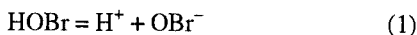


Urszula Olsińska, Karol Kuś

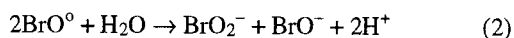
Uboczne produkty ozonowania wód zawierających bromki

W procesie ozonowania zawarte w wodzie bromki utleniają się do bromianów bezpośrednio ozonem molekularnym lub pośrednio w reakcjach rodnikowych. Utlenianie bromków ozonem molekularnym do bromianów jest procesem kilkustopniowym. Pierwszym produktem oddziaływania cząsteczek ozonu z bromkami są podbrominy (OBr°), które są formą przejściową bromu. Forma ta podczas dalszego kontaktu z ozonem przechodzi w 77% w bromki oraz w 23% w bromiany [1]. Stężenie powstających w wyniku ozonowania bromianów rośnie wraz ze wzrostem pH w zakresie od 5,5 do 8,5, natomiast w środowisku wyraźnie zasadowym ($\text{pH} > 8,5$) stężenie BrO_3^- maleje. Zmiany te związane są z wpływem pH na dysocjację kwasu podbromowego:



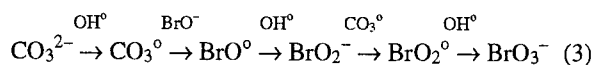
W środowisku kwasowym występuje głównie forma niezdysocjowana, reaktywna w stosunku do rozpuszczonych w wodzie związków organicznych. W obecności prekursorów organicznych kwas podbromowy tworzy bromoform, dibromochlorometan i dichlorobromometan, a także inne połączenia bromoorganiczne [2,3]. Kwas podbromowy reaguje ze związkami organicznymi i nie wchodzi w reakcję z ozonem. Biorąc pod uwagę fakt, że wraz z obniżaniem pH ozonowanej wody zwiększa się trwałość ozonu i zmniejsza się liczba reakcji z udziałem rodników hydroksylowych na korzyść bezpośredniego oddziaływania cząsteczek ozonu można wnioskować, iż obniżenie pH zapobiega powstawaniu bromianów [4,5]. Obniżenie pH wody jest metodą zapobiegania powstawaniu bromianów, jednak powoduje ono wzrost stężenia związków bromoorganicznych (wyjątek stanowią THM-y).

Tworzenie bromianów przy $\text{pH} > 8,5$ jest ograniczone wskutek szybkiego rozkładu O_3 [6]. Bromiany powstają w tych warunkach głównie w wyniku reakcji rodnikowych. Jako wtórne utleniacze pojawiają się rodniki hydroksylowe (OH°), które powstają w wyniku rozpadu ozonu w wodzie. Rodniki hydroksylowe prowadzą do tworzenia rodników BrO° , które dysmutują w środowisku wodnym do podbrominów i brominów zgodnie z reakcją:



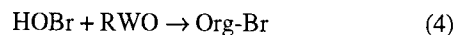
Brominy w obecności ozonu utleniają się następnie do bromianów. Jednym z ważniejszych czynników regulujących okres połowicznego rozpadu ozonu w wodzie naturalnej jest jej zasadowość. Stwierdzono, że węglany i wodorowęglany spełniają rolę akceptorów rodników hydroksylowych (OH°) i z tego powodu hamowane są rodnikowe reakcje łańcuchowe prowadzące do rozpadu ozonu. W literaturze można także

znaleźć informacje o braku wpływu wodorowęglanów na reakcje ozonu z podbrominami [7]. Tworzące się jednak w reakcji tych anionów z rodnikami OH° rodniki wodorowęglanowy i węglanowy mogą reagować z podbrominami/kwasem podbromowym lub innymi pośrednimi produktami ozonowania wód zawierających bromki, co prowadzi do tworzenia się bromianów [1,8,9]:



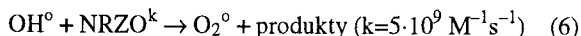
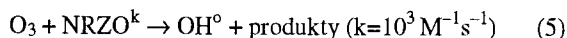
Udział rodników węglanowych w tworzeniu bromianów jest większy w wodzie o wyższym pH, co tłumaczy się m.in. przesunięciem równowagi węglanowej w kierunku tworzenia się węglanów w miarę wzrostu pH [8,9].

Obecność związków organicznych ma istotny wpływ na produkty końcowe procesu ozonowania wód zawierających bromki, poprzez zużywanie ozonu i rodników hydroksylowych oraz wchodzenie w reakcje z produktami ozonowania bromków, głównie z kwasem podbromowym:



gdzie RWO oznacza rozpuszczony węgiel organiczny.

Wpływ obecności substancji organicznych w wodzie na powstawanie bromianów nie jest dotychczas jednoznacznie wyjaśniony. Większość autorów uważa, że niska zawartość związków organicznych w wodzie jest czynnikiem sprzyjającym tworzeniu bromianów. Reakcje ozonu z bromkami oraz z jonami podbrominowymi są relatywnie wolniejsze od reakcji ozonu z naturalnymi rozpuszczonymi w wodzie związkami organicznymi – NRZO (mierzone najczęściej jako RWO), co obrazują następujące równania [2]:



Zawartość NRZO w wodzie może zatem przyspieszać zużycie ozonu oraz obniżać potencjał tworzenia się bromianów. W badaniach [8] stwierdzono, że o wpływie na ilość powstających BrO_3^- decyduje nie tyle suma związków organicznych oznaczanych jako RWO, co rodzaj tych związków. Ponadto należy zauważyć, że dotychczas udało się zidentyfikować i oznaczyć około 8% całkowitej ilości organicznych związków zawierających brom [10]. Wśród zidentyfikowanych bromowanych związków organicznych znajdują się trihalometany, czyli pochodne metanu, w których atomy wodoru zostały zastąpione atomami chlorowca.

Bromowane THM-y formowane są poprzez reakcje bromków z naturalnymi związkami organicznymi zawartymi w wodzie, również w przypadku stosowania chloru (wyjątek stanowi stosowanie ClO_2). Ozonowanie powoduje powstawanie znacznie mniejszych ilości bromoformu niż chlorowanie

wody o takiej samej zawartości jonu bromkowego [10]. Stężenie tworzącego się bromoformu początkowo rośnie wraz ze wzrostem dawki ozonu, lecz od pewnego poziomu tej dawki zaczyna maleć [10].

Metodyka badań

Badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych w układzie przepływowym, złożonym z komory kontaktowej wody z ozonem, układu zasilania wodą surową oraz układu przygotowania i dawkowania mieszaniny powietrzno-ozonowej, którą wprowadzano do komory kontaktowej w postaci pęcherzyków o średnicy około 2 mm. W komorze utrzymywano przepływ tłokowy lub do niego zbliżony. W pierwszym cyklu badań dawkę ozonu ustalono tak, aby stosunek rozpuszczonego w wodzie ozonu do ogólnego węgla organicznego (O_3/OWO) był równy 0,1, 0,3, 0,5, 1,0 i 1,5 gO_3/gC . Zachowano stały czas kontaktu ozonu z wodą równy 10 min. Ozonowaniu poddano wodę powierzchniową nieuzdatnioną (woda A) i uzdatnioną, tj. po procesie koagulacji objętościowej i filtracji pospiesznej (woda B) (tab.1). Dla wody A stosunek stężenia początkowego bromków do stężenia ogólnego węgla organicznego (Br^-/OWO) wynosił 0,007, natomiast dla wody B – 0,01.

W celu rozszerzenia zakresu badań zmierzających do ustalenia wpływu wartości stosunku Br^-/OWO na ilość powstających bromianów i THM-ów, do obydwu wód dodano roztwór bromku potasu (KBr). Badania wykonano dla czterech różnych wielkości stosunku Br^-/OWO , tj. 0,007, 0,01, 0,02 i 0,05.

W drugim cyklu badawczym sprawdzono wpływ czasu kontaktu mieszaniny powietrzno-ozonowej z wodą na stężenie bromianów i THM-ów powstających w procesie utleniania. Badania wykonano dla dwóch stężeń początkowych bromków, tj. $Br^-/OWO=0,045$ i $Br^-/OWO=0,053$. Przyjęto czas kontaktu równy 3, 4, 6, 10 i 35 minut oraz najniższą, z badanych w poprzednim cyklu, wartość stosunku $O_3/OWO=0,01$. Do badań użyto wodę po koagulacji objętościowej i filtracji pospiesznej (woda C), pochodzącej z tego samego źródła, z którego pobrano wodę do badań w pierwszym cyklu (tab.1).

W trakcie badań kontrolowano pH i temperaturę wody (około 12 °C), a także stężenia ozonu pozostałego, bromków i bromianów, ogólnego węgla organicznego, związków żelaza i manganu, chlorków, fluorków, siarczanów, azotu amonowego i azotanowego oraz THM-ów (chloroformu, bromodichlorometanu, dibromochlorometanu oraz bromoformu).

Metody analityczne

Zawartość bromków i bromianów oznaczano metodą chromatografii jonowej. Równocześnie z oznaczaniem stężenia jonów bromkowych i bromianowych oznaczano zawartość jonów chlorkowych, azotanowych, siarczanowych i fluorkowych. Do oznaczeń wykorzystano chromatograf jonowy firmy Biotronik, model 5000 z chemicznym tłumieniem tła i detektorem konduktometrycznym. Wszystkie oznaczenia poprzedzone były wykonaniem kalibracji dwupunktowej dla rzeczywistej krzywej wzorcowej. Próbkę przed analizą zostały przesączone przez membranowy filtr ceramiczny Sartorius 0,45 μm . Do przygotowania roztworów eluentów użyto wody o przewodnictwie właściwym 0,05 $\mu S/cm$. Ilość ozonu rozpuszczonego w wodzie określono na podstawie różnicy stężenia początkowego ozonu w mieszaninie powietrzno-ozonowej wprowadzonej do komory kontaktowej (O_3^{wlot}) i jego stężenia w gazie odprowadzonym z komory (O_3^{wylot}). Na podstawie wskaźnika transportu ozonu z fazy gazowej do wody (WT), wyznaczonego z zależności:

$$WT = (O_3^{wlot} - O_3^{wylot})/O_3^{wlot} \quad (7)$$

ustalono strumień masy ozonu wykorzystanego (MW) do utlenienia związków rozpuszczonych w wodzie:

$$MW = WT \cdot O_3^{wlot} \cdot Q_g \quad (8)$$

oraz dawkę rzeczywistą ozonu (jak dla układu przepływowego):

$$D = MW/Q_w \quad (9)$$

gdzie:

Q_g – natężenie przepływu mieszaniny powietrzno-ozonowej, dm^3/h

Q_w – natężenie przepływu wody, dm^3/h

Tabela 1. Wybrane parametry jakości wody poddawanej ozonowaniu

Parametr, jednostka	Woda A		Woda B		Woda C	
	Br^-/OWO 0,007	Br^-/OWO 0,020	Br^-/OWO 0,010	Br^-/OWO 0,050	Br^-/OWO 0,045	Br^-/OWO 0,053
pH, –	7,2	7,2	7,1	7,0	7,02	7,02
OWO, gC/m^3	28,8	28,7	14,8	14,5	12,8	13,0
Twardość ogólna, °tw	6,9	7,1	5,6	5,3	5,1	5,0
Żelazo ogólne, gFe/m^3	0,26	0,25	0,03	0,03	0,26	0,25
Mangan, gMn/m^3	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Azot amonowy, gN/m^3	0,14	0,13	0,11	0,10	0,072	0,072
Azot azotanowy, gN/m^3	8,16	8,17	8,21	8,23	10,65	–
Chlorki, gCl/m^3	31,23	31,09	35,17	32,11	25,8	25,83
Siarczany, gSO_4^{2-}/m^3	45,12	44,98	41,09	45,08	103,01	103,09
Fluorki, gF/m^3	0,23	0,24	0,20	0,18	1,69	1,70
Bromki, gBr/m^3	0,212	0,712	0,188	0,701	0,574	0,690
Bromiany, $mgBrO_3^-/m^3$	<10	10	<10	10	<10	<10
$CHCl_3$, mg/m^3	0,86	0,85	0,85	0,85	0,48	0,48
$CHCl_2Br$, mg/m^3	nw	nw	nw	nw	0,09	0,09
$CHClBr_2$, mg/m^3	nw	nw	nw	nw	nw	nw
$CHBr_3$, mg/m^3	nw	nw	nw	nw	nw	nw

Stężenie ozonu w fazie gazowej oznaczono metodą jodometryczną przepuszczając gaz przez 5% roztwór jodku potasu [2]. Stężenie ozonu pozostałego w wodzie oznaczono metodą spektrofotometryczną ze wskaźnikiem indygo wg procedury 4500-O₃ (USEPA). Absorbancję mierzono przy długości fali 600 ± 5 nm. Zastosowanie tej metody, w miejsce powszechnie stosowanych metod jodometrycznych, jest szczególnie ważne, gdy w próbce występują jony manganu, nadtlenek wodoru, produkty rozpadu ozonu oraz produkty ozonolizy rozpuszczonych w wodzie związków organicznych.

Stężenia chloroformu, dibromochlorometanu, bromodichlorometanu i bromoformu oznaczono metodą chromatografii gazowej (*head space*), w której analizowany jest skład fazy gazowej pozostającej w równowadze z roztworem wodnym badanego związku w temperaturze 250 °C. Do detekcji trihalometanów stosowano detektor wychwyty elektronów (ECD). Zawartość OWO oznaczono za pomocą analizatora Beckman przy długości fali 254 nm. Pozostałe analizy wykonano zgodnie z procedurami zalecanymi przez Polskie Normy, zachowując wymaganą krotność oznaczeń.

Dyskusja wyników badań

Na podstawie wyników badań (tab.2+5) można stwierdzić, że po procesach utleniania w wodzie pozostało 70÷95% jonów bromkowych (Br⁻), a zatem jedynie 5÷30% występowało w postaci bromianów (BrO₃⁻), HOBr/OBr⁻ lub bromowanych związków organicznych rozpuszczonych w wodzie. Stężenia bromianów powstałych w wyniku wstępnego zastosowania ozonu były nieco niższe niż w wypadku ozonowania wody pobranej po procesie koagulacji i filtracji. Ponieważ wody te różniły się głównie stężeniem OWO, więc można stwierdzić, iż również w wodzie o pH obojętnym wyższe stężenia związków organicznych zapobiegają powstawaniu bromianów. Podkreślić należy także istnienie drugiej prawidłowości, a mianowicie wpływu stężenia początkowego bromków na stężenia rozważanych ubocznych produktów ozonowania. Im wyższe było stężenie początkowe jonów Br⁻ tym więcej powstawało bromianów i THM-ów. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają istnienie korelacji pomiędzy bezwymiarowym parametrem Br⁻/OWO a stężeniem końcowym bromianów. Z przedstawionych rezultatów badań wynika, że przy obojętnym pH wody zwiększenie stosunku O₃/OWO od 0 do

1,6prowadziłodoobniżenia zawartości bromków, któremu towarzyszył wzrost stężenia bromianów. Jednocześnie zaobserwowano, iż w miarę zwiększania dawki ozonu w odniesieniu do OWO malał stosunek stężenia jonów Br⁻ pozostałych w wodzie do stężenia jonów BrO₃⁻ powstałych w wyniku ozonowania. Podwyższenie dawki ozonu w stosunku do wartości OWO powodowało wzrost stężenia ozonu pozostałego po określonym czasie kontaktu. Badania wykazały, że istnieje bezpośredni związek pomiędzy stężeniem ozonu pozostałego i ilością powstałych bromianów oraz THM-ów.

W każdej z poddanych ozonowaniu wód stwierdzono obecność chloroformu, którego stężenie nieznacznie wzrastało po ozonowaniu w miarę wzrostu dawki ozonu. Zaobserwowano także korelację pomiędzy bezwymiarowym parametrem O₃/OWO a ilością powstających, w wodzie zawierającej bromki, lotnych związków bromoorganicznych, tj. CHCl₂Br, CHClBr₂ oraz CHBr₃. Dla O₃/OWO<0,1 w wodzie po procesie utleniania nie wykryto obecności żadnego z tych związków. Wyraźnie wyższe były stężenia omawianych związków w próbkach wód zawierających więcej jonów bromkowych (Br⁻/OWO równe 0,02 i 0,05). W wodach o zawartości początkowej bromków mieszczącej się w granicach 0,188÷0,212 gBr⁻/m³ stężenie bromoformu i dibromochlorometanu było niższe od poziomu oznaczalności. W próbkach charakteryzujących się stosunkiem O₃/OWO>0,1 pojawiał się bromodichlorometan, natomiast w próbkach zawierających 0,702÷0,712 gBr⁻/m³ po zastosowaniu dawki ozonu O₃/OWO>1,0 pojawiły się także dibromochlorometan i bromoform.

Woda o wyższym stężeniu początkowym OWO (woda surowa) wykazywała wyższą zawartość prekursorów THM-ów. Po przeprowadzeniu ozonowania zaobserwowano tu wyższe stężenia THM-ów niż w przypadku wody po filtracji pospiesznej. Zwiększenie dawki ozonu do poziomu O₃/OWO=1,0 spowodowało niepokojący wzrost stężenia bromoformu w wodzie surowej, charakteryzującej się wysokim stężeniem bromków (0,712 gBr⁻/m³). W tym wypadku stężenie bromoformu w wodzie wzrosło do 187,5 mg/m³. Wartość ta była 1,8-krotnie wyższa od stężenia dopuszczalnego, przy czym suma THM-ów była dwukrotnie wyższa od maksymalnego stężenia dopuszczalnego. W wodzie o niższym OWO i porównywalnym stężeniu bromków, stężenie bromianów po zwiększeniu dawki ozonu do osiągnięcia O₃/OWO=1,5 zbliżyło się do wartości normatywnej.

Tabela 2. Skład wody po ozonowaniu dla Br⁻/OWO=0,007

Parametr, jednostka	O ₃ /OWO					
	0,0	0,1	0,3	0,5	1,0	1,5
Azot amonowy, gN/m ³	0,14	0,08	0,07	0,06	0,08	0,07
Azotany, gN/m ³	8,2	13,5	13,3	13,4	13,6	13,8
Chlorki, gCl ⁻ /m ³	31,2	28,8	28,3	28,5	28,0	27,7
Siarczany, gSO ₄ ²⁻ /m ³	45,1	36,1	35,2	35,3	48,7	48,3
Fluorki, gF ⁻ /m ³	0,23	0,11	0,12	0,12	0,11	0,11
Bromki, gBr ⁻ /m ³	0,212	0,172	0,166	0,162	0,149	0,152
Bromiany, mgBrO ₃ ⁻ /m ³	10	10	10	10	15	16
CHCl ₃ , mg/m ³	0,86	0,69	0,62	0,94	0,89	1,80
CHCl ₂ Br, mg/m ³	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,09
CHClBr ₂ , mg/m ³	nw	nw	nw	nw	nw	nw
CHBr ₃ , mg/m ³	nw	nw	nw	nw	nw	nw
Ozon pozostały, gO ₃ /m ³	nw	1,51	1,60	1,70	2,12	3,07

Tabela 3. Skład wody po ozonowaniu dla $Br^-/OWO=0,01$

Parametr, jednostka	O ₃ /OWO					
	0,0	0,1	0,3	0,5	1,0	1,5
Azot amonowy, gN/m ³	0,11	0,01	0,01	0,01	0,06	0,06
Azotany, gN/m ³	8,2	13,6	13,6	13,5	13,6	13,6
Chlorki, gCl ⁻ /m	35,2	27,8	28,7	27,3	27,3	27,7
Siarczany, gSO ₄ ²⁻ /m ³	41,1	48,3	48,4	48,1	48,2	48,4
Fluorki, gF ⁻ /m ³	0,20	0,11	0,11	0,10	0,11	0,11
Bromki, gBr ⁻ /m ³	0,188	0,170	0,146	0,151	0,145	0,144
Bromiany, mgBrO ₃ ⁻ /m ³	10	11	11	12	15	16
CHCl ₃ , mg/m ³	0,85	1,32	1,21	1,14	1,87	1,26
CHCl ₂ Br, mg/m ³	0,00	0,00	0,01	0,03	0,05	0,06
CHClBr ₂ , mg/m ³	nw	nw	nw	nw	nw	nw
CHBr ₃ , mg/m ³	nw	nw	nw	nw	nw	nw
Ozon pozostały, gO ₃ /m ³	nw	1,54	1,64	1,70	1,85	2,02

Tabela 4. Skład wody po ozonowaniu dla $Br^-/OWO=0,02$

Parametr, jednostka	O ₃ /OWO					
	0,0	0,1	0,3	0,5	1,0	1,5
Azot amonowy, gN/m ³	0,01	0,07	0,06	0,08	0,08	–
Azotany, gN/m ³	8,2	8,1	8,4	8,3	8,6	–
Chlorki, gCl ⁻ /m	35,2	31,9	31,6	32,0	31,5	–
Siarczany, gSO ₄ ²⁻ /m ³	45,0	45,1	45,8	45,2	48,4	–
Fluorki, gF ⁻ /m ³	0,24	0,19	0,15	0,16	0,16	–
Bromki, gBr ⁻ /m ³	0,712	0,708	0,701	0,696	0,701	–
Bromiany, mgBrO ₃ ⁻ /m ³	10	11	16	17	21	–
CHCl ₃ , mg/m ³	0,86	1,15	1,22	0,17	0,76	–
CHCl ₂ Br, mg/m ³	nw	nw	0,16	0,43	0,77	–
CHClBr ₂ , mg/m ³	nw	nw	1,06	3,85	10,17	–
CHBr ₃ , mg/m ³	nw	nw	11,7	47,96	187,54	–
Ozon pozostały, gO ₃ /m ³	nw	0,96	2,28	5,51	5,61	–

Tabela 5 Skład wody po ozonowaniu dla $Br^-/OWO=0,05$

Parametr, jednostka	O ₃ /OWO					
	0,0	0,1	0,3	0,5	1,0	1,5
Azot amonowy, gN/m ³	0,10	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Azotany, gN/m ³	8,2	8,4	8,2	8,6	8,6	8,4
Chlorki, gCl ⁻ /m	32,1	31,9	31,7	31,1	32,8	32,4
Siarczany, gSO ₄ ²⁻ /m ³	45,1	45,9	46,3	45,1	47,0	46,2
Fluorki, gF ⁻ /m ³	0,18	0,18	0,17	0,17	0,12	0,18
Bromki, gBr ⁻ /m ³	0,701	0,691	0,687	0,692	0,692	0,695
Bromiany, mgBrO ₃ ⁻ /m ³	10	16	17	18	19	24
CHCl ₃ , mg/m ³	0,85	1,10	1,04	1,03	1,08	1,06
CHCl ₂ Br, mg/m ³	nw	nw	nw	0,12	0,14	0,55
CHClBr ₂ , mg/m ³	nw	nw	nw	nw	1,16	5,80
CHBr ₃ , mg/m ³	nw	nw	nw	nw	14,55	92,71
Ozon pozostały, gO ₃ /m ³	nw	1,90	4,07	5,40	5,92	6,40

Tabela 6. Skład wody po ozonowaniu dla $\text{Br}^-/\text{OWO}=0,045$ i $\text{O}_3/\text{OWO}=0,1$

Parametr, jednostka	Czas kontaktu, min					
	0	3	4	6	10	35
Azot amonowy, gN/m^3	0,07	0,07	0,06	0,06	0,05	0,07
Azotany, gN/m^3	10,6	10,6	10,5	10,5	10,6	10,6
Chlorki, gCl^-/m^3	25,8	25,3	25,3	25,4	25,7	25,8
Siarczany, $\text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$	–	96,9	96,6	96,1	96,5	97,0
Fluorki, gF^-/m^3	1,69	1,18	1,41	1,11	1,29	1,10
Bromki, gBr^-/m^3	0,574	0,534	0,538	0,537	0,541	0,537
Bromiany, $\text{mgBrO}_3^-/\text{m}^3$	10	11	12	13	14	19
CHCl_3 , mg/m^3	0,48	0,66	0,78	0,81	0,82	0,91
CHCl_2Br , mg/m^3	0,09	0,08	0,07	0,12	0,10	0,12
CHClBr_2 , mg/m^3	nw	nw	nw	nw	nw	nw
CHBr_3 , mg/m^3	nw	nw	nw	nw	nw	nw
Ozon pozostały, gO_3/m^3	nw	nw	0,21	0,16	0,16	0,21

Tabela 7. Skład wody po ozonowaniu dla $\text{Br}^-/\text{OWO}=0,053$ i $\text{O}_3/\text{OWO}=0,1$

Parametr, jednostka	Czas kontaktu, min					
	0	3	4	6	10	35
Azot amonowy, gN/m^3	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Azotany, gN/m^3	10,7	–	–	–	–	–
Chlorki, gCl^-/m^3	25,8	25,8	25,8	25,8	25,9	25,8
Siarczany, $\text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$	103,0	103,1	103,0	103,4	102,9	103,6
Fluorki, gF^-/m^3	1,69	1,70	1,68	1,69	1,71	1,67
Bromki, gBr^-/m^3	0,690	0,684	0,682	0,689	0,679	0,688
Bromiany, $\text{mgBrO}_3^-/\text{m}^3$	10	15	16	18	20	22
CHCl_3 , mg/m^3	0,48	0,95	1,01	1,02	1,06	1,94
CHCl_2Br , mg/m^3	0,09	0,13	0,12	0,12	0,13	0,22
CHClBr_2 , mg/m^3	nw	nw	nw	nw	nw	nw
CHBr_3 , mg/m^3	nw	nw	nw	nw	nw	nw
Ozon pozostały, gO_3/m^3	nw	0,11	0,16	0,21	0,21	0,26

W tabelach 6 i 7 przedstawiono wyniki badań wpływu czasu kontaktu mieszaniny powietrzno-ozonowej z wodą na powstawanie bromianów i THM-ów. Badania te zrealizowano zachowując najniższą z rozpatrywanych wartości $\text{O}_3/\text{OWO}=0,1$ dla dwóch prób wody, których skład chemiczny różnił się jedynie początkowym stężeniem bromków (0,574 i 0,690 gBr^-/m^3). Stężenie bromianów wzrastało wraz z wydłużeniem czasu kontaktu. Ponadto wyniki te potwierdzają zauważoną poprzednio zależność, że w przypadku wyższej zawartości początkowej bromków po ozonowaniu powstaje więcej bromianów. Analogiczne prawidłowości zaobserwowano analizując stężenia poszczególnych THM-ów.

Kompleksowa analiza wszystkich wyników badań potwierdza występowanie zależności pomiędzy stężeniem ozonu pozostałego w wodzie a ilością powstających produktów ubocznych. Można stwierdzić, iż wzrost stężenia ozonu pozostałego powoduje wzrost stężenia bromianów, bromodichlorometanu, dibromochlorometanu oraz bromoformu. Jednakże należy zauważyć zmianę specyfikacji związków w przypadku podwyższenia stężenia początkowego bromków. W wodzie o wyższym

stężeniu bromków reakcje haloformowe z chlorem zastępowane były reakcjami z bromem, co tłumaczy wzrost stężeń CHClBr_2 i CHBr_3 .

Wnioski

♦ Włączenie procesu ozonowania w ciąg technologiczny stacji uzdatniania wody może prowadzić do pojawienia się w wodzie uzdatnionej niepożądanych produktów ubocznych, takich jak bromiany, bromodichlorometan, dibromochlorometan oraz bromoform. Stężenie tych związków zależało od stężenia początkowego bromków oraz związków organicznych w wodzie, a także od dawki ozonu, czasu kontaktu ozonu z wodą oraz stężenia ozonu pozostałego w wodzie.

♦ W przypadku ozonowania wody o stałym składzie chemicznym, wyższe stężenie bromków (Br^-/OWO) powodowało tworzenie wyższych stężeń bromianów i bromowanych THM-ów. Wydłużenie kontaktu wody z ozonem prowadziło do powstania większej ilości bromianów i bromowanych związków organicznych. W wodzie zawierającej więcej

związków organicznych obserwowano mniejszy przyrost stężenia bromianów, a znacznie większy bromoformu.

♦ Wzrost dawki względnej ozonu (O_3/OWO) prowadził do wzrostu stężenia zarówno bromianów jak i bromowanych THM-ów. Analogiczna zależność zachodziła pomiędzy stężeniem ozonu pozostałego w wodzie a stężeniem produktów ubocznych ozonowania wód zawierających bromki.

♦ Wyniki podane w niniejszej pracy odnoszą się do komór o przepływie tłokowym. Zmiana warunków hydraulicznych może prowadzić do zmiany wydajności procesów.

LITERATURA

1. U. VON GUNTEN, J. HOIGBE, A. BRUCHET: Bromate formation during ozonation of bromide-containing water. Proc. of Int. Workshop IWSA on Bromate and Water Treatment, Paris, IWSA, 1993, p. 51.
2. Cooperative Research Report: Ozone in Water Treatment. Application and Engineering. Lewis Publishers, 1991.
3. J. NAWROCKI, S. BIŁOZOR: Bromopochodne uboczne produkty stosowania silnych utleniaczy w technologii wody. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1996.
4. W. R. HAAG, J. HOIGNÉ: Ozonation of bromide-containing waters: Kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. Environmental Science & Technology, 1983, Vol. 17, No. 5, pp. 261–267.
5. W. R. HAAG, J. HOIGNÉ, H. BADER: Ozonung bromidhaltigen Trinkwasser: Kinetik der Bildung sekundärer Bromverbindungen. Vom Wasser 1982, Bd. 59, S. 237–251.
6. G. AMY, M. SIDDIGNI, K. OZEKIN, P. WESTERHOFF: Threshold levels for bromate formation in drinking water. Proc. of Int. Workshop IWSA on Bromate and Water Treatment, Paris 1993.
7. B. LEGUBE, J. CRONE, D. A. RECKHAR, M. DORE: Ozonation of organic precursors. Effects of bicarbonate and bromide. Proc. conf. “The role of ozone in water and wastewater treatment”, London 1985, 73.
8. J. CRONE, B.K. KOUDJONON, B. LEGUBE: Parameters affecting the formation of bromate during ozonation. Proc. 12th World Congress of the Int. Ozone Assoc., Lille 1995, Vol. 1, pp. 223–235.
9. M. SIDDIGNI, G. AMY: Bromate formation during ozonation: Effect of ammonia addition compared to other minimization options. Proc. 12th World Congress of the Int. Ozone Assoc., Lille 1995, Vol. 1, pp. 237–250.
10. G. AMY, M. S. SIDDIGINI: Ozone-bromide interactions in water. Annual Conf. AWWA., Water Res. – New Decade, p. 80.

Ozonation By-Products in Bromide-Containing Water

The presence of bromide ions in the water to be treated for municipal supply creates serious problems, especially when the treatment plant uses ozone for technological purposes. Some of the by-products which build up in the course of ozonation show mutagenic activity (e.g., dibromochloromethane, bromoform, dibromoacetonitrile or bromochloroacetonitrile); others are even more dangerous due to their cancerogenic nature (e.g., bromate or bromodichloromethane). The investigations repor-

ted in this paper concentrated on the following major items: (1) mechanisms governing the formation of bromate and trihalomethanes; (2) influence of the ozone dose (O_3 to TOC) on the quantity of THM and bromate produced in the course of the ozonation process, and (3) the relationship between bromide concentration, contact time, residual ozone concentration and ozonation by-products. The experiments were run with untreated and treated water samples.