

Jolanta Czarniecka, Andrzej M. Dziubek, Jolanta Maćkiewicz

Badania wpływu jakości wody na powstawanie adsorbowalnych chlorowcopochodnych związków organicznych (AOX)

Ujmowanie zanieczyszczonych wód do celów wodociągowych wymaga stosowania rozbudowanych technologii oczyszczania, włącznie z procesami utleniania. Stosowanie środków utleniających powoduje powstawanie ubocznych produktów utleniania, wpływających niekorzystnie na organizm człowieka i z tego powodu niepożądanych w wodzie przeznaczonej do spożycia [1]. Ilość ubocznych produktów utleniania zależy od jakości wody, tj. od ilości zawartych w wodzie związków organicznych oraz zredukowanych (Fe^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-} , NO_2^- , NH_4^+). Zanieczyszczenia te przyczyniają się bezpośrednio do zwiększenia zapotrzebowania wody na utleniacze. Spośród utleniaczy rozważa się przede wszystkim stosowanie chloru i jego preparatów oraz ozonu. Wyeliminowanie tych utleniaczy z oczyszczania wody, a zwłaszcza chloru, jest w zasadzie niemożliwe, głównie z uwagi na konieczność dezynfekcji wody i zabezpieczenia jej pewności sanitarnej w sieci wodociągowej.

Chlor reaguje ze związkami organicznymi zarówno pochodzenia naturalnego, jak i antropogenicznego. W wyniku reakcji chemicznych powstaje szereg związków chlorowanych, jak THM, chlorowane kwasy chloroorganiczne, chloroketony, chloroaldehydy, związki aromatyczne i inne, ogólnie zwane AOX [2]. Prekursorami THM są substancje humusowe, węglowodory, a także chlorofil oraz metabolity glonów i bakterii.

Do najbardziej znanych reakcji chloru w wodzie należą reakcje z azotem amonowym i azotem organicznym. Domieszkę te powodują znaczne zużycie chloru w początkowej fazie zapotrzebowania wody na chlor (tzw. niezwłoczne zużycie chloru).

Metodyka badań

Chlorowaniu poddano wodę modelową o różnej zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO), azotu amonowego i azotu organicznego. Roztwór modelowy przygotowano filtrując wodę wodociągową przez węgiel aktywny, a następnie wzbogacono ją w kwasy humusowe do uzyskania założonych zawartości OWO ($2,0 \text{ gC/m}^3$, $4,0 \text{ gC/m}^3$ i $6,0 \text{ gC/m}^3$) i azotu organicznego ($0,12 \text{ gN/m}^3$, $0,24 \text{ gN/m}^3$ i $0,36 \text{ gN/m}^3$) oraz w chlorek amonu do uzyskania założonej zawartości azotu amonowego ($0,1 \text{ gN/m}^3$, $0,5 \text{ gN/m}^3$ i $1,0 \text{ gN/m}^3$). Jako utleniacze zastosowano chlor i dwutlenek chloru.

Chlorowano próbki wody o objętości 300 cm^3 w szczelnie zamykanych, całkowicie wypełnionych wodą butelkach. Do wyznaczenia krzywej zapotrzebowania wody na chlor przyjęto 16-godz. czas kontaktu. Chlorowano modelową wodę surową i modelową wodę wstępnie poddaną utlenieniu dwutlenkiem chloru dawką $0,4 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$. Po 30-min czasie kontaktu wody z dwutlenkiem chloru do wody dodano chlor i następnie po 16-godz. czasie kontaktu oznaczono chlor pozostały.

Dwutlenek chloru przygotowano w warunkach laboratoryjnych [3]. Roztwór wody chlorowej uzyskano z podchlorynu sodu, korygując pH do około 7,0. Dwutlenek chloru i chlor oznaczono metodą jodometryczną [4]. W próbkach wody po chlorowaniu oznaczono AOX metodą Nanocolor AOX [5].

Na podstawie krzywych zapotrzebowania wody na chlor wyznaczono dawkę chloru (zarówno w przypadku modelowej wody surowej, jak i poddanej wstępnemu utlenianiu), przy której po 16-godz. kontakcie z wodą nie było już chloru pozostałego. Tak wyznaczoną dawkę nazwano dawką normalną. Szesnastogodzinny czas kontaktu wody z chlorem przyjęto zgodnie z czasem przebywania wody w rozległej sieci wodociągowej.

Omówienie wyników badań

Wyniki chlorowania przedstawiono w tabeli 1. Do chlorowania modelowej wody surowej zastosowano dawki chloru w granicach $0,5\text{--}20,0 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ (dawki normalne wynosiły $2,5\text{--}16,0 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$), natomiast do chlorowania wody wstępnie utlenionej dwutlenkiem chloru – $0,25\text{--}19,0 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ (dawki normalne wynosiły $2,25\text{--}14,0 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$). Przebieg krzywych zapotrzebowania wody na chlor zależał od zawartości związków azotu i węgla organicznego. Przy zawartości azotu amonowego $0,5\text{--}1,0 \text{ gN/m}^3$ ilość powstałych AOX w wodzie surowej wynosiła $142\text{--}311 \text{ mg/m}^3$ i była większa niż w wodzie po wstępnym utlenieniu – $111\text{--}292 \text{ mg/m}^3$. Zależność ta nie potwierdziła się w przypadku wody o zawartości azotu amonowego $0,1 \text{ gN/m}^3$. W przypadku wody o stałej zawartości azotu amonowego zawartość powstałych AOX była tym większa, im większa była zawartość OWO.

Dawka normalna chloru zależała od składu wody, a w szczególności od zawartości azotu amonowego i organicznego oraz OWO. Przyjmując liniowe zależności dawki chloru od zawartości OWO i sumy zawartości azotu amonowego i organicznego wyznaczono następujące równania:

– woda surowa:

$$\text{DCl}_2 = 7,43([\text{NH}_4^+] + [\text{N}_{\text{org}}]) + 0,7\text{OWO} \quad (1)$$

Tabela 1. Dawki chloru i zawartość AOX w badanych wodach

Skład wody			Woda surowa		Woda + ClO ₂	
Azot amonowy gN/m ³	Azot organiczny gN/m ³	OWO gC/m ³	Dawka normalna chloru gCl ₂ /m ³	AOX mg/m ³	Dawka normalna chloru gCl ₂ /m ³	AOX mg/m ³
0,1	0,12	2,0	2,5	45	2,25	58
	0,24	4,0	6,0	73	5,0	91
	0,36	6,0	8,5	80	7,0	108
0,5	0,12	2,0	6,0	142	5,0	111
	0,24	4,0	8,0	147	7,5	121
	0,36	6,0	11,0	156	10,0	129
1,0	0,12	2,0	9,0	196	8,0	106
	0,24	4,0	12,0	232	10,0	170
	0,36	6,0	16,0	311	14,0	292

– woda po wstępnym utlenianiu:

$$D_{Cl_2} = 7,65([NH_4^+] + [N_{org}]) + 0,25OWO \quad (2)$$

Otrzymane wartości współczynników opisujących wpływ związków azotu na dawkę chloru były zbliżone do wartości stechiometrycznych, określających dawkę chloru podczas chlorowania wody zawierającej jedynie azot amonowy. W analizie wyników badań przyjęto również liniową zależność powstałych AOX od dawki chloru i określono ją równaniami:

– woda surowa:

$$AOX = 0,0191D_{Cl_2} \quad (3)$$

– woda po wstępnym utlenianiu:

$$AOX = 0,015D_{Cl_2} \quad (4)$$

Podstawiając do powyższych równań dawkę chloru uzyskano:

– woda surowa:

$$AOX = 0,14([NH_4^+] + [N_{org}]) + 0,13OWO \quad (5)$$

– woda po wstępnym utlenianiu:

$$AOX = 0,11([NH_4^+] + [N_{org}]) + 0,0037OWO \quad (6)$$

Z przedstawionych równań wynika, że na utworzenie chlorowanych związków organicznych wpływała przede wszystkim zawartość azotu amonowego i azotu organicznego, natomiast zawartość OWO miała wpływ 10-krotnie mniejszy w przypadku wody surowej i około 30-krotnie mniejszy w przypadku wody poddanej wstępnemu utlenianiu.

Podsumowanie

Pojawienie się w wodzie AOX, jako ubocznych produktów dezynfekcji, związane jest z dawką chloru, która zależy od jakości wody, a zwłaszcza od zawartości związków organicznych oraz azotu amonowego i organicznego w wodzie. Tworzenie AOX można uzależnić pośrednio od tych wskaźników, jako prekursorów tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji. Przy tym założeniu można wyprowadzić zależności pozwalające na oszacowanie ilości powstałych w wodzie AOX. Ilość powstających AOX podczas chlorowania wody zależy przede wszystkim od zawartości związków azotu w wodzie i w mniejszym stopniu od zawartości ogólnego węgla organicznego. Zastosowanie w oczyszczaniu wody procesu utleniania dwutlenkiem chloru 30 min przed chlorowaniem przyczynia się do zmniejszenia dawki chloru, a w związku z tym – do zmniejszenia zawartości powstałych AOX.

LITERATURA

1. J. DOJLIDO [red.]: Uboczne produkty dezynfekcji. PZITS, Warszawa 2002.
2. J. NAWROCKI, S. BIŁOZOR [red.]: Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Poznań 2000.
3. J. GAŁECKI: Preparatyka nieorganiczna. WNT, Warszawa 1964.
4. E.M. AIETA, P.V. ROBERTS, M. HERNANDEZ: Determination of chlorine dioxide, chlorine, chlorite and chlorate in water. Journal AWWA, 1984, Vol. 76, No. 1, pp. 64–70.
5. Macherey-Nagel – Nanocolor AOX3, methods 0-07.

Czarniecka, J., Dziubek, A.M., Maćkiewicz, J. Effect of Water Quality on the Formation of Adsorbable Halogenated Organic Compounds (AOX). *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, No. 2, pp. 41–42.

Abstract: The formation of adsorbable organic halogens (AOX) – the by-products of water disinfection – depends on the chlorine dose, which is determined according to the content of organic compounds, ammonia nitrogen and organic nitrogen in the water being treated. The process of AOX formation was examined using model water samples enriched with humic substances and nitrogen compounds. The pollutants were made subject to oxidation with chlorine or chlorine dioxide and chlorine

under laboratory conditions. The quantity of the adsorbable chlorinated organic compounds that had formed was related to the content of total organic carbon, ammonia nitrogen and organic nitrogen in the water treated with chlorine or chlorine dioxide and chlorine. The results obtained make it clear that the inclusion of chlorine dioxide oxidation into the treatment train as a prior step to be applied 30 mins before the commencement of the disinfecting chlorination process permits the chlorine dose to be reduced and, more importantly, reduces the quantity of the AOX formed.

Keywords: Adsorbable organic halogens (AOX), organic substances, nitrogen compounds, oxidation, chlorine, chlorine dioxide, water treatment.