

Tadeusz Kowalski

## Proces utleniania w technologii oczyszczania wody

Ujmowanie zanieczyszczonych wód powierzchniowych do celów komunalnych wiąże się często ze stosowaniem rozbudowanych technologii. Obejmują one, obok klasycznych procesów takich jak koagulacja, filtracja czy sorpcja, także utlenianie związkami chloru lub ozonem. Stosuje się je zarówno dla podniesienia skuteczności dezynfekcji, jak i wspomagania zasadniczych procesów technologicznych. Utlenianie najczęściej prowadzone jest przed zasadniczymi procesami technologicznymi, np. wstępne utlenianie ozonem w ozonoflotacji, lub też podczas ich trwania.

Wprowadzanie do wody silnych środków utleniających wiąże się z wytwarzaniem szeregu produktów utleniania (chlorowania), których obecność w wodzie ze względu na oddziaływanie na organizm ludzki jest niepożądana. Stosowanie różnych środków utleniających w procesach oczyszczania wody stwarza określone problemy jakościowe. Środki te mogą poprawić efekt końcowy oczyszczania wody lub też – w wyniku wzajemnych reakcji – mogą go pogorszyć. W celu właściwego ich stosowania należy znać zarówno powstające produkty końcowe, jak i wpływ procesów technologicznych na wynik końcowy, np. wstępnego ozonowania, a następnie chlorowania dezynfekcyjnego, czy też wstępnego ozonowania, biosorpcji i końcowego chlorowania.

W niniejszej pracy omówiono skutki stosowania poszczególnych utleniaczy, wzajemne oddziaływanie różnych utleniaczy oraz wpływ procesów technologicznych oczyszczania wody na stosowanie utleniaczy.

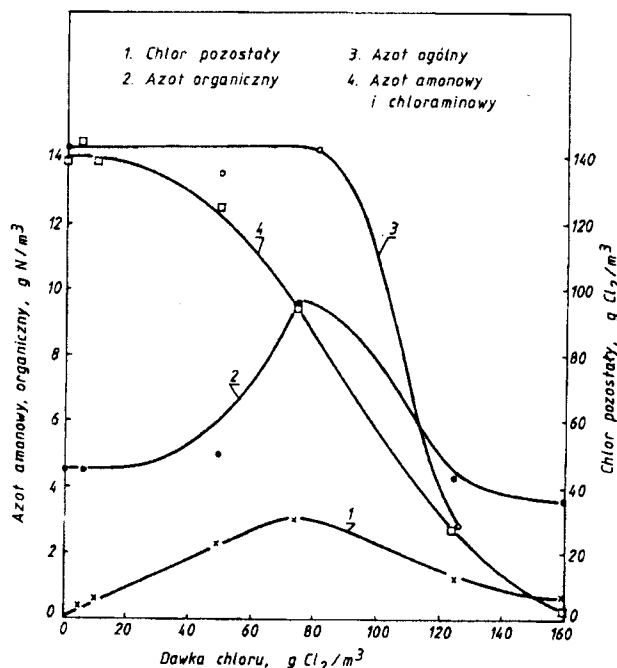
### Chlorowanie

#### Chlor

Chlor zaliczany jest do środków silnie utleniających i chlorujących. W wyniku reakcji chlorowania powstaje w wodzie wiele niepożądanych produktów, np. chlorowcopochodnych organicznych i organicznych związków azotowych. Organiczne związki azotowe powstają w przypadku obecności w wodzie (obok zanieczyszczeń organicznych) azotu amonowego czy azotynowego, a także organicznych związków azotowych, np. aminokwasów. Wytwarzanie chlorowcopochodnych organicznych oraz organicznych związków azotowych przebiega równocześnie.

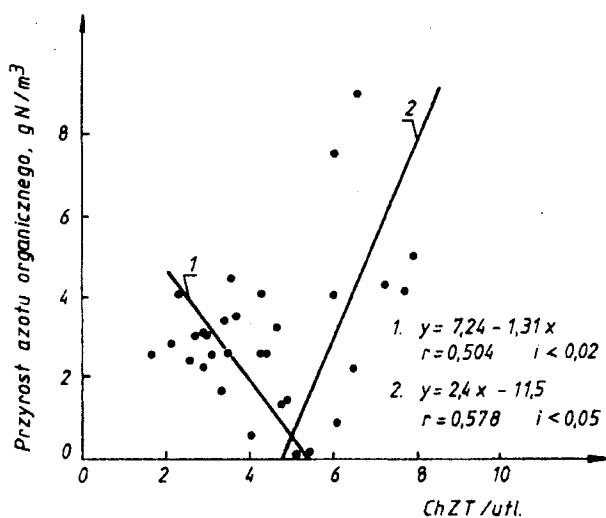
Ilość pochodnych powstających w trakcie chlorowania wód zawierających związki azotowe jest proporcjonalna do dawki chloru, rodzaju zanieczyszczeń oraz stopnia ich biochemicznego

rozkładu. Ilość chlorowcopochodnych organicznych oraz organicznych związków azotowych powstających podczas chlorowania rośnie wraz ze wzrostem dawki chloru osiągając wartość maksymalną, a następnie maleje osiągając wartość minimalną w okolicy punktu przełamania (rys.1) [1]. Przyrost halogenopochodnych metanu w wyniku chlorowania wód zawierających azot amonowy jest mniejszy niż w przypadku wód nie zawierających amoniaku. Przeciętnie maksymalny przyrost chloru organicznego oraz azotu organicznego występuje przy dawce chloru wynoszącej 0,65 dawki wymaganej do uzyskania punktu maksymalnego na krzywej zapotrzebowania na chlor (rys.1).



Rys. 1. Przebieg zmian zawartości azotu organicznego i amonowego podczas chlorowania wody odrzańskiej

Na przebieg chlorowania ma wpływ skład wód, który charakteryzuje stopień biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń, tj. udział substancji łatwo utlenialnych w ich ogólnej ilości. Zależności te dobrze charakteryzuje wartość stosunków ChZT/utl, czy też ChZT/OWO [1]. Zanieczyszczenia organiczne występujące w wodach można podzielić na podatne na biochemiczny rozkład, których ilość opisuje BZT<sub>5</sub> oraz trudno rozkładalne na drodze biologicznej (refrakcyjne) wyrażone przez ChZT. Ilość wytworzonych chlorowców organicznych i organicznych związków azotowych podczas chlorowania jest proporcjonalna do stężenia tych dwóch rodzajów zanieczyszczeń (rys.2).



Rys. 2. Zależność przyrostu azotu organicznego podczas chlorowania wody odrzańskiej od wartości stosunku ChZT/utl

Powstające w czasie chlorowania halogenopochodne organiczne obejmują cały szereg związków organicznych (kilkadziesiąt), które można podzielić na lotne i nielotne. Do najczęściej oznaczanych należą te pochodne halogenowe metanu, które zaliczane są do substancji lotnych, np. chloroform, bromodichlorometan, dibromochlorometan, bromoform – określane mianem THM-ów. Wykrywane stężenia halogenopochodnych metanu wahają się od kilkunastu do kilkuset  $\text{mg}/\text{m}^3$  [2]. Oprócz substancji lotnych powstają półlotne lub nielotne halogenopochodne organiczne, np. chlorowcopochodne kwasu octowego (kwas di- i trichlorooctowy). Ilość lotnych chlorowcopochodnych organicznych dochodzi do 30 % ogólnej ilości chloru organicznego w wodzie [3].

W celu obniżenia stężenia chlorowcopochodnych organicznych w wodzie dąży się do usuwania ich prekursorów, jakimi są związki organiczne, w tym głównie substancje humusowe oraz glony. Najlepsze warunki do wytwarzania produktów ubocznych procesu chlorowania występują w przypadku stosowania chlorowania wstępnego (wysokie stężenia związków organicznych).

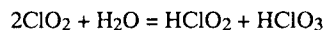
Organiczne związki azotowe powstają w wyniku reakcji produktów utleniania chlorem, np. aldehydów i ketonów ze związkami azotowymi [2, 4, 5]. Po chlorowaniu wykrywane są w wodzie nitryle, np. dichloroacetonitryl, który może powstawać na skutek chlorowania np. aldehydu octowego. Podobnie w wyniku reakcji ketonów z amoniakiem i monochloraminą powstaje izohydraton. Powstałe w wyniku chlorowania nitryle występują najprawdopodobniej w postaci halogenopochodnych, np. dihalogenonitryli ( $\text{CHCl}_2\text{CN}$ ,  $\text{CHBrClCN}$ ,  $\text{CHBr}_2\text{CN}$ ). Stężenia molowe tych związków wynoszą około 10 % stężenia molowego THM-ów [4].

Drugą grupą organicznych związków azotowych powstających w czasie chlorowania są chloropikryny ( $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ ). Powstają one w czasie chlorowania, ozonowania lub stosowania dwutlenku chloru w wodach zawierających fenole jedno- lub wielowodorotlenowe (hydrochinon, katechol, fenol), aminy (np. amino-4-fenol) lub nitrofenole (nitro-2-fenol w obecności azotynów) [6]. Wykryte stężenia tych związków wahają się od kilku do kilkuset  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Większość powstających halogenopochodnych organicznych, w tym chloroform, ma właściwości kancerogenne lub mutagenne [7].

## Dwutlenek chloru

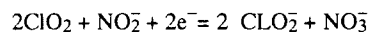
Dwutlenek chloru zaliczany jest do silnych utleniaczy. W technologii wody zaczęto go stosować w celu wyeliminowania zapa-

chu chlorofenolowego, powstającego w wyniku chlorowania fenoli. W procesach uzdatniania wody stosowany jest rzadko ze względu na konieczność wytwarzania w miejscu dawkowania. Do produkcji dwutlenku chloru stosowany jest chloryn sodowy, chlor gazowy i kwas solny. Dwutlenek chloru dawkowany do wody ulega powolnej hydrolizie wg reakcji:

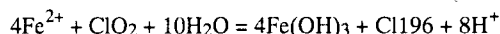
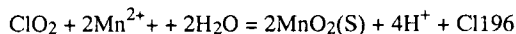


w wyniku której powstają chloryny i chlorany. Stopień hydrolizy zależy od dawki dwutlenku chloru oraz od czasu kontaktu i waha się od 0 do 50 % [8]. Chloryny w wyższych stężeniach nadają wodzie nieprzyjemny mydlany smak, a ponadto oba produkty hydrolizy są w wysokich stężeniach toksyczne. W przypadku złej jakości surowców wyjściowych do produkcji dwutlenku chloru, oprócz chlorynów czy chloranów, w wodzie może występować wolny chlor.

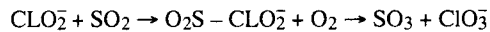
Dwutlenek chloru w wyniku reakcji z zanieczyszczeniami występującymi w wodzie redukuje się do chlorynów, które nie posiadają praktycznie żadnych właściwości dezynfekcyjnych. Szczególnie niepożądane są azotyny, gdyż na utlenienie 1 g azotu azotynowego potrzeba teoretycznie 9,65 g dwutlenku chloru:



Powstałe chloryny w wyniku redukcji dwutlenku chloru, w przypadku obecności w wodzie Fe(II) lub Mn(II), ulegają dalszej redukcji do chlorków [3]:

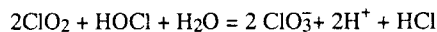


Redukcja pozostałych chlorynów jest trudna. Tradycyjne reduktory, jak np. dwutlenek siarki, w reakcji z chlorynami tworzą chloryn [9]:



Podobnie w wyniku reakcji z węglem aktywnym powstają również częściowo chlorany. Dobrym reduktorem chlorynów do chlorków są sole Fe(II), gdyż nie stwierdzono wykrywalnych ilości chloranów [10]. Dwutlenek chloru reaguje również z zanieczyszczeniami organicznymi. W przypadku fenoli, gdy stosuje się dwutlenek chloru z niedomiarem w stosunku do stężenia molowego fenolu wytwarzają się chlorofenole, a w przypadku odwrotnym głównym produktem jest p-benzochinon. W reakcji dwutlenku chloru z substancjami humusowymi powstają również halogenopochodne metanu, jednak ich ilość stanowi 1+25 % tej ilości, która powstaje w czasie chlorowania.

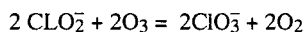
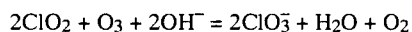
Dobre rezultaty uzyskuje się stosując mieszaninę dwutlenku chloru i chloru (optymalny stosunek molowy dwutlenku chloru do chloru wynosi 2:1). Wspólne stosowanie dwutlenku chloru i chloru jest możliwe, gdyż okres półrozkładu tych utleniaczy przy stężeniu 0,5+1,0  $\text{g}/\text{m}^3$  wynosi 15+20 dób, a ich rozkład przebiega wg reakcji [3]:



Dwutlenek chloru w tym przypadku utlenia prekursorzy halogenometanów [3].

Również dobre wyniki uzyskano stosując wstępne utlenianie dwutlenkiem chloru (stosując 30+50 % wymaganej dawki) w przypadku, gdy dezynfekcja chlorem była procesem końcowym. Uzyskano w tym przypadku 50+70 % zmniejszenia ilości halogenopochodnych metanu.

Stosowanie dwutlenku chloru i ozonu wyklucza się ze względu na dużą reaktywność tych czynników. W wyniku reakcji ozonu z dwutlenkiem chloru powstają chlorany wg reakcji [11]:



Dwutlenek chloru jest dobrym środkiem bakteriobójczym i w szeregu z innymi utleniaczami znajduje się na drugim miejscu po ozonie:

ozon > ClO<sub>2</sub> > wolny chlor > chloraminy

Ze względu na trwałość również znajduje się na drugim miejscu za chloraminami:

chloraminy > ClO<sub>2</sub> > wolny chlor > ozon

Dopuszczalne stężenie tlenowych związków chloru (ClO<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>) nie powinno przekraczać 1 g/m<sup>3</sup> [12]. Powodują one między innymi anemię hemolityczną oraz niewydolność górnych dróg oddechowych.

## Ozonowanie

Ozon zaliczany jest do najsilniejszych utleniaczy. Stosowany jest do dezynfekcji końcowej, wspomagania procesów uzdatniania wody, np. do wstępnego utleniania lub jako samodzielny reagent do niszczenia glonów w procesie ozonoflotacji. Wstępne utlenianie ozonem stosowane jest do utleniania domieszek nieorganicznych (Fe(II), azotynów, a przy okazji również bromków do bromu) oraz zanieczyszczeń organicznych w celu wspomagania procesu koagulacji. Ostatnio wstępne ozonowanie stosowane jest także przed procesem biosorpcji.

W wyniku utleniania zanieczyszczeń organicznych ozonem powstaje szereg szkodliwych produktów, takich jak aldehydy, ketony czy kwasy organiczne, które są łatwo rozkładalne w procesie biochemicznego utleniania, np. biosorpcji. Ponadto w wyniku ozonowania następuje eliminacja związków o małym i dużym ciężarze cząsteczkowym, co również sprzyja poprawieniu skuteczności sorpcji. Wzrost stężenia zanieczyszczeń podatnych na biochemiczny rozkład może być przyczyną wtórnego skażenia bakteriologicznego wody, w przypadku gdy nie ma np. chlorowania końcowego [13].

Powstające produkty utleniania ozonem, najczęściej aldehydy (w tym formaldehyd), ketony, kwasy karboksylowe, epoksyzwiązki, nadtlutki, nitrozoaminy, chinony, oraz bromowcopochodne, są szkodliwe dla zdrowia [14]. Występowanie formaldehydu (który charakteryzuje się właściwościami nowotworowymi i mutagennymi) po ozonowaniu wykryto w 16 z 34 badanych za-

Tabela 1. Stężenia wybranych kwasów organicznych wykrytych po ozonowaniu wody dawką 7,5 gO<sub>3</sub>/gC [16]

Rodzaje kwasu	Zakres stężeń, gC/m <sup>3</sup> przed i po ozonowaniu
Mrówkowy	0,03+0,38
Octowy	0,09+0,88
Fumarowy	0,0+0,05
Galusowy	0,0+0,6
Glikonowy	0,0+0,19
Malonowy	0,0+0,52
Szczawiowy	0,04+3,62
Ftalowy	0,0+0,06
Walerianowy	0,0+0,24
OWO jako kwasy	0,50+6,33
OWO	30+15,3
Barwa, gPt/m <sup>3</sup>	100+12

kładów uzdatniania wody w stężeniu 1,2+13 mg/m<sup>3</sup>, a aldehydu octowego w 12 z 33 zakładów w USA w stężeniu 1,2+16 mg/m<sup>3</sup>. Należy nadmienić, że formaldehyd może również pochodzić z zanieczyszczeń powietrza lub ze spływów terenowych. Oprócz formaldehydu wykryto w wodach szereg innych aldehydów [15].

Drugą grupę związków wykrywanych po ozonowaniu są kwasy karboksylowe, których stężenie w przeliczeniu na węgiel organiczny po ozonowaniu rośnie od 0 do 6 gC/m<sup>3</sup> [16]. W tabeli 1 przedstawiono najczęściej wykrywane kwasy karboksylowe po ozonowaniu wody.

## Wpływ ozonowania na efekt koagulacji

Od dawna znany jest dodatni wpływ środków utleniających, w tym ozonu, na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w procesie koagulacji. Jednakże ostatnie badania wykazały, że są również ujemne strony stosowania tego procesu. Mianowicie, w wyniku utleniania zanieczyszczeń organicznych powstają między innymi kwasy karboksylowe, w tym również kwas szczawiowy. Kwas szczawiowy jest sorbowany przez powstające w czasie koagulacji wodorotlenki żelaza lub glinu powodując ich rozpuszczanie, w wyniku którego powstają kompleksy szczawiano-glinowe lub żelazowo-humusowe. Proces ten powoduje wzrost stężenia glinu lub żelaza w wodzie po koagulacji.

Sorpcja szczawianów przez wodorotlenki żelaza jest najskuteczniejsza przy pH<6 i maleje do zera przy pH=9 [16]. Wodorotlenek glinu nie wiąże szczawianów przy pH>6,5. W efekcie rozpuszczalność glinu przy pH=6 może wzrosnąć z 20 do 140 mg/m<sup>3</sup>, a żelaza z 16 do 20 mg/m<sup>3</sup>, w zależności od dawki ozonu, stężenia szczawianów i dawki koagulantu. Podatność na wytwarzanie kwasu szczawiowego w czasie ozonowania zależy od pochodzenia substancji organicznych i maleje w szeregu [16]:

subst.org.poch. leśnego < jeziornego < subst. humusowe <  
<kwasy fulwowe

## Wpływ ozonowania i chlorowania na potencjał tworzenia produktów chlorowania

Ozon może być stosowany w procesie wstępnego utleniania do wspomagania koagulacji i sorpcji lub przed procesem biosorpcji dla podniesienia jego skuteczności. Wpływ ozonowania oraz ozonowania i biosorpcji na tworzenie halogenopochodnych produktów końcowego chlorowania przedstawiono w tabeli 2.

Wynika z niej, że wstępne ozonowanie powoduje generalnie spadek potencjału wytwarzania chlorowcopochodnych organicznych oraz wzrost bromowcopochodnych organicznych. Stosowanie wstępnego ozonowania i biosorpcji w większym stopniu obniża ilość wytworzonych chlorowcopochodnych organicznych

Tabela 2. Wpływ ozonowania oraz ozonowania i biosorpcji na potencjał wytwarzania halogenopochodnych produktów chlorowania [13]

Rodzaje halogenopochodnych	Ozonowanie	Ozonowanie i biosorpcja
Chlorowcopochodne organiczne	maleją 0+ 20% wzrost do 250%	maleją 35+60% spadek 20+100%
Chloropikryny		
Halogenopochodne kwasu octowego	maleją do 50%	maleją o 75%
Halogenopochodne metanu (THM)	maleją do 30%	maleją ok. 55%
CHBr <sub>2</sub> Cl	maleje do zera	maleje do zera
CHBr <sub>3</sub>	rośnie o 65%	rośnie o 60%
CHCl <sub>3</sub>	maleje o 40%	maleje o 70%
CHBrCl <sub>2</sub>	maleje o 20%	maleje o 40%
Kwas dichlorooctowy	maleje o 45%	maleje o 80%
Kwas dibromooctowy	wzrost do 60%	rośnie o 15%

i wzrost bromowcopochodnych organicznych [13]. Ozonowanie przyczynia się również do wzrostu potencjału wytwarzania chloropikryn (o ok. 250 %), podczas gdy ozonowanie i biosorpcja powodują spadek tego potencjału od 20 do 100 %. Dodatni wpływ ozonowania na przyrost chloropikryn wynika z omówionego wcześniej mechanizmu ich powstawania.

## Wnioski

1. Chlor ze względu na swoje właściwości chemiczne oraz łatwość stosowania jest nadal podstawowym środkiem dezynfekcyjnym w dużych zakładach wodociągowych. Ozon spełnia rolę środka wspomagającego podstawowe procesy technologiczne, w tym dezynfekcję. Dlatego chlorowanie należy stosować w układach technologicznych, które pozwalają na wcześniejszą dezaktywację lub usunięcie prekursorów produktów ubocznych chlorowania. Należą do nich procesy koagulacji, sorpcji lub biosorpcji.

2. Wstępne ozonowanie przed zasadniczymi procesami technologicznymi pozwala na znaczne zmniejszenie potencjału wytwarzania chlorowcopochodnych organicznych, powodując jednakże wzrost ilości wytwarzanych bromowcopochodnych organicznych i chloropikryn. Stosowanie w powyższym układzie biosorpcji pozwala na obniżenie potencjału wytwarzania halogenopochodnych organicznych, w tym również chloropikryn.

3. Należy w większym stopniu stosować do dezynfekcji dwutlenek chloru, gdyż wówczas potencjał tworzenia halogenopochodnych organicznych jest niski. Ponadto charakteryzuje się on dobrymi właściwościami dezynfekcyjnymi oraz dużą trwałością w wodzie.

## LITERATURA

1. T. KOWALSKI: Stopień biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych wód i ścieków oraz ich podatność na oczyszczanie. Prace Naukowe Inst.Inż.Ochr.Środow. PWr., Seria Monografie nr 27, Wrocław 1988.

2. C. Le CLOREC, H. BENOBDSELAM, G.MARTIN: Chlorination of L-amino-acids (Alanina and phenyloalanine) in water. Pollution Research in Development, Ed. S. H. Jenkins, 1981.
3. E. M.AIETA, J. D. BERG: A review of chlorine dioxide in drinking water treatment. Journal AWWA, 1986, No. 6, pp. 62-72.
4. O. G. BARRY: Dihaloacetonitrites in drinking waters. Algae and fulvic acid as precursors. Scient.Technol., 1983, No. 17, pp. 80-83.
5. M. L. TREHY, R. A. YAST, C. J. MILES: Chlorination byproducts of amino acids in natural waters. Environ.Sci.Technol., 1986, No. 20, pp. 1117-1122.
6. H. THIBAUT, J. de LAAT, N. MERLET, M. DORÉ : Formation de chloropicrine en milieu aqueux: Influence des nitrites sur la formation de precursors par oxydation de composés organiques. Wat.Res., 1987, Vol. 21, No. 7, pp. 813-821.
7. L. W. CONDIE: Toxicological problems associated with chlorine dioxide. Journal AWWA, 1986, No. 6, pp. 73-78.
8. Odnowa wody, praca zbiorowa, Wyd. PWr., Wrocław 1990.
9. K. L. DIXON, R.G.LEE: The effect of sulphur-based reducing agents and GAC filtration on chlorine dioxide by-products. Journal AWWA, 1991, No. 5, pp. 48-55.
10. A. IATROU, W. R. KNOCKE: Removing chlorite by the addition of ferrous iron. Journal AWWA, 1992, No. 11, pp. 63-68.
11. A. M. DIETRICH, M. P. ORR, D. L. GALLAGHER, R. C. HO-EHN: Tastes and odors associated with chlorine dioxide. Journal AWWA, 1992, No. 6, pp. 82-88.
12. W. J. MASSCHELIN: Experience with chlorine dioxide in Brussels. Part.3. Operational case studies. Journal AWWA, 1985, No. 1, pp. 73-78.
13. R. J. MILTNER, H.M.SHUKAIRY, R.S.SUMMERS: Disinfection by-product formation and control by ozonation biotreatment. Journal AWWA, 1992, No. 11, pp. 53-62.
14. J. B. GILBERT, K. E. CARRS, K. B. STINSOS, J. M. GOTSON: Treatment changes at East Municipal Utility District. J. Water SRT-Aqua, 1990, No. 3, pp. 32-42.
15. P. HUCK, W. BANDERSON, S. M. ROWLEY, S. A. DAIGNAULT: Formation and removal of selected aldehydes in a biological drinking-water treatment process. J. Water SRT-Aqua, 1990, No. 5, pp. 321-333.
16. M. EDWARDS, M. M. BENJAMIN: Transformation of NOM by ozone and its effect on iron and aluminum solubility. Journal AWWA, 1992, No. 6, pp. 56-66.

---

## CONTRIBUTION OF OXIDIZERS TO THE EFFICIENCY OF WATER TREATMENT

*Owing to its chemical properties and ease of application, chlorine is widely used as a disinfectant in water treatment. Ozone is regarded as an aiding agent which supports some basic technological processes, including disinfection. Preozonation as a prior step to technological processes reduces considerably the potentiality for the generation of organic halogen derivatives, but - at the same time - stimulates production of organic*

*bromine derivatives and chloropicrins. Application of biosorption decreases the potentiality for the formation of organic halogen derivatives, including chloropicrins. It seems therefore advisable to carry out disinfection with chlorine dioxide, as its potential of halogen derivatives production is very low. Chlorine dioxide, furthermore, is characterized by very strong disinfecting properties and by comparatively high durability.*