

Tomasz Hrynaszkiewicz, Marian Kucharski

Model matematyczny do obliczania stężenia THM w chlorowanej wodzie

W procesach oczyszczania wód stosowane są silne utleniające, np. chlor, ozon, dwutlenek chloru, które pełnią rolę zarówno dezynfektantów jak i środków utleniających. Efektem stosowania silnych utleniaczy jest tworzenie tzw. ubocznych produktów utleniania [1–4]. Częste podejmowanie tego zagadnienia w badaniach prowadzonych od ponad dwudziestu lat pozwoliło ustalić, że znaczna część ubocznych produktów utleniania jest wspólna dla chloru i ozonu. Konieczność stosowania końcowej dezynfekcji wody chlorem lub jego związkami przed jej wprowadzeniem do sieci, mimo wcześniejszego stosowania np. ozonu do wstępnego utleniania, też może prowadzić do powstawania w wodzie organicznych związków chlorowcopochodnych [1,5,6].

Najlepiej poznaną dotychczas grupą ubocznych produktów chlorowania wody są trihalometany – THM (trichlorometan, bromodichlorometan, dibromochlorometan i tribromometan), które powstają równocześnie z innymi związkami chlorowcopochodnymi. Szacuje się, że THM stanowią 70÷80% chlorowcopochodnych organicznych tworzących się w chlorowanej wodzie [7–9], ale w pewnych warunkach mogą stanowić tylko 5÷20% [10,11].

Przedstawione w literaturze [12–17] modele matematyczne, umożliwiające obliczenie stężenia THM w oparciu o warunki procesu chlorowania z reguły opierają się na równaniach empirycznych. Podstawą do ustalenia postaci takich modeli są wyniki badań wpływu poszczególnych parametrów procesu chlorowania na stężenie powstających trihalometanów. Jednym z głównych czynników decydujących o zawartości THM w uzdatnionej wodzie jest stężenie prekursorów tych związków. Równania empiryczne opierające się na badaniach chlorowania modelowych roztworów wodnych substancji humusowych (kwasy huminowe lub fulwowe) nie uwzględniają składu i struktury tych związków oraz innych zanieczyszczeń obecnych w wodach naturalnych.

Przedstawione w niniejszej pracy badania miały na celu ustalenie modelu matematycznego służącego do określenia stężenia trihalometanów w chlorowanej wodzie na przykładzie rzeki Supraśl, będącej podstawowym źródłem wody dla aglomeracji białostockiej.

Główne zanieczyszczenia wody surowej ujmowanej z Supraśli to związki organiczne pochodzenia naturalnego (rzeka i jej dopływy przepływają przez tereny leśne i bagienne). Woda zawiera znaczną ilość naturalnych substancji organicznych, z wyraźnym zarysowanymi sezonowymi wahaniami stężeń tych domieszek. Maksymalne wartości stężeń substancji organicznych w ujmowanej wodzie odnotowano w okresach

wiosennych (barwa 160 gPt/m³, utlenialność 30,4 gO₂/m³, ogólny węgiel organiczny 30,5 gC/m³, potencjał tworzenia THM ok. 500 mg/m³). Równolegle, przy dużej zawartości domieszek organicznych, woda charakteryzowała się niskim stopniem zmineralizowania, małym zasoleniem oraz umiarkowaną twardością i zasadowością. Taki skład wody powodował trudności technologiczne w jej uzdatnianiu. W celu wspomaganie procesu koagulacji domieszek wody stosowany jest proces wstępnego utleniania chlorem. Konsekwencją takiego rozwiązania jest powstawanie znacznych ilości chlorowcopochodnych organicznych w wyniku niekontrolowanych reakcji chemicznych chloru z substancjami organicznymi obecnymi w wodzie surowej. Należy zaznaczyć, że chlorowanie wstępne zastosowano w Białymstoku w okresie, kiedy problem występowania pochodnych chloroorganicznych w chlorowanej wodzie jeszcze nie był znany (ponad 20 lat temu), a więc nie były określone przepisy dotyczące wartości dopuszczalnych stężeń tych związków w wodzie do picia. Jednak należy stwierdzić, że ten sposób uzdatniania stosowany jest do chwili obecnej, wynikiem czego jest między innymi wysokie stężenie trichlorometanu, kilkakrotnie przekraczające w okresie wiosenno-letnim dopuszczalne stężenie, tj. 30 mg/m³ [18].

W przedstawionych badaniach wykorzystano wodę ze stawów infiltracyjno-retencyjnych, którą czerpie się bezpośrednio do stacji wodociągowej, gdzie pierwszym etapem uzdatniania wody jest chlorowanie wstępne. Wartości wybranych wskaźników tej wody w trakcie dwumiesięcznych badań (bez wartości ekstremalnych) przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład wody ze stawów infiltracyjno-retencyjnych w okresie dwumiesięcznych badań

Parametr, jednostka	Zakres wartości
Utlenialność, gO ₂ /m ³	8,7+12,9
ChZT, gO ₂ /m ³	25,3+36,5
Barwa, gPt/m ³	50+60
Absorbancja w UV (254 nm), 1/m	0,314+0,498
Ogólny węgiel organiczny, gC/m ³	10,30+16,41
Sucha pozostałość, g/m ³	271+360
Azot amonowy, gN/m ³	0,30+0,62
Azot azotynowy, gN/m ³	0,01+0,023
Azot azotanowy, gN/m ³	0,58+0,64
Azot organiczny, gN/m ³	1,83+2,50
Azot ogólny, gN/m ³	2,42+2,98
Mangan, gMn/m ³	0,00+0,05
Żelazo, gFe/m ³	0,50+0,75
Wapń, gCa/m ³	65,5+70,3
Magnez, gMg/m ³	7,9+12,1
pH,–	7,86+8,01

Metodyka badań

Przeprowadzono laboratoryjne badania kinetyki reakcji powstawania trihalometanów podczas chlorowania wody zawierającej naturalne prekursorzy THM. Celem badań było ilościowe określenie wpływu czynników decydujących o przebiegu reakcji na zawartość THM oraz ustalenie równania empirycznego umożliwiającego obliczanie stężenia THM. Zbadano wpływ następujących parametrów procesu chlorowania:

- stężenie prekursorów THM w wodzie przed chlorowaniem,
- dawka chloru,
- temperatura chlorowania,
- pH wody przed chlorowaniem,
- czas reakcji.

Badania polegały na określeniu stężenia THM w funkcji czasu, dla próbek o zmiennej wartości jednego z parametrów i stałej wartości pozostałych. W celu rozszerzenia zakresu stężeń prekursorów w stosunku do wartości występujących w badanej wodzie w okresach ekstremalnych, próbki wody do badań przygotowano przez rozcieńczenie roztworu o wysokiej zawartości naturalnych substancji organicznych. Roztwór ten otrzymano w wyniku zagęszczenia wody surowej ze stawów infiltracyjno-retencyjnych przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem na wyparce obrotowej. Dla zachowania składu i proporcji prekursorów THM oraz innych zanieczyszczeń występujących w ujmowanej wodzie, proces zagęszczania prowadzono w temperaturze nieprzekraczającej 40 °C. Otrzymany koncentrat, zawierający około 30 gC/m³ ogólnego węgla organicznego, służył jako roztwór wyjściowy do otrzymania roztworów roboczych. Roztwór ten poddawano następnie rozcieńczeniu wodą dwukrotnie destylowaną do zamierzonego poziomu. W ten sposób przygotowano próbki wody o różnej zawartości prekursorów i o strukturze oraz składzie zbliżonym do wody naturalnej. We wszystkich próbkach w celu stwierdzenia zawartości prekursorów THM określono stężenie ogólnego węgla organicznego, absorbancję w UV (254 nm) oraz chemiczne zapotrzebowanie na tlen. Zawartość ogólnego węgla organicznego oznaczono na aparacie Shimadzu TOC-5050A. Pomiar absorbancji (wskaźnik określający stężenie rozpuszczonych związków organicznych) wykonano na spektrofotometrze HACH DR/4000 U. Do pomiaru pH wykorzystano pH-metr TEL-EKO N5170E wyposażony w elektrodę zespoloną Eurosensor ESAdP-301. Wartość pH próbek wody doprowadzono do określonego poziomu roztworem buforowym.

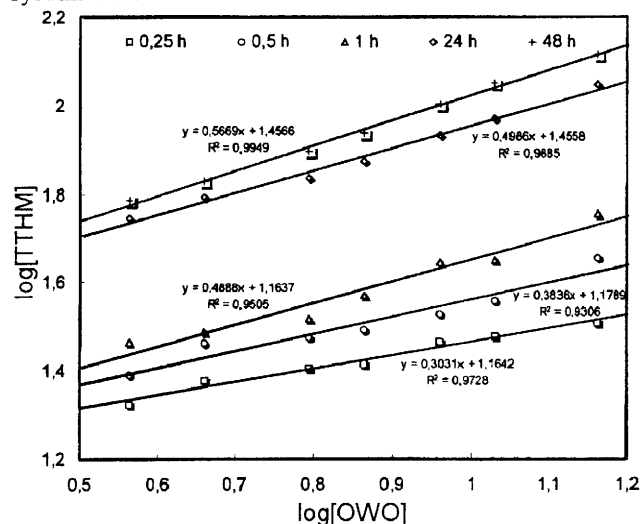
Proces chlorowania wody prowadzono w naczyniach z ciemnego szkła ze szlifem o pojemności 1 dm³, w stałej temperaturze ($\pm 0,5$ °C), przy zachowaniu minimalnego wpływu światła. Do chlorowania stosowano roztwór wody chlorowej uzyskany w wyniku nasycenia wody destylowanej gazowym chlorem stosowanym do dezynfekcji w stacji uzdatniania. Stężenie chloru w roztworze wody chlorowej oznaczono metodą jodometryczną. Odpowiednie objętości wody chlorowej (w zależności od stosowanej dawki chloru) wprowadzono bezpośrednio do próbek wody w butelkach ze szczelnym korkiem. Analizę zawartości THM wykonano w próbkach (10 cm³) odbieranych z mieszaniny reakcyjnej. W celu zatrzymania procesu chlorowania do pobranych próbek dodano porcję kwasu askorbinowego (0,05 g/10 cm³). Do oznaczenia THM stosowano technikę kapilarną chromatografii gazowej (chromatograf HP 6890, kolumna HP 1, detektor ECD) z przygotowaniem próbki do analizy metodą ekstrakcji pentanem [18].

Dyskusja wyników badań

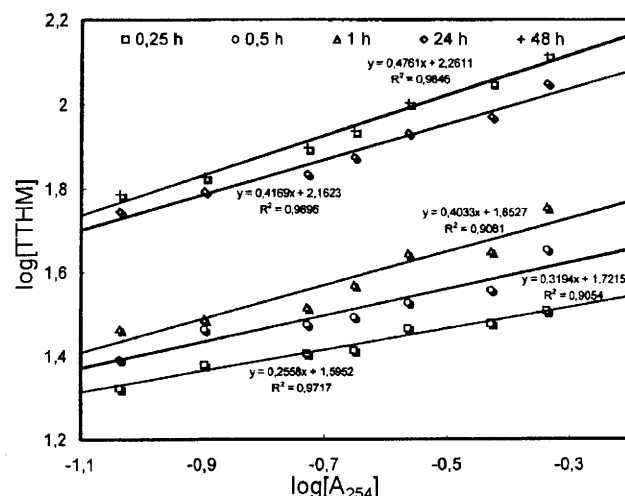
Wpływ stężenia prekursorów na tworzenie THM

Badaniom poddano siedem próbek wody otrzymanych w wyniku rozcieńczenia ekstraktu substancji humusowych ze stawów retencyjno-infiltracyjnych. Przygotowane próbki wody zawierały ogólny węgiel organiczny w ilościach 3,66÷14,61 gC/m³, ich absorbancja w nadfiolecie wynosiła 0,092±0,459 1/m, a chemiczne zapotrzebowanie na tlen wynosiło od 6,0 do 30,1 gO₂/m³.

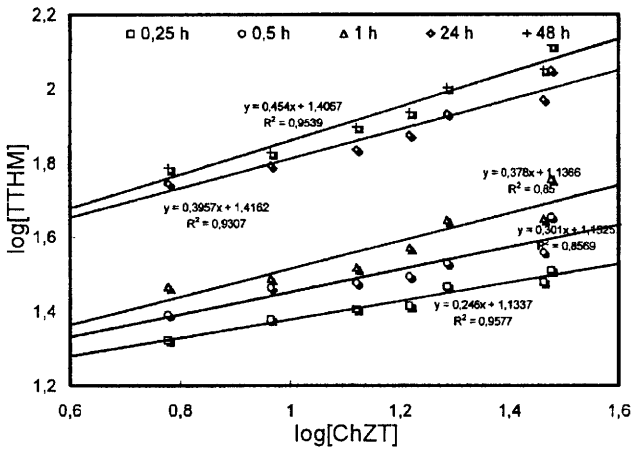
W próbkach wody przed chlorowaniem nie stwierdzono obecności THM. Każdą z próbek doprowadzono do wartości pH=8,0 i poddano chlorowaniu dawką 10 gCl₂/m³. Stężenia THM oznaczono po 15, 30 i 60 minutach oraz po 24 i 48 godz. kontaktu wody z chlorem. W celu określenia zależności opisującej wpływ stężenia prekursorów na sumaryczne stężenie THM (TTHM), otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej metodą regresji. Stwierdzono, że zależność tę najdokładniej opisuje model log-log, liniowej zależności logarytmu z TTHM od logarytmu z wartości wskaźnika zanieczyszczenia. Wyniki przeprowadzonej analizy regresji otrzymanych wyników przedstawiono na rysunkach 1–3.



Rys. 1. Zależność TTHM od OWO (pH=8, temp. 20 °C, dawka chloru 10 gCl₂/m³)



Rys. 2. Zależność TTHM od absorbancji w UV (pH=8, temp. 20 °C, dawka chloru 10 gCl₂/m³)



Rys. 3. Zależność TTHM od ChZT (pH=8, temp. 20 °C, dawka chloru 10 gCl₂/m³)

Liniowy charakter zależności stężenia TTHM od składu wody można opisać równaniami:

$$\log[TTHM]=a_1\log[OWO]+b_1; R=0,965\pm 0,997 \quad (1)$$

$$\log[TTHM]=a_2\log[A_{254}]+b_2; R=0,951\pm 0,992 \quad (2)$$

$$\log[TTHM]=a_3\log[ChZT]+b_3; R=0,922\pm 0,979 \quad (3)$$

Wartości współczynników R ($\alpha=0,05$) wskazują na bardzo dobre dopasowanie równań do wartości eksperymentalnych. Przekształcenie równań (1), (2) i (3) w celu wyeliminowania logarytmów prowadzi do ich postaci potęgowej:

$$[TTHM] = 10^{b_1}[OWO]^{a_1} \quad (4)$$

$$[TTHM] = 10^{b_2}[A_{254}]^{a_2} \quad (5)$$

$$[TTHM] = 10^{b_3}[ChZT]^{a_3} \quad (6)$$

Upraszczając te zależności przez zastąpienie w równaniach wartości [OWO], [A₂₅₄] i [ChZT] parametrem ogólnym, określającym stężenie prekursorów [P], oraz podstawiając $k_1=10^{b_n}$ można otrzymać równanie ogólne, określające wpływ stężenia prekursorów na stężenie TTHM:

$$[TTHM] = k_1[P]^a \quad (7)$$

Wpływ dawki chloru na tworzenie THM

Próbkę wody o zawartości 4,42 gC/m³ ogólnego węgla organicznego poddano chlorowaniu dawkami chloru 2,5, 5,0, 7,5, 10 i 15 gCl₂/m³. Stężenia THM oznaczono po 15, 30 i 60 min oraz po 24 i 48 godz. kontaktu wody z chlorem. pH roztworów przed chlorowaniem ustalono na poziomie równym 8,0.

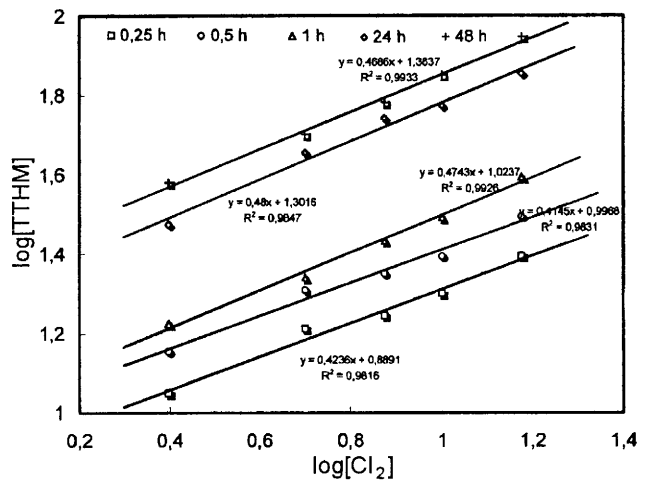
Na podstawie analizy statystycznej metodą regresji liniowej otrzymanych wyników, podobnie jak poprzednio, stwierdzono dużą zgodność danych eksperymentalnych z modelem log-log, liniowej zależności logarytmu ze stężenia TTHM od logarytmu z dawki chloru (rys.4). Relację między stężeniem TTHM i dawką chloru można wyrazić równaniem ($R=0,991\pm 0,997$ dla $\alpha=0,05$):

$$\log[TTHM] = b \log[Cl_2] + c \quad (8)$$

Równanie to sprowadzone do postaci wykładniczej ma postać:

$$[TTHM] = k_2[Cl_2]^b \quad (9)$$

gdzie $k_2=10^c$



Rys. 4. Zależność TTHM od dawki chloru (pH=8, temp. 23 °C, OWO=4,42 gC/m³)

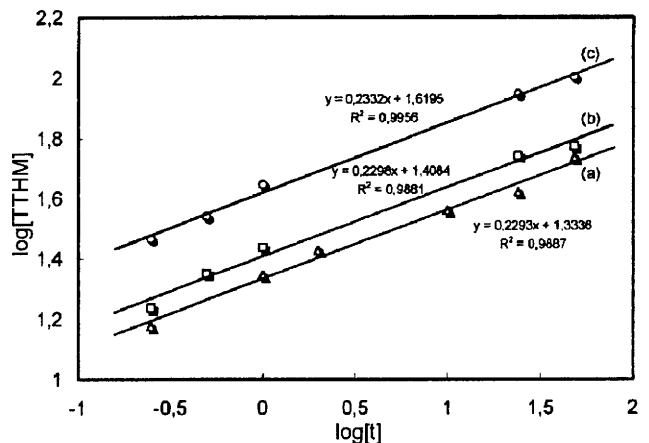
Wpływ czasu reakcji na tworzenie THM

W celu określenia wpływu czasu trwania reakcji na stężenie TTHM przeprowadzono analizę wyników chlorowania próbek wody o różnej zawartości prekursorów, przy różnych dawkach chloru, pH oraz różnej temperaturze. Wyniki analizy regresji danych eksperymentalnych w układzie log-log ilustruje rysunek 5. Liniową zależność zgodną z modelem log-log opisuje równanie ($R=0,994$ dla $\alpha=0,05$):

$$\log[TTHM] = c \log t + d \quad (10)$$

Po wyeliminowaniu logarytmu i podstawieniu $k_3=10^d$ równanie (10) można zapisać w postaci potęgowej:

$$[TTHM] = k_3t^c \quad (11)$$



Rys. 5. Zależność TTHM od czasu reakcji (a – OWO=4,62 gC/m³, pH=8, temp. 20 °C, dawka chloru 5 gCl₂/m³; b – OWO=4,42 gC/m³, pH=8 temp. 23 °C, dawka chloru 7,5 gCl₂/m³; c – OWO=6,22 gC/m³, pH=8 temp. 20 °C, dawka chloru 10 gCl₂/m³)

Wpływ temperatury reakcji na tworzenie THM

Równanie (11), opisujące zależność stężenia THM od czasu reakcji, jest w pewnym sensie równaniem kinetycznym definiującym szybkość reakcji powstawania trihalometanów. Współczynnik k_3 równania (11) wyraża wpływ stężenia prekursorów, dawki chloru i pH na ilość THM powstałych po czasie t. Przy stałej wartości tych parametrów współczynnik k_3 jest wprost proporcjonalny do stałej szybkości reakcji k. Wpływ temperatury na wartość stałej szybkości k określa równanie Arrheniusa:

$$k = A e^{-E/RT} \text{ lub } \ln k = -(E/RT) + \ln A \quad (12)$$

gdzie:

A – współczynnik częstości

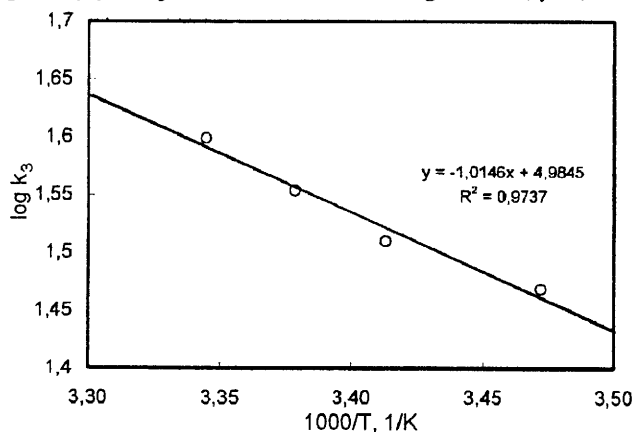
E – energia aktywacji

R – stała gazowa

T – temperatura

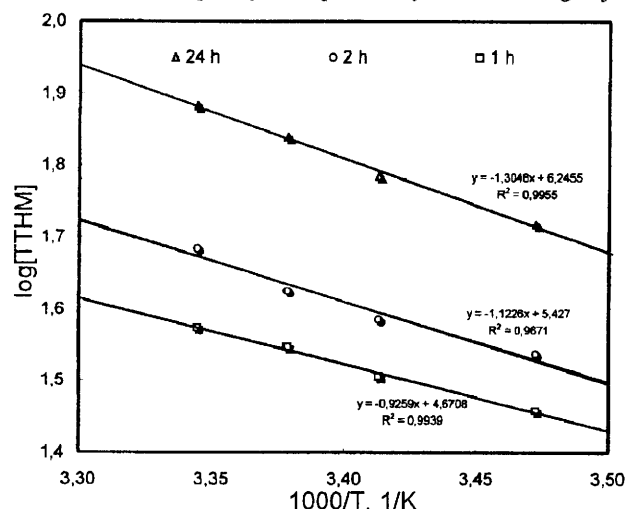
Logarytmiczna postać równania Arrheniusa wskazuje na liniową zależność $\ln k \approx 1/T$. Analizując równanie (11), przy uwzględnieniu proporcjonalności $k_3 \approx k$, dla dowolnego czasu t, zgodnie z postacią logarytmiczną równania Arrheniusa, wpływ temperatury na stężenie THM można określić prostoliniową zależnością $\ln[\text{TTHM}]$ od $1/T$.

Na podstawie analizy regresji danych eksperymentalnych zarejestrowanych w trakcie chlorowania próbek wody o stałej zawartości prekursorów (OWO=4,62 gC/m³) dawką chloru 10 gCl₂/m³, przy stałym pH=8, dla czterech temperatur 15, 20, 23 i 26 °C, korzystając z równania (11), określono wartości współczynnika k₃. Wyznaczone wartości współczynnika k₃ posłużyły do sporządzenia zależności $\log k_3 \approx 1/T$ (rys.6).



Rys. 6. Zależność stałej k₃ od odwrotności temperatury (dawka chloru 10 gCl₂/m³, OWO=4,62 gC/m³)

Stwierdzony liniowy charakter tej zależności wskazuje na dużą zgodność danych eksperymentalnych z równaniem Arrheniusa. Wpływ temperatury na stężenie THM można więc wyrazić prostoliniową zależnością $\log[\text{TTHM}] \approx 1/T$. Na rysunku 7 przedstawiono wykres zależności logarytmu z TTHM od odwrotności temperatury dla czasów reakcji 1, 2 i 24 godz., wraz z prostymi dopasowanymi metodą regresji.



Rys. 7. Zależność TTHM od odwrotności temperatury (dawka chloru 10 gCl₂/m³, OWO=4,62 gC/m³)

Wartość współczynnika korelacji bliska jedności potwierdza liniowy charakter zależności $\log[\text{TTHM}] \approx 1/T$, którą można opisać równaniem:

$$\log[\text{TTHM}] = d(1/T) + e \quad (13)$$

Po wyeliminowaniu logarytmu i podstawieniu $k_4=10^e$ przyjmuje ono postać:

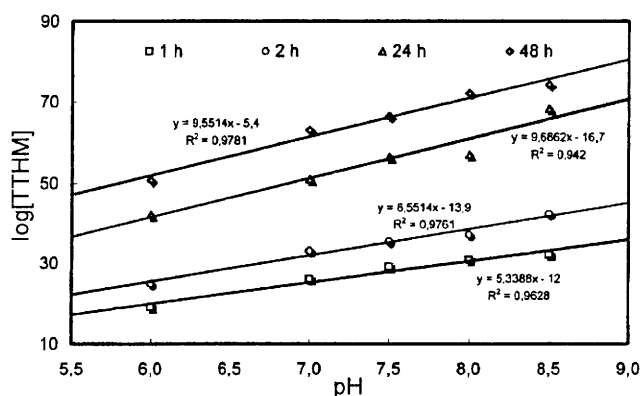
$$[\text{TTHM}] = k_4 10^{dT} \quad (14)$$

Wpływ pH na tworzenie THM

Badaniom poddano pięć próbek wody o pH równym 6,0, 7,0, 7,5, 8,0 oraz 8,5 i stałej zawartości ogólnego węgla organicznego równej 4,62 gC/m³. Wszystkie próbki poddano procesowi chlorowania dawką chloru równą 10 gCl₂/m³. Stężenie THM oznaczano po czasach kontaktu 1, 2, 24 i 48 godz. Proces chlorowania prowadzono w warunkach izotermicznych w temperaturze 20 °C. Przed podaniem dawki chloru w żadnej z próbek nie stwierdzono zawartości trihalo-metanów.

Uzyskane wyniki poddano analizie regresji i stwierdzono liniową zależność sumarycznego stężenia THM od pH (rys.8), którą można wyrazić wzorem:

$$[\text{TTHM}] = k_5(\text{pH}+e) \quad (15)$$



Rys. 8. Zależność TTHM od pH (dawka chloru 10 gCl₂/m³, OWO=4,62 gC/m³, temp. 20 °C)

Równanie empiryczne

Przeprowadzone badania wpływu stężenia prekursorów, dawki chloru, czasu trwania reakcji, temperatury oraz pH pozwoliły na ustalenie następujących zależności funkcyjnych, wiążących sumaryczne stężenie THM z każdym z wymienionych parametrów składu wody, przy stałej wartości pozostałych:

- stężenie prekursorów: $[\text{TTHM}] = k_1[\text{P}]^a$,
- dawka chloru: $[\text{TTHM}] = k_2[\text{Cl}_2]^b$,
- czas reakcji: $[\text{TTHM}] = k_3 t^c$,
- temperatura: $[\text{TTHM}] = k_4 10^{dT}$,
- pH: $[\text{TTHM}] = k_5(\text{pH}+e)$.

Biorąc pod uwagę, że współczynniki k_n w każdym z powyższych równań wyrażają wpływ pozostałych czynników decydujących o zawartości THM, powyższe wzory można sprowadzić do następującej postaci:

$$[\text{TTHM}] = k[\text{P}]^a [\text{Cl}_2]^b t^c 10^{dT} (\text{pH}+e) \quad (16)$$

Określa ono sumaryczne stężenie THM dla danego stężenia prekursorów, dawki chloru, temperatury, pH oraz czasu trwania reakcji. W oparciu o wyniki badań (154 wyniki oznaczania stężenia THM w trakcie procesu chlorowania próbek wody o określonej zawartości prekursorów, w warunkach izotermicznych, przy ustalonej dawce chloru oraz poziomie pH) podjęto próbę określenia wartości współczynników równania (16). Ze względu na złożony charakter równania zastosowano metodę regresji nieliniowej, wykorzystując procedury numeryczne programu Statistica 5.1.

Obliczenia wartości współczynników równań prowadzono metodą najmniejszych kwadratów. Przy estymacji nieliniowej, minimalizację wartości funkcji straty, definiowanej jako suma kwadratów odchylenia od wartości przewidywanych, wykonywano w oparciu o cztery algorytmy iteracyjne, tj. quasi-Newtona, sympleks, przemieszania układu (Hooke'a-Jeevesa) oraz poszukiwania układu (Rosenbrocka). Obliczenia prowadzono dla minimalnej wartości kryterium zbieżności równej 10^{-7} , dla różnych wartości kroku iteracji. W wyniku obliczeń numerycznych otrzymano trzy równania empiryczne, w których zawartość prekursorów THM wyrażona była jako OWO, A₂₅₄ oraz ChZT:

$$[\text{TTHM}] = 1,624[\text{OWO}]^{0,501} [\text{Cl}_2]^{0,427} t^{0,218} 10^{-5,898/T} (\text{pH}-1,487) \quad (17)$$

R=0,997, wariancja wyjaśniona 99,14%, końcowa wartość funkcji straty 499,3, odchylenie od wielkości rzeczywistej w zakresie od -3,7 do 5,4 mg/m³ (92% wartości w przedziale ±3 mg/m³), maksymalny błąd względny 17,0% (89% wartości w przedziale ±8%),

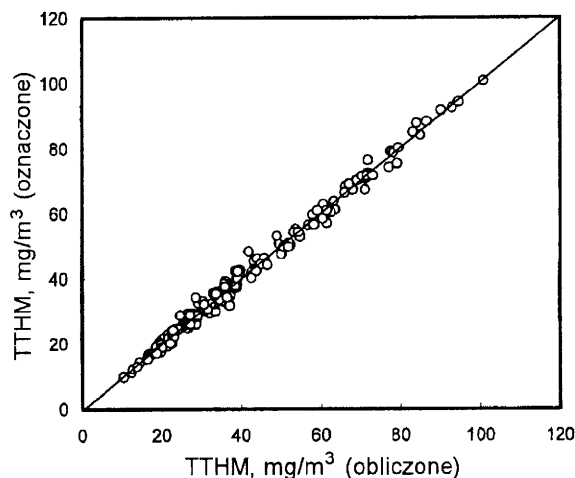
$$[\text{TTHM}] = 8,824 [\text{A}_{254}]^{0,464} [\text{Cl}_2]^{0,428} t^{0,217} 10^{-5,805/T} (\text{pH}-1,543) \quad (18)$$

R=0,996, wariancja wyjaśniona 99,13%, końcowa wartość funkcji straty 576,3, odchylenie od wielkości rzeczywistej w zakresie od -3,6 do 5,5 mg/m³ (94% wartości w przedziale ±3 mg/m³), maksymalny błąd względny 17,2% (94% wartości w przedziale ±8%),

$$[\text{TTHM}] = 1,232 [\text{ChZT}]^{0,445} [\text{Cl}_2]^{0,429} t^{0,217} 10^{-5,748/T} (\text{pH}-1,577) \quad (19)$$

R=0,995, wariancja wyjaśniona 99,05%, końcowa wartość funkcji straty 632,1, odchylenie od wielkości rzeczywistej w zakresie od -4,4 do 5,5 mg/m³ (94% obserwacji w przedziale ±3 mg/m³), maksymalny błąd względny 17,2% (85% wartości w przedziale ±8%).

Na rysunku 9 przedstawiono rozkład wartości obliczonych na podstawie równania (17) w stosunku do wartości wyznaczonych chromatograficznie. Nieznaczny rozrzut w stosunku do linii o najwyższej korelacji wskazuje na dużą zgodność wyników uzyskanych z równania empirycznego z danymi eksperymentalnymi. Rozkład wartości odchylenia od wartości wyznaczonych w oparciu o analizę metodą chromatografii gazowej, w stosunku do stężenia obliczonego na podstawie równania dla całego zakresu stężeń miał charakter symetryczny. Maksymalne odchylenie od wielkości rzeczywistej nie przekraczało 6 mg/m³, a około 90% wyników mieściło się w zakresie ±3 mg/m³. Wartość błędu względnego nieznacznie przekraczała 17%, przy czym wartości błędu względnego układały się zgodnie z rozkładem normalnym. Prawie 90%



Rys. 9. Zależność TTHM oznaczonych metodą chromatografii gazowej od wartości obliczonych na podstawie równania empirycznego (17)

oszacowań znajdowało się w przedziale ±8% błędu względnego. Podobnymi parametrami statystycznymi oraz symetrycznym rozkładem błędu zgodnym z rozkładem normalnym charakteryzowały się równania (18) i (19).

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych oraz obliczeń numerycznych stwierdzono, że zależność sumarycznego stężenia trihalometanów od stężenia prekursorów, dawki chloru oraz czasu trwania reakcji najdokładniej opisują równania o charakterze potęgowym. Ustalono, że wpływ temperatury na przebieg procesu powstawania trihalometanów był zgodny z równaniem Arrheniusa, zależność sumarycznego stężenia THM od temperatury miała charakter wykładniczy, natomiast zależność stężenia sumy THM od pH była funkcją liniową.

W wyniku obliczeń numerycznych, w oparciu o wyniki analiz chemicznych, zaproponowano równania empiryczne, w których zawartość prekursorów THM była wyrażona jako ogólny węgiel organiczny, absorbancja w nadfiolecie lub jako chemiczne zapotrzebowanie na tlen, o ogólnej postaci (16). Ustalono, że dla wskaźnika OWO, określającego zawartość prekursorów THM, maksymalne odchylenie stężenia TTHM wyliczonego z równania (17), w stosunku do oznaczonego metodą analizy chromatograficznej, nie przekraczało 6 mg/m³, przy czym 90% wyników w znajdowało się w przedziale ±3 mg/m³, co odpowiadało wartości błędu względnego ±8%.

LITERATURA

1. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: *Oczyszczanie wody*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1996.
2. J. R. DOJLIDO, E. ZBIEĆ: Kwasy halogenooctowe w wodzie do picia. *GWITS*, 1998, nr 5, ss. 221-225.
3. E. ZBIEĆ, J. R. DOJLIDO: Uboczne produkty dezynfekcji wody. *Ochrona Środowiska*, 1999, nr 3(74), ss. 37-44.
4. E. ZBIEĆ, J. R. DOJLIDO: Aldehydy w wodzie do picia jako uboczne produkty ozonowania, znaczenie, metoda oznaczania. *GWITS*, 2000, nr 1, ss. 17-20.
5. S. BATTERMAN, L. ZHANG, S. WANG: Quenching of chlorination disinfection by-products formation in drinking water by hydrogen peroxide. *Water Research*, 2000, Vol. 34, No. 5, pp. 1652-1658.

6. S. BIŁOZOR: Silne utleniacze w technologii uzdatniania wody i uboczne produkty ich stosowania. Mat. konf. „Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania”, Warszawa–Jachranka 1993, ss. 107–117.
7. B. KOCH, S. W. KRASNER: Proc. "Water Qual. Technol. Conf.", AWWA, Los Angeles 1989, Journal AWWA, Vol. 81, 1989, pp. 1203–1230.
8. L. SIMPSON, K. P. HAYES: Drinking water disinfection by-products: an Australian perspective. Water Research, 1998, Vol. 32, No. 5, pp. 1522–1528.
9. D. SHIN, Y. CHUNG, Y. CHOI, J. KIM, H. KUM: Assessment of disinfection by-products in drinking water in Korea. J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol., 1999, Vol. 9, No. 3, pp. 192–199.
10. R. F. CHRISTAN, D. L. NORWOOD: Identification and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination. Environ. Sci. Technol., 1983, Vol. 17, p. 625.
11. Z. HUXIAN, Y. SHENG, X. YU, X. OUYONG: Formation of POX and NPOX with chlorination of fulvic acid in water: Empirical models. Water Research, 1997, Vol. 31, No. 6, pp. 1536–1542.
12. G. L. AMY, R. A. MINEAR, W. J. COOPER: Testing and validation of multiple nonlinear regression model for predicting trihalomethane formation potential. Water Research, 1987, Vol. 21, No. 6, pp. 649–659.
13. G. L. AMY, P. A. CHADIK, A. K. CHOWDHURY: Developing models for predicting trihalomethane formation potential and kinetics. Journal AWWA, 1987, Vol. 79, No. 7, pp. 89–97.
14. B. A. ENGERHOLM, G. L. AMY: A predictive model for chloroform formation from humic acid. Journal AWWA, 1983, Vol. 75, No. 8, pp. 418–423.
15. M. C. KAVANAUGH, A. R. TRUSSELL, J. CROMER, R. R. TRUSSELL: An empirical kinetic model of trihalomethane formation: Applications to meet the proposed THM standard. Journal AWWA, 1980, Vol. 72, No. 12, pp. 578–582.
16. C. M. MORROW, R. A. MINEAR: Use of regression models to link raw water characteristics to trihalomethane concentrations in drinking water. Water Research, 1987, Vol. 21, No. 1, pp. 41–48.
17. K. URANO, H. WADA, T. TAKEMASA: Empirical rate equation for trihalomethane formation with chlorination of humic substances in water. Water Research, 1983, Vol. 17, No. 12, pp. 1797–1802.
18. T. HRYNASZKIEWICZ, M. KUCHARSKI: Chlorowcopochodne w wodzie do picia w Białymstoku. Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej. Mat. Fiz. Chem., 1998, nr 18, ss. 35–48.

Mathematical Model for the Estimation of Total Trihalomethane Concentration in the Chlorinated Water

Chlorinated were water samples from the river Supraśl, which is the primary source of municipal supply for the city of Białystok. The riverine water of interest carries large amounts of natural organic compounds (humic substances), which are trihalomethane precursors.

Making use of the results obtained, we proposed a mathematical model, which enables the total trihalomethane concentration in the chlorinated water to be calculated. For the precursors

concentration expressed as TOC, the general equation takes the following form:

$$[\text{TTHM}] = 1.624 [\text{TOC}]^{0.501} [\text{Cl}_2]^{0.427} \{0.218 \cdot 10^{-5.898/T} (\text{pH} - 1.487)$$

It was found that the maximum deviation from the real quantity did not exceed 6 mg/m³, and about 90% of the results fell in the range of 3 mg/m³, which corresponds with the relative error range of 8%.