

Urszula Olsińska

## Charakterystyka metod zapobiegania powstawaniu bromianów(V) w wodzie przeznaczony do spożycia

Ozon jest utleniaczem chemicznym, który ma szerokie zastosowanie zarówno w technologii oczyszczania wody przeznaczony do spożycia, jak i ścieków bytowo-gospodarczych oraz przemysłowych [1]. Podobnie jak inne związki o wysokim potencjale utleniająco-redukcyjnym, ozon reaguje z licznymi zanieczyszczeniami i domieszkami zawartymi w wodzie. Podczas ozonowania, obok reakcji zasadniczych do osiągnięcia założonego celu, zachodzą także reakcje, w wyniku których powstają między innymi związki o działaniu toksycznym dla organizmów żywych, mające ujemny wpływ na jakość oczyszczonej wody. Do nieorganicznych produktów ubocznych rozpatrywanego procesu, niepożądanych z punktu widzenia jakości wody przeznaczony do spożycia, należy zaliczyć między innymi bromiany(V) i pochodne metanu zawierające atomy bromu (THM-Br) – głównie trójbromometan [2–4]. Warunkiem tworzenia się tych związków jest obecność bromków w wodzie poddanej działaniu ozonu, a w wypadku THM-Br – dodatkowo obecność naturalnych związków organicznych. Bromki w wodach występują w ilościach od kilku mg/m<sup>3</sup> do kilku g/m<sup>3</sup> [2–5], a więc na ogół wyraźnie mniejszych niż chlorki. Stosunek zawartości bromków do chlorków w wodach powierzchniowych utrzymuje się w zakresie 1,19÷9,50 mgBr<sup>-</sup>/gCl<sup>-</sup> [5–7], a w podziemnych w przedziale 2,35÷10,06 mgBr<sup>-</sup>/gCl<sup>-</sup> [5, 8, 9] (wartości maksymalne dotyczą ujęć wody narażonych na dopływ ścieków o podwyższonej zawartości bromków oraz Jeziora Galijskiego). Dużą zawartością bromków cechują się przede wszystkim wody w rejonach narażonych na intruzję wód słonych [10], wód słonawych z kopalń potasu i węgla kamiennego [4, 11] oraz ścieków z przemysłu chemicznego.

Zawartość bromianów(V) w wodach naturalnych rzadko przekracza 2 mgBrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>, a po ozonowaniu wody zawierającej bromki (do około 200 mgBr<sup>-</sup>/m<sup>3</sup>) mieści się w przedziale 0,4÷60 mgBrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup> [2, 12–16], przy czym ilość ta może wzrosnąć nawet do 80 mgBrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup> przy zawartości bromków do 600 mgBr<sup>-</sup>/m<sup>3</sup>. Zawartość bromianów w wodzie zależy jednak nie tylko od ich początkowej ilości, ale także od wartości innych wskaźników jakości wody [3, 14] i warunków procesowych [17]. Bromiany(V), które powstają w wyniku reakcji utleniania bromków ozonem cząsteczkowym i reakcji rodnikowych z produktami jego rozpadu w środowisku wodnym [1, 4, 18, 19], zaliczane są do potencjalnych kancerogenów (czynników stwarzających potencjalne zagrożenie nowotworowe dla człowieka, z wystarczającymi dowodami

rakotwórczości u zwierząt [20]). Bromiany(V) wywołują raka nerek i tarczycy oraz raka błony śluzowej jąder u szczurów, natomiast u myszy i królików raka nerek. Powstawanie komórek nowotworowych w nerkach po podaniu bromianów(V) zachodzi prawdopodobnie na skutek utlenienia lipidów w błonie komórkowej i wytworzenia aktywnych grup nadtlenkowych, zdolnych do niszczenia kwasu dezoksyrybonukleinowego [21, 22]. Znane są jednak prace wskazujące na szkodliwy wpływ bromianu potasu również na geny ludzkie [23].

Wyniki dotychczasowych badań nad toksycznością bromianów(V) pozwoliły na oszacowanie ryzyka wystąpienia u statystycznej dorosłej osoby choroby nowotworowej w wyniku spożywania w ciągu życia wody w ilości 2 dm<sup>3</sup>/d o zawartości bromianów 5 mgBrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup> i 0,5 mgBrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup> odpowiednio rzędu 10<sup>-4</sup> i 10<sup>-5</sup> [22]. Ze względu na ograniczony dostęp do aparatury kontrolno-pomiarowej (umożliwiającej oznaczenie ilości jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> poniżej wartości 1 mg/m<sup>3</sup>) i brak jednoznacznych wytycznych dotyczących metod usuwania bromianów(V), Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) przyjęła tymczasowo ich dopuszczalną zawartość w wodzie przeznaczony do spożycia w ilości 10 mg/m<sup>3</sup> [24]. Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (U.S. EPA) zaproponowała utrzymanie dopuszczalnej ilości bromianów 10 mg/m<sup>3</sup>, ustalając równocześnie ich maksymalną zawartość równą 0,01 mgBrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>, która docelowo powinna być równa zeru [25]. Analogiczną zasadę przyjęto w 1995 r. w Unii Europejskiej. Dopuszczalna zawartość bromianów w wodzie przeznaczony do spożycia równa 10 mgBrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup> została powtórzona w dyrektywie 98/83/EC [26] oraz rozporządzeniu Ministra Zdrowia [27]. W obu dokumentach zaleca się także dążenie do osiągnięcia mniejszych zawartości bromianów w wodzie, bez ujemnego wpływu na jej dezynfekcję.

Z tych względów prowadzone są liczne badania nad możliwością wyeliminowania bromianów(V) z wody przeznaczony do spożycia. Działania mające na celu ograniczenie negatywnego zjawiska, jakim jest powstawanie substancji szkodliwych podczas oczyszczania wody, powinny być skierowane w pierwszej kolejności na wybór lub zmianę źródła wody, a następnie dobór właściwej technologii jej oczyszczania, w tym sposobu dezynfekcji i usuwania prekursorów produktów ubocznych tego procesu.

Niniejsza praca zawiera przegląd metod zapobiegania powstawaniu bromianów(V) podczas ozonowania wody zawierającej bromki. Ponadto podjęto próbę oceny możliwości zastosowania różnych rozwiązań technologicznych w układach oczyszczania wody przeznaczony do spożycia. Do metod umożliwiających przynajmniej częściowe ograniczenie powstawania bromianów w wodzie należą przede

wszystkim usuwanie bromków przed poddaniem wody działaniu ozonu, zmniejszenie zapotrzebowania wody na ozon, obniżenie wartości pH wody, dawkowanie amoniaku, ozonowanie połączone z dawkowaniem nadtlenku wodoru, ozonowanie katalityczne, zmniejszenie dawek ozonu przy zwiększeniu liczby punktów jego dawkowania, optymalizacja parametrów eksploatacyjnych komór kontaktowych, dawkowanie silnych utleniaczy.

### Optymalizacja parametrów procesowych

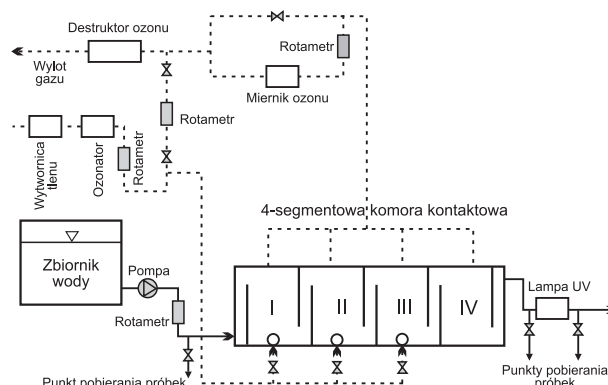
Najprostszym rozwiązaniem problemu powstawania bromianów(V) byłoby ograniczenie dawki ozonu do minimum wymaganego do realizacji celu, w którym jest stosowany [13, 28]. Skuteczne – w pewnym zakresie – może być także skrócenie czasu kontaktu ozonu z wodą, osiągnięte przez zmianę pojemności komory kontaktowej lub modyfikację w sposobie jego dawkowania. Przesunięcie punktu wprowadzenia ozonu z pierwszego do drugiego segmentu komory kontaktowej umożliwi skrócenie czasu kontaktu – zależnie od liczby segmentów – od 25% do 50% [29]. Takie rozwiązanie znalazło na przykład zastosowanie w zakładach wodociągowych zaopatrujących dzielnice Paryża – Ivry i Orly.

Ta prosta metoda kontroli procesu powstawania bromianów(V) jest atrakcyjna, ponieważ nie powoduje dodatkowych kosztów, lecz jej wdrożenie w praktyce może być problematyczne. Zmniejszenie dawki ozonu lub skrócenie czasu kontaktu ze względu na powstawanie bromianów(V) może kłócić się z warunkami koniecznymi do przeprowadzenia skutecznej dezynfekcji wody czy też osiągnięcia założonego stopnia rozkładu zanieczyszczeń organicznych, w szczególności mikrozanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego, na przykład pestycydów [30]. Tym niemniej, w każdym indywidualnym przypadku należy dążyć do precyzyjnego ustalenia zapotrzebowania wody na ozon i minimalizacji jego pozostałej ilości w wodzie, a gdy ozon jest stosowany jako środek dezynfekcyjny – do zachowania minimalnej wartości iloczynu zawartości ozonu pozostałego i czasu kontaktu, niezbędnej do zapewnienia bezpieczeństwa sanitarnego wody.

### Ozonowanie wieloetapowe

Jednym z alternatywnych rozwiązań mających na celu zmniejszenie potencjału tworzenia się bromianów(V) w wodzie jest kontrola warunków hydrodynamicznych w reaktorach przeznaczonych do realizacji procesów utleniania/dezynfekcji. Zmianę parametrów hydraulicznych można osiągnąć między innymi przez rozdzielenie strumienia gazu do kilku segmentów komory kontaktowej, a więc zastosowanie ozonowania wieloetapowego małymi dawkami [13, 17, 31, 33]. W przypadku typowej czterosegmentowej komory kontaktowej z drobnopęcherzykowym wprowadzeniem gazu (rys. 1) – poza równomiernym jego rozdziałem do pierwszego, drugiego i trzeciego segmentu (tab. 1, wariant I, II, III) – można rozważyć wariant ze strumieniem gazu kierowanym tylko do pierwszego segmentu (I), z równomiernym rozdziałem gazu do pierwszego i drugiego segmentu (I, II) lub też pierwszego i trzeciego segmentu (I, III) komory.

Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 1, zwiększenie liczby punktów wprowadzania gazu spowodowało przesunięcie charakterystyki hydrodynamicznej



Rys. 1. Schemat stanowiska do badań laboratoryjnych [33]  
Fig. 1. Experimental setup for laboratory testing [33]

komory od charakterystyki reaktora z mieszaniem w kierunku charakterystyki reaktora z przepływem tłokowym i jednocześnie zmianę ilości ozonu pozostającego w fazie ciekłej w jej poszczególnych segmentach. W konsekwencji regulacji podlega wartość iloczynu zawartości ozonu pozostającego (c) i średniego rzeczywistego czasu (t) przebywania elementów fazy ciekłej (określanego także jako ekspozycja ozonu). W wielosegmentowych komorach kontaktowych iloczyn c·t osiąga zwykle największą wartość przy równomiernym rozdziale gazu między kolejne segmenty komory, gdy jest obliczany na podstawie ilości ozonu pozostającego w odpływie z komory kontaktowej i całkowitego czasu kontaktu. Jednak rzeczywisty czas kontaktu wody z ozonem w analizowanych wariantach był różny, podobnie jak zróżnicowana była zawartość ozonu pozostającego w kolejnych segmentach komory kontaktowej. Skrócenie czasu reakcji części wprowadzonego ozonu z domieszkami wody, wraz ze zmniejszeniem zawartości ozonu pozostającego w pierwszym segmencie (warianty I i III), skutkowało najmniejszą wartością ekspozycji ozonu, a tym samym najmniejszą ilością bromianów(V) w oczyszczonej wodzie. Obserwowane zmniejszenie ilości powstających bromianów(V) – w porównaniu z wariantem I – mieściło się w zakresie od 35% do 54%.

Należy również podkreślić, że zmiana wartości strumienia objętości gazu, przy tej samej wartości strumienia objętości wody, spowodowała zwiększoną dyfuzję ozonu z fazy gazowej do fazy ciekłej, a w konsekwencji większą ekspozycją ozonu i większą zawartość bromianów(V) w oczyszczonej wodzie. Dane zamieszczone w tabeli 1 wskazują na duże znaczenie sumarycznej ekspozycji ozonu w powstawaniu bromianów(V). Pokazana na rysunku 2 zależność tych dwóch parametrów, w przypadku wody o zawartości bromków  $53 \text{ mgBr}^-/\text{m}^3$  oraz po jej zwiększeniu odpowiednio do  $80 \text{ mgBr}^-/\text{m}^3$  i  $150 \text{ mgBr}^-/\text{m}^3$ , potwierdziła możliwość utrzymania ilości bromianów(V) poniżej wartości dopuszczalnej w stosunkowo szerokim zakresie wartości iloczynu c·t.

Na uwagę zasługuje fakt, że ozonowanie wieloetapowe nie tylko nie wymaga skomplikowanych zabiegów technologicznych czy stosowania dodatkowych reagentów, co jest jego zaletą, lecz daje także pewne możliwości kontroli powstawania bromianów(V) bez wyraźnego osłabienia potencjału dezynfekcyjnego w stosunku do większości mikroorganizmów (np. do unieszkodliwienia 99% bakterii *Escherichia coli* wystarcza wartość iloczynu c·t równa  $0,02 (\text{gO}_3/\text{m}^3)\text{min}$ , natomiast w przypadku inaktywacji wirusów na poziomie 99,9% –  $0,8 (\text{gO}_3/\text{m}^3)\text{min}$ , a cyst *Giardia lamblia* –  $1,43 (\text{gO}_3/\text{m}^3)\text{min}$  [34]).

Tabela 1. Wpływ parametrów eksploatacyjnych procesu ozonowania na powstawanie bromianów(V) w wodzie [17]  
Table 1. Impact of ozonation operational parameters on bromate formation in water [17]

Wariant	t, min	LD	c <sub>i</sub> , gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	c <sub>II</sub> , gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	c <sub>III</sub> , gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	c <sub>IV</sub> , gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	Σ(c <sub>i</sub> t <sub>i</sub> ), (gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> )min	Bromiany(V), mgBrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /m <sup>3</sup>
Q <sub>w</sub> =0,777 m <sup>3</sup> /h, Q <sub>G</sub> =0,07 m <sup>3</sup> /h								
I	19,5	0,080	0,37	0,23	0,16	0,08	3,13	8,7
I, II	19,8	0,069	0,18	0,19	0,17		2,29	6,5
I, III		0,062		0,11	0,10		0,09	1,79
I, II, III	19,9	0,061	0,15	0,16	0,14	0,08	1,96	5,5
Q <sub>w</sub> =0,777 m <sup>3</sup> /h, Q <sub>G</sub> =0,14 m <sup>3</sup> /h								
I	18,4	0,112	1,80	1,30	0,72	0,21	13,90	12,5
I, II	18,8	0,083	0,90	0,89	0,32	0,12	7,92	7,1
I, III	18,7	0,064	0,92	0,54	0,16	0,07	6,25	5,7
I, II, III	18,9	0,068	0,70	0,69	0,45	0,15	7,26	5,9
Q <sub>w</sub> =1,036 m <sup>3</sup> /h, Q <sub>G</sub> =0,07 m <sup>3</sup> /h								
I	14,9	0,074	0,47	0,29	0,19	0,07	4,97	6,0
I, II	14,8	0,068	0,26	0,27		0,10	4,06	4,8
I, III	14,9	0,050	0,21	0,11	0,16	0,08	2,77	3,4
I, II, III	14,8	0,049	0,16	0,16	0,17	0,11	2,99	3,8
Q <sub>w</sub> =1,036 m <sup>3</sup> /h, Q <sub>G</sub> =0,14 m <sup>3</sup> /h								
I	13,8	0,095	0,73	0,68	0,31	0,10	8,37	15,1
I, II	14,2	0,091	0,30	0,32	0,26	0,17	4,94	11,9
I, III	14,8	0,086	0,27	0,13	0,19	0,13	3,27	9,6
I, II, III	14,6		0,13	0,14	0,15	0,12	3,35	11,6

t – średni rzeczywisty czas kontaktu wody z ozonem (dawka ozonu – 1 gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>) [4]

LD – liczba dyspersji (miara intensywności mieszania) [4]

c<sub>i</sub> – zawartość ozonu pozostałego, mierzona w próbkach wody pobranej na końcu każdego segmentu – I, II, III i IV

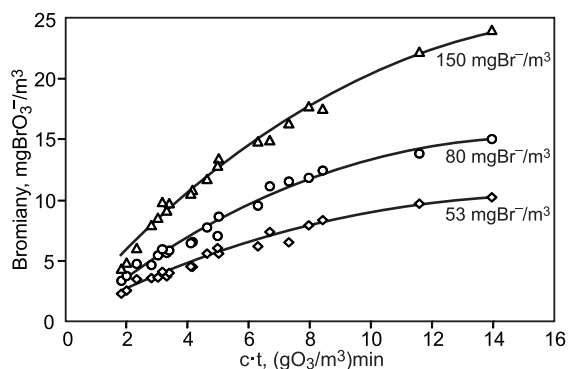
Σc<sub>i</sub>t<sub>i</sub> – sumaryczna ekspozycja ozonu, (g/m<sup>3</sup>)min

Q<sub>w</sub> – strumień objętości oczyszczanej wody, m<sup>3</sup>/h

Q<sub>G</sub> – strumień objętości gazu w warunkach normalnych, m<sup>3</sup>/h

Wskaźniki jakości wody: zawartość bromków – 80 mgBr<sup>-</sup>/m<sup>3</sup>, zawartość rozpuszczonego węgla organicznego – 1,8 gC/m<sup>3</sup>,

temperatura – 287 K, zasadowość ogólna – 168 gCaCO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, pH=7,8



Rys. 2. Zależność zawartości bromianów(V) w wodzie od wartości iloczynu c·t

Fig. 2. Correlation between bromate concentration in water and ozone exposure (c·t)

Zależność tworzenia się bromianów(V) od wartości iloczynu c·t sugeruje kolejne rozwiązanie problemu nadmiernej ilości jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, a mianowicie przez usunięcie ozonu pozostałego na odpływie z komory kontaktowej. W tym celu można rozważyć dawkowanie reduktora, na przykład wodorosiarczany(IV) sodu [29], działającego według reakcji:



Zgodnie z reakcją (1), do redukcji 1 gO<sub>3</sub> potrzeba 2,16 gNaHSO<sub>3</sub>, a zatem do usunięcia 0,1÷0,5 gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> potrzeba odpowiednio 0,216÷1,080 gNaHSO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.

Zużycie reagenta jest względnie małe – na przykład w zakładzie oczyszczania wody o wydajności 1000 m<sup>3</sup>/h wyniesie ono 0,0004÷0,0021 m<sup>3</sup>/h (przy gęstości produktu komercyjnego 520 kg/m<sup>3</sup>). Dawkowanie wodorosiarczany(IV) sodu może spowodować wzrost ilości jonów sodu maksymalnie o 0,24 gNa/m<sup>3</sup> oraz siarczanów o 1,28 gSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/m<sup>3</sup>. Są to ilości pomijalnie małe, w porównaniu do dopuszczalnej zawartości tych jonów w wodzie przeznaczonej do spożycia (250 g/m<sup>3</sup>) [27].

## Usuwanie bromków

Usunięcie bromków z ujmowanej wody, jeżeli jest ona poddawana ozonowaniu wstępnemu, bądź z wody częściowo oczyszczonej, jeśli w ciągu technologicznym przewidywane jest tylko ozonowanie pośrednie, jest najpewniejszą metodą zminimalizowania powstawania wszystkich bromopochodnych produktów ubocznych utleniania i dezynfekcji ozonem. W pierwszym przypadku najkorzystniejszym rozwiązaniem technicznym jest mieszanie strumieni wody o różnych ilościach bromków, co jest możliwe wyłącznie wówczas, gdy istnieją alternatywne źródła zaopatrzenia w wodę. W drugim przypadku konieczne może być rozważenie wykorzystania technik membranowych, przy czym ze względu na wielkość anionu Br<sup>-</sup> (1,87 Å) preferowana jest nanofiltracja. Mikrofiltracja jest nieskuteczna w separacji bromków, a ultrafiltracja mało skuteczna (6%), jakkolwiek w obu tych procesach usuwane są naturalne związki organiczne, będące prekursorami połączeń



bromoorganicznych [35]. Skuteczność nanofiltracji w usuwaniu bromków potwierdzono w badaniach [36], w których uzyskano zmniejszenie zawartości jonów  $\text{Br}^-$  w tym procesie o około 63%. Lepszą skuteczność usuwania bromków z wody zapewnia dializa Donnana – w zależności od zastosowanej membrany anionowymiennej i stężenia roztworu odbierającego wynosi ona 68÷78% [37]. Jednak transport anionów w procesie dializy Donnana, oparty wyłącznie na zachowaniu równowagi Donnana, jest stosunkowo wolny. Szybsza, dzięki wytworzeniu zewnętrznej różnicy potencjału elektrycznego, jest elektrodializa. Ponieważ proces ten, podobnie jak inne procesy membranowe, jest narażony na zmniejszanie się wydajności na skutek akumulacji naturalnych związków organicznych na powierzchni membrany (tzw. fouling organiczny) bądź substancji mineralnych (tzw. scaling) [38], to częściej rozważa się stosowanie elektrodializy odwracalnej. W praktyce można stosować jedno-, dwu-, a nawet trzystopniowe układy wykorzystujące ten proces. Autorzy pracy [39] wykazali, że trzystopniowe układy elektrodializy odwracalnej (skuteczność usuwania bromków 90÷95%) są sprawniejsze w eliminowaniu bromków niż dwustopniowe (skuteczność 75÷85%).

Proces koagulacji z zastosowaniem tradycyjnych koagulantów glinowych i żelazowych jest nieskuteczny w usuwaniu bromków z wody [40–42], przy czym konwencjonalne układy oczyszczania złożone z koagulacji, sedymentacji i filtracji są skuteczne w usuwaniu naturalnych związków organicznych [43]. Związki te, a w szczególności ich frakcja hydrofobowa, reagując z ozonem i wolnymi rodnikami zmniejszają dostępność utleniaczy w reakcjach z bromkami, lecz jednocześnie mają decydujący wpływ na zapotrzebowanie wody na ozon. W celu bardziej skutecznego usuwania naturalnych związków organicznych z wody przed procesem ozonowania można stosować procesy membranowe. Zastosowanie ultrafiltracji (ciśnienie transmembranowe 2,9 MPa) przez celulozowe membrany kapilarne pozwala na zmniejszenie zawartości ogólnego węgla organicznego w zakresie od 57% do 74%, a absorbancji w nadfiolecie o 67÷87% [35]. Równoczesne usunięcie naturalnych związków organicznych (OWO – 82÷87%) i bromków (17÷35%) zapewnia natomiast nanofiltracja przez poliamidowe membrany spiralne o granicznej rozdzielczości 200÷300 Da [35]. W celu ograniczenia zjawiska blokowania membran przez związki organiczne w układzie technologicznym przed membranami można stosować szerokoporowate aniony usuwające substancje organiczne.

Do ograniczenia zapotrzebowania wody na ozon, poprzez usunięcie substancji organicznych występujących w postaci anionów, może być przydatna silnie zasadowa makroporowata żywica anionowymienna MIEX<sup>®</sup> [44] regenerowana chlorkiem sodu, charakteryzująca się dużą zawartością czwartorzędowych grup amoniowych i obecnością składnika magnetycznego, który umożliwia jej szybkie odseparowanie od oczyszczanej wody. Proces MIEX<sup>®</sup>DOC zapewnia wysoki stopień usunięcia zarówno rozpuszczonego węgla organicznego (do 93%) oraz zmniejszenia wartości absorbancji w nadfiolecie (do 95%), jak i bromków (do 64%) [45], przy czym stopień usunięcia bromków zwiększa się wraz ze wzrostem ich zawartości w wodzie, a maleje ze wzrostem zasadowości i ilości siarczanów [46, 47]. Wysoką sprawność technologii MIEX<sup>®</sup>DOC w kontroli powstawania bromianów(V) można osiągnąć nawet w przypadku nieoczyszczonej wody rzecznej o odczynie zasadowym (pH=8,1), przy dużej zawartości bromków (900 mgBr<sup>-</sup>/m<sup>3</sup>), małej zasadowości ogólnej (15 gCaCO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>) i niewielkiej zawartości związków organicznych ([OWO]=6,16 gC/m<sup>3</sup>,

[RWO]=5,89 gC/m<sup>3</sup>), po zastosowaniu dawki żywicy wynoszącej 8 dm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Znaczne zmniejszenie zawartości węgla organicznego (zarówno frakcji hydrofobowej, jak i hydrofilowej) pozwala na istotne ograniczenie wymaganej dawki ozonu, co w połączeniu z obniżeniem zawartości bromków skutkuje istotnym ograniczeniem tworzenia się bromianów(V). W cytowanych badaniach wykazano, że zawartość bromianów(V) po procesie ozonowania w wodzie wstępnie oczyszczonej za pomocą żywicy MIEX<sup>®</sup> nie przekroczyło 1 mgBrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup> (przy stosunkowo dużej ilości ozonu pozostałego – 0,35 gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>), podczas gdy po ozonowaniu w identycznych warunkach wody surowej ich zawartość wynosiła 20 mgBrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup> [45].

## Korekta wartości pH wody

Dalsze możliwości kontroli ilości jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> wynikają z chemizmu procesu ozonowania, który zmienia się wraz z wartością pH środowiska reakcji. Zmienia się między innymi reaktywność potencjalnych substratów reakcji z ozonem i produktami jego rozpadu. Na ogół zwiększenie wartości pH wody skutkuje wzrostem wydajności tego procesu, w tym także powstawania bromianów(V). Badania przeprowadzone przez autorów prac [13, 14, 48–50] wskazują, że pH wody jest jednym z najistotniejszych wskaźników kontrolujących wydajność reakcji, których produktami są bromiany(V) i THM-Br. Ograniczone wytwarzanie BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> w wyniku obniżenia pH wody można tłumaczyć zarówno przesunięciem równowagi kwasowo-zasadowej układu HOBr/OBr<sup>-</sup> w kierunku znacznie mniej reaktywnej w stosunku do ozonu cząsteczkowej formy protonowanej, jak i mniejszą ilością rodników <sup>•</sup>OH w wodzie o odczynie kwasowym. Formą pośrednią w procesie utleniania bromków przez ozon do bromianów(V) są bromiany(I), które w wodzie o kwasowym odczynie w znacznej części ulegają protonowaniu do kwasu bromowego(I) i w ten sposób są maskowane przed dalszą reakcją z ozonem [18]. Jednak utlenianie form OBr<sup>-</sup> przez cząsteczki O<sub>3</sub> nie jest dominującą ścieżką kinetyczną w tworzeniu bromianów(V) przy pH=6÷8 [3, 51]. Dlatego przy zmianie wartości pH od 8 do 6 większą rolę odgrywa wyhamowanie reakcji rodnikowych wynikające z mniejszej ilości rodników <sup>•</sup>OH w wodzie o odczynie kwasowym.

W praktyce zakładów oczyszczania wody obniżenie pH pozwala na zmniejszenie ilości powstających bromianów(V) o około 50% [52], przy czym kwasowy odczyn wody sprzyja nie tylko ograniczeniu powstawania tych związków, ale stwarza także korzystne warunki do skutecznej dezynfekcji wody. Ułatwia bowiem utrzymanie na wymaganym poziomie wartości iloczynny zawartości ozonu pozostałego i czasu kontaktu (c·t) przy mniejszych dawkach ozonu, dzięki ograniczeniu zjawiska samorzutnego rozpadu cząsteczek ozonu w zakresie małych wartości pH (inaktywacja mikroorganizmów zachodzi pod wpływem ozonu cząsteczkowego).

Korekta pH wody jest zabiegiem technologicznym stosunkowo skutecznym w usuwaniu bromianów(V), jednak kwasowy odczyn sprzyja tworzeniu połączeń bromoorganicznych innych niż THM-Br [50]. Ponadto metoda ta może być nieekonomiczna, jeżeli konieczna jest powtórna korekta pH w celu zmniejszenia agresywności wody oraz w przypadku wód o dużej buforowości [13, 14]. Nie powinna być też stosowana tam, gdzie ozon jest stosowany do usunięcia z wody związków rozkładanych, głównie w reakcjach rodnikowych (np. pestycydów [30]).

## Amonizacja wody

Podobną skuteczność w zapobieganiu tworzenia się bromianów(V) można osiągnąć poprzez poprzedzającą proces ozonowania amonizację wody. Dawkowanie amoniaku jest – obok korekty pH – uznawane za jedną z podstawowych metod kontroli powstawania bromianów(V) [3, 14, 52, 53]. Metoda ta polega na szybkiej, odwracalnej, reakcji amoniaku z HOBr (reakcja podstawienia elektrofilowego) i o trzy rzędy wolniejszej reakcji z OBr<sup>-</sup>, których produktem jest monobromoamina (NH<sub>2</sub>Br) [54], mogąca dalej reagować z wolnym bromem do wytworzenia dwubromoaminy (NHBr<sub>2</sub>) i trójbromoaminy (NBr<sub>3</sub>) [55]. Reakcje odwrotne są bardzo wolne [54, 55], zatem ich znaczenie w bilansie masy wolnego bromu można uznać za marginalne. Rodzaj bromoaminy występującej w rozcieńczonym roztworze wodnym zależy od wartości jego pH oraz stosunku stężeń molowych amoniaku i bromu. Według danych literaturowych [56], w typowym – w przypadku wody przeznaczonej do spożycia – zakresie pH=6,5÷8,5 i stosunku stężeń molowych [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/[Br<sup>-</sup>] < (1;10) powstaje głównie NHBr<sub>2</sub>, podczas gdy przy większych jego wartościach przeważa powstawanie NH<sub>2</sub>Br.

Rzeczywisty układ reakcyjny jest jednak bardziej złożony, ponieważ dwubromoamina tworzy się również w wyniku dysproporcjonowania NH<sub>2</sub>Br (reakcja odwracalna katalizowana przez naturalnie obecne w wodzie ortofosforany) [57, 58], przy czym jest ona związkami jeszcze mniej trwałym w środowisku wodnym niż NH<sub>2</sub>Br i ulega dalszemu rozpadowi, podobnie jak NBr<sub>3</sub> [55]. Dodatkowo, NH<sub>2</sub>Br i NHBr<sub>2</sub> reagują z ozonem, a produktami tych reakcji są bromki i azotany [59]. Wartości stałych szybkości reakcji ozonu z pierwszo- i drugorzędowymi aminami są mniejsze niż z wolnym bromem [60]. Potencjalnie jest również możliwe utlenianie monobromoaminy w reakcji z rodnikami <sup>•</sup>OH [28].

Maskowanie wolnego bromu – głównych produktów przejściowych w sekwencji reakcji prowadzących do tworzenia jonów BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> [1, 53, 59] – poprzez reakcję z amoniakiem umożliwia zmniejszenie ilości powstających bromianów(V) o 50÷56% [3, 52] w stosunku do ozonowania prowadzonego bez dawkowania amoniaku. Dalsze ograniczenie powstawania bromianów(V) może być nieosiągalne, ponieważ część jonów Br<sup>-</sup> nie ulega hydrolizie i jest utleniana rodnikami <sup>•</sup>OH do <sup>•</sup>Br [1]. Ze względu na złożoność układu reakcyjnego [61] i zależność końcowego efektu amonifikacji od dawki amoniaku, składu fizyczno-chemicznego ozonowanej wody [14, 31, 48, 52, 62] oraz wartości iloczynu c-t [54], zastosowanie tej metody w praktyce powinno być poprzedzone szczegółową analizą każdego indywidualnego przypadku i poparte badaniami pilotowymi. Tym bardziej, że wskutek powolnego rozpadu bromoamin w środowisku wodnym, przy dużej retencji systemu dystrybucji wody, może wystąpić wzrost zawartości azotu amonowego w wodzie docierającej do odbiorców głównie w wyniku dysproporcjonowania monobromoaminy [57].

Skuteczność tej metody można zwiększyć przez zastosowanie sekwencji procesów – wstępne chlorowanie wody w celu utlenienia bromków do kwasu bromowego(I), amonizacja oraz ozonowanie [63]. Badania przeprowadzone przez autorów pracy [64] wskazują, że ilość bromianów(V) powstających w takim systemie oczyszczania wody jest około 10-krotnie mniejsza niż podczas konwencjonalnego

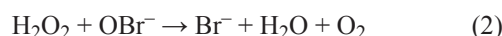
ozonowania. Metoda ta może być w szczególności przydatna, gdy oczyszczana woda charakteryzuje się większą zawartością bromków i wymagane jest zachowanie dużej wartości iloczynu c-t (np. gdy zachodzi konieczność dezaktywacji oocyst *Cryptosporidium parvum*) [64].

## Stosowanie akceptorów rodników wodorotlenowych

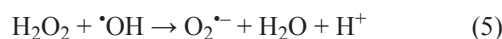
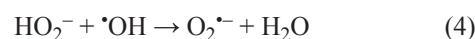
Znaczący udział mechanizmu wolnorodnikowego w tworzeniu bromianów(V) [1, 3, 19, 51], wskazuje na kolejny – teoretycznie możliwy – wariant ograniczenia ich wytwarzania, a mianowicie wprowadzenie do wody akceptorów rodników <sup>•</sup>OH. Skuteczne w tym względzie są takie związki organiczne, jak glukoza, etanol, tert-butanol czy mrówczany [51, 62]. Chociaż dawkowanie tak zwanych wymiataczy rodników umożliwia znaczne zmniejszenie ilości powstających BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> (w przypadku etanolu o 93%, mrówczanów o 83% i tert-butanolu o ponad 98%), to ich zastosowanie w praktyce wodociągowej jest dyskusyjne, ponieważ ich nadmiar musi być całkowicie usunięty z wody przed jej wprowadzeniem do sieci wodociągowej, na przykład w biologicznie aktywnych filtrach węglowych [3]. W przeciwnym razie, jako związki łatwo podatne na biodegradację, mogą się one przyczynić do niekontrolowanego rozwoju mikroorganizmów w systemie dystrybucji. Ponadto wyeliminowanie rodników hydroksylowych może spowodować zmniejszenie skuteczności rozkładu mikrozanieczyszczeń organicznych [30].

## Dawkowanie nadtlenu wodoru

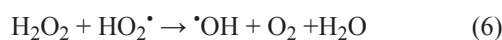
Pewne możliwości kontroli formowania się bromianów w wodzie daje także stosowanie połączonego utleniania ozonem i nadtlakiem wodoru (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), procesu znanego w literaturze pod nazwą peroxone, należącego do grupy procesów pogłębionego utleniania (AOP), których wspólną cechą jest wykorzystanie wysokiego potencjału utleniającego rodników wodorotlenowych. Chemizm procesu oparty jest na inicjowanym przez H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> łańcuchu reakcji prowadzących do wytworzenia rodnika wodorotlenowego poprzez dysocjację H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i reakcję jonu wodoronadtlenkowego (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) z ozonem i kolejnego rodnika, powstającego w łańcuchu reakcji anionu ponadtlenkowego (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) z ozonem z udziałem kationów wodorowych [60] oraz zachodzących równocześnie reakcjach nadtlenu wodoru z wolnym bromem [65, 66]:



Powstawanie rodników <sup>•</sup>OH może ulec spowolnieniu w wyniku reakcji (4) i (5) [67]:



i znacznie wolniejszych reakcji (6) i (7) [1, 68]:



Według badań przedstawionych w pracy [69], H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> spełnia rolę zarówno promotora tworzenia rodników <sup>•</sup>OH, jak i ich akceptora w zależności od jego ilości w wodzie. Dawkowanie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w trakcie procesu ozonowania może

zatem prowadzić zarówno do podwyższenia ilości bromianów(V) [14, 65] (na skutek wzrostu ilości wtórnych utleniaczy odpowiedzialnych za tworzenie  $\text{BrO}_3^-$  zgodnie z mechanizmem rodnikowym), jak i jej obniżenia w wyniku redukcji wolnego bromu do bromków. O tym, który z tych mechanizmów działania  $\text{H}_2\text{O}_2$  przeważa, decyduje między innymi obecność akceptorów wolnych rodników (zasadowość [67], stosunek naturalnych związków organicznych do rozpuszczonego węgla organicznego [28, 70]), temperatura i pH wody [70, 71] oraz takie parametry procesowe, jak dawki nadtlenu wodoru i ozonu czy sposób realizacji procesu  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (np. wybór miejsca dawkowania  $\text{H}_2\text{O}_2$  [4, 32]).

W procesie peroxone powstaje więcej bromianów(V) niż podczas konwencjonalnego ozonowania, gdy zachodzi konieczność zachowania na tym samym poziomie wartości iloczynu  $c \cdot t$  [3, 14, 28, 62]. Tworzą się one wówczas zarówno w reakcjach bezpośredniego, jak i pośredniego utleniania bromków. Jeżeli jednak dawka ozonu pozostaje niezmienna, to w miarę zwiększania dawki  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wskutek przyspieszonego rozpadu cząsteczek ozonu, maleje zawartość ozonu pozostającego i ekspozycja ozonu. Prowadzi to do zmniejszenia ilości powstających bromianów(V). Przy dużych dawkach nadtlenu wodoru rozpad ozonu ulega intensyfikacji [3, 65], przez co znaczenie reakcji utleniania bromków i wolnego bromu przez cząsteczki ozonu staje się marginalne. Jednak, nawet przy bardzo dużych dawkach  $\text{H}_2\text{O}_2$ , nie można wyeliminować tworzenia się bromianów(V) z udziałem rodników  $\text{Br}^\bullet$  [72].

Możliwość kontroli powstawania bromianów(V) w wodzie przez połączenie ozonowania i dawkowania nadtlenu wodoru została doświadczalnie potwierdzona w licznych badaniach [73–78]. Autorzy tych prac wykazali, że w procesie  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  powstaje mniej bromianów(V) niż podczas konwencjonalnego ozonowania wody tą samą dawką ozonu [75, 78], a zwiększenie dawki  $\text{H}_2\text{O}_2$  pozwala na uzyskanie większego stopnia ich eliminacji [65, 73–75]. Proces peroxone umożliwia skuteczne usunięcie z wody tak uciążliwych związków, jak 2-metyloizoborneol (2-MBI), geosmina [76], eter metylowo-tert-butylowy (MTBE) [74], atrazyna [73], związki powodujące tak zwany chlorowy zapach wody [77] i jednocześnie utrzymanie ilości bromianów(V) na poziomie niższym od ich dopuszczalnej zawartości w wodzie przeznaczonej do spożycia.

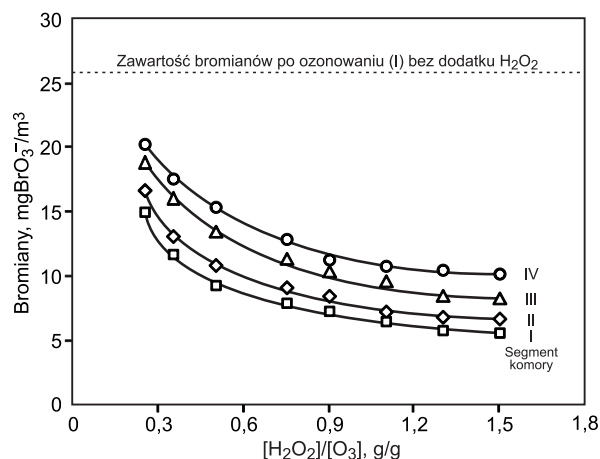
Ograniczenie powstawania jonów bromianowych może być mniej skuteczne, gdy oczyszczana woda charakteryzuje się dużą zasadowością ogólną. Obecne w wodach naturalnych węglany i wodorowęglany przy pH w zakresie 6–9 inhibują reakcje rodnikowe prowadzące do rozpadu ozonu, pełniąc rolę akceptorów rodników wodorotlenowych. Tworzące się w reakcji anionów  $\text{CO}_3^{2-}$  i  $\text{HCO}_3^-$  z rodnikami  $^\bullet\text{OH}$  rodniki  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  i  $\text{HCO}_3^\bullet$ , reagując z wolnym bromem tworzą rodniki  $\text{BrO}^\bullet$ , których rekombinacja prowadzi do powstawania bromianów(III), utlenianych ozonem do bromianów(V). Jednak szybkość tych reakcji jest mniejsza niż reakcji bromków z rodnikami  $^\bullet\text{OH}$  [66, 79]. W procesie peroxone rodniki  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  mogą również być promotorami rozpadu ozonu, ponieważ reagują z nadtlentkiem wodoru powodując powstawanie rodników wodoronadtlenkowych ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), szybko reagujących z cząsteczkami ozonu [79].

Pogłębione utlenianie jest celowe i ekonomicznie uzasadnione wówczas, gdy zachodzi konieczność usunięcia związków niepodatnych lub słabo podatnych na działanie ozonu cząsteczkowego (np. pestycydy, związki odorotwórcze), lecz szybko reagujących z rodnikami  $^\bullet\text{OH}$ . Stąd za

optymalny sposób prowadzenia procesu peroxone uznaje się taki, który wykorzystuje na wstępie selektywny atak ozonu, a następnie nieselektywne reakcje rodnikowe, skuteczne w degradacji mikrozanieczyszczeń.

Badania przeprowadzone przez autorów pracy [32] w reaktorze okresowym wskazują, że w celu skutecznego zmniejszenia wartości absorbancji w nadfiolecie nadtlenu wodoru powinien być dawkowany do wody po 4–8 min od rozpoczęcia ozonowania w ilości odpowiadającej stosunkowi  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{O}_3] \geq 3$ . W tak realizowanym procesie obserwowano wzrost ilości bromianów(V) w miarę zwiększania dawki  $\text{H}_2\text{O}_2$  do poziomu opowiadającego stosunkowi  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{O}_3] \approx 0,3$  (bromiany(V) powstają zarówno w reakcjach bezpośredniego utleniania jonów  $\text{Br}^-$  ozonem cząsteczkowym, jak i pośredniego z udziałem rodników  $^\bullet\text{OH}$ ). W wyniku dalszego zwiększania dawki  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilość powstających jonów  $\text{BrO}_3^-$  wykazuje tendencję malejącą [32]. W układach przepływowych ten sam synergiczny efekt można zaobserwować po przesunięciu punktu dawkowania  $\text{H}_2\text{O}_2$  względem punktu wprowadzenia ozonu, podczas gdy wprowadzenie go w sąsiedztwie wlotu gazu (do strefy intensywnego mieszania) umożliwia ograniczenie ich powstawania [4]. Zmiany zawartości jonów  $\text{BrO}_3^-$  obserwowane w różnych wariantach dawkowania nadtlenu wodoru do komory kontaktowej (rys. 1) przedstawiono na rysunku 3. We wszystkich wariantach stałą dawkę ozonu wprowadzano do segmentu I, natomiast dawkowanie  $\text{H}_2\text{O}_2$  przesuwano od segmentu I kolejno do segmentów II, III i IV. Wzrost ilości bromianów(V), formowanych w kolejnych wariantach pracy komory kontaktowej, można przypisać skróceniu czasu, w którym potencjalnie zachodzą reakcje (2) i (3).

Jednoczesny wpływ na skuteczność metody peroxone tak wielu zmiennych parametrów procesowych wskazuje – podobnie jak w wypadku procesu amonizacji – na konieczność prowadzenia badań przedprojektowych z uwzględnieniem przewidywanych zmian ich wartości (np. sezonowych zmian jakości wody powierzchniowej) w celu ustalenia optymalnych warunków prowadzenia procesu, w tym osiągnięcia równowagi pomiędzy skutecznością usuwania zanieczyszczeń a zawartością bromianów(V) w wodzie. Przedmiotem optymalizacji powinna być również



Rys. 3. Wpływ miejsca dawkowania  $\text{H}_2\text{O}_2$  do komory kontaktowej na powstawanie bromianów(V) (pH=8,2, [RWO]=1,8 gCaCO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, t=287 K, [Zas. og.] = 214 gCaCO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, [O<sub>3</sub>]/[RWO]=0,8, [Br]=126 mgBr/m<sup>3</sup>) [4]

Fig. 3. Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosing point location on bromate formation (pH=8.2, [DOC]=1.8 gC/m<sup>3</sup>, t=287 K, [Total alk.] = 214 gCaCO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, [O<sub>3</sub>]/[DOC]=0.8, [Br]=126 mgBr/m<sup>3</sup>) [4]



zawartość  $\text{H}_2\text{O}_2$  w wodzie po procesie, ponieważ reaguje on z chlorem stosowanym do dezynfekcji. Zatem aby nie dopuścić do wtórnego skażenia mikrobiologicznego wody w systemie dystrybucji, nadmiar  $\text{H}_2\text{O}_2$  musi być usunięty. W razie niemożności uniknięcia przekroczenia dopuszczalnej zawartości jonów  $\text{BrO}_3^-$  w procesie  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  można go zastąpić alternatywnym procesem pogłębionego utleniania, na przykład UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$ , podczas którego jony bromianowe nie powstają [3].

### Dawkowanie utleniaczy

Teoretycznie powstawanie bromianów(V) można skutecznie zahamować dawkując do ozonowanej wody silne utleniacze, na przykład manganian(VII), żelazian(VI) czy szczawiany(VI) [80, 81]. Zastosowanie tych ostatnich pozwala na całkowite wstrzymanie tworzenia się bromianów, nawet podczas ozonowania wody dawką  $2,5 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ , przy początkowej zawartości bromków  $200 \text{ mgBr}^-/\text{m}^3$  [80]. Produkty przejściowe utleniania bromków ( $\text{HBrO}/\text{BrO}^-$ ) i jony  $\text{BrO}_3^-$  są usuwane w wyniku reakcji redukcji i flokulacji przy udziale produktów przejściowych szczawianu(VI) – żelaza(III), żelaza(II), wodorotlenku żelaza(III) i nadtlenu wodoru. Mimo dużej skuteczności tego procesu, jego wdrożenie w skali technicznej uwarunkowane jest potwierdzeniem uzyskanych efektów w obecności związków organicznych w oczyszczanej wodzie. Ze względu na zachodzącą flokulację i powstawanie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , proces ten może znaleźć zastosowanie na etapie ozonowania wstępnego poprzedzającego koagulację, po której stosowana jest sedymentacja/flotacja i filtracja.

### Ozonowanie katalityczne

Zmniejszenie potencjału tworzenia bromianów(V) następuje także podczas ozonowania katalitycznego z wykorzystaniem hydroksytlenków i tlenków metali – getytu ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), akagenitu ( $\beta\text{-FeOOH}$ ), lepidokrokitu ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  i  $\text{CeO}_2$ , spośród których ten ostatni jest najskuteczniejszy. Inhibujące właściwości  $\text{CeO}_2$  zależą od temperatury, w jakiej był wyprażony. W inhibowaniu procesu powstawania jonów  $\text{BrO}_3^-$  lepiej sprawdza się dwutlenek ceru(IV) kalcynowany w temperaturze 723 K, charakteryzujący się wyższym stosunkiem Ce(IV) do Ce(III) niż spiekany w temperaturze 923 K lub 523 K [82]. Uzyskany podczas ozonowania z dodatkiem dwutlenku ceru(IV) efekt katalizy zależy od zawartości bromków, pH wody i w niewielkim stopniu jej temperatury. Jest on znaczący przy  $\text{pH} < 7$  i początkowej zawartości bromków poniżej  $1000 \text{ mgBr}^-/\text{m}^3$  (zmniejszenie ilości bromianów(V) o około 50% przy  $\text{pH}=6,2$  i o 24% przy  $\text{pH}=7,0$ ) [83]. Czynnikiem ograniczającym skuteczność tego procesu są aniony współwystępujące w wodach naturalnych, głównie siarczany [82, 83].

Mechanizm katalitycznego ozonowania z dodatkiem dwutlenku ceru(IV) nie jest oczywisty. Wyniki badań [83] wskazują, że ograniczenie powstawania bromianów(V) można przypisać inhibowaniu utleniania  $\text{HOBr}/\text{OBr}^-$  do  $\text{BrO}^*$  z udziałem rodników wodorotlenowych lub redukcji rodników  $\text{BrO}^*$  do  $\text{HOBr}/\text{OBr}^-$  na powierzchni  $\text{CeO}_2$ , podczas gdy badania przeprowadzone przez autorów pracy [82] wskazują na inhibicję reakcji  $\text{O}_3$  i rodników  $^*\text{OH}$  z wolnym bromem wskutek adsorpcji ozonu i produktów jego rozpadu na powierzchni dwutlenku ceru(IV).

Mimo że ozonowanie prowadzone w obecności wodorotlenków i tlenków metali umożliwia ograniczenie ilości powstających bromianów(V) do wartości dopuszczalnej w przypadku, gdy ich ilość w wodzie po procesie konwencjonalnego ozonowania (bez dodatku katalizatora) sięga  $12\text{--}15 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$ , to ze względu na brak kompleksowego rozwiązania tej technologii nie jest ona stosowana w skali technicznej [84].

### Podsumowanie

Kontrola procesu powstawania bromianów(V) w wodzie poprzez poprawę sprawności procesów poprzedzających ozonowanie (np. koagulacji), optymalizację procesu ozonowania, korektę pH wody, jej amonizację lub dawkowanie nadtlenu wodoru wydaje się być najbardziej skutecznym rozwiązaniem wówczas, gdy stwierdzona lub przewidywana zawartość bromianów(V) w wodzie nie przekracza  $20 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$ . Jeżeli jest ona większa, to konieczne może być włączenie w ciąg technologiczny oczyszczania wody procesów membranowych (nanofiltracja, dializa Donnana, elektrodializa) poprzedzających ozonowanie, w celu usunięcia z niej bromków lub alternatywnie – procesu umożliwiającego usunięcie wcześniej wytworzonych bromianów(V).

Wybór właściwego rozwiązania problemu zwiększonej obecności bromianów(V) w wodzie, ze względu na złożony mechanizm ich tworzenia i jednoczesny wpływ wielu wskaźników jakości wody na skuteczność poszczególnych metod zapobiegania ich powstawaniu, powinien być zawsze poprzedzony badaniami pilotowymi.

### LITERATURA

1. C. von SONNTAG, U. von GUNTEN: Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment – from Basic Principles to Applications. IWA Publishing, London 2012.
2. M. S. SIDDIQUI, G. L. AMY: Factors affecting DBP formation during ozone-bromide reactions. *Journal of American Water Works Association* 1993, Vol. 85, No. 1, pp. 63–72.
3. U. von GUNTEN: Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Research* 2003, Vol. 37, No. 7, pp. 1469–1487.
4. U. OLSIŃSKA: Wpływ parametrów hydraulicznych komór kontaktowych na powstawanie bromianów i THM w wyniku ozonowania wód zawierających bromki. Projekt badawczy nr TO9C-106–14, Gliwice 2000.
5. R. S. MAGAZINOVIC, B. C. NICHOLSON, D. E. MULCAHY, D. E. DAVEY: Bromide levels in natural waters: Its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment. *Chemosphere* 2004, Vol. 57, No. 4, pp. 329–335.
6. U. LUNDSTROM, A. OLIN: Bromide concentration in Swedish precipitation, surface, and ground waters. *Water Research* 1986, Vol. 20, No. 6, pp. 751–756.
7. M. REBHUN, J. MANKA, J. ZILBERMAN: Trihalomethane formation in high-bromide lake Galilee water. *Journal of American Water Works Association* 1988, Vol. 80, No. 6, pp. 84–89.
8. G. CIVELEKOGLU, N. O. YIGIT, E. DIAMADOPOULOS, M. KITIS: Prediction of bromate formation using multilinear regression and artificial neural networks. *Ozone: Science & Engineering* 2007, Vol. 29, No. 5, pp. 353–362.
9. R. C. C. WEGMAN, P. HAMALKER, H. de HEER: Bromide-ion balance of a polder district with large-scale use of methyl bromide for soil fumigation. *Food and Chemical Toxicology* 1983, Vol. 21, p. 361–367.

10. E. AGUS, N. VOUTCHKOV, D.L. SEDLAK: Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: A literature review. *Desalination* 2009, Vol. 237, No. 1–3, pp. 214–237.
11. F. VALERO, R. ARBÓS: Desalination of brackish river water using electro dialysis reversal (ERD): Control of the THMs formation in the Barcelona (NE Spain) area. *Desalination* 2010, Vol. 253, No. 1–3, pp. 170–174.
12. W.H. GLAZE, H.S. WEINBERG, J.E. CAVANAGH: Evaluating the formation of brominated DBP during ozonation. *Journal of American Water Works Association* 1993, Vol. 85, No. 1, pp. 96–103.
13. S.W. KRASNER, J. GRAMITH, B. COFFEY, S. YATES: Impact of water quality and operational parameters on the formation and control of bromate during ozonation. Proc. of the International Workshop on Bromate and Water Treatment, IWSA, Paris 1993, pp. 157–168.
14. M. SIDDIQUI, G. AMY, R. G. RICE: Bromate ion formation: A critical review. *Journal of American Water Works Association* 1995, Vol. 87, No. 10, pp. 58–70.
15. B. LEGUBE, M.M. BOURBIGOT, A. DEGUIN, J.C. KRUTHOF, M. FIELDING, J. MALLEVIALLE, L. MATIA, A. MONTIEL, J. WILBOURNE: A survey of bromate ion in European drinking water. *Ozone Science & Engineering* 1996, Vol. 18, No. 4, pp. 325–348.
16. R. BUTLER, A. GODLEY, L. LYTTON, E. CARTMELL: Bromate environmental contamination: Review of impact and possible treatment. *Critical Reviews in Environmental Science Technology* 2005, Vol. 35, No. 3, pp. 193–217.
17. U. OLSIŃSKA: Influence of contactor hydrodynamic behaviour on the efficiency of the ozonation process. *Polish Journal of Chemical Engineering* 2002, Vol. 4, No. 2, pp. 21–27.
18. W.R. HAAG, J. HOIGNÉ: Ozonation of bromide-containing waters: Kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. *Environmental Science and Technology* 1983, Vol. 17, No. 5, pp. 261–267.
19. A. FISBACHER, G.K. LÖPPENBER, G.C. von SONNTA, T.C. SCHMIDT: A new reactive pathway for bromite to bromate in the ozonation of bromide. *Environmental Science & Technology* 2015, Vol. 49, No. 19, pp. 11714–11720.
20. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. WHO, Vol. 73, Lyon 1999.
21. R.J. BULL, J.A. COTRUVO: Nongenotoxic mechanisms involved in bromate-induced cancer in rats. *Ozone: Science & Engineering* 2014, Vol. 36, No. 5, pp. 419–424.
22. U.S. EPA: Toxicological Review of Bromate (CAS No. 15541-45-4): In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). EPA/635/R-01/002, Washington D.C. 2001.
23. F.F. KAYA, M. TOPAKTAS: Genotoxic effects of potassium bromate on human peripheral lymphocytes in vitro. *Mutation Research* 2007, Vol. 626, No. 1–2, pp. 48–52.
24. WHO Guidelines: Quality for Drinking Water, Vol. 1, Recommendations. WHO, 4<sup>th</sup> ed., Geneva 2011.
25. U.S. EPA: 2012 Edition of the drinking water standards and health advisories. EPA/822-5-12-001, Office of Water, EPA, Washington D.C. 2012.
26. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on Quality of Water Intended for Human Consumption. Official Journal of the European Communities, L330/32, 1998.
27. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dziennik Ustaw RP* 2015, poz. 1989.
28. R. SONG, P. WESTERHOFF, P. MINEAR, G. AMY: Bromate minimization during ozonation. *Journal of American Water Works Association* 1997, Vol. 89, No. 6, pp. 69–78.
29. S. BOULAND, J.P. DUGET, A. MONTIEL: Minimizing bromate concentration by controlling the ozone reaction time in a full-scale plant. *Ozone: Science & Engineering* 2004, Vol. 26, No. 4, pp. 381–388.
30. F.J. BELTRÁN: Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. Taylor & Francis e-Library, 2005.
31. P.A. DANIEL, M.A. ZAFER, P.F. MEYERHOFER: Bromate control: Water quality, engineering and operational considerations. Proc. of the International Workshop on Bromate and Water Treatment, ISWA, Paris 1993, pp. 51–56.
32. J.C. KRUTHOF, E.J. OBERWALD-MULLER, R.T. MEIJERS: Control strategies for the restriction of bromate formation. Proc. of the 12<sup>th</sup> Ozone World Congress, Lille 1995, Vol. 1, pp. 209–222.
33. U. OLSIŃSKA, P. MARKOWICZ: Removal of adsorbable organic halides from water containing bromide ions by conventional and advanced oxidation. *Ozone: Science & Engineering* 2016, Vol. 38, No. 6, pp. 452–464.
34. EPA Guidance Manual: Alternative Disinfectants and Oxidants. United States Environmental Protection Agency, Office of Water, 815-R-99-014, 1999.
35. J.M. LAINÉ, J.G. IJACANGELO, E.W. CUMMINGS, K.E. CARNS, J. MALLEVIALLE: Influence of bromide on low-pressure membrane filtration for controlling DBPs in surface waters. *Journal of American Water Works Association* 1993, Vol. 85, No. 6, pp. 87–99.
36. M.J. PRADOS-RAMIREZ, N. CIBA, M.M. BOURBIGOT: Available techniques for reducing bromate in drinking water. *Water Supply* 1995, Vol. 13, pp. 61–70.
37. S. ŁAKOMSKA, J. WIŚNIEWSKI: Removal of bromide ions from aqueous solution by Donnan dialysis with anion-exchange membranes. *Desalination and Water Treatment* 2013, Vol. 51, No. 7–9, pp. 1705–1711.
38. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. Oficyna Wydawnicza Projprzem-Eko, Bydgoszcz 2005.
39. J.P. van der HOEK, J.A.M.H. HOFFMAN, P.A.C. BONNÉ, D.O. RIJNBENDE: The use of electro dialysis at Amsterdam Water Supply. In: Membrane Technology in Water and Wastewater Treatment. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2000.
40. F. GE, H. SHU, Y. DAI: Removal of bromide by aluminum chloride coagulant in the presence of humic acid. *Journal of Hazardous Materials* 2007, Vol. 147, No. 1–2, pp. 457–462.
41. F. GE, L. ZHU: Effects of coexisting anions on removal of bromide in drinking water by coagulation. *Journal of Hazardous Materials* 2008, Vol. 151, No. 2–3, pp. 676–681.
42. L. KRISTANA, C. JOLL, A. HEITZ: Powdered activated carbon coupled with enhanced coagulation for natural organic matter removal and disinfection by-product control: Application in a Western Australian water treatment plant. *Chemosphere* 2011, Vol. 85, No. 5, pp. 661–667.
43. M.S. SIDDIQUI, G.L. AMY, B.D. MURPHY: Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources. *Water Research* 1997, Vol. 31, No. 12, pp. 3098–3106.
44. E.C. WERT, J.C. EDWARDS-BRANDT, P. SINGER, G.C. BUDD: Evaluating magnetic ion exchange resin (MIEX<sup>®</sup>) pre-treatment to increase ozone disinfection and reduce bromate formation. *Ozone: Science & Engineering* 2005, Vol. 27, No. 5, pp. 371–379.
45. C.J. JOHNSON, P.C. SINGER: Impact of a magnetic resin ion exchange on ozone demand and bromate formation during drinking water treatment. *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 17, pp. 3738–3750.
46. T.H. BOYER, P.C. SINGER: Bench scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors. *Water Research* 2005, Vol. 39, No. 7, pp. 1265–1276.
47. P.C. SINGER, M. SCHNEIDER, J. EDWARDS-BRANDT, G.C. BUDD: MIEX for removal of DBP precursors: Pilot-plant findings. *Journal of American Water Works Association* 2007, Vol. 99, No. 4, pp. 128–139.
48. U. OLSIŃSKA: Modelling of bromate formation in relation to hydrodynamic characteristics of ozone contactors. Environmental Engineering Studies. Polish Research on the Way to the EU. Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York 2003, pp. 109–119.



49. B. LEGUBE, B. PARINET, K. GELINET, F. BERNE, J.P. CROUE: Modeling of bromate formation by ozonation of surface waters in drinking water treatment. *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 8, pp. 2185–2195.
50. M. SIDDIQUI, G. AMY, K. OZEKIN, W. ZHAI, P. WESTERHOFF: Alternative strategies for removing bromate. *Journal of American Water Works Association* 1994, Vol. 86, No. 10, pp. 81–96.
51. M.S. ELOVITZ, U. von GUTEN: Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The  $R_{ct}$  concept. *Ozone: Science & Engineering* 1999, Vol. 21, No. 2, pp. 239–260.
52. U. von GUNTEN, U. PINKERNELL: Ozonation of bromide-containing drinking waters: A delicate balance between disinfection and bromate formation. *Water Science and Technology* 2000, Vol. 41, No. 7, pp. 53–59.
53. U. PINKERNELL, U. von GUNTEN: Bromate minimization during ozonation: Mechanistic considerations. *Environmental Science & Technology* 2001, Vol. 35, No. 12, pp. 2525–2531.
54. J.E. WAJON, J.C. MORRIS: Rates of formation of N-bromo amines in aqueous solution. *Inorganic Chemistry* 1982, Vol. 21, No. 12, pp. 4258–4263.
55. H. GALAL-GORCHEV, J.C. MORRIS: Formation and stability of bromamide, bromimide, and nitrogen tribromide in aqueous solution. *Inorganic Chemistry* 1965, Vol. 4, No. 6, pp. 899–905.
56. D.J. JOHNSON, R. OVERBY: Bromine and bromamine disinfection chemistry. *ASCE Journal of Sanitary Engineering Division* 1971, Vol. 97, No. 5, pp. 617–628.
57. G. W. INMAN, J. D. JOHNSON: Kinetics of monobromamine disproportionation – dibromamine formation in aqueous ammonia solutions. *Environmental Science & Technology* 1984, Vol. 18, No. 4, pp. 219–224.
58. H. LEI, B.J. MARIÑAS, R.A. MINEAR: Bromamine decomposition kinetics in aqueous solutions. *Environmental Science and Technology* 2004, Vol. 38, No. 7, pp. 2111–2119.
59. W.R. HAAG, J. HOIGNÉ, H. BADER: Improved ammonia oxidation by ozone in the presence of bromide ion during water treatment. *Water Research* 1984, Vol. 18, No. 9, pp. 1125–1128.
60. B. LANGLAIS, A. RECKHOW, D.R. BRINK: Fundamental Aspects. Ozone in Water Treatment: Application and Engineering. Lewis Publishers, Chelsea 1991.
61. M.B. HEEB, J. CRIQUET, S.G. ZIMMERMANN-STEFFENS, U. von GUNTEN: Oxidative treatment of bromide-containing waters: Formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds – a critical review. *Water Research* 2014, Vol. 48, pp. 15–42.
62. S.W. KRASNER, W.H. GLAZE, H.S. WEINBERG, P.A. DANIEL, I.N. NAJM: Formation and control of bromate during ozonation of waters containing bromide. *Journal of American Water Works Association* 1993, Vol. 85, No. 1, pp. 73–81.
63. J. NEEMANN, R. HULSEY, D. REXING, E. WERT: Controlling bromate formation during ozonation with chlorine and ammonia. *Journal of American Water Works Association* 2004, Vol. 96, No. 2, pp. 26–29.
64. M.O. BUFFLE, S. GALLI, U. von GUNTEN: Enhanced bromate control during ozonation: The chlorine-ammonia process. *Environmental Science and Technology* 2004, Vol. 38, No. 19, pp. 5187–5195.
65. U. von GUNTEN, J. HOIGNE: Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: Interaction of ozone and hydroxyl radical reactions. *Environmental Science and Technology* 1994, Vol. 28, No. 7, pp. 1234–1242.
66. U. von GUNTEN, Y. OLIVERAS: Kinetics of the reactions between hydrogen peroxide and hypobromous acid: Implication on water treatment and natural systems. *Water Research* 1997, Vol. 31, No. 4, pp. 900–906.
67. H. CHRISTENSEN, K. SCHESTED, H. CORFITZEN: Reactions of radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures. *Journal of Physical Chemistry* 1982, Vol. 86, pp. 1588–1590.
68. U.K. KLÄNING, T. WOLFF: Laser flash photolysis of  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HBrO}$ , and  $\text{BrO}^-$  in aqueous solution. Reactions of Cl and Br atoms. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie* 1985, Vol. 89, pp. 243–245.
69. K. KOSAKA, H. YAMADA, K. SHISHIDA, S. ECHIGO, R.A. MINEAR, H. THSUNO, S. MATSUI: Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by-products. *Water Research* 2001, Vol. 35, pp. 3587–3594.
70. M.S. ELOVITZ, U. von GUNTEN, H.P. KAISER: Hydroxyl radical/ ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity and DOM properties. *Ozone: Science & Engineering* 2000, Vol. 22, No. 2, pp. 123–150.
71. J.C. KRUTHOF, P.C. KAMP, B.W. DUSSERT, S.R. CARTER: Impact of the type of advanced oxidation ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  and  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) on bromate formation. Proceedings of the regional conference 'Ozone Generation and Application to Water and Wastewater Treatment', Moscow 1998, pp. 405–420.
72. U. von GUNTEN, Y. OLIVERAS: Advanced oxidation of bromide-containing waters: Bromate formation mechanisms. *Environmental Science Technology* 1998, Vol. 32, pp. 63–70.
73. U. von GUNTEN, A. BRUCHET, E. COSTENTIN: Bromate formation in advanced oxidation processes. *Journal of American Water Works Association* 1996, Vol. 88, No. 6, pp. 53–65.
74. J.L. ACERO, S.H. HADERLEIN, T.C. SCHMIDT, M.J.F. SUTER, U. von GUNTEN: MTBE oxidation by conventional ozonation and the combination ozone/hydrogen peroxide: Efficiency and bromate formation. *Environmental Science and Technology* 2001, Vol. 35, pp. 4252–4259.
75. A. ARVAI, S. JASIM, N. BISWAS: Bromate formation in ozone advanced oxidation process. *Ozone Science & Engineering* 2012, Vol. 34, No. 5, pp. 325–333.
76. T. MIZUNO, S. OHARA, F. NISHIMURA:  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  process for both removal of odorous algal-derived compounds and of bromate ion formation. *Ozone: Science and Engineering* 2011, Vol. 33, No. 2, pp. 121–135.
77. S. PHATTARAPATTAMAWONG, S. ECHIGO, S. ITOH: Simultaneous control of bromate ion and chlorinous odor in drinking water using an advanced oxidation process ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ). *Ozone: Science and Engineering* 2011, Vol. 33, No. 2, pp. 136–142.
78. T. MYLLYKANGUS, T. NIESSIEN, T. VARTIANINEN: Bromate formation during ozonation of bromide containing waters – a pilot scale study. *Ozone: Science & Engineering* 2000, Vol. 22, No. 4, pp. 487–499.
79. J.L. ACERO, U. von GUNTEN: Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide based advanced oxidation process for drinking water treatment. *Ozone: Science and Engineering* 2000, Vol. 22, pp. 305–328.
80. Q. HAN, H.J. WANG, W.Y. DONG, T.Z. LIU, Y.L. YIN: Suppression of bromate formation in ozonation process by using ferrate(VI): Batch study. *Chemical Engineering Journal* 2014, Vol. 236, pp. 110–120.
81. Z. LIU, Y. CUI, J. CHEN, Z. YAN: The control of bromate formation in ozonation of bromide-containing water. *Desalination and Water Treatment* 2014, Vol. 52, No. 25–27, pp. 4942–4946.
82. Q. WANG, Z. YANG, J. MA, J. WANG, L. WANG, M. GUO: Study on the mechanism of cerium oxide catalytic ozonation for controlling the formation of bromate in drinking water. *Desalination and Water Treatment* 2016, Vol. 57, No. 33, pp. 15533–15546.
83. T. ZHANG, W. CHEN, J. MA, Z. QIANG: Minimizing bromates formation with cerium dioxide during ozonation of bromide-containing water. *Water Research* 2008, Vol. 42, No. 14, pp. 3651–3658.
84. Y. WU, C. WU, Y. WANG, C. HU: Inhibition of nano-metal oxides on bromate formation during ozonation process. *Ozone: Science & Engineering* 2014, Vol. 36, No. 6, pp. 549–559.

**Olsinska, U. Characteristics of Bromate Formation Prevention Methods in Water Intended for Human Consumption. *Ochrona Srodowiska* 2017, Vol. 39, No. 2, pp. 17–26.**

**Abstract:** Bromate content following ozonation of bromide-containing water may range from 0.4 to 60 mgBrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>. Based on toxicological studies, bromates are classified as potential human carcinogens and are subject to legal regulations in many countries. In Europe, since the 25<sup>th</sup> of December 2008 their maximum permissible content in water intended for human consumption must not exceed 10 mgBrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>. As bromates are stable compounds, difficult to remove using conventional water treatment technologies, novel techniques to control their formation in water need to be developed. Technologies meant to control the bromate content in water can be divided into two groups: (1) methods allowing limitation of bromate formation and (2) methods for bromate removal. Methods that may be applied to control the bromate formation in water intended for human consumption are briefly

reviewed herein. Evaluation of progress in their development was performed as well as feasibility of their application in water treatment systems was assessed. The review outlines both the well-known methods (e.g. lowering of pH, water ammonification, bromide removal in conventional water treatment processes, operational parameter optimization, multi-stage ozonation, addition of <sup>•</sup>OH radical scavengers, hydrogen peroxide dosing) and the novel ones (e.g. membrane processes for bromide removal, catalytic ozonation, strong oxidant dosing). Selection of an appropriate solution to the problem of increased bromate presence in water should always be preceded by pilot studies. The main reasons include a complex mechanism of bromate formation and simultaneous effect of various water quality indicators on the effectiveness of different bromate formation prevention methods.

**Keywords:** Tap water, bromate formation control, bromide removal, ozonation optimization, water ammonification, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosing.