

Andrzej Jodłowski

Ozon jako środek wspomagający koagulację

Do niedawna w wielu układach technologicznych uzdatniania wody powierzchniowej stosowano wstępne chlorowanie. Proces ten, poza utlenianiem azotu amonowego, wpływał także korzystnie na aglomerację i separację zanieczyszczeń o właściwościach koloidalnych. Chlorowanie, chociaż jest operacją efektywną z technologicznego i ekonomicznego punktu widzenia, ma pewną istotną wadę. W wyniku reakcji chloru z substancjami organicznymi zawartymi w wodzie powstają związki chloroorganiczne, w tym także chloroform, którego dopuszczalne stężenie nie powinno przekraczać 30 mg/m^3 [35].

Przeprowadzono dotychczas wiele badań mających na celu znalezienie sposobów umożliwiających uniknięcie niekorzystnych aspektów wstępnego chlorowania, przy jednoczesnej możliwości uzyskiwania poprawy efektów działania urządzeń do flokulacji i sedymentacji. Wśród metod dotyczących wstępnego przygotowania wody rozważane są na ogół takie rozwiązania, jak zbiorniki magazynujące wodę surową, infiltracja oraz wstępne ozonowanie.

Wyniki wielu badań prowadzonych z różnymi rodzajami wód powierzchniowych, jak również rezultaty badań modelowych układów koloidalnych dowiodły, że wstępne ozonowanie poprawiało przebieg flokulacji, a co za tym idzie – również efektywność procesów separacyjnych [2,5,8,9,21,23,24]. Nie dotyczy to jednak wszystkich przypadków. Uzyskiwane wyniki uzależnione były od składu domieszek występujących w wodach. Zazwyczaj najbardziej korzystne były niewielkie dawki ozonu, około $3,0 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, a nawet $0,5\text{--}1,5 \text{ gO}_3/\text{m}^3$. Okazywało się także, że zwiększenie dawek ozonu mogło powodować pogorszenie przebiegu koagulacji. Pomimo opinii, że wstępne ozonowanie nie wpływa w zdecydowany sposób na końcowy efekt usuwania domieszek wód w urządzeniach do konwencjonalnej koagulacji, sedymentacji i filtracji, a zadowalający stopień usuwania cząstek zdyspergowanych w wodzie można osiągnąć poprzez zwiększanie dawek koagulantu, to ozon niewątpliwie ułatwia osiągnięcie tego celu przy niższych stężeniach hydrolizujących soli glinu i żelaza [29,31]. W przypadku flokulacji kontaktowej wstępne ozonowanie zapewnia eliminację cząstek, które bez zastosowania tej operacji nie zostałyby usunięte, pomimo przeprowadzenia koagulacji [20,39]. Wysoką ocenę zyskuje również wstępne ozonowanie w przypadku stosowania flotacji jako podstawowej pokoagulacyjnej operacji separacyjnej [2,3,34].

Wpływ ozonu na stabilność cząstek koloidalnych i silnie zdyspergowanych zawiesin w wodzie może być przypisany jego specyficznemu oddziaływaniu na naturalne substancje organiczne obecne w wodzie. Kluczem do oceny wpływu ozonowania na przebieg koagulacji zanieczyszczeń wód

powierzchniowych jest analiza ich składu i charakteru chemicznego, a następnie podatności na działanie ozonu i kierunków przemian różnych substancji pod wpływem tego utleniacza.

Celem niniejszej pracy było przedstawienie mechanizmu destabilizującego oddziaływania ozonu na naturalne domieszki wód powierzchniowych oraz przegląd dostępnych sposobów interpretacji tego zjawiska.

Wpływ substancji organicznych na stabilność cząstek w wodzie

Rozpuszczone substancje organiczne, spotykane zwykle w wodach naturalnych, wypłukiwane są z gleb zlewni, a także są efektem rozwoju i rozkładu roślinności lądowej i wodnej. Substancje pochodzące z gleb zawierają w znacznej części struktury fenolowe i aromatyczne. Wielu autorów podkreśla aromatyczną strukturę kwasów humusowych [41]. W wyniku rozwoju glonów planktonowych w wodach naturalnych, ich aktywności metabolicznej i zamierania, wprowadzane są do wody związki organiczne, głównie o charakterze alifatycznym [14]. Rozpuszczone substancje organiczne odgrywają istotną rolę w stabilizowaniu cząstek mineralnych. Stabilność cząstek koloidalnych w wodzie spowodowana jest wzajemnym oddziaływaniem sił wywołanych przez zjawiska zachodzące na granicy faz. Zalicza się do nich siły elektrostatycznego odpychania, siły przyciągania Van der Waalsa, siły związane ze zjawiskami hydratacji, hydrodynamiczne oddziaływanie cząstek oraz siły wynikające z adsorpcji substancji organicznych.

Naturalne substancje organiczne, takie jak np. kwasy huminowe i fulwowe, zdolne są do adsorpcji na powierzchni cząstek mineralnych. Analiza izoterm adsorpcji ujawniła preferencyjną adsorpcję substancji o dużym ciężarze cząsteczkowym. Stwierdzono, że wzrost stopnia pokrycia powierzchni cząstek mineralnych substancjami organicznymi zwiększa ich ruchliwość elektroforetyczną [7]. Badania przeprowadzone nad przebiegiem początkowej fazy koagulacji cząstek krzemionki i kaolinitu w obecności kwasów humusowych ekstrahowanych z wód powierzchniowych i podziemnych dowodzą, że zaadsorbowana warstwa organiczna umożliwia utrzymanie cząstek w odległości wystarczająco dużej, aby siły Van der Waalsa nie odgrywały istotnej roli [22].

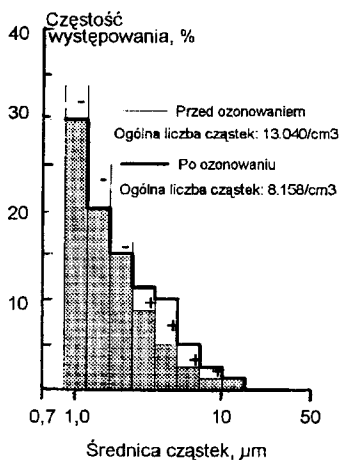
Glony mogą być traktowane jako naturalne biokoloidy tworzące w wodzie stabilne zawiesiny. Dzieje się tak dzięki niewielkiemu ciężarowi właściwemu tych organizmów, cechom morfologicznym oraz ładunkowi elektrycznemu zgromadzonemu na zewnętrznej powierzchni komórek. Organizmy fitoplanktonowe obdarzone są w wodzie ujemnym ładunkiem elektrycznym z uwagi na właściwości

Reakcje ozonu z zanieczyszczeniami organicznymi występującymi w wodach powierzchniowych są praktycznie zdominowane przez reakcje z substancjami humusowymi, gdyż to one stanowią podstawową grupę związków organicznych. Ozonowanie może prowadzić do ważnych zmian właściwości substancji organicznych. Stwierdzono, że substancje humusowe po ozonowaniu zawierają więcej grup hydroksylowych i mają bardziej polarny charakter niż materiał wyjściowy. Mają również niższy ciężar cząsteczkowy, choć pozostają w swej naturze substancjami wielkocząsteczkowymi [1]. Większość reakcji ozonowania w trakcie oczyszczania wód naturalnych przebiega w warunkach ograniczonych stężeń ozonu (przy niskim stosunku $O_3:C$ – zwykle rzędu $1\text{ gO}_3/\text{gC}$). W związku z tym utlenianie substancji humusowych nie zachodzi na tyle daleko, aby powodować powstawanie wielu produktów destrukcji pierścieni benzenowych [26]. Niektórzy autorzy dowodzą jednak, że ozon wpływa na zmniejszenie zawartości pierścieni aromatycznych, co wiąże się ze zwiększeniem stężenia kwasowych grup funkcyjnych [4,29]. Możliwe jest ich różnorodne oddziaływanie na wyjściowe związki organiczne, powierzchnię cząstek i na koagulanty.

Oddziaływanie ozonu na substancje organiczne rozpuszczone w wodzie nie ogranicza się jedynie do niszczenia ich wiązań. Organiczne nadtlenki powstające w wyniku rozpadu ozonu mogą uczestniczyć w reakcjach kondensacji lub polimeryzacji [38]. Przy niskich dawkach ozonu reakcje te mogą umożliwiać powstawanie polimerów, które wspomagają następnie koagulację cząstek obecnych w wodzie. Obserwowano polimeryzację prostych związków fenolowych, takich jak katechol i rezorcyna, w wyniku oddziaływania ozonu [6]. Przy określonej dawce ozonu dochodziło do tworzenia barwnych związków (syntetycznych substancji humusowych). Przy dużych dawkach ozonu następowała jednak degradacja ich struktur polimerycznych.

Wpływ ozonowania na przebieg koagulacji domieszek wód

Wielokrotnie stwierdzano, że wprowadzenie ozonu do wody surowej wpływało na zmianę właściwości cząstek o koloidalnym stopniu rozproszenia [21,29,36,37]. W wyniku ozonowania następowały zmiany w rozkładach wielkości cząstek. Pojawiała się większa liczba cząstek większych, a z rozpuszczonych substancji organicznych powstawały cząstki o cechach koloidalnych (rys.2). Zmiany te umożliwiały



Rys. 2. Mikroflokulacja pod wpływem ozonu podczas uzdatniania wody z Jeziora Bodeńskiego [29]

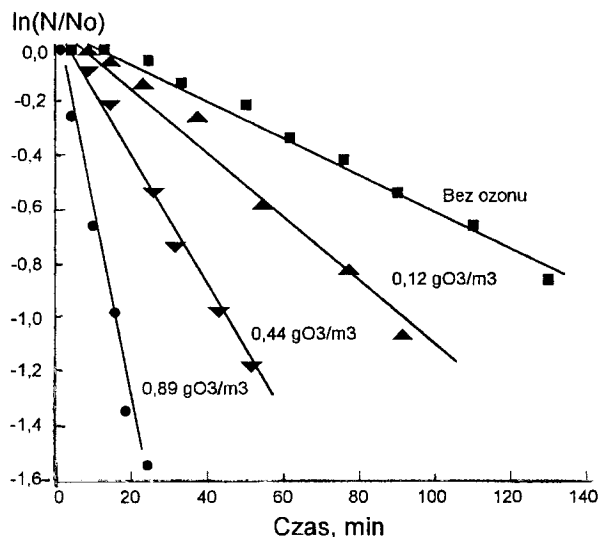
bardziej efektywne działanie pokoagulacyjnych procesów separacyjnych – sedymentacji, flotacji lub filtracji. Następowła poprawa usuwania węgla organicznego lub/i mętności. Zmniejszeniu uległy także dawki koagulantu niezbędne do osiągnięcia pożądanego stopnia usuwania związków organicznych lub mętności, poprawiały się właściwości sedymentacyjne cząstek, przedłużeniu ulegały cykle filtracyjne, co było spowodowane wolniejszym przyrostem strat ciśnienia lub wydłużeniem czasu, po którym następowało przebicie złoża.

Według wyników prezentowanych w pracy [36] korzystny wpływ ozonu na efekty koagulacji zwiększał się wraz ze wzrostem pH i liczebności cząstek w wodzie surowej. Badania dotyczyły uzdatniania wody naturalnej (rzeka Seine) przy zastosowaniu koagulacji polichlorkiem glinu i sedymentacji. Wstępne ozonowanie w istotny sposób wpływało na podwyższenie stopnia usuwania mętności, ChZT i obniżanie absorbancji UV przy wszystkich zastosowanych dawkach utleniacza ($0,3+1,2\text{ gO}_3/\text{m}^3$) i koagulantu ($15+60\text{ gPAC}/\text{m}^3$). Na zjawiska związane z korzystnym wpływem ozonu na koagulację substancji humusowych zwrócono także uwagę w pracy [11]. Prowadząc badania przy użyciu naturalnych substancji humusowych i substancji stanowiących produkty handlowe zaobserwowano, że ozonowanie umożliwiało ograniczenie dawek siarczanu glinu o $13+30\%$, przy jednoczesnej poprawie jakości wody po koagulacji, w porównaniu z próbami bez wstępnego ozonowania. Sformułowano wniosek, że optymalna dawka ozonu była funkcją powierzchniowej gęstości ładunku elektrycznego koloidów.

Mniej optymistyczne obserwacje, dotyczące wpływu ozonu na koagulację substancji humusowych, przynoszą inne prace [10,16,22,33]. Podejmowano próby zwiększenia efektywności ich usuwania poprzez wprowadzenie wstępnego ozonowania, gdyż stanowią one substraty w reakcjach haloformowych. Działanie ozonu na struktury kwasów humusowych prowadziło do zwiększenia ich kwasowości, choć nie zmieniało wydajności kompleksowania, ponieważ pojawiające się nowe grupy karboksylowe nie współdziałały jako ligandy. Rozpuszczalność kompleksów glinowoorganicznych była znacznie wyższa po ozonowaniu, szczególnie przy niskich dawkach koagulantów. Ozonowanie zmniejszało ilość związków organicznych w wodzie, które mogłyby podlegać usuwaniu na drodze koagulacji i w związku z tym potrzebne były mniejsze dawki koagulantu.

Inaczej przedstawia się jednak problem intensyfikacji koagulacji cząstek mineralnych stabilizowanych przez zaadsorbowane naturalne struktury organiczne. Wyniki badań dotyczące relacji pomiędzy usuwaniem mętności, dawkami ozonu i koagulantów przedstawione w pracy [21] dowodzą, że ozon miał korzystny wpływ na usuwanie mętności przy niskich dawkach koagulantu. Zastosowanie zmniejszonych dawek środka koagulującego mogło być jednak brane pod uwagę jedynie wtedy, gdy celem procesu było uzyskanie mętności pozostałej wyższej niż $1,0\text{ g}/\text{m}^3$. Uzyskanie wyższego stopnia eliminacji cząstek powodujących mętność wymagało stosowania większych dawek koagulantu i wówczas wpływ ozonu był pomijalny. W wyniku zastosowania wstępnego ozonowania uzyskiwano zmniejszenie dawek polichlorku glinu o około 50% . W innej pracy dotyczącej tego problemu [15] badano układy modelowe, w których cząstki bentonitu stabilizowane były przez kwasy humusowe pochodzące z produktów handlowych i przez naturalne substancje organiczne pochodzące z rzeki Huron. Poprawę efektywności

usuwania mętności uzyskano w przypadku układów stabilizowanych substancjami pochodzenia naturalnego. Zjawiska tego nie obserwowano natomiast w odniesieniu do układów zawierających substancje organiczne w postaci produktów handlowych. Stwierdzono, że niewielkie różnice w składzie organicznych domieszek wody mogły w istotny sposób zmieniać zachowanie się naturalnych substancji organicznych i zawieszin. Postawiono tezę, że zasadniczym mechanizmem odpowiedzialnym za destabilizację cząstek w wodzie była polimeryzacja metastabilnych substancji organicznych następująca w wyniku ozonowania. Na podstawie wyników badań zaprezentowanych w pracy [8], prowadzonych przy użyciu cząstek tlenku glinu stabilizowanych przez kwasy humusowe ekstrahowane z wód naturalnych (jeziora Black Lake i Lake Drummond) stwierdzono, że ozon efektywnie poprawiał przebieg koagulacji, chociaż działa się tak jedynie w obecności jonów wapnia (rys.3). Doświadczenia te zostały rozszerzone o badania wód z siedmiu zakładów wodociągowych w Stanach Zjednoczonych, w których ozon spełniał rolę wstępnego utleniacza [5]. Wykorzystując metodę badania kinetyki flokulacji połączoną z pomiarem wielkości cząstek stwierdzono, że zastosowanie ozonu wpływało w niewielkim stopniu na prędkość agregacji cząstek w wodzie o niskiej wartości stosunku twardości do stężenia ogólnego węgla organicznego. Ozon wyraźnie poprawiał szybkość agregacji cząstek w wodach o wyższych wartościach tego stosunku ($25 \text{ gCaCO}_3/\text{gC}$). Istniała również optymalna dawka utleniacza zależna od stężenia ogólnego węgla organicznego i wynosiła $0,4+0,8 \text{ gO}_3/\text{gC}$.



Rys. 3. Wpływ ozonu na zmianę liczebności cząstek tlenku glinu w czasie (tw. og. $100 \text{ gCaCO}_3/\text{m}^3$, zaw. kw. hum. $0,4 \text{ gC}/\text{m}^3$) [8]

Wiadomo, że duże trudności technologiczne związane są z uzdatnianiem wód, w których dochodzi do sezonowych zakwitów fitoplanktonowych. W pracy [28] zwrócono uwagę na zależność efektów wstępnego ozonowania od pory roku sugerując, że produkty metabolizmu fitoplanktonu mogą odgrywać istotną rolę w destabilizacji i aglomeracji cząstek. Przypisano to uwalnianiu biopolimerów z komórek po ich destrukcji pod działaniem ozonu i ich wpływowi na agregację innych cząstek. Obserwowano, że w okresie zimowym ozonowanie nie wpływało na poprawę efektywności usuwania mętności. Autorzy pracy [31] podkreślają, że w stacjach uzdatniania wody, w których zastosowano wstępne ozonowanie, okresowe zakwity glonów były opanowywane poprzez zwiększanie dawek ozonu. W pracy [39] przedstawiono wy-

niki badań nad wpływem utleniania na flokulację glonu *Scenedesmus sp.* Zawiesiny fitoplanktonowe przygotowywano w laboratorium, a następnie na podstawie obserwacji przy użyciu mikroskopu elektronowego stwierdzono, że ozon poprawiał flokulację komórek bez ich destrukcji. Mogło to sugerować, że przy niewielkich dawkach atakował on aktywne miejsca na błonie komórkowej, a jej modyfikacja prowadziła do destabilizacji komórek i poprawy przebiegu flokulacji. Także w oparciu o wyniki badań laboratoryjnych [25] stwierdzono, że niewielkie dawki ozonu wpływały na poprawę aglomeracji komórek glonów bez ich destrukcji, chociaż nie stwierdzono istotnych zmian potencjału elektrokinetycznego. Aglomeraty powstające podczas flokulacji poprzedzonej ozonowaniem charakteryzowały się mniejszym zakresem średnic niż w próbach poddanych jedynie koagulacji. Wyniki badań przedstawione w pracy [11] dowodzą, że ozon oddziałował w zróżnicowany sposób na komórki różnych glonów. W przypadkach, kiedy obserwowano intensyfikację koagulacji, komórki glonów miały zaadsorbowane na swej powierzchni znaczne stężenia PSO. Istotne okazały się także masy cząsteczkowe PSO. Ozonowanie poprawiało przebieg koagulacji w przypadkach, kiedy wśród zaadsorbowanych struktur dominowały związki o dużej masie cząsteczkowej. Wynikiem ich rozbicia była mikroflokulacja komórek.

Połączenie ozonowania, koagulacji i flotacji zapewniało uzyskanie dobrych efektów uzdatniania wody, co obserwowano w przypadku wód z rzek Moulle [34] i Tamizy [3]. Zastosowanie takiego układu technologicznego umożliwiało uzyskiwanie wody o wysokiej jakości, zawierającej niższe stężenia chlorowanych związków organicznych niż po wstępnym chlorowaniu. Powstawały także mniejsze ilości osadów.

Znane są również doniesienia dotyczące korzystnego wpływu ozonowania na przebieg filtracji kontaktowej [21,37,40,43]. We wszystkich relacjonowanych badaniach stwierdzano, że wstępne ozonowanie poprawiało usuwanie barwy i mętności wody poddanej koagulacji i filtracji.

Mechanizmy destabilizacji cząstek w wyniku stosowania ozonu

Pomimo obserwowanego jednoznacznie korzystnego wpływu wstępnego ozonowania na zdolność agregacyjną cząstek stanowiących domieszki wód naturalnych nie ma dotychczas jednolitego sposobu ich interpretacji. Niektóre prace [8,15] prezentują możliwe mechanizmy odpowiedzialne za destabilizację cząstek w wyniku wprowadzenia ozonu. Oparte są one na domniemanym oddziaływaniu cząstek mineralnych i substancji organicznych o strukturze zmienionej w wyniku ozonowania. Tak więc ozonowanie może powodować wzrost zawartości kwasów karboksylowych prowadzący do zwiększenia stopnia wiązania jonów glinu, magnezu i wapnia, a następnie do wytrącania kompleksów metaloorganicznych. Utlenianie zaadsorbowanych na powierzchni cząstek mineralnych struktur organicznych w wyniku oddziaływania ozonu może prowadzić do osłabienia sił odpychających lub neutralizacji ładunku cząstek koloidalnych. W wyniku ozonowania może także dochodzić do polimeryzacji związków organicznych, a następnie ich sieciowania, strącania, mostkowania lub adsorpcji. Ozonowanie może prowadzić do rozbijania kompleksowych połączeń metaloorganicznych (np. Fe^{3+} , Mn^{3+}), co umożliwia jonom metali działanie koagulacyjne. Ozon

może powodować lizę komórek glonów i uwalniać biopolimery działające następnie jako koagulanty polimeryczne.

Wiele prac poświęcono weryfikacji przedstawionych postulatów. Ozon mógł mieć ujemny wpływ na usuwanie związków organicznych, zwłaszcza przy niskich dawkach koagulantów i wysokich dawkach ozonu, ponieważ powstawały rozpuszczalne kompleksy, które były nieaktywne podczas koagulacji. Niskie dawki ozonu mogły natomiast poprawiać stopień usuwania związków organicznych w wyniku poprawy ich adsorpcji na kłaczkach wodorotlenków metali z uniknięciem niekorzystnych zjawisk rozpuszczania kompleksów koagulant–związek organiczny [21]. Stwierdzono także, że niewielkie różnice w składzie domieszek organicznych wody mogły w istotny sposób wpływać na przebieg i efekty oddziaływania ozonu na układy mineralno-organiczne [15]. Ozonowanie prowadziło do zmniejszenia polarności związków organicznych występujących w wodach naturalnych i zwiększenia tej cechy w przypadku struktur kwasów humusowych stosowanych w badaniach (będących produktami handlowymi). Zaobserwowano także, że w przypadku substancji naturalnych zawartych w próbach wody rzecznej następowało zwiększenie mas cząsteczkowych, a w przypadku produktów handlowych dochodziło do zmniejszenia ich wartości. Zwrócono uwagę, że naturalne substancje organiczne występujące w wodzie rzecznej miały charakter alifatyczny, podczas gdy substancje zawarte w handlowym produkcie kwasów humusowych zawierały znaczną ilość struktur aromatycznych. O ile więc ozonowanie mogło prowadzić do destrukcji pierścieni aromatycznych w roztworach kwasów humusowych, to w przypadku struktur występujących w wodach naturalnych mogło powodować powstawanie dłuższych łańcuchów alifatycznych. Tak więc polimeryzacja związków organicznych mogła być mechanizmem odpowiedzialnym za destabilizację cząstek mineralnych w wyniku stosowania ozonu. Podobne wyniki zaprezentowano także w innych pracach [21,28]. Poprawa adsorpcji ozonowanych związków organicznych na kłaczkach wodorotlenków mogła być wynikiem zwiększenia liczby wiązań typu mostków wodorowych do grup wodorotlenowych na powierzchni kłaczek. Jeżeli założyć, że jednym z mechanizmów flokulacji powodowanej przez ozon jest polimeryzacja lub kondensacja, to należy brać pod uwagę fakt, iż proces ten może ujawniać się jedynie przy określonym stosunku ilości ozonu do masy substancji organicznych.

Nieco inne podejście do interpretacji tych zjawisk zaprezentowano w pracy [9], w której przedstawiono wyniki badań nad wpływem ozonowania na zachowanie się cząstek bentonitu i $\text{Al}(\text{OH})_3$ wprowadzonych do wody naturalnej o stosunkowo wysokim stężeniu substancji organicznych. W pewnych przypadkach obserwowano w wyniku ozonowania spontaniczną aglomerację cząstek (bez dodawania koagulantu), powstawanie nowych cząstek i zmniejszenie dawek koagulantu. Stwierdzono, że obserwowane zmiany mogły być powodowane przez podwyższenie pH roztworu oraz powstawanie cząstek węglanu wapnia. Korzystny wpływ ozonowania przypisano więc reakcjom o charakterze nieorganicznym.

Interesujący jest fakt, że w wielu przedstawionych hipotezach zwrócono uwagę na rolę jonów dwuwartościowych w kształtowaniu właściwości domieszek wód udatnianych z wykorzystaniem wstępnego ozonowania [8,29]. Wiele wód naturalnych będących przedmiotem badań zawierało znaczne stężenia jonów powodujących twardość. Zwracano uwagę na

duże powinowactwo CaCO_3 w stosunku do $\text{Al}(\text{OH})_3$ wobec polarnych produktów ozonowania [28]. W pracy [8] przedstawiono hipotetyczny mechanizm działania jonów dwuwartościowych na zole mineralne oraz organiczne produkty ozonowania o zwiększonej polarności w przypadku braku domieszek mineralnych. Dwuwartościowe jony metali były najprawdopodobniej przyciągane w pobliżu zwykle ujemnie naładowanej powierzchni koloidów, co powodowało zmniejszenie grubości podwójnej warstwy elektrycznej i podwyższenie stężenia związków organicznych o charakterze anionowym w pobliżu powierzchni rozdziału faz. Dwuwartościowe jony mogły tworzyć mostki pomiędzy polarnymi powierzchniami i polarnymi związkami organicznymi ułatwiając ich adsorpcję. Mogły także powstawać kompleksy powierzchniowe z tymi samymi grupami funkcyjnymi, modyfikując w ten sposób ich ładunek powierzchniowy. Jony te mogły także reagować z produktami ozonowania, tworząc większe cząstki poprzez mostkowanie małych cząstek lub reagować ze wszystkimi aktywnymi grupami funkcyjnymi, prowadząc do wytrącania się osadu, jeżeli stężenie jonów metali było wystarczająco duże. Należy zauważyć, że obecność jonów wapnia poprawia usuwanie kwasów humusowych podczas koagulacji w szerokim zakresie wartości pH bez stosowania utleniaczy.

Innym mechanizmem, który podaje się podejmując próbę wyjaśnienia korzystnego wpływu ozonu na przebieg i efekty koagulacji, jest jego zdolność do szybkiego utleniania żelaza i manganu, co powoduje powstawanie cząstek o właściwościach koloidalnych *in situ*.

Ozonowanie powoduje lizę glonów, której konsekwencją jest uwalnianie treści komórkowej zawierającej substancje polimeryczne. To ostatnie przypuszczenie zgodne jest z domniemaniem, że sezonowe zmiany obserwowane w odniesieniu do koagulacyjnego działania ozonu związane są ze stężeniem fitoplanktonu w wodzie surowej. Jeżeli ozon powodował lizę komórek, to uwolnione biopolimery mogły intensyfikować koagulację jedynie cząstek mineralnych. Przy niewielkich dawkach ozonu nie musi jednak dochodzić do destrukcji komórek. Korzystny wpływ ozonowania na koagulację organizmów fitoplanktonowych można przypisać modyfikacji właściwości elektrycznych zewnętrznej powierzchni ścian komórkowych. Tezę tę potwierdzają badania mikroelektroforetyczne i obserwacje mikroskopowe [25,39]. Do tej grupy hipotez należy także zaliczyć oddziaływanie ozonu na PSO gromadzone przez glony na powierzchni komórek. Zmiana ich struktury i właściwości pod wpływem działania ozonu może być odpowiedzialna za intensyfikację koagulacji.

Produkty uboczne ozonowania naturalnych substancji organicznych i możliwości ich usuwania

Nawet w obecności nadmiaru ozonu w wodzie zawierającej substancje organiczne (np. kwasy humusowe) nie uzyskuje się pełnej mineralizacji węgla organicznego do dwutlenku węgla. Zasadniczymi końcowymi produktami reakcji są kwasy organiczne o niewielkiej masie cząsteczkowej oraz aldehydy. Związki te charakteryzują się względnie niską podatnością na utlenianie ozonem. Substancje humusowe mogą być jednak źródłem rodników pośrednich, które następnie uczestniczą w wielu nieselektywnych reakcjach utleniania. W wyniku tego procesu mogą powstawać produkty uboczne, których nie można oczekiwać w efekcie bezpośredniego ataku ozonu.

Produkty te mogą się tworzyć podczas reakcji z rodnikami wodorotlenowymi obejmujących reakcje hydroksylacji pierścieni benzenowych, które nie są podatne na rozkład ozonem cząsteczkowym. Pierścień aromatyczny po hydroksylacji jest bardziej podatny na dalsze utlenianie i można oczekiwać jego rozerwania, a co za tym idzie powstania kwasów organicznych i aldehydów. W ozonowanych wodach powierzchniowych identyfikowano obecność związków karboksylowych o małym i średnim ciężarze cząsteczkowym, głównie formaldehydu [19,20]. Jego stężenia były proporcjonalne do zawartości ogólnego węgla organicznego w wodzie i wzrastały wraz ze wzrostem dawki ozonu. W badaniach nad ubocznymi produktami ozonowania szczególną uwagę zwrócono na aldehydy liniowe oraz kwasy karboksylowe o niewielkiej masie cząsteczkowej (mrówkowy i octowy) powstające podczas reakcji z nienasyconymi związkami organicznymi. Stężenia aldehydów powstających przy pH=8 były zbliżone do tych, jakie identyfikowano przy pH=12, co stanowiło potwierdzenie, że ozon w wodach naturalnych działał w znacznym stopniu według mechanizmu rodnikowego.

Podczas koagulacji zanieczyszczeń wody wstępnie ozonowanej nie uzyskiwano istotnego usuwania aldehydów, choć obserwowano wyraźne zmniejszenie ich stężenia w trakcie flokulacji kontaktowej w temperaturze powyżej 10 °C. Natomiast woda poddana ozonowaniu, a następnie filtracji na węglu aktywnym nie zawierała aldehydów. Podobne wyniki uzyskano w przypadku niskocząsteczkowych kwasów karboksylowych. Ich stężenie obniżało się podczas flokulacji kontaktowej, a po filtracji na węglu aktywnym nie stwierdzono ich obecności w odpływie [27,42]. Podobne efekty uzyskiwano podczas stosowania biologicznie aktywnych materiałów filtracyjnych.

Podsumowanie

Reakcje pomiędzy ozonem i substancjami organicznymi w wodzie są bardzo złożone. Czynniki, które określają prędkość reakcji i rodzaj powstających produktów są skład chemiczny domieszki wody i pochodzenie substancji organicznych. Wiele związków organicznych i nieorganicznych może przyspieszać lub hamować rozkład ozonu, wpływając na skład produktów pośrednich jego rozpadu. Szereg wskaźników charakteryzujących jakość wody (np. pH, zawartość ogólnego węgla organicznego, mętność, twardość, zasadowość, liczebność i rodzaj glonów oraz stężenie jonów żelaza i manganu), a także parametrów procesu (dawka ozonu, warunki mieszania, miejsce wprowadzania koagulantu w stosunku do ozonu) może mieć wpływ na zjawiska zachodzące podczas sekwencji operacji obejmujących ozonowanie, koagulację i separację.

W świetle przeprowadzonej dyskusji wydaje się, że nie ma jednolitego mechanizmu mogącego wyjaśnić wszystkie zjawiska związane z wpływem ozonu na przebieg koagulacji naturalnych zanieczyszczeń wód powierzchniowych. Trzeba jednak zauważyć, że nawet w przypadku korzystnego wpływu wstępnego ozonowania na przebieg koagulacji domieszki wód naturalnych niezbędne jest wprowadzenie do układu technologicznego operacji osłaniających, np. w postaci adsorpcji na węglu aktywnym.

Obserwowane korzystne zjawiska wynikające z oddziaływania wstępnego ozonowania na poprawę przebiegu koagulacji domieszki wód zmuszają do podejmowania prób

identyfikacji wszystkich czynników (fizycznych, chemicznych i biologicznych), które mogą odgrywać istotną rolę w omówionym kompleksie zagadnień.

LITERATURA

1. L. ANDERSON, J.D. JOHNSON, R.F. CHRISTMAN: Extent of ozone's reaction with isolated fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.*, 1986, Vol. 20, No. 7, pp. 739-742.
2. V. BOISDON, M.M. BOURBIGOT, F. NOGUERIA, D. WILSON, J. LEWIS: Combination of ozone and flotation to remove algae. *Woda 2000 - Rehabilitacja. Mat. reg. konf. IWSA, Zurich 1994*, pp. 217-228.
3. M-M. BOURBIGOT, N. MARTIN, M. AIVRE, K. le CORRE, S. QUENNEL: Efficiency of an ozoflotation-filtration process for the treatment of River Thames at Walton Works. *Journal Water SRT*, 1991, Vol. 40, No. 2, pp. 88-96.
4. A.N. BREEMEN VAN, T.J. NIEWSTAD, G.C. MEENT-OLIEMAN VAN DER: The fate of fulvic acids during water treatment. *Water Res.*, 1979, Vol. 13, pp. 771-779.
5. S.D. CHANG, P.C. SINGER: The impact of ozonation on particle stability and the removal of TOC and THM precursors. *Journal AWWA*, 1991, Vol. 83, pp. 71-79.
6. P.C. CHROSTOWSKI, A.M. DIETRICH, I.H. SUFFET: Ozone and oxygen induced oxidative coupling of aqueous phenolics. *Water Res.*, 1983, Vol. 17, pp. 1627-1633.
7. J.A. DAVIS, R. GLOOR: Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminum oxide. Effect of Molecular Weight. *Env. Sci. Technol.*, 1981, Vol. 15, No. 10, pp. 1223-1229.
8. W.B. DOWBIGGIN, P.C. SINGER: Effects of natural organic matter and calcium on ozone-induced particle destabilization. *Journal AWWA*, 1989, Vol. 81, pp. 77-85.
9. M. EDWARDS, M.M. BENJAMIN: A mechanistic study of ozone-induced particle destabilization. *Journal AWWA*, 1991, Vol. 83, pp. 96-105.
10. M. EDWARDS, M.M. BENJAMIN: Effect of preozonation on coagulant-NOM interactions. *Journal AWWA*, 1992, Vol. 84, pp. 63-72.
11. J.K. EDZWALD, A. PARALKAR: Algae, Coagulation, and Ozonation. *Chemical Water and Wastewater Treatment II* [R. KLUTE, H.H. HAHN Eds.]. Proc. of the 5th Gothenburg Symposium, Nice, France, 1992.
12. M.R. FARVARDIN, A.G. COLLINS: Preozonation as an aid in the coagulation of humic substances - optimum preozonation dose. *Water Res.*, 1989, Vol. 23, No. 3, pp. 307-316.
13. W.H. GLAZE, J.-W. KANG, D.H. CHAPIN: The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone. Sci. Engng.*, 1987, Vol. 9, pp. 33-32.
14. S. GOEL, R.M. HOZALSKI, E.J. BOUWER: Biodegradation of NOM: effect of NOM source and ozone dose. *Journal AWWA*, 1995, Vol. 87, pp. 90-105.
15. D. GRASSO, W.J.Jr. WEBER: Ozone-induced particle destabilization. *Journal AWWA*, 1988, Vol. 80, pp. 73-81.
16. D. GRASSO, W.J.Jr. WEBER, J.A. de KAM: Effects of preoxidation with ozone on water quality: A case study. *Journal AWWA*, 1989, Vol. 81, pp. 85-92.
17. J. HOIGNE, H. BADER: The role of hydroxyl radicals reactions in ozonation process in aqueous solutions. *Water Res.*, 1976, Vol.10, pp. 377-386.
18. J. HOIGNE, H. BADER: Beeinflussung der Oxidationswirkung von Ozon und OH^o - Radikalen durch Carbonat. *Vom Wasser*, 1977, Band 48, pp. 283-304.
19. F. HOOF VAN, J. JANSSENS, H. DIJCK VAN: Formation of linear aldehyds during surface water preozonation and their removal in

- water treatment in relation to mutagenic activity and sum parameters. *Sci. Total Env.*, 1985, Vol.47, pp. 187–194.
20. F. HOOFF VAN, A. WITTOCK, E. BUGGENHOUT VAN, J. JANSSENS: Determination of aliphatic aldehydes in water by high-performance liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta*, 1985, Vol. 169, pp. 419–424.
 21. M.R. JEKEL: The benefits of ozone treatment prior to flocculation process. *Ozone Sci. Engng.*, 1983, Vol. 5, pp.21–35.
 22. M.R. JEKEL: Interactions of humic acid and aluminum salts in the flocculation process. *Water Res.*, 1986, Vol. 20, No. 12, pp. 1535–142.
 23. A. JODŁOWSKI: Wpływ wstępnego ozonowania na przebieg koagulacji zanieczyszczeń wód powierzchniowych. *Zesz. Nauk. PŁ*, 1988, *Budownictwo z. 40*, ss. 129–145.
 24. A. JODŁOWSKI: Preozonation effect on coloured water coagulation. *Proc. of European Ozone Conference, Belgrade 1990*, pp. 213–222.
 25. A. JODŁOWSKI: Preoxidation effect on algae coagulation related to direct filtration water treatment. *TU Delft 1990 (Internal Communication)*.
 26. D. KILLOPS: Volatile ozonation products of aqueous humic material. *Water Res.*, 1986, Vol. 20, No. 2, pp. 153–165.
 27. S.W. KRASNER, M.J. SCLIMENTI, B.M. COFFEY: Testing biologically active filters for removing aldehydes formed during ozonation. *Journal AWWA*, 1993, Vol. 85, pp. 62–71.
 28. W. KUHN, H. SONTHEIMER, L. STEIGLITZ, D. MAIER, R. KURZ: Use of ozone and chlorine in water utilities in the Federal Republic of Germany. *Journal AWWA*, 1978, Vol. 70, pp. 326–331.
 29. D. MAIER: Microflocculation by ozone. *Oxidation techniques in drinking water treatment. EPA-70/9-79-020*, Washington D.C., 1979, pp. 394–417.
 30. M. PELEG: The chemistry of ozone in the treatment of water. *Water Res.*, 1976, Vol. 10, pp. 361–365.
 31. R.C. RICE, C.M. ROBSSON, G.W. MILLER, A.G. HILL: Uses of ozone in drinking water treatment. *Journal AWWA*, 1981, Vol. 73, pp. 44–57.
 32. D.A. RECKHOW, B. LEGUBE, P.C. SINGER: The ozonation of organic halide precursors: Effect of bicarbonate. *Water Res.*, 1986, Vol. 20, No. 8, pp. 987–998.
 33. D.A. RECKHOW, P.C. SINGER: The removal of organic halide precursors by preozonation and alum coagulation. *Journal AWWA*, 1984, Vol. 76, pp. 151–157.
 34. Y. RICHARD, L. BRENER, P. THEBAULT, A. LEPRINCE: Influence of preozonation on clarification by flotation for drinking water treatment. *Ozone. Sci. Engng.*, 1983, Vol. 5, pp. 3–20.
 35. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z 4 maja 1990 r. w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze (*Dz.U. nr 35, poz. 205*).
 36. B.M. SAUNIER, R.E. SELLECK, R.R. TRUSSELL: Preozonation as a coagulant aid in drinking water treatment. *Journal AWWA*, 1983, Vol. 75, pp. 239–246.
 37. R.A. SIERKA: Pretreatment of Colorado River water with ozone and the effect on quality after 24 hours of storage. *Proc. of the Second International Conference, Edmonton, Alberta 1987*, pp. 189–201.
 38. J. STAEHELIN, J. HOIGNE: Reaktionsmechanismus und Kinetik des Ozonzerfalls in Wasser in Gegenwart organischer Stoffe. *Vom Wasser*, 1983, Vol. 61, pp. 337–348.
 39. A. SUKENIK, B. TELTCH, W. WACHS, G. SHELEF, I. NIR, D. LEVANON: Effect of oxidants on microalgal flocculation. *Water Res.*, 1987, Vol. 21, No. 5, pp. 533–539.
 40. C.H. TATE, R.R. TRUSSELL: Recent developments in direct filtration. *Journal AWWA*, 1980, Vol. 72, pp. 165–169.
 41. R.R. TRUSSEL, M.D. UMPHRES: The formation of trihalomethanes. *Journal AWWA*, 1978, Vol. 70, pp. 604–612.
 42. H.S. WEINBERG, W.H. GLAZE, S.W. KRASNER, M.J. SCLIMENTI: Formation and removal of aldehydes in plants that use ozonation. *Journal AWWA*, 1993, Vol. 85, pp. 72–85.
 43. C. WENG, D.L. HOVEN, B.J. SCHWARTZ: Ozonation: An economic choice for water treatment. *Journal AWWA*, 1986, Vol. 78, pp. 83–89.

Ozone-Aided Coagulation

The paper gives an account of the available theories describing the effect of ozone on the organic species present in natural water. Consideration is also given to the contribution of preozonation to the removal of organics, organo-mineral complexes and algae by coagulation-flocculation. Ozone rapidly attacks the sensitive sites of organic macromolecules, and undergoes hydroxide-ion catalyzed decomposition, producing hydroxyl radicals as intermediates. The latter are highly reactive oxidants but they compete in the reactions with carbonate and bicarbonate ions. Many investigators have reported that preozonation of natural organics-containing water prior to coagulation-flocculation improved the removal efficiency and that no undesirable

effects were observed. Ozonation of humic acids prior to precipitation may increase the amount of non-complexing acidic groups which stabilize the colloidal metal-hydroxide-humate precipitates, thus decreasing the removal efficiency. It can be anticipated that the preozonation-coagulation process is influenced both by the character of dissolved organic matter and by the type of the particles. Modification of the microalgal envelope by preozonation reduces the stability of the colloids and consequently improves algae removal. Humic and fulvic acids present in natural waters are precursors to linear aldehydes during ozonation. These by-products can be removed by adsorption on activated carbon.