

Urszula Olsińska, Antoni Olsiński

Wpływ sposobu dawkowania ozonu i nadtlenu wodoru na stężenie bromianów w wodzie

W wodach zawierających jony bromkowe i jodkowe, poddanych procesowi ozonowania, pojawia się między innymi wolny brom (Br_2), kwas podbromawy (HOBr), jony podbromawe (BrO^-), bromiany (BrO_3^-), wolny jod (I_2), kwas podjodawy (HOI), jony podjodawe (IO^-) i jodany (IO_3^-) [1,2]. Możliwość utleniania jodków, bromków i chlorków przy pomocy ozonu potwierdzają z termodynamicznego punktu widzenia wartości normalnych potencjałów redox (E°) zestawione w tabeli 1, przy czym szybkość reakcji utleniania jest bardzo duża dla jodków, mniejsza dla bromków, a w przypadku chlorków bliska zeru.

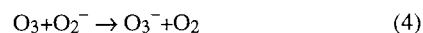
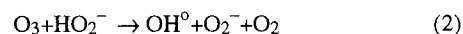
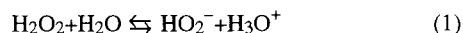
Tabela 1. Zestawienie wartości potencjałów redox [3]

Układ	E°, V
O_3/O_2	2,07
HClO/Cl^-	1,49
HBrO/Br^-	1,33
HIO/I^-	0,99

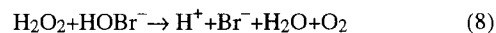
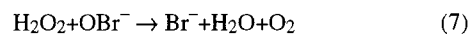
Ozonowanie wód zawierających bromki może zatem prowadzić do powstawania bromianów – związków chemicznych o udokumentowanym działaniu mutagennym i rakotwórczym. Ilość powstających bromianów zależy między innymi od dawki ozonu, czasu kontaktu wody z ozonem, stężenia bromków w wodzie surowej, pH wody, stężenia i rodzaju występujących w wodzie związków organicznych, a także zredukowanych form związków nieorganicznych (NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-} , NO_2^-) [4]. Nadmierna dawka ozonu, wydłużenie czasu kontaktu oraz pH wody w granicach 7,0-8,0 sprzyjają wzrostowi stężenia bromianów przy określonym stężeniu bromków w wodzie surowej.

Proces ozonowania powinien więc być projektowany tak, aby, poza spełnieniem podstawowych celów, możliwa była kontrola przebiegu reakcji prowadzących do formowania się bromianów. Problem wyboru właściwego sposobu ograniczania powstawania bromianów lub ich eliminacji nie został dotychczas jednoznacznie rozwiązany. Do wysuwanych propozycji rozwiązania tego problemu zalicza się m.in. obniżenie pH wody przed procesem ozonowania, dawkowanie amoniaku (wg [3,4] obecność amoniaku daje jedynie efekt opóźnienia), precyzyjny dobór dawki ozonu i czasu kontaktu oraz wprowadzenie wielopunktowego dawkowania ozonu do komór kontaktowych. Istnieje także możliwość usuwania powstałych bromianów w procesie filtracji na złożach granulowanego węgla aktywnego (dla wód o bardzo niskiej zawartości rozpuszczonych związków organicznych) oraz w procesach membranowych, które są jednak dość kosztowne w warunkach krajowych.

Pewne możliwości kontroli formowania się bromianów daje stosowanie połączonego utleniania ozonem i nadtlaniem wodoru. Nadtlenek wodoru dodaje się do wody poddawanej ozonowaniu w celu przyspieszenia rozpadu cząsteczki ozonu z wytworzeniem rodników wodorotlenowych $\text{OH}^\bullet$. Mechanizm ten przedstawiają poniższe reakcje [1]:



Dawkowanie H_2O_2 prowadzi więc do zwiększenia udziału wtórnych utleniaczy w formowaniu bromianów. Jednocześnie H_2O_2 ma właściwości redukcyjne w stosunku do jonów OBr^- [5] i kwasu HOBr [6]:



O tym, który z dwóch zaprezentowanych mechanizmów działania H_2O_2 przeważa, decyduje między innymi obecność akceptorów wolnych rodników (np. naturalnych związków organicznych, węglanów). O końcowym stężeniu jonów BrO_3^- decyduje ponadto przebieg procesu utleniania ozonem cząsteczkowym [4].

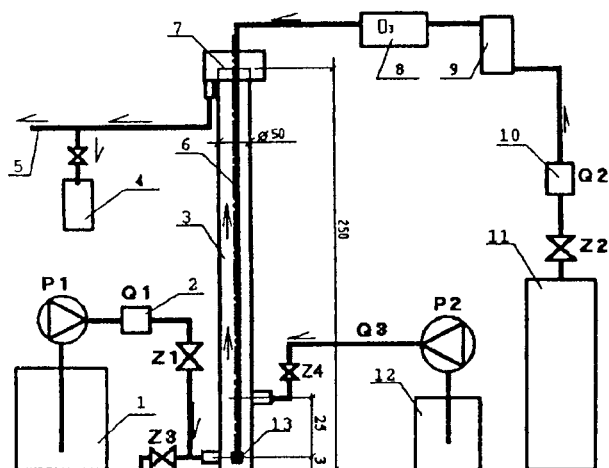
Bardziej obiecującą metodą kontroli przebiegu reakcji utleniania bromków podczas ozonowania jest zapewne właściwy dobór parametrów konstrukcyjnych i hydraulicznych komór kontaktowych ozonu z wodą.

Stanowisko badawcze

Badania prowadzono w układzie przepływowym dla dwóch typów komór kontaktowych ozonu z wodą. Główne elementy stanowiska laboratoryjnego stanowiły: komora kontaktowa, układ zasilania wodą surową, układ przygotowania i dawkowania mieszaniny powietrzno-ozonowej oraz układ dawkowania nadtlenu wodoru.

Cechą wspólną badanych komór były: współprądowy system wprowadzania mieszaniny powietrzno-ozonowej i wody oraz pionowy przepływ wody, natomiast różniły się one kształtem, obecnością perforowanych przegród (komora 2) oraz lokalizacją punktu dawkowania nadtlenu wodoru.

Schematy komór reakcji przedstawione są na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego z komorą nr 1 (1 – zbiornik wody surowej, 2, 10 – rotametry, 3 – komora kontaktowa, 8 – ozonator, 9 – filtr powietrza, 11 – sprężarka, 12 – zbiornik H_2O_2 , 13 – dyfuzor)

Ozon wytwarzano za pomocą ozonatora firmy Sander, model 200, z płynną regulacją wydajności w zakresie 0–200 mg O_3 /h. Powietrze wprowadzano do ozonatora przez osuszacz ze zbiornika sprężonego powietrza, w którym utrzymywano ciśnienie równe 0,3 MPa. Nadtlenek wodoru dawkowano z butli szklanej pompą dawującą o wydajności 0,2 cm³/impuls, z możliwością regulacji częstości impulsów w granicach 25–100 imp./min, oraz wysokości podnoszenia od 2,0 do 10,0 m słupa wody.

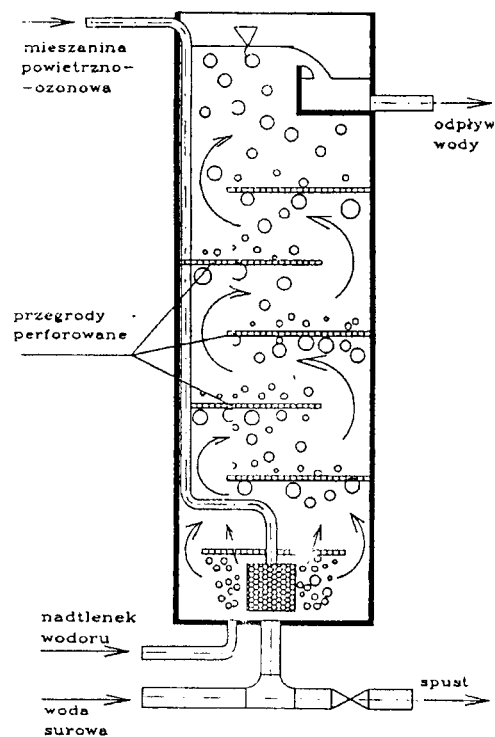
Metody analityczne

Podczas badań kontrolowano pH i temperaturę wody, stężenie ozonu pozostałego oraz bromków i bromianów. W przypadku wód naturalnych oznaczano również ich mętność, barwę, utlenialność, twardość, zasadowość, stężenie jonów żelaza, manganu, chlorków i azotu amonowego. Stężenie ozonu pozostałego oznaczano metodą kolorymetryczną ze wskaźnikiem indygo [1]. Zastosowanie tej metody, w miejsce powszechnie stosowanych metod jodometrycznych, jest szczególnie ważne, gdy w próbce wody występują jony manganu, nadtlenek wodoru, produkty rozpadu ozonu oraz produkty ozonolizy rozpuszczonych w wodzie związków organicznych.

Zawartość bromków oznaczano zmodyfikowaną metodą jodometryczną oraz metodą chromatografii jonowej (tab.2). Do oznaczania stężeń jonów BrO_3^- wykorzystano metodę jodometryczną oraz chromatografię jonową (w przypadku badań prowadzonych dla wód naturalnych). Pozostałe analizy wykonywano zgodnie z procedurami zalecanymi przez Polskie Normy.

Tabela 2. Warunki rozdziału chromatograficznego podczas oznaczania stężeń Br^- i BrO_3^-

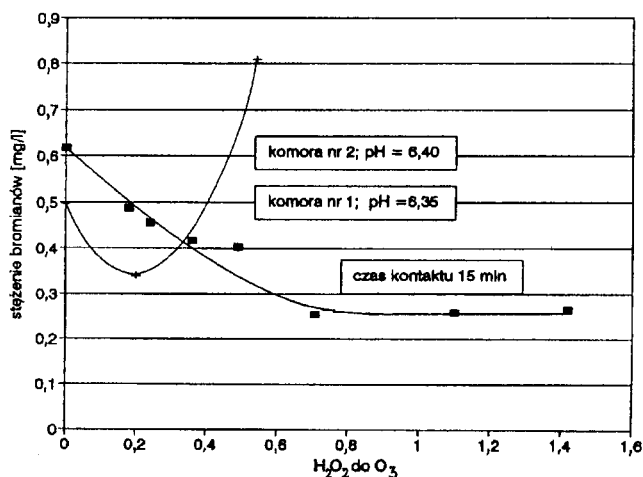
Chromatograf jonowy BIOTRONIK IC 5000		
Warunki rozdziału	Br^-	BrO_3^-
Kolumna rozdzielająca	BT i ANS	BT i AN
Kolumna tłumienia	BT S AG	BT S AG
Eluent	1,7 mM Na_2CO_3 + 1,4 mM $NaHCO_3$	
Przepływ eluentu (cm ³ /min)	0,35	0,25
Ciśnienie eluentu (bar)	35	30
Detektor konduktometryczny	BT 03310	BT 0331



Rys. 2. Schemat komory nr 2

Dyskusja wyników badań

W celu oceny wpływu wprowadzenia dodatkowego mieszania w komorze kontaktowej badania przeprowadzono na wodzie destylowanej preparowanej tak, aby stężenie początkowe jonów Br^- wynosiło 1,5 g/m³. Wodę poddano ozonowaniu w obu komorach, stosując dawkę ozonu równą 2,5 g O_3 /m³, przy zachowaniu czasu kontaktu 15 minut. Uzyskane wyniki (rys.3, $H_2O_2/O_3=0$) sugerują, iż wprowadzenie dodatkowego mieszania może przyczynić się do ograniczenia powstawania bromianów również podczas ozonowania wód naturalnych. Szczegółowe wyjaśnienie wpływu stopnia mieszania na formowanie bromianów podczas ozonowania wód naturalnych zawierających bromki wymaga jednak wnikliwych i kompleksowych badań z uwzględnieniem podstawowych celów stosowania ozonu.



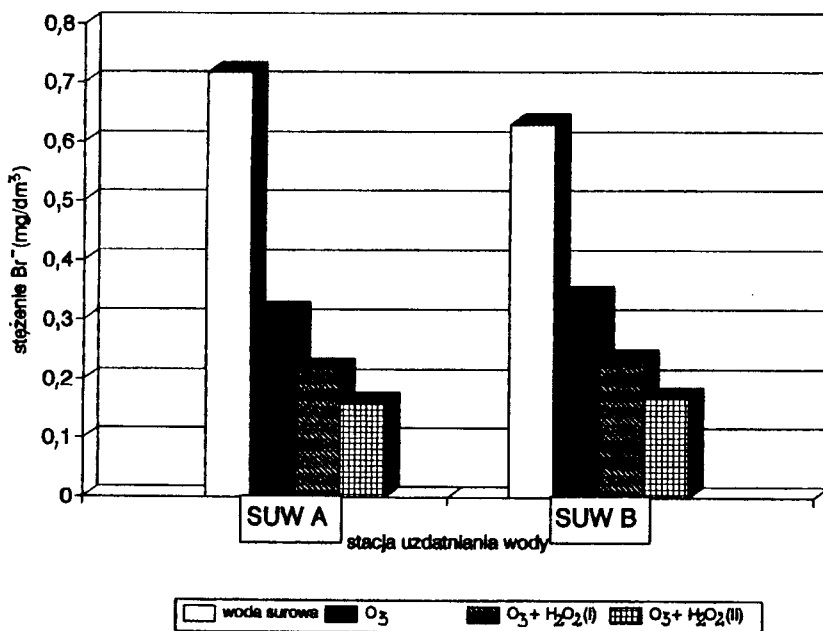
Rys. 3. Stężenia jonów BrO_3^- w zależności od dawki względnej H_2O_2/O_3 i parametrów komór kontaktowych

Wpływ wprowadzenia dodatkowego mieszania na przebieg tworzenia się bromianów sprawdzono także w przypadku, gdy proces utleniania ozonem wspomagany był dawkowaniem nadtlenu wodoru. W wyniku ozonowania połączonego z dawkowaniem nadtlenu wodoru w komorze nr 1 zaobserwowano stałe obniżanie wydajności reakcji utleniania bromków do bromianów wraz ze wzrostem dawki H_2O_2 (rys.3). W komorze stworzono zatem warunki do zajścia reakcji (7) i (8). W przypadku badań przeprowadzonych w układzie z komorą 2 osiągnięto zmniejszenie ilości formowanych bromianów, w porównaniu z ilością powstającą pod nieobecność nadtlenu wodoru, stosując dawki względne $H_2O_2/O_3 \leq 0,2$. Zwiększanie dawki nadtlenu wodoru

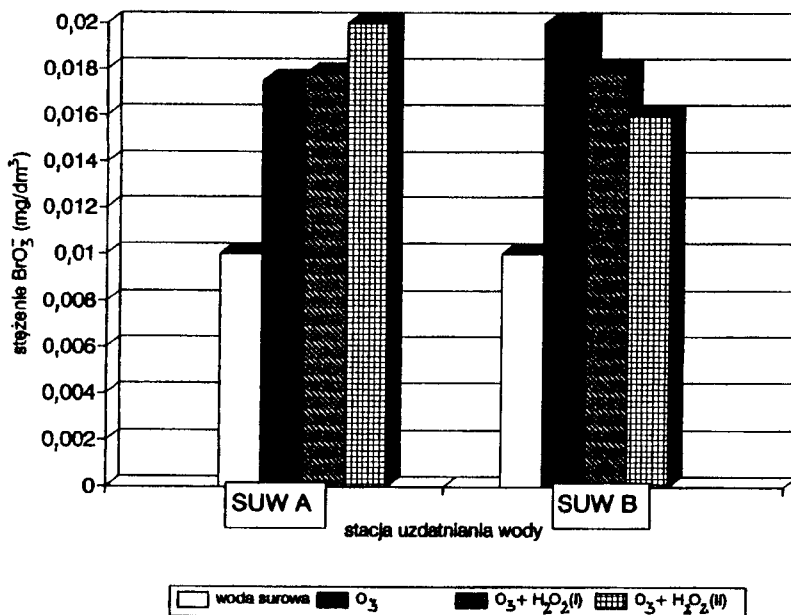
prowadziło do wzrostu stężenia jonów bromianowych aż do wartości przekraczających ich stężenia w wodzie po procesie, w którym stosowano wyłącznie ozon.

Jest prawdopodobne, że małe dawki nadtlenu wodoru, w odniesieniu do ilości doprowadzanego ozonu, jedynie przyspieszały rozpad cząsteczki ozonu z wytworzeniem niewielkiej ilości rodników wodorotlenowych, które w otrzymanym stężeniu nie pełniły decydującej roli w procesie powstawania bromianów.

Zwiększenie dawki H_2O_2 prowadziło do wzrostu ilości rodników $OH^\bullet$, które w znaczący sposób wspomagały reakcje bezpośredniego utleniania bromków ozonem cząsteczkowym.



Rys. 4. Stężenia jonów Br^- w wodzie przed i po procesach utleniania



Rys. 5. Stężenia jonów BrO_3^- w wodzie przed i po procesach utleniania

Tabela 3. Wyniki badań składu wody surowej

Parametr, jednostka	SUW „A”	SUW „B”
Mętność, g/m ³	11	15
Barwa, gPt/m ³	30	25
pH, –	7,1	6,9
Temperatura, °C	3,5	3,5
Utlenialność, gO ₂ /m ³	3,2	3,5
Azot amonowy, gN/m ³	0,2	0,3
Azot azotynowy, gN/m ³	0,023	0,020
Azot azotanowy, gN/m ³	3,58	3,00
Zasadowość, val/m ³	3,6	3,9
Twardość ogólna, °tw.	5,3	5,1
Chlorki, gCl/m ³	10	10
Mangan, gMn/m ³	0,09	0,00
Żelazo ogólne, gFe/m ³	0,32	0,07
Bromki, mgBr ⁻ /m ³	717	630
Bromiany, mgBrO ₃ ⁻ /m ³	<10	<10

Powyższe rezultaty uzyskano podczas ozonowania (lub ozonowania wspomaganego dawkowaniem nadtlenu wodoru) wody destylowanej, w której bromki były jedynym związkiem ulegającym reakcjom utleniania. Wody ujmowane do celów wodociągowych charakteryzuje jednak znacznie szersze spektrum związków reagujących z wprowadzanymi do wody utleniaczami. W celu sprawdzenia zaobserwowanych tendencji zmian stężeń bromianów wykonano badania dla wód naturalnych pobranych z dwóch stacji uzdatniania wody (SUW „A” i SUW „B”), o składzie fizyczno-chemicznym przedstawionym w tabeli 3.

Badania prowadzono w komorze 2, przy dawce ozonu równej 2,5 gO₃/m³ oraz stosunku H₂O₂/O₃=0,2 i zachowując czas kontaktu 15 minut. Badania powtórzono dla dwóch różnych punktów wprowadzania roztworu nadtlenu wodoru do komory kontaktowej (I – dawkowanie H₂O₂ przy dnie komory, II – dawkowanie H₂O₂ w połowie wysokości komory). Przedstawione na rysunkach 4 i 5 wyniki potwierdzają tylko w przypadku stacji „B” postawioną hipotezę, iż stosowanie nadtlenu wodoru dla względnie małych dawek (H₂O₂/O₃≤0,2) pozwala w pewnym zakresie na kontrolę reakcji utleniania bromków. Różnice w efektach uzyskanych dla wybranych stacji mogły być konsekwencją różnic

w składzie wody, a w szczególności rodzaju występujących w niej związków organicznych oraz stężenia azotu amonowego.

Wnioski

♦ Włączenie procesu ozonowania w ciąg technologiczny stacji uzdatniania wody zawierającej bromki może prowadzić do pojawienia się w wodzie uzdatnionej bromianów – związków o działaniu rakotwórczym, których stężenie powinno być przedmiotem regulacji prawnej i kontroli.

♦ Dawkowanie nadtlenu wodoru w trakcie procesu ozonowania w istotny sposób wpływa na stężenie tworzących się bromianów. Stosowanie H₂O₂ może prowadzić zarówno do podwyższenia jak i obniżenia ilości bromianów, w zależności od typu reakcji (utlenianie bromków ozonem cząsteczkowym i rodnikami wodorotlenowymi lub redukcja podbrominów i kwasu podbromowego nadtlaniem wodoru), dla przebiegu której w badanej komorze kontaktowej stworzono odpowiednie warunki.

♦ Możliwa jest kontrola przebiegu reakcji powstawania bromianów podczas ozonowania wody, poprzez odpowiedni dobór parametrów konstrukcyjnych komory kontaktowej oraz właściwy wybór miejsca dawkowania i wielkości dawki utleniacza. Konieczne jest jednak prowadzenie badań w tym kierunku.

LITERATURA

1. E.A. CRECELIUS: The production of bromine and bromate in sea water by ozonation. *Ozonews*, 1978, No. 5, part 2, 1.
2. W.R. HAAG et.al.: Ozonation of bromide – containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. *Envir. Sci. Technol.*, 1983, Vol. 17, No. 261.
3. Cooperative Research Report: Ozone in Water Treatment. Application and Engineering. Lewis Publishers, Michigan 1991.
4. U. von GUNTEN, J. HOIGNE, A. BRUCHET: Bromate formation during ozonation of bromide – containing waters. *International Workshop on Bromate and Water Treatment*, IWSA, Paris 1993, pp.51-56.
5. G. AMY, M. SIDDIQUI, K. OZEKIN, P. WESTERHOFF: Threshold levels for bromate formation in drinking water. *International Workshop on Bromate and Water Treatment*, IWSA, Paris 1993, pp.169-180.
6. P.A. DANIEL, M.A. ZAFER, P.F. MEYERHOFER: Bromate Control: water quality, engineering and operational considerations. *International Workshop on „Bromate and Water Treatment”*, IWSA, Paris 1993, pp. 51-56.

On the Contribution of Ozone and Hydrogen Peroxide Dosing to the Formation of Bromates

The ever increasing interest in the ozonation of drinking water has directed the attention of environmental scientists and engineers to the potentiality of health implications, because some undesirable by-products may form in the course of the process. This potentiality raises serious concern when the water to be ozonized contains bromides. With these thoughts in mind, we performed laboratory tests to find out how the configuration of the ozone contactor may affect the formation of bromates in bromide-containing water. The tests involved two types of ozone contactors (with and without supplemental

mixing). Investigated was also the effect of simultaneous application of ozone and hydrogen peroxide on the amount of bromates formed in the course of the ozonation process (special consideration being given to the problem of how to reduce this amount). The experiments have led to the following findings: The formation of bromates during ozonation of bromide-carrying water can be brought under control by optimizing the configuration of the ozone contactor and the conditions of mixing (supplemental mixing), as well as by combined dosing of hydrogen peroxide and ozone.