometany THM, do których należą: trichlorometan (CHCl_3), tribromometan (CHBr_3), bromodichlorometan (CHCl_2Br), dibromochlorometan (CHClBr_2). Spośród tych czterech związków w największych stężeniach występuje trichlorometan (chloroform) (Zbieć i in. 2002). Trihalometany mogą wywoływać negatywne efekty zdrowotne. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem IARC zakwalifikowała trichlorometan i bromodichlorometan do grupy czynników, które są potencjalnie kancerogenne dla człowieka (Wytyczne WHO 1998). Dopuszczalne stężenie sumy zawartości czterech trihalometanów w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 2015 roku wynosi $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Rozporządzenie 2015). Badania wód pobranych zarówno w różnych stacjach uzdatniania wody, jak i w systemach dystrybucji potwierdzają możliwość obecności THM w wodzie poddawanej chlorowaniu. Przykładowe wyniki można znaleźć w pracach (Chang i in. 2010; Pardakhti i in. 2011; Ristoiu i in. 2009; Włodyka-Bergier i Bergier 2015). Również ich obecność stwierdza się w wodzie basenowej poddawanej chlorowaniu (Lee i in. 2009).

Stężenie trihalometanów w wodzie zależy od wielu czynników, głównie: pH, temperatury, dawki chloru, czasu kontaktu, rodzaju i zawartości substancji organicznych. W celu obniżenia ich ilości w chlorowanej wodzie stosowane są różne podejścia technologiczne: usuwanie powstałych THM, usuwanie prekursorów THM, stosowanie środków dezynfekcyjnych innych niż chlor (Nawrocki 2010).

Jedną z metod obniżania zawartości substancji organicznej w wodzie jest stosowanie procesu koagulacji. Do koagulacji stosuje się głównie sole glinu i żelaza. Stosowane koagulanty glinowe to siarczan(VI) glinu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, chlorek glinu AlCl_3 , glinian sodu $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$. W ostatnich latach coraz popularniejsze jest użycie wstępnie zhydrolizowanych koagulantów np. zasadowych chlorków poliglinu. Istotnym aspektem wpływającym na efektywność koagulacji jest rodzaj i forma zanieczyszczeń organicznych występujących w wodzie. Stopień usuwania substancji organicznych wzrasta wraz z ich zawartością w oczyszczanej wodzie, ich masą cząsteczkową oraz stopniem aromatyczności (Świdarska-Bróż i Wolska 2011). O większej skuteczności koagulantów wstępnie zhydrolizowanych, w porównaniu do siarczanu glinu, decyduje zarówno obecność polikationów $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ i $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ (Yan i in. 2008), jak również różnica w strukturze strącanych kłaczek wodorotlenku glinu powstającego podczas hydrolizy tych koagulantów (Lin i in. 2009a, 2009b). Badania oczyszczania wód o różnych składach potwierdzają efektywność koagulacji w usuwaniu materii organicznej (Hussain i in. 2013, Szlachta i Adamski 2008, Świdarska-Bróż i in. 2008, Świdarska-Bróż i Wolska 2011, Wang i in. 2013).

Celem badań była ocena efektywności procesu koagulacji z wykorzystaniem zarówno soli niezhydrolizowanych ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i AlCl_3), jak i wstępnie zhydrolizowanych chlorków poliglinu w obniżeniu poziomu zanieczyszczenia wody powierzchniowej substancjami organicznymi. Oprócz typowych wskaźników stosowanych do oceny zawartości związków organicznych (utlenialność, OWO, UV_{254}) oznaczono również potencjał tworzenia trihalometanów THM-PT. Potencjał THM-PT odzwierciedla ilość prekursorów obecnych w wodzie zdolnych do generowania THM.

2. Materiał badawczy

Do badań wykorzystano wodę z rzeki Pilicy, pobraną w marcu 2016 roku w miejscowości Sulejów (województwo łódzkie, powiat piotrkowski). Jako koagulanty zastosowano $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ i $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ produkowane przez Przedsiębiorstwo Handlowe POLSKIE ODCZYNNIKI CHEMICZNE w Gliwicach oraz sole zhydrolizowane, chlorki poliglinu o nazwie handlowej PAX-XL19F i PAX-XL1910S produkowane przez firmę KEMIPOL w Policach. Handlowe roztwory chlorków poliglinu charakteryzowały się zasadowością równą $85 \pm 5\%$ (koagulanty wysoko zasadowe). O zasadowości decyduje iloraz liczby moli OH^- do Al^{3+} w koagulance określany jako współczynnik $r = [\text{OH}^-] / [\text{Al}^{3+}]$. Zależność między wartością r i zasadowością koagulantu jest następująca: zasadowość (%) = $r/0,03$ (Kowal i Świdarska-Bróz 2009). Wyższa zasadowość koagulantu oznacza zazwyczaj jego większą skuteczność. Polikationowe produkty wstępnej kontrolowanej hydrolizy glinu w większym zakresie pH oczyszczanej wody są bardziej stabilne niż hydroksokompleksy glinu obecnego w roztworze siarczanu glinu (Świdarska-Bróz i in. 2008).

Roztwór handlowy PAX-XL19F zawierał 16,0% Al_2O_3 , a PAX-XL1910S – 19,8% Al_2O_3 . Do badań przygotowano roztwory koagulantów rozcieńczając produkty handlowe tak, aby zawierały 1,0 g Al/dm^3 .

3. Przebieg badań i stosowane metody analityczne

Proces koagulacji przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. W pierwszym etapie koagulacji do zlewek szklanych o pojemności 2 dm^3 odmierzone po 1,5 dm^3 badanej wody. Wprowadzono odpowiednie ilości roztworów koagulantów, odpowiadające dawkom 1,5; 2,5; 3,5 $\text{mg Al}/\text{dm}^3$. Przy użyciu mieszadła mechanicznego przeprowadzono szybkie mieszanie przez 2 min (stosując 250 obrotów/min), a następnie przez 10 min wolne mieszanie (25 obrotów/min). Po tym czasie próbki poddano 60 min sedymentacji. Następnie zdekantowano 400 cm^3 wody i przeprowadzono analizę, która obejmowała oznaczenie: pH, mętności, barwy, utlenialności, ogólnego węgla organicznego (OWO).

W drugim etapie powtórzono przeprowadzenie procesu koagulacji stosując dawkę koagulantów równą 3 $\text{mg Al}/\text{dm}^3$. Zakres analizy wody po koagulacji obejmował: pH, mętność, barwę, utlenialność, OWO,

rozpuszczony węgiel organiczny (RWO), absorpcję w nadfiolecie, stężenie glinu.

Wskaźniki jakości wody powierzchniowej i po procesie koagulacji, oznaczono metodami: pH – potencjometryczną, mętność – nefelometryczną (mętnościomierz TN-100, Eutech Instruments), barwę – porównując z wzorcami w skali platynowo-kobaltowej, glin – kolorymetrycznego pomiaru zabarwienia laku tworzonego przez Chromazurol S i jony glinu w roztworze buforu octanowego (test Aquaquant 14413), absorpcję w nadfiolecie UV przy długości fali 254 nm (spektrofotometr M501 firmy Camspec), utlenialność – nadmanganianową, OWO oraz RWO (po przesączeniu wody przez sączonek membranowy 0,45 μm) – metodą spektrofotometrii w podczerwieni (analizator węgla Multi N/C firmy Analytik Jena). Obliczono wskaźnik SUVA_{254} jako stosunek wartości absorpcji w UV_{254} do zawartości RWO. Połączenie wartości absorpcji i RWO w jeden wskaźnik SUVA_{254} umożliwia określenie właściwości rozpuszczonych substancji organicznych w wodzie i podatności na ich usuwanie w procesie koagulacji.

W celu oznaczenia potencjału tworzenia trihalometanów THM-PT odmierzono do ciemnych butelek próbki wody powierzchniowej i wody po koagulacji z etapu drugiego, chlorowano przy użyciu wody chlorowej przygotowanej z podchlorynu sodu. Zastosowano taką dawkę, aby uzyskać po czasie 24 godz. w temp. 25°C stężenie pozostałego chloru wolnego w zakresie od 1 do 2 $\text{mg Cl}_2/\text{dm}^3$. Stężenie chloru w wodzie chlorowej oznaczono metodą jodometryczną, a chloru pozostałego po 24 godz. W próbkach wody metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem ortotolidyny jako czynnika reakcji barwnej. W celu oznaczenia THM w próbkach wody przed i po procesie chlorowania pobrano do probówek 10 cm^3 wody, dodano 1 cm^3 n-pentanu i intensywnie wytrząsano przez 2 minuty. Po rozdzieleniu się warstw pobrano mikrostrzykawką 2 μl ekstraktu i wprowadzono do kolumny chromatograficznej. Jako gazu nośnego użyto azotu. Rozdziału związków dokonano na kolumnie kapilarnej DB-5 (30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μm) i zanalizowano metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (chromatograf Agilent 6890N). Jako wzorca użyto roztwór firmy CPChem Ltd, zawierający cztery THM: CHCl_3 , CHBr_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 o stężeniu 100 ng/ μl każdy.

Potencjał tworzenia trihalometanów obliczono odejmując od stężenia THM oznaczonego po 2 oraz 24 godzinach kontaktu wody z chlorem, stężenie tych związków wodzie nie poddawanej chlorowaniu.

4. Omówienie i dyskusja wyników

Woda powierzchniowa, zwana dalej wodą surową, charakteryzowała się mętnością wynoszącą 5,65 NTU oraz barwą równą 40 mg Pt/dm³. Zawartość OWO i RWO wynosiła odpowiednio 15,5 i 13,3 mg C/dm³, utlenialność 8,1 mg O₂/dm³, a absorbanca w UV₂₅₄ – 27,5 m⁻¹. Odczyn wody był lekko kwaśny (pH = 6,9).

Efekty obniżenia mętności i barwy wody, zawartości związków organicznych oznaczanych jako OWO i utlenialność w zależności od rodzaju zastosowanego koagulantu i jego dawki, uzyskane w pierwszym etapie badań przedstawiono w tabeli 1.

Najbardziej skuteczny do usunięcia mętności z wody był wstępnie zhydrolizowany chlorek poliglinu PAX-XL1910S, przy użyciu którego w dawce 3,5 mg Al/dm³ zmniejszono mętność z 5,65 do 0,43 NTU. Również efektywny okazał się PAX-XL19F, którego zastosowanie spowodowało zmniejszenie mętności do wartości 0,52 NTU. Stosując chlorek glinu uzyskano mętność wody po koagulacji równą 2,44 NTU. Przy wykorzystaniu siarczanu(VI) glinu mętność wyniosła 10,5 NTU. Było to spowodowane utrzymaniem się części kłaczków na powierzchni wody.

Największe obniżenie barwy z 40 do 5 mg Pt/dm³ otrzymano przy wykorzystaniu do koagulacji PAX-XL1910S oraz PAX-XL19F. Przy użyciu chlorku glinu barwa zmniejszyła się do 20 mg Pt/dm³, a przy zastosowaniu siarczanu(VI) glinu do 25 mg Pt/dm³. Lepsza skuteczność koagulantów PAX mogła wynikać z faktu, iż w roztworach tych reagentów obecne są spolimeryzowane produkty wstępnej hydrolizy o dużym ładunku dodatnim (Yan i in. 2008), co stwarza dobre warunki do destabilizacji ujemnie naładowanych zanieczyszczeń powodujących mętność i barwę wody.

Efektywność usuwania związków organicznych zależała zarówno od rodzaju koagulantu, jak i jego dawki. Najlepsze efekty uzyskano dla dawki koagulantów równej 3,5 mg Al/dm³. Zawartość związków organicznych po procesie koagulacji prowadzonej przy wykorzystaniu PAX-XL1910S, oznaczona jako utlenialność i OWO, uległa obniżeniu odpo-

wiednio z 8,1 mg O₂/dm³ i 15,5 mg C/dm³ do 4,1 mg O₂/dm³ i 7,4 mg C/dm³. Przy zastosowaniu PAX-XL19F utlenialność zmniejszyła się do 4,2 mg O₂/dm³, natomiast OWO do 7,6 mg C/dm³.

Tabela 1. Wartości analizowanych wskaźników wody, przed i po procesie koagulacji

Table 1. The values of analyzed indicators, before and after coagulation process

Koagulant	Dawka mg Al/dm ³	pH –	Mętność NTU	Barwa mg Pt/dm ³	Utlenialn. mg O ₂ /dm ³	OWO mg C/dm ³
Woda sur.	–	6,94	5,65	40	8,1	15,5
Al ₂ (SO ₄) ₃	1,5	6,90	6,64	30	7,5	12,4
	2,5	6,82	8,61	30	7,3	9,8
	3,5	6,68	10,50	25	7,2	9,6
AlCl ₃	1,5	6,83	4,58	40	7,9	12,1
	2,5	6,77	3,54	30	6,4	9,2
	3,5	6,67	2,44	20	6,1	8,9
PAX-XL19F	1,5	6,94	1,13	20	5,2	8,4
	2,5	6,95	0,98	15	4,4	7,9
	3,5	6,91	0,52	5	4,2	7,6
PAX-XL1910S	1,5	6,94	1,05	20	5,0	8,1
	2,5	6,94	0,77	10	4,3	7,7
	3,5	6,92	0,43	5	4,1	7,4

Przy zastosowaniu Al₂(SO₄)₃ i AlCl₃ uzyskano obniżenie zawartości OWO odpowiednio do 9,6 i 8,9 mg C/dm³, a utlenialności do 7,2 i 6,1 mg O₂/dm³. Tym samym lepsze efekty usuwania związków organicznych otrzymano przy wykorzystaniu soli wstępnie zhydrolizowanych. Efektywność usuwania OWO wyniosła przy zastosowaniu PAX-XL19F i PAX-XL1910S odpowiednio 51 i 52%.

Efekty obniżenia mętności i barwy wody, zawartości związków organicznych oznaczanych jako OWO, RWO, utlenialność i UV₂₅₄, stężenie glinu pozostałego uzyskane podczas drugiego etapu badań przy dawce koagulantów wynoszącej 3 mg Al/dm³ przedstawiono w tabeli 2.

Wyniki badań dla dawki koagulantów równej 3 mg Al/dm³ potwierdziły uzyskiwanie lepszej skuteczności w usuwaniu mętności, barwy i związków organicznych przy zastosowaniu wstępnie zhydrolizowanych chlorków poliglinu PAX-XL19F i PAX-XL1910S. Otrzymano

84 i 88% usunięcie mętności, 63 i 75% obniżenie barwy oraz 49 i 52% obniżenie zawartości OWO. Usunięcie związków organicznych oznaczonych jako utlenialność wyniosło 46 i 49%.

Tabela 2. Wartości analizowanych wskaźników wody, przed i po procesie koagulacji (dawka koagulantów 3 mg Al/dm³)

Table 2. The values of analyzed indicators, before and after coagulation process (dose of coagulants 3 mg Al/dm³)

Wskaźnik	Jedn.	Woda surowa	Woda po koagulacji			
			Al ₂ (SO ₄) ₃	AlCl ₃	PAX-XL19F	PAX-XL1910S
pH	–	6,94	6,76	6,70	6,92	6,92
Mętność	NTU	5,65	9,20	3,23	0,92	0,70
Barwa	mg Pt/dm ³	40	30	25	15	10
Utlenialność	mg O ₂ /dm ³	8,1	7,2	5,9	4,4	4,1
OWO	mg C/dm ³	15,5	9,5	8,9	7,9	7,5
RWO	mg C/dm ³	13,3	9,1	8,7	7,7	7,2
UV ₂₅₄	l/m	27,5	17,5	16,8	13,9	10,2
SUVA	m ² /gC	2,08	1,92	1,93	1,81	1,53
Glin	mg Al/dm ³	0	0,80	0,65	0,12	0,07

Wartość SUVA₂₅₄ dla wody surowej była równa 2,1 m²/gC. Jak podaje literatura w przypadku wód o wartości tego wskaźnika < 3 m²/gC stopień usuwania RWO przeważnie nie przekracza 30% ponieważ w składzie wód występują głównie małocząsteczkowe hydrofilowe substancje organiczne niepodatne na usuwanie metodą koagulacji (Mołczan i in. 2006, Szlachta i Adamski 2008).

W przeprowadzonych badaniach uzyskano jednak ponad 30% skuteczność usuwania materii organicznej. Obniżenie zawartości RWO w wodzie po koagulacji w zależności od rodzaju koagulantu wyniosło 32-46%, a absorbancji UV₂₅₄ w zakresie 36-63% – tabela 2. Były to wartości wyższe w porównaniu z wcześniej uzyskanymi wynikami w badaniach z użyciem tych koagulantów do oczyszczania wody z rzeki Warta (Dąbrowska i Sparczyńska 2016).

Uważa się, że istotnie obniżenie wartości absorbancji podczas koagulacji otrzymuje się poprzez usunięcie hydrofobowej, a pozostanie hydrofilowej frakcji RWO (Mołczan i in. 2006). Wartość SUVA dla wo-

dy po koagulacji wynosiła 1,9-1,5 m²/gC. Potwierdza to, że w wodzie po koagulacji pozostają substancje organiczne niepodatne na usuwanie tym procesem. Jak wykazały badania koagulacja jest najbardziej skuteczna w usuwaniu związków o masach cząsteczkowych 2,2-5,3 kDa, których zawartość w wodzie została zmniejszona o około 62%. Natomiast dla substancji organicznych o mniejszych masach cząsteczkowych 1,5-2,2 kDa i 1,0-1,6 kDa wyniosła odpowiednio 25 i 11% (Szlachta i Adamski 2008).

Najniższe stężenie glinu pozostałego występowało w wodzie po koagulacji, gdy zastosowano PAX-y. Wynosiło 0,07 i 0,12 mg Al/dm³ i było niższe od wartości dopuszczalnej dla wody do spożycia wynoszącej 0,2 mg Al/dm³ (Rozporządzenie 2015). Przy zastosowaniu Al₂(SO₄)₃ i AlCl₃ stężenie glinu pozostałego było wyższe od dopuszczalnego i wynosiło odpowiednio 0,8 oraz 0,65 mg Al/dm³.

W pobranej wodzie powierzchniowej, jak i w wodzie po procesie koagulacji nie stwierdzono obecności trihalometanów. Natomiast ich obecność wykazano w tych wodach po procesie chlorowania. Stężenia THM w wodzie powierzchniowej i w wodzie oczyszczonej w procesie koagulacji, po czasie kontaktu z chlorem równym 2 oraz 24 godziny, przedstawiono w tabelach 3 i 4. Potencjał tworzenia THM-PT podano w przeliczeniu na µg CHCl₃/dm³.

W wodzie powierzchniowej (surowej) poddanej chlorowaniu stwierdzono obecność CHCl₃ i CHCl₂Br, nie wykryto CHBr₃ i CHClBr₂. Stężenia oznaczonych THM zależały od czasu kontaktu. Stężenie CHCl₃ i CHCl₂Br po 2-godzinnym kontakcie tej wody z chlorem było równe odpowiednio 59,0 i 3,1 µg/dm³, a po 24-godzinnym 73,8 i 3,5 µg/dm³.

W wodzie oczyszczonej w procesie koagulacji poddanej chlorowaniu przez 2 godziny stężenie CHCl₃ wynosiło od 56,4 do 38,7 µg/dm³, a stężenie CHCl₂Br od 6,1 do 3,2 µg/dm³. Wyższe stężenia otrzymano w wodzie oczyszczonej z zastosowaniem Al₂(SO₄)₃ i AlCl₃. Potencjał tworzenia trihalometanów THM-PT w wodzie oczyszczonej przy użyciu tych soli wynosił 60,8 i 54,4 µg CHCl₃/dm³. W przypadku zastosowania PAX-XL19F i PAX-XL1910S do procesu koagulacji THM-PT dla wody chlorowanej nie różnił się w sposób istotny i wynosił 42,8 i 43,8 µg CHCl₃/dm³. Był on o 30 i 29% niższy niż w wodzie surowej.

Tabela 3. Stężenia THM w wodzie powierzchniowej i w wodzie oczyszczonej w procesie koagulacji, po czasie kontaktu z chlorem równym 2 godziny

Table 3. THM concentration in surface water and in water purified in the coagulation process, after 2 hour period of contact with chlorine

Koagulant	THM [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]				THM-PT $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ CHCl ₃
	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃	
Woda surowa	59,0	3,1	nw	nw	61,3
Al ₂ (SO ₄) ₃	56,4	6,1	nw	nw	60,8
AlCl ₃	50,2	5,8	nw	nw	54,4
PAX-XL19F	41,5	3,2	nw	nw	43,8
PAX-XL1910S	38,7	5,6	nw	nw	42,8

nw – poniżej granicy wykrywalności

Tabela 4. Stężenia THM w wodzie powierzchniowej i w wodzie oczyszczonej w procesie koagulacji, po czasie kontaktu z chlorem równym 24 godziny

Table 4. THM concentration in surface water and in water purified in the coagulation process, after 24 hour period of contact with chlorine

Koagulant	THM [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]				THM-PT $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ CHCl ₃
	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃	
Woda surowa	73,8	3,5	nw	nw	76,4
Al ₂ (SO ₄) ₃	72,4	5,6	nw	nw	76,5
AlCl ₃	64,5	5,4	nw	nw	68,4
PAX-XL19F	48,9	4,6	nw	nw	52,3
PAX-XL1910S	50,7	5,3	nw	nw	54,6

nw – poniżej granicy wykrywalności

W wodzie po koagulacji poddanej chlorowaniu przez 24 godziny stężenie CHCl₃ wynosiło od 72,4 do 48,9 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, a stężenie CHCl₂Br od 5,6 do 4,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Najniższe stężenie tych związków otrzymano w wodzie poddawanej chlorowaniu po wcześniejszym jej oczyszczeniu z zastosowaniem PAX-ów. Było to związane z lepszą efektywnością usuwania związków organicznych. Potencjał tworzenia THM w wodzie chlorowanej wynosił 76,5; 68,4; 52,3; 54,6 μg CHCl₃/dm³ jeśli do koagulacji był stosowany odpowiednio Al₂(SO₄)₃, AlCl₃, PAX-XL19F, PAX-XL1910S. Był on w przypadku użycia PAX-ów niższy o 32 i 29% niż

w wodzie surowej poddawanej chlorowaniu. Chociaż podczas procesu koagulacji usuwana była znacząca część materii organicznej, jednak pozostała część nadal charakteryzowała się wysokim potencjałem tworzenia THM. Zawartość węgla organicznego jest tylko jednym z czynników warunkujących powstawanie THM. Inne czynniki wpływające na mechanizm powstawania THM to przede wszystkim pH, czas, temperatura i obecność bromków (Hong i in. 2007, Platikanov i in. 2012). Dlatego badania będą kontynuowane.

5. Podsumowanie

Stwierdzono wpływ rodzaju koagulantu na efektywność usuwania związków organicznych oznaczanych jako ogólny węgiel organiczny OWO, utlenialność, absorbcja UV_{254} . W warunkach prowadzenia koagulacji najlepsze wyniki uzyskano przy użyciu koagulantów wstępnie zhydrolizowanych PAX-XL1910S i PAX-XL19F. Obniżenie zawartości OWO i utlenialności wyniosło 48-52%, a wartości UV_{254} 49-63%. Przy użyciu $Al_2(SO_4)_3$ i $AlCl_3$ otrzymano 38-43% usunięcie OWO, 36-39% obniżenie wartości UV_{254} . Ze względu na stężenie glinu pozostałego po procesie koagulacji korzystniejsze również było użycie koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. W zależności od użytego koagulantu do oczyszczania wody, potencjał tworzenia trihalometanów THM-PT oznaczony po 24-godzinnym kontakcie wody z chlorem wynosił 76-52 $\mu g CHCl_3/dm^3$. Najniższe wartości otrzymano w wodzie poddawanej chlorowaniu po wcześniejszym jej oczyszczeniu z zastosowaniem PAX-ów. THM-PT w wodzie oczyszczonej w procesie koagulacji przy użyciu PAX-XL1910S i PAX-XL19F był o 29 i 32% niższy niż w nieoczyszczonej wodzie powierzchniowej poddawanej chlorowaniu.

Badania wykonano w ramach realizacji pracy BS-PB-402-301/2011

Literatura

- Chang, H.H., Tung, H.H., Chao, C.C., Wang, G.S. (2010). Occurrence of haloacetic acids (HAAs) and trihalomethanes (THMs) in drinking water of Taiwan. *Environmental Monitoring and Assessment*, 162, 237-250.
- Dąbrowska, L., Sperczyńska, E. (2016). Wpływ pH wody na skuteczność procesu koagulacji z zastosowaniem koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. *Przemysł Chemiczny*, 95(2), 286-289.

- Hong, H.C., Liang, Y., Han, B.P., Mazumder, A., Wong, M.H. (2007). Modeling of trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from Dongjiang River (source water for Hong Kong's drinking water). *Science of the Total Environment*, 385, 48-54.
- Hussain, S., van Leeuwen, J., Chow, Ch., Beecham, S., Kamruzzaman, M., Wang, D., Drikas, M., Aryal, R. (2013). Removal of organic contaminants from river and reservoir waters by three different aluminum-based metal salts: Coagulation adsorption and kinetics studies. *Chemical Engineering Journal*, 225, 394-405.
- Kowal, L.A., Świdzka-Bróż, M. (2009). *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Lee, J., Ha, K-T., Zoh, K-D. (2009). Characteristics of trihalomethane (THM) production and associated health risk assessment in swimming pool waters treated with different disinfection methods. *Science of the Total Environment*, 407, 1990-1997.
- Lin, Jr-L., Huang, Ch., Chin, Ch-J., Pan, J.R. (2009a). The origin of $\text{Al}(\text{OH})_3$ -rich and Al_{13} -aggregate flocs composition in powdered activated carbon coagulation. *Water Research*, 43, 4285-4295.
- Lin, Jr-L., Huang, Ch., Dempsey, B., Hu, J-Y. (2009b). Fate of hydrolyzed Al species in humic acid coagulation. *Water Research*, 56, 314-324.
- Molczan, M., Szlachta, M., Karpińska, A., Biłyk, A. (2006). Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody. *Ochrona Środowiska*, 28(4), 11-16.
- Nawrocki, J. (red.) (2010). *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne, część I*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Pardakhti, A.R., Bidhendi, G.R.N., Torabian, A., Karbassi, A., Yunesian, M. (2011). Comparative cancer risk assessment of THMs in drinking water from well water sources and surface water sources. *Environmental Monitoring and Assessment*, 179, 499-507.
- Platikanov, S., Martín, J., Tauler, R. (2012). Linear and non-linear chemometric modeling of THM formation in Barcelona's water treatment plant. *Science of the Total Environment*, 432, 365-374.
- Ristoiu, D., von Gunten, U., Mocan, A., Chira, R., Siegfried, B., Haydee, Kovacs M., Vancea, S. (2009). Trihalomethane formation during water disinfection in four water supplies in the Somes river basin in Romania. *Environ. Sci. Pollut. Res*, 16, S55-S65.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, poz. 1989.

- Szlachta, M., Adamski, W. (2008). Ocena skuteczności usuwania naturalnych związków organicznych w wody w procesie koagulacji objętościowej. *Ochrona Środowiska*, 30(3), 9-13.
- Świdarska-Bróż, M., Rak, M., Mołczan, M., Biłyk, A. (2008). Wpływ zasado-wości koagulantów glinowych i pH wody na usuwanie zanieczyszczeń organicznych. *Ochrona Środowiska*, 30(4), 29-33.
- Świdarska-Bróż, M., Wolska, M. (2011). Usuwanie frakcji ogólnego węgla organicznego z wody powierzchniowej w procesie koagulacji. *Ochrona Środowiska*, 33(1), 9-12.
- Wang, D., Zhao, Y., Xie, J., Chow, Ch.W.K., van Leeuwen, J. (2013). Characterizing DOM and removal by enhanced coagulation: A survey with typical Chinese source waters. *Separation and Purification Technology*, 110, 188-195.
- Włodyga-Bergier, A., Bergier, T. (2015). Wpływ zmiany sposobu dezynfekcji wody na zawartość produktów ubocznych w systemie dystrybucji „Raba” w Krakowie. *Ochrona Środowiska*, 37(3), 19-23.
- Wytyczne WHO dotyczące jakości wody do picia. Zalecenia.* (1998) Warszawa: Zarząd Główny PZLiTS.
- Yan, M., Wang, D., Ni, J., Qu, J., Chow, Ch.W.K., Liu, H. (2008). Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics. *Water Research*, 42, 3361-3370.
- Zbieć, E., Dojlido, J., Biziuk, M. (2002). Trihalometany (THM), w: Uboczne produkty dezynfekcji. *Wodociągi i Kanalizacja*, 9, 19-22.

Effect of the Efficiency of Organic Matter Removal by Coagulation on THM Concentration in Chlorinated Water

Abstract

The aim of this study was to evaluate the effectiveness of the coagulation process using pre-hydrolyzed salts in reducing the level of pollution of surface water with organic substances. Apart from the typical indicators used to evaluate the content of organic compounds (total and dissolved carbon, ultraviolet absorbance at 254 nm), the potential for trihalomethanes formation was also determined. The THM formation potential reflects the amount of precursors present in water, capable of generating THMs. The coagulants used in the study were $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and pre-hydrolyzed polyaluminium chlorides (commercial agents PAX-XL19F and PAX-XL1910S). Surface water was collected in March 2016, from the Pilica River (Poland).

Lowering the DOC content in water after the coagulation was in the range of 32-45%, and the UV₂₅₄ absorbance in the range of 36-63%, depending on the used coagulant. The largest reduction in values of those indicators were stated using pre-hydrolyzed polyaluminium chlorides.

In the chlorinated surface water, presence of CHCl₃ and CHCl₂Br was demonstrated, CHBr₃ and CHClBr₂ were not detected. CHCl₃ and CHCl₂Br concentration was equal to 73.8 and 3.5 µg/dm³, respectively. In the chlorinated water after the coagulation process, CHCl₃ concentration ranged from 72.4 to 48.9 µg/dm³, while CHCl₂Br from 5.6 to 4.6 µg/dm³. The lowest concentration of these compounds were obtained in the water subjected to chlorination after previous treatment using PAX-XL19F and PAX-XL1910S. THM formation potential in purified water was by 32 and 29% lower than in surface water.

Słowa kluczowe:

koagulacja, materia organiczna, trihalometany, woda

Keywords:

coagulation, organic matter, trihalomethanes, water