

Sławomir Biłozor, Agata Dąbrowska, Włodzimierz Ilecki,  
Urszula Raczyk-Stanisławiak, Joanna Świetlik, Jacek Nawrocki

## Wpływ procesów ozonowania i biosorpcji na obniżenie i stabilizację zapotrzebowania wody na dwutlenek chloru

Najważniejszym celem procesów uzdatniania (w tym dezynfekcji) wody jest dostarczenie konsumentowi wody wodociągowej bezpiecznej pod względem bakteriologicznym. Cel ten osiąga się wprowadzając do wody środek dezynfekcyjny w ilości zapewniającej jego obecność w sieci i instalacjach wodociągowych. Z tego względu zapotrzebowanie wody na dezynfektant jest obecnie uważane za jedno z najważniejszych kryteriów oceny jakości wody, a tym samym oceny efektywności procesu uzdatniania.

Zapotrzebowanie wody na dezynfektant zależy od jego reaktywności z domieszkami wody, zarówno nieorganicznymi, jak i organicznymi, naturalnie obecnymi w uzdatnianej wodzie. W wypadku dwutlenku chloru, najbardziej reaktywnymi domieszkami nieorganicznymi wody są związki żelaza i manganu oraz azotyny, przy czym zużycie dwutlenku chloru na 1 g tych domieszek wynosi odpowiednio 1,2 gClO<sub>2</sub>, 2,45 gClO<sub>2</sub> i 2,93 gClO<sub>2</sub>. Zużycia dwutlenku chloru w reakcjach z substancjami organicznymi nie można obliczyć stechiometrycznie i musi być dla każdej wody wyznaczone doświadczalnie [1,2]. W praktyce przyjmuje się, że zapotrzebowanie wody uzdatnionej na dwutlenek chloru związane jest z substancjami organicznymi naturalnie obecnymi w ujmowanej wodzie, gdyż domieszki nieorganiczne są efektywnie usuwane w procesach napowietrzania i filtracji pospiesznej w takim stopniu, że praktycznie nie wpływają na wartość tego zapotrzebowania.

Zapotrzebowanie na dwutlenek chloru nie jest dla danej wody wartością stałą, lecz zmienia się w szerokich granicach. Niedostosowanie dawki dezynfektanta do wartości zapotrzebowania może doprowadzić do jego zaniku w sieci wodociągowej, a w konsekwencji – nieść za sobą niebezpieczeństwo wtórnego rozwoju mikroorganizmów. Niebezpieczeństwo to potęgowane jest faktem, że w reakcji dwutlenku chloru z substancjami organicznymi powstają produkty uboczne podatne na biodegradację [1,3,4]. W pracy [5] podano przykład obniżania się stężenia pozostałego dwutlenku chloru w sieci z 1,5 gClO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> do 0,5 gClO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> po 3 godz. retencji, a w pracy [6] – z 0,32 gClO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> po 10 godz. do 0,12 gClO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> po 70 godz. retencji. Dodatkowym problemem jest stopniowy zanik środka dezynfekcyjnego w sieci wodociągowej, spowodowany jego reakcjami z biofilmem pokrywającym ścianki rurociągów.

Oznaczenie zapotrzebowania wody na dwutlenek chloru jest procedurą dość pracochłonną i daje odpowiedź dopiero po upływie danego czasu kontaktu. W niniejszej pracy podjęto próbę określenia parametru zastępczego, a także technologii uzdatniania wody ograniczającej wartość i zmienność zapotrzebowania wody na dwutlenek chloru.

### Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań była woda podziemna (ujmowana w Mosinie na potrzeby zaopatrzenia Poznania), która po uzdatnieniu w procesach napowietrzania i filtracji pospiesznej (odżelazianie i odmanganianie) zawierała znaczne ilości substancji organicznych, oznaczonych jako ogólny węgiel organiczny (OWO). Wodę tę poddano dalszemu procesowi uzdatniania wg dwóch wariantów:

- biosorpcja w złożach biologicznie aktywnych filtrów węglowych,
- ozonowanie i biosorpcja w złożach biologicznie aktywnych filtrów węglowych.

Oba warianty procesu uzdatniania wody zrealizowano na stacji pilotowej o wydajności 700+1000 dm<sup>3</sup>/h. Szczegółowy opis instalacji badawczej podano w pracy [7].

Ogólny węgiel organiczny oznaczono w aparacie LABTOC (Pollution & Process Monitoring Ltd., Wielka Brytania), wykorzystującym metodę utleniania na mokro za pomocą jonów nadsiarczanowych i promieni UV. Pomiar absorpcji przeprowadzono na spektrofotometrze HACH DR/4000U, przy długości fali 253,7 nm. Do pomiaru użyto kuwet kwarcowych o grubości 1 cm (HACH). Absorbancję specyficzną (SUVA) obliczono jako iloraz absorpcji przy długości fali 254 nm i zawartości OWO.

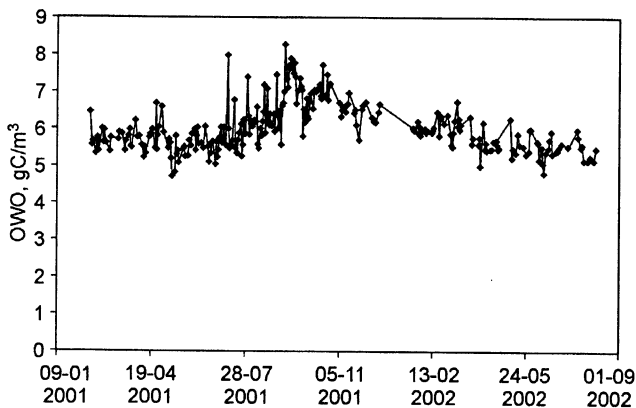
Zapotrzebowanie wody na ozon zdefiniowano jako dawkę, przy której stężenie ozonu pozostałego w wodzie po czasie kontaktu 8 min wynosiło 0,05 gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>. Oznaczenie polegało na wykonaniu pomiaru zawartości pozostałego ozonu rozpuszczonego po tym czasie kontaktu dla dwóch różnych (bliskich oczekiwanemu zapotrzebowaniu na ozon) dawek ozonu i wyznaczeniu metodą interpolacji dawki, przy której stężenie ozonu wynosiło dokładnie 0,05 gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.

Zapotrzebowanie wody na dwutlenek chloru zdefiniowano jako dawkę, przy której stężenie dwutlenku chloru pozostałego w wodzie po czasie kontaktu 1 godz. wynosiło 0,1 gClO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Oznaczenie przeprowadzono w ten sposób, że do ściśle zamykanych butelek szklanych o pojemności 1,1 dm<sup>3</sup>, wypełnionych badaną wodą, dodano wzrastające

dawki mianowanego roztworu dwutlenku chloru i po upływie 1 godz. oznaczono w nich zawartość pozostałego dwutlenku chloru. Z wyników oznaczeń w próbkach, w których stężenie pozostałego dwutlenku chloru było nieznacznie wyższe i nieznacznie niższe od  $0,1 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$  metodą interpolacji wyliczono dawkę, przy której zawartość pozostałego dwutlenku chloru w wodzie po czasie 1 godz. wynosiła dokładnie  $0,1 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ .

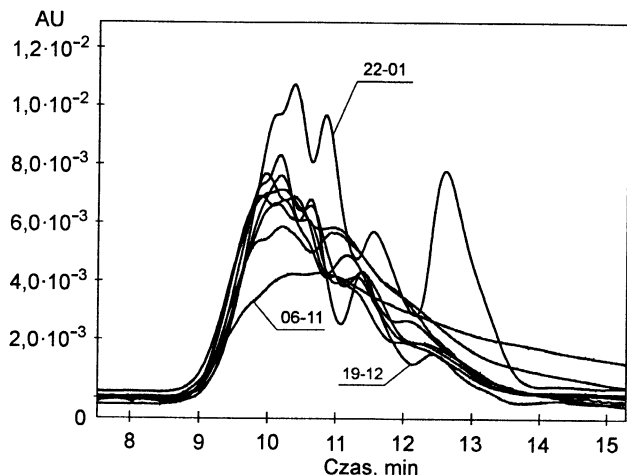
## Dyskusja wyników badań

Ponieważ zapotrzebowanie wody na dwutlenek chloru wynika z naturalnej obecności substancji organicznych w ujmowanej wodzie, należało przede wszystkim określić w niej zawartość węgla organicznego, który jest parametrem odzwierciedlającym stężenie związków organicznych. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany zawartości ogólnego węgla organicznego w wodzie doprowadzanej do stacji pilotowej. W czasie badań zawartość OWO wahała się w granicach  $4,8\text{--}8,2 \text{ gC}/\text{m}^3$  i była – jak na wodę podziemną – stosunkowo wysoka, przy czym charakteryzowała ją znaczna zmienność.



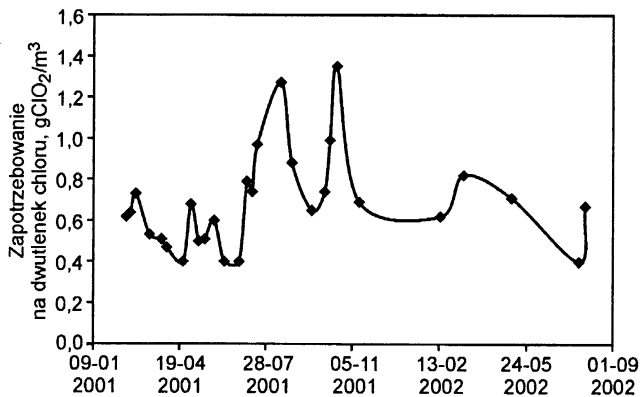
Rys. 1. Zmiany zawartości ogólnego węgla organicznego w wodzie w latach 2001–2002

Jeśli ogólny węgiel organiczny uznać za wskaźnik odzwierciedlający zmiany ilościowe substancji organicznych w wodach, to chromatogramy wykluczania mogą stanowić dowód na zmiany jakościowe tych substancji w uzdatnianych wodach (rys. 2).



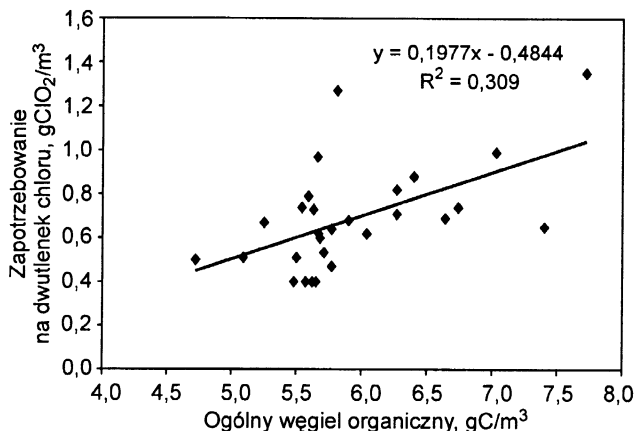
Rys. 2. Przykładowe chromatogramy wykluczania substancji organicznych z wody (2001 r.)

Chromatogramy przedstawione na rysunku 2 wskazują, że substancje organiczne w wodzie nie tylko zmieniają skład ilościowy, ale także jakościowy. Dlatego nie było zaskoczeniem również znaczne zróżnicowanie zapotrzebowania tej wody na dwutlenek chloru (rys. 3).



Rys. 3. Zmiany zapotrzebowania wody na dwutlenek chloru w latach 2001–2002

Istotne było, że zapotrzebowanie wody na dwutlenek chloru wahało się w bardzo szerokich granicach, tj. od  $0,4 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$  do  $1,4 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ . Takie wahania mogą prowadzić do niebezpieczeństwa nieskutecznej dezynfekcji wody. Dlatego też ważne było znalezienie łatwo oznaczanego parametru, który pośrednio mógłby wskazywać na zmiany zapotrzebowania wody na dwutlenek chloru. Ponieważ dwutlenek chloru reaguje z substancjami organicznymi zawartymi w wodzie, wydawało się, że zawartość OWO można traktować jako parametr zastępczy. Próba znalezienia korelacji pomiędzy zawartością OWO i zapotrzebowaniem wody na dwutlenek chloru została zilustrowana na rysunku 4, z którego wynika bardzo słaba korelacja pomiędzy tymi wartościami. Zawartość OWO nie może więc służyć jako parametr zastępczy w stosunku do oznaczenia zapotrzebowania wody na dwutlenek chloru.

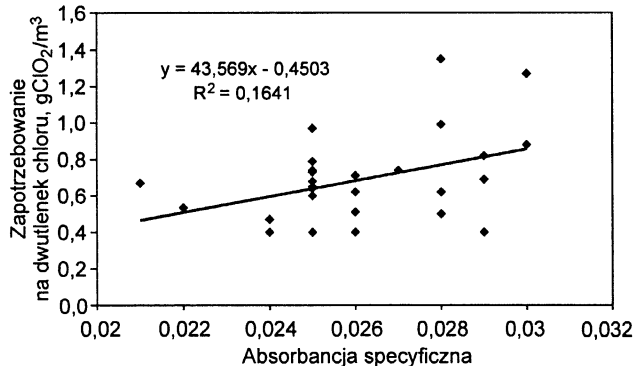


Rys. 4. Korelacja pomiędzy zapotrzebowaniem wody na dwutlenek chloru a zawartością ogólnego węgla organicznego

Absorbancja określona przy długości fali 254 nm może być miarą zawartości ugrupowań aromatycznych w strukturach substancji organicznych, a więc tych, które zwykle atakowane są przez utleniacze. Niestety, nie stwierdzono istotnej korelacji pomiędzy absorbancją określoną przy długości fali 254 nm i zapotrzebowaniem wody na dwutlenek chloru.

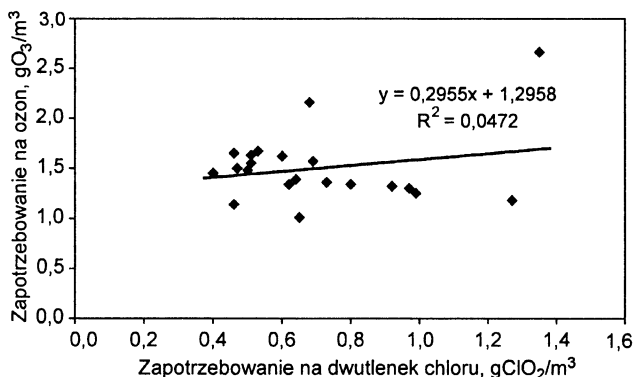
Kolejnym proponowanym parametrem zastępczym była absorbancja specyficzna (SUVA), zdefiniowana jako stosunek

absorbancji przy długości fali 254 nm do zawartości ogólnego węgla organicznego. Zapotrzebowanie wody na dwutlenek chloru nie korelowało jednak ani z absorbancją zmierzoną przy długości fali 254 nm, ani z absorbancją specyficzną (rys. 5), co oznacza, że nie mogą być one parametrami zastępczymi dla oznaczenia zapotrzebowania wody na dwutlenek chloru.



Rys. 5. Korelacja pomiędzy zapotrzebowaniem wody na dwutlenek chloru i absorbancją specyficzną

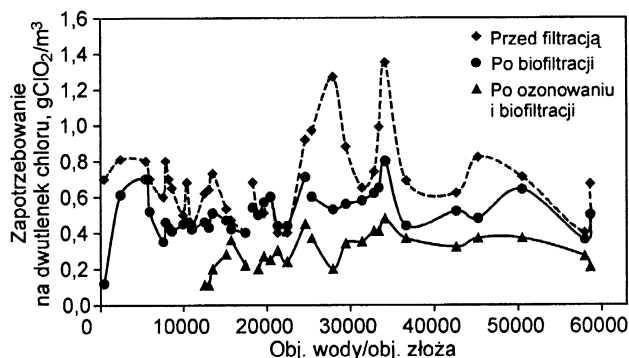
Można założyć istnienie silnej korelacji pomiędzy zapotrzebowaniem wody na oba silne utleniacze, jakimi są ozon i dwutlenek chloru, opartą m.in. na tworzeniu przez nie identycznych produktów utleniania. Oznaczenie zapotrzebowania wody na ozon jest mniej pracochłonne i trwa znacznie krócej, niż oznaczenie zapotrzebowania wody na dwutlenek chloru, w związku z czym uznano za celowe określenie korelacji pomiędzy nimi. Pokazany na rysunku 6 wykres zapotrzebowania wody na dwutlenek chloru w funkcji zapotrzebowania wody na ozon wskazuje jednak na brak korelacji między tymi parametrami, co oznacza, że również zapotrzebowanie wody na ozon nie może być brane pod uwagę jako parametr zastępczy. Przyczyną braku korelacji pomiędzy zapotrzebowaniem wody na ozon a zapotrzebowaniem na dwutlenek chloru należy upatrywać w różnej kinetyce obu procesów utleniania. Ozon i dwutlenek chloru reagują podobnie, lecz reakcje z udziałem dwutlenku chloru wymagają znacznie dłuższego czasu (ok. 24+48 godz.), aby utlenić substancje organiczne w podobnym stopniu jak ozon w ciągu 10 min [3].



Rys. 6. Korelacja pomiędzy zapotrzebowaniem wody na ozon i zapotrzebowaniem na dwutlenek chloru

Poszukiwania takiego sposobu uzdatniania wstępnie odzalonej i odmanganowanej wody, aby maksymalnie obniżyć i ustabilizować jej wysokie i zmienne zapotrzebowanie na dwutlenek chloru polegały na wypróbowaniu i porównaniu dwóch wariantów technologii uzdatniania. Oba oparte były na zastosowaniu procesu biosorpcji w złożu biologicznie aktywnych

filtrów węglowych, przy czym pierwszy oparty był wyłącznie na biosorpcji, a drugi na biosorpcji poprzedzonej ozonowaniem. Na rysunku 7 przedstawiono porównanie zapotrzebowania wody na dwutlenek chloru przed i po uzdatnieniu według wariantu pierwszego (bez ozonowania) i według wariantu drugiego, tj. biosorpcji poprzedzonej ozonowaniem. W obu wypadkach zapotrzebowanie wody uzdatnionej na dwutlenek chloru było niższe, niż wody nie uzdatnionej, przy czym w wypadku drugiego wariantu parametr ten był niższy niż w pierwszym i charakteryzował się znaczną stabilnością, niezależną od zapotrzebowania wody surowej na dwutlenek chloru.



Rys. 7. Zmiany zapotrzebowania wody na dwutlenek chloru w procesach biofiltracji oraz ozonowania i biofiltracji (węgiel aktywny Norit)

## Wnioski

◆ Nie stwierdzono korelacji pomiędzy zapotrzebowaniem wody na dwutlenek chloru i zawartością ogólnego węgla organicznego, utlenialnością, absorbancją przy długości fali 254 nm, absorbancją specyficzną, a także zapotrzebowaniem na ozon. Żadnego z tych oznaczeń nie można zastosować jako parametru zastępczego w stosunku do oznaczenia zapotrzebowania wody na dwutlenek chloru.

◆ Problem zapewnienia właściwego, tj. zgodnego z zapotrzebowaniem dawkowania dwutlenku chloru – jako dezynfektanta – należy rozwiązać poprzez zastosowanie procesu uzdatniania nie tylko obniżającego, ale również stabilizującego zapotrzebowanie wody na dwutlenek chloru. Takim procesem jest ozonowanie i następująca po nim filtracja wody przez biologicznie aktywne filtry węglowe.

*Badania zaprezentowane w artykule zostały sfinansowane przez Poznańskie Wodociągi i Kanalizację sp. z o.o. w Poznaniu oraz ze środków KBN (grant nr 3TO9B00617).*

## LITERATURA

1. W. J. MASSCHELEIN: Unit Processes in Drinking Water Treatment. Marcel Dekker Inc., New York–Basel–Hong Kong 1992.
2. Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne. Praca zbiorowa pod red. J. NAWROCKIEGO i S. BIŁOZORA. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Poznań 2000.
3. J. ŚWIETLIK, A. DĄBROWSKA, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, S. BIŁOZOR, W. ILECKI, J. NAWROCKI: The organic by-product formation upon the oxidation of natural organic matter fractions with ozone and chlorine dioxide. Proc. International Conference on Ozone, Berlin 2003, pp. 397–412.

4. A. DĄBROWSKA, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: Formation of aldehydes upon ClO<sub>2</sub> disinfection. *Water Research*, 2003, Vol. 37, No. 5, pp. 1161–1169.
5. V. P. OLIVIERI, M. C. SNEAD, C. W. KRUSE, K. KAWATA: Stability and effectiveness of chlorine disinfectants in water distribution systems. *Environmental Health Perspectives*, 1986, Vol. 69, p. 15.
6. A. L. THOMPSON, N. O. MATTHEWS, A. J. MITTL, D. M. OWEN: Chlorite and chlorate residuals in the distribution system. *Proc. Water Quality Technology Conference; Advances in Water Analysis and Treatment*. St. Louis 1988, pp. 305–326.
7. S. BIŁOZOR i in.: Wpływ parametrów ozonowania wody podziemnej na charakterystykę substancji organicznych i powstawanie produktów ubocznych. *Ochrona Środowiska*, 2001, nr 3, ss. 37–40.

---

**Biłozor, S., Dąbrowska, A., Ilecki, W., Raczyk-Stanisławiak, U., Świetlik, J., Nawrocki, J. Effect of Ozonation and Biosorption on the Decrease and Stabilization of Chlorine Dioxide Demand in Water Treatment. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, No. 3, pp. 41–44.**

**Abstract:** The paper specifies the contributors to the high and variable chlorine dioxide demand and points out the concomitant

risk that the final extent of disinfection will be insufficient. The study has revealed a lack of correlation between chlorine dioxide demand and total organic carbon, SUVA and ozone demand. Ozonation followed by biofiltration through active carbon filters provides not only a decrease but also a stabilization of the chlorine dioxide demand.

**Keywords:** Biosorption, ozonation, chlorine dioxide demand.