Andrzej K. Biń, Włodzimierz Możaryn

Problem bromianów – współczesny stan badań oraz modyfikacje technologii uzdatniania wody do picia

Zainteresowanie technologów występowaniem bromianów w wodzie do picia datuje się od 1990 r., gdy bromiany sklasyfikowano jako związki kancerogenne. Dopuszczalną zawartość bromianów w wodzie Światowa Organizacja Zdrowia określiła w 1993 r., proponując ich maksymalną zawartość na 25 mg/m^3, natomiast Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych zaproponowała maksymalny dopuszczalny poziom bromianów na 10 mg/m^3, przy założeniu poziomu ryzyka 10^{-5} dla stężenia bromianów 0,5 mg/m^3 [1]. Podobny dopuszczalny poziom bromianów w wodzie do picia przyjęła Unia Europejska w 1995 r. Wartość ta została powtórzona w dyrektywie 98/83/EC z 3 listopada 1998 r., jakkolwiek zaleca się wszędzie tam, gdzie jest to możliwe, stosowanie niższych wartości, o ile nie koliduje to z normami dezynfekcji wody. Projekt rozporządzenia Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej przyjmuje docelowo poziom bromianów w wodzie do picia 20 mg/m^3 oraz 10 mg/m^3 w okresie przejściowym (w ciągu najbliższych 15 lat).

Niniejszy artykuł dotyczy problematyki powstawania bromianów oraz ograniczania ich poziomu we współcześnie stosowanych i modernizowanych procesach uzdatniania wody do picia.

Występowanie związków bromu w wodach

Związki bromu mogą występować w wodach naturalnych, zwykle w postaci bromków. Zależnie od warunków geograficznych zawartość jonów Br^- w wodach może się wahać w znacznych granicach. Cytowane w pracy [2] zestawienie, dotyczące stężeń jonów bromkowych w wodach powierzchniowych w Europie, podaje wartości od kilku do ponad 2500 mg/m^3, przy czym blisko 70% tych danych obejmuje zakres stężeń 5÷20 mg/m^3, zaś 18% zakres 20÷100 mg/m^3.

Tabela 1 zawiera informacje o zawartości bromków w miękkich wodach europejskich.

Tabela 1. Zawartość bromków (mg/dm^3) w wodach [3]

Rodzaj wody	Śr.	Min.	Maks.
Rzeczna	70	30*	200**
Zbiornikowa	110	30*	230
Podziemna	140	40	200

* z wyjątkiem jednego wypadku, gdy Br^-<20 mg/m^3

** z wyjątkiem jednego wypadku, gdy 700<Br^-<1300 mg/m^3

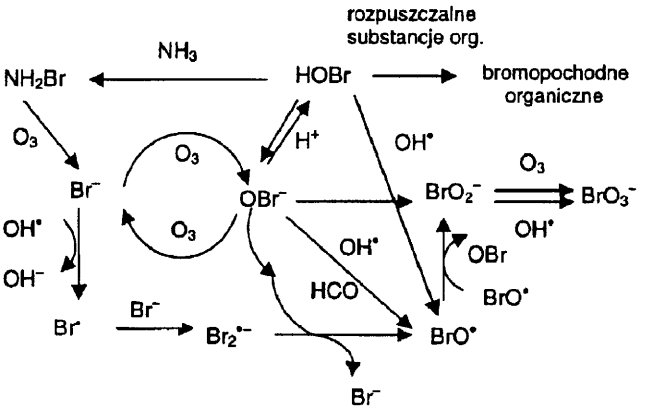
Prof. dr hab. A. K. Biń: Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, ul. L. Waryńskiego 1, 00–645 Warszawa

Dr inż. W. Możaryn: Zakład Rozwoju Nowych Technik Ochrony Środowiska ELIMP, ul. Cybernetyki 13, 02–677 Warszawa

Reakcje ozonu ze związkami bromu w środowisku wodnym

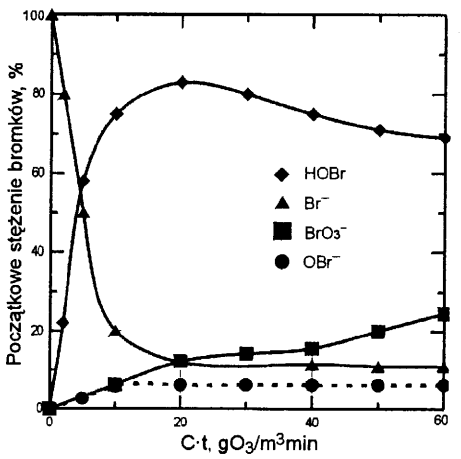
Bromiany w wodzie do picia mogą powstawać wówczas, gdy podczas jej uzdatniania stosuje się ozonowanie lub metody pokrewne z grupy tzw. pogłębionego (zaawansowanego) utleniania (*Advanced Oxidation Processes* – AOP). W procesach ozonowania lub pogłębionego utleniania, w wyniku reakcji cząsteczkowych oraz rodnikowych, bromki ulegają utlenieniu do jonów podbromawych (BrO^-), bromawych (BrO_2^-) i w efekcie do bromianów (BrO_3^-).

Rysunek 1 przedstawia schematycznie reakcje związane z powstawaniem bromianów w wodach naturalnych.



Rys. 1. Mechanizm reakcji powstawania bromianów w wodach naturalnych [4]

Wyniki obliczeń modelowych dla reakcji bromu podczas ozonowania wody przy pH=7 oraz przy braku reakcji rodnikowych (np. dzięki obecności tzw. wymiataczy rodników hydroksylowych) przedstawia rysunek 2.



Rys. 2. Przebieg zmian różnych postaci związków bromu w procesie ozonowania wody zawierającej bromki przy pH=7 i przy braku rodników $OH^•$ [5]

Efekty ozonowania są na tym wykresie wyrażone za pomocą iloczynu C·t, gdzie C wyraża stężenie ozonu rozpuszczonego w wodzie, zaś t – czas jego działania. Iloczyn ten jest wykorzystywany przy projektowaniu procesu skutecznej dezynfekcji wody. Przebieg linii dotyczącej przemiany w bromiany wskazuje, że ich powstawanie jest rosnącą funkcją iloczynu C·t i może przekroczyć nawet 20% początkowej ilości bromków obecnych w wodzie.

Cząsteczkowy ozon utlenia bromki do podbrominów w reakcji przenoszenia atomu tlenu:

$$Br^- + O_3 \rightarrow BrO^- + O_2;\ k_1=160\ M^{-1}s^{-1} \quad (1)$$

które następnie przechodzą do formy niezdysocjowanej (HOBr), w wyniku szybko ustalającej się równowagi kwasowo-zasadowej ($pK_{a,HOBr}=9$). Przy przeciętnym stężeniu ozonu resztkowego równym 0,5 gO_3/m^3, co jest typową wartością w procesach uzdatniania wody do picia, stała czasowa reakcji utleniania jonów bromkowych wynosi co do rzędu wielkości 1000 s. Dalszy przebieg reakcji jonów BrO^- (rys.1) to:

– utlenianie z powstawaniem BrO_3^-, przez pośredni etap (BrO_2^-),

– dalsze utlenianie do produktu przejściowego Br–O–O, z recyrkulacją jonów Br^-,

– reakcje z rozpuszczonymi związkami organicznymi, co prowadzi do powstawania bromopochodnych organicznych, np. bromoformu,

– przyłączanie do azotu amonowego z wytworzeniem bromaminy (NH_2Br),

– redukcja przez nadtlenek wodoru do Br^-.

W typowym zakresie wartości pH wody do picia duża część jonów BrO^- ulega reakcji protonowania do HOBr i jest w ten sposób maskowana przed dalszą reakcją z ozonem. Stąd przy spadku wartości pH, dalsze utlenianie $HOBr/BrO^-$ do jonów BrO_3^- ulega zwłoce. W obecności azotu amonowego powstawanie bromamin działa jak dodatkowe źródło bromu. Bromaminy ulegają powolnemu utlenieniu, tworząc azotany połączone z recyrkulacją jonów Br^-. Przy braku nadmiaru związków organicznych rodniki hydroksylowe, lub nawet bardziej selektywnie działające rodniki $HCO_3^{\bullet}/CO_3^{\bullet-}$, również utleniają związki bromu obecne w wodzie ($HOBr/BrO^-$) do $BrO^{\bullet}$, co następnie prowadzi do powstawania bromianów. Tym samym, w warunkach prowadzenia procesów zaawansowanego utleniania, molekularny ozon o krótkim czasie życia tylko niekiedy kontroluje kinetykę początkowego utleniania jonów Br^- oraz końcowe utlenienie do jonów BrO_2^-. W takim wypadku przejściowe etapy utleniania są raczej wywoływane przez wtórne czynniki utleniające (np. rodniki $OH^{\bullet}$ lub $HCO_3^{\bullet}$). Ocenia się, że udział mechanizmu rodnikowego w powstawaniu bromianów może dochodzić do 60% [5]. Dane dotyczące stałych kinetycznych reakcji ze związkami bromu zawierają publikacje [6,7].

Bromiany mogą powstawać jako uboczny efekt chlorowania wody:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HCl \quad (2)$$

$$HOCl + Br^- \rightarrow HOBr + Cl^- \quad (3)$$

$$3HOBr \rightarrow 3H^+ + 2Br^- + BrO_3^- \quad (4)$$

$$3OBr^- \rightarrow 2Br^- + BrO_3^- \quad (5)$$

Bromiany nie tworzą się, jeśli w procesie dezynfekcji stosuje się dwutlenek chloru. W wypadku chloramin mogą zachodzić następujące reakcje:

$$2NH_2Cl+HOBr+2H_2O \leftrightarrow 2NH_4^+ + BrO_3^- + H^+ + 2Cl^- \quad (6)$$

$$2NH_2Cl+OBr^-+2OH^- \leftrightarrow 2NH_3+BrO_3^-+2Cl^- \quad (7)$$

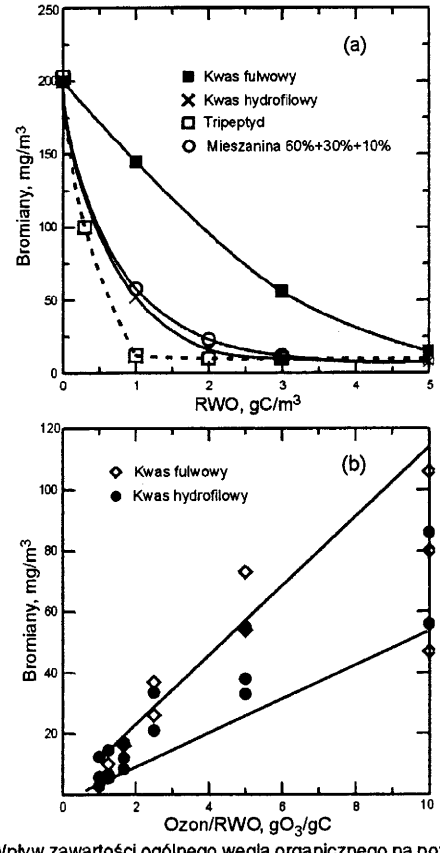
W naturalnym środowisku wodnym możliwe są reakcje ozonu ze związkami organicznymi występującymi w wodach w postaci rozpuszczonej (RWO). Związki te zużywają ozon oraz rodniki hydroksylowe, jak też wchodzą w reakcje z produktami ozonowania bromków, przede wszystkim z kwasem podbromawym [8]:

$$O_3 + RWO \rightarrow OH^{\bullet} + \text{produkty};\ k=10^3\ M^{-1}s^{-1} \quad (8)$$

$$OH + RWO \rightarrow O_2^{\bullet} + \text{produkty};\ k=5\cdot 10^3\ M^{-1}s^{-1} \quad (9)$$

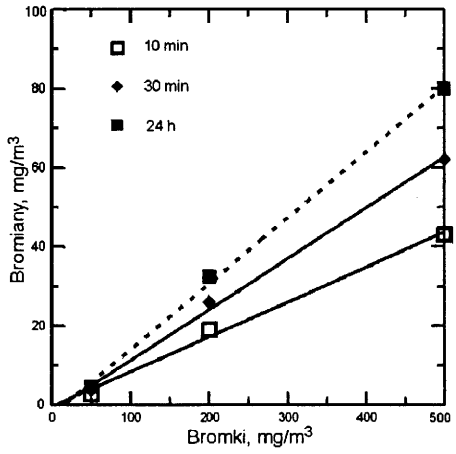
$$HOBr + RWO \rightarrow Org - Br \quad (10)$$

Naturalne związki organiczne zawarte w wodzie, poprzez zużywanie ozonu, przyczyniają się do obniżenia potencjału powstawania bromianów, przy czym istotny jest rodzaj tych związków. Wpływ związków organicznych, temperatury, pH, azotu amonowego i zawartości bromków na powstawanie bromianów badano w pracach [2,9] (rys.3). Do przygotowania roztworów zawierających różne substancje organiczne (np. tripeptyd – mieszanina glicyny i tyrozyny, kwasy humusowe) użyto wody o wysokiej czystości (Mili-Q) oraz buforu fosforanowego. Stwierdzono występowanie liniowych zależności stężenia jonów BrO_3^- od dawki ozonu liczonej na jednostkę ChZT (rys.3b).



Rys. 3. Wpływ zawartości ogólnego węgla organicznego na powstawanie bromianów [2,9] (pH=8,4; t=20 °C, dawka ozonu 5 gO_3/m^3, bufor fosforanowy, początkowe stężenie bromianów 200 mg/m^3, czas kontaktu (a) – 24 h, (b) – 10 min)

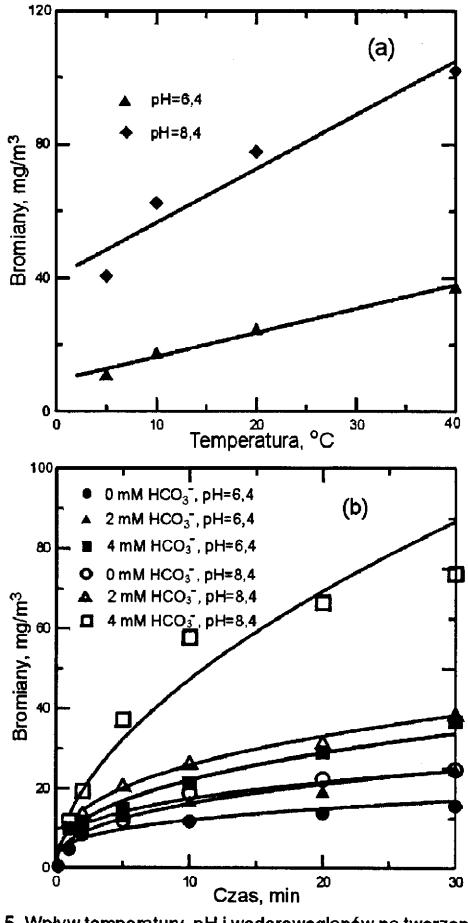
Na rysunku 4 podano wpływ czasu kontaktu na tworzenie się bromianów w postaci liniowych zależności od stężenia bromków, przy czym szybkość powstawania bromianów (ukryta we współczynniku nachylenia prostych) rośnie wraz z wydłużaniem się czasu kontaktu. Podobny efekt stwierdzono w pracy [10]. Przy dawkach ozonu zapewniających skuteczną



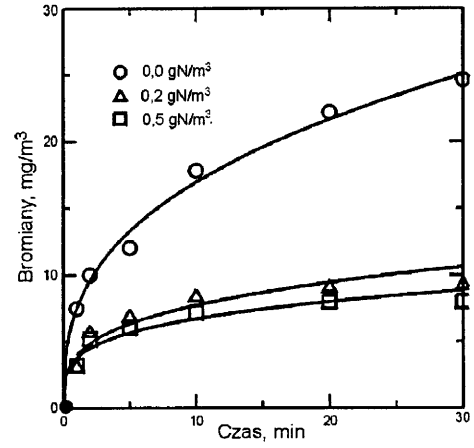
Rys. 4. Wpływ czasu na tworzenie się bromianów [2] (pH=8,4, t=20 °C, dawka ozonu 5 gO_3/m^3, bufor fosforanowy, ChZT=200 gO_2/m^3 – kwas fulwowy)

dezynfekcję wody (1,4 gO_3/m^3) możliwe jest ograniczenie poziomu bromianów do wartości poniżej 10 mg/m^3, niezależnie od czasu kontaktu wody z ozonem.

Podobne liniowe (rosnące) zależności dla wpływu temperatury oraz pH na powstawanie bromianów uzyskano w pracy [2] (rys.5a). Oznacza to większe ryzyko pojawiania się bromianów w sezonach letnich, tzn. przy wyższych temperaturach wody. Z kolei wzrost zasadowości wody, przy takiej samej dawce ozonu, prowadzi do zwiększenia ilości bromianów. Tendencja ta jest bardziej widoczna przy wyższych wartościach pH. Wymiatający rodniki efekt działania wodorowęglanów uzewnętrznia się bardziej przy pH=8,4 (rys.5b).

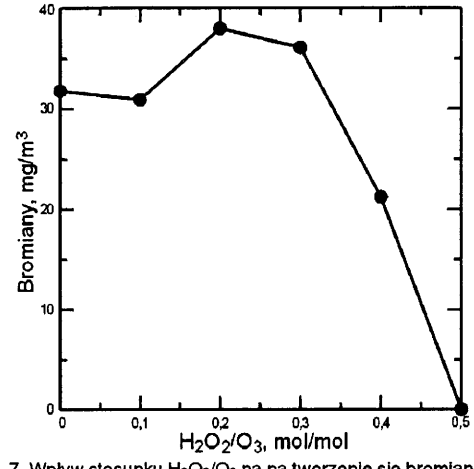


Rys. 5. Wpływ temperatury, pH i wodorowęglanów na tworzenie się bromianów [2] (dawka ozonu 5 gO_3/m^3, bufor fosforanowy, ChZT=2 gO_2/m^3 – kwas fulwowy, $[Br^-]_o$=200 mg/m^3)

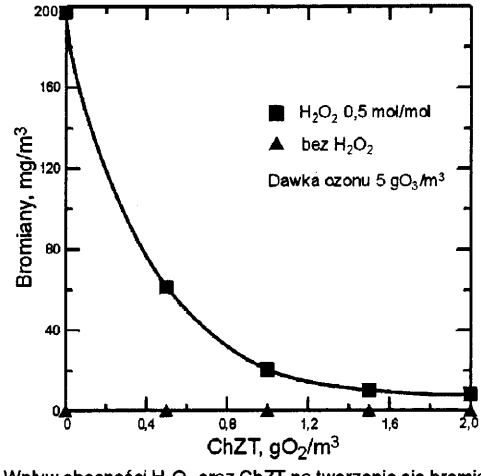


Rys. 6. Wpływ zawartości amoniaku na tworzenie się bromianów [2] (pH=8,4, t=20 °C, dawka ozonu 5 gO_3/m^3, bufor fosforanowy, ChZT=2 gO_2/m^3 – kwas fulwowy, $[Br^-]_o$=200 mg/m^3)

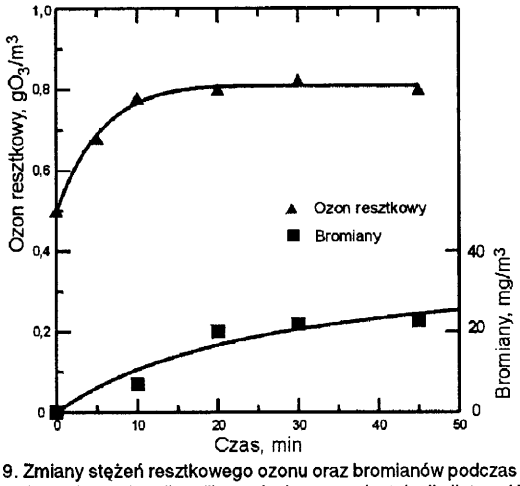
Azot amonowy inhibituje powstawanie bromianów (rys.6), gdyż reaguje on łatwiej z kwasem podbromawym oraz jonem $HBrO^-$ tworząc bromaminy. Dodatek niewielkiej ilości jonów amonowych (0,2 gN/m^3) wywołuje znaczny spadek ilości wytwarzanych bromianów – od około 20 mg/m^3 do poniżej 10 mg/m^3 w ciągu 10 minut. Wzrost stężenia jonów amonowych nie powoduje wyraźniejszej zmiany, w porównaniu do poprzedniej sytuacji, natomiast zmniejsza ilość powstającego bromoformu.



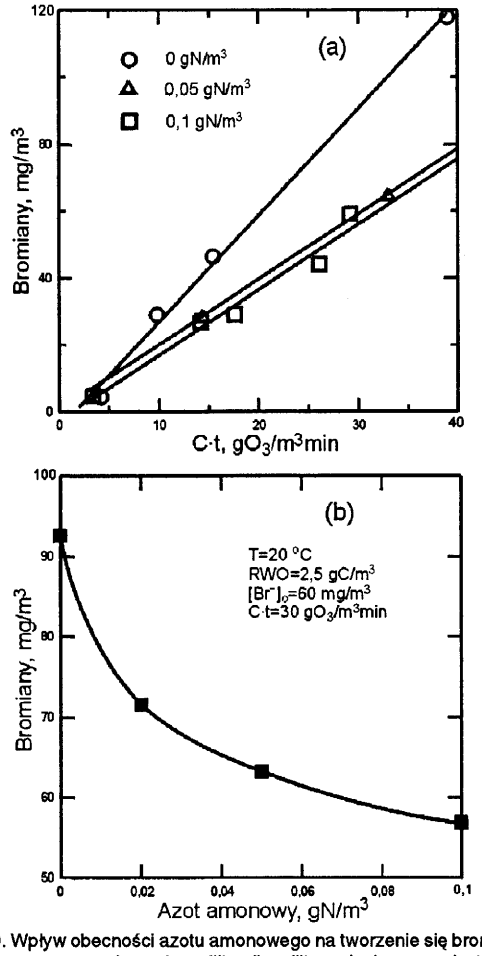
Rys. 7. Wpływ stosunku H_2O_2/O_3 na na tworzenie się bromianów [2] (pH=8,4, t=20 °C, bufor fosforanowy, $[Br^-]_o$=200 mg/m^3, czas kontaktu 24 h, ChZT= 2 gO_2/m^3 – kwas fulwowy)



Rys. 8. Wpływ obecności H_2O_2 oraz ChZT na tworzenie się bromianów [2] (pH=8,4, t=20 °C, bufor fosforanowy, $[Br^-]_o$=200 mg/m^3, czas kontaktu 24 h, ChZT – mieszanina kwasów fulwowych, humusowych i glicyny)

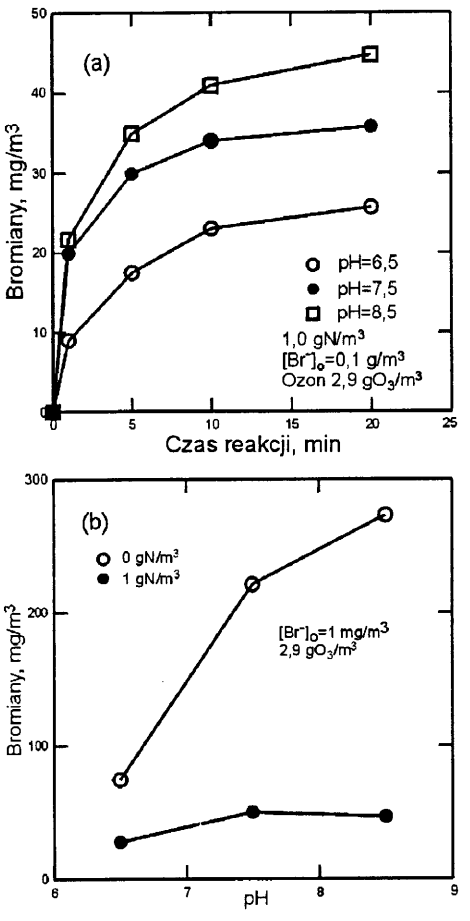


Rys. 9. Zmiany stężeń resztkowego ozonu oraz bromianów podczas ozonowania wody po filtracji na filtrze piaskowym w instalacji pilotowej [9] (pH=7,9, t=20 °C, dawka ozonu 15 gO_3/m^3, ChZT=2,5 gO_2/m^3, $[Br^-]_o$=60 mg/m^3)



Rys. 10. Wpływ obecności azotu amonowego na tworzenie się bromianów podczas ozonowania wody po filtracji na filtrze piaskowym w instalacji pilotowej [9] (warunki doświadczalne jak na rys. 9)

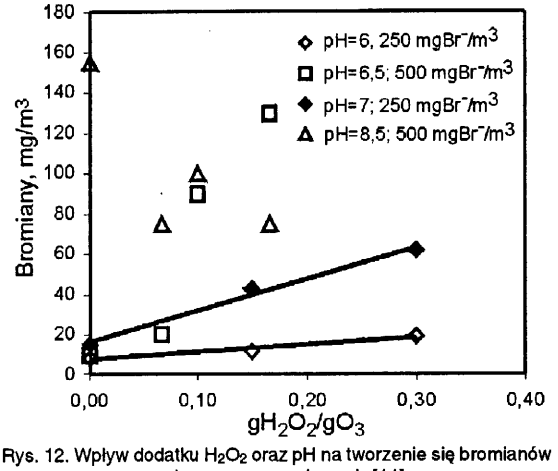
Interesujący jest wpływ nadtlenku wodoru na powstawanie bromianów, np. w procesach pogłębionego utleniania z użyciem H_2O_2. Jak wynika z rysunku 7, ilość powstających bromianów osiąga maksimum przy stosunku H_2O_2/O_3 około 0,3 i spada do zera (lub poniżej progu wykrywalności) przy wartości tego stosunku około 0,5. Rysunek 8 przedstawia wpływ nadtlenku wodoru oraz rozpuszczonych związków organicznych na powstawanie bromianów. Przy wartości stosunku H_2O_2/O_3=0,5, w miarę wzrostu wartości ChZT, ilość powstających bromianów spada szybko od początkowego stężenia 200 mg/m^3 do około 8 mg/m^3.



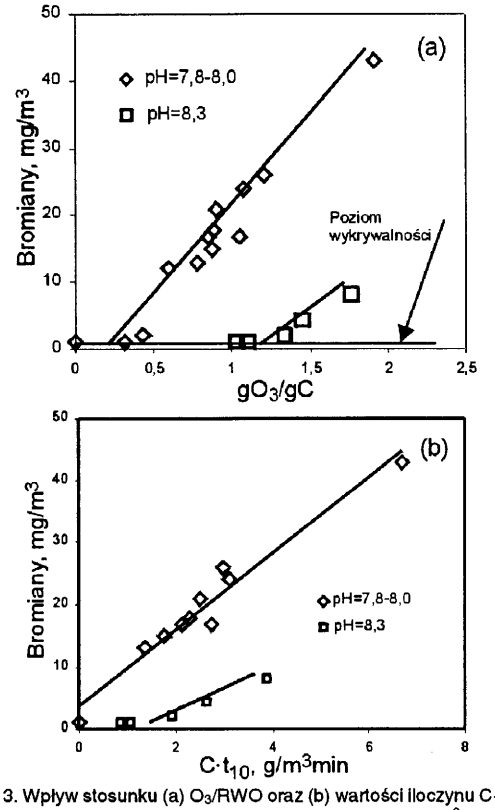
Rys. 11. Wpływ obecności azotu amonowego oraz pH na tworzenie się bromianów podczas ozonowania wody [11]

Na rysunku 9 przedstawiono zmiany stężenia ozonu resztkowego oraz bromianów w zależności od czasu, przy czym obserwuje się dążenie do stanu równowagi. Istotnym parametrem jest w tym wypadku iloczyn C·t. Dla warunków podanych na rysunku 9 i wartości tego iloczynu równego 8 gO_3/m^3min, stężenie bromianów stabilizuje się na poziomie 22÷23 mg/m^3

Zbadano również wpływ obecności azotu amonowego na powstawanie bromianów i potwierdzono opisany wcześniej efekt obniżenia ich poziomu w obecności jonów amonowych (rys.10) [9]. W pracy [11] zbadano wpływ zmian pH, azotu amonowego, nadtlenku wodoru oraz wymiataczy wolnych rodników na tworzenie się bromianów podczas ozonowania wody (rys.11).



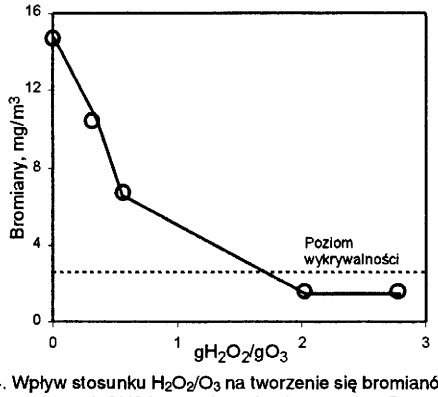
Rys. 12. Wpływ dodatku H_2O_2 oraz pH na tworzenie się bromianów podczas ozonowania wody [11]



Rys. 13. Wpływ stosunku (a) O_3/RWO oraz (b) wartości iloczynu $C \cdot t_{10}$ na tworzenie się bromianów podczas ozonowania wody [12] (t=20 °C, kwadraty – destrukcja ozonu po 20 min, romby – całkowite przereagowanie ozonu)

Wyniki badań były zgodne z omówionymi wcześniej wnioskami innych autorów, tzn. dodatek azotu amononowego oraz zmniejszenie wartości pH zmniejszają tendencję do tworzenia się bromianów. Wpływ wprowadzenia nadtlenku wodoru ilustruje rysunek 12. Dane na tym wykresie odnoszą się do dwóch różnych stężeń bromków (250 i 500 mg/m^3) oraz wartości pH w zakresie od 6 do 8,5. W pewnym stopniu dane te odpowiadają sytuacji przedstawionej na rysunku 7, gdyż można stwierdzić mniej lub bardziej wyraźny wzrost zawartości bromianów wraz ze wzrostem stosunku H_2O_2/O_3. Wartość stosunku H_2O_2/O_3=0,3, po przekroczeniu której na rysunku 7 można zaobserwować gwałtowny spadek stężenia bromianów, odpowiada wartości stosunku masowego 0,21, czyli zakresowi pomiarów pokazanych na rysunku 12.

Kilka sposobów minimalizacji stężenia bromianów podczas ozonowania wody zaproponowano w pracy [11]. Polegają one np. na utrzymaniu pH, dodatku azotu amonowego (0,2÷0,5 gN/m^3), H_2O_2 (dawki zależą od pH<7) lub wymiataczy rodników $OH^{\bullet}$.

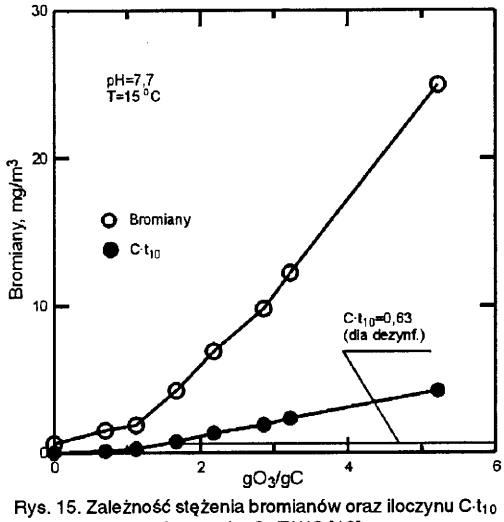


Rys. 14. Wpływ stosunku H_2O_2/O_3 na tworzenie się bromianów podczas ozonowania wody [12] (wstępnie uzdatniona woda z Renu, t=20 °C, pH=6, O_3/RWO=0,9)

Opierając się na doświadczeniach przeprowadzonych w Holendii [12–15], zostały opracowane zasady postępowania pozwalające na ograniczenie powstawania bromianów, a jednocześnie zapewniające skuteczne usunięcie zanieczyszczeń typu pestycydów oraz dezynfekcję wody do picia. Rysunki 13 i 14 przedstawiają dane dotyczące wpływu stosunku O_3/RWO oraz wartości iloczynu $C \cdot t_{10}$ na tworzenie się bromianów we wstępnie uzdatnionej wodzie powierzchniowej. W celu ograniczenia tworzenia się bromianów należy zmniejszyć dawkę ozonu i czas kontaktu tak, aby wartość iloczynu $C \cdot t_{10}$ utrzymać na niezbędnym, minimalnym poziomie. Dalsze możliwości to zmniejszenie pH oraz dodatek H_2O_2. Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych uważa, że regulacja pH jest najlepszym sposobem ograniczenia poziomu bromianów w wodzie do picia, natomiast dodatek H_2O_2 w proporcji masowej powyżej 3 powoduje spadek zawartości bromianów do poziomu wykrywalności, jednak jednocześnie towarzyszy temu obniżenie zdolności układu do skutecznej dezynfekcji.

W pracy [13] skoncentrowano uwagę na możliwości eliminacji atrazyny przy użyciu wariantu zaawansowanego utleniania, tj. O_3/H_2O_2. Uzyskanie zmniejszenia zawartości atrazyny do poziomu 0,1 mg/m^3 było osiągane przy stosunku O_3/RWO≥1,3 (pH=8, t=5 °C, H_2O_2/O_3=0,5÷2,5). Jednocześnie, przy stosunku O_3/H_2O_2>3, stężenie bromianów jest na poziomie ich wykrywalności, jednak proces dezynfekcji będzie niezadowalający. Stąd też ozonowanie należy tak prowadzić, aby sprostać wymaganiom dezynfekcji wody. Pociąga to za sobą niski stopień degradacji atrazyny. Dalszą eliminację pestycydu można uzyskać na filtrze węglowym. Powstawanie bromianów w niskich temperaturach będzie bardzo nieznaczne, zaś w wyższych temperaturach (20 °C) – na akceptowalnym poziomie (kilka mg/m^3).

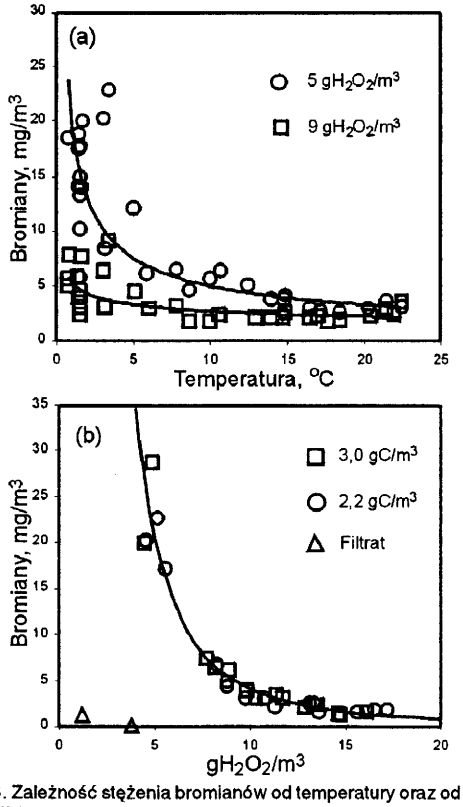
Przy awaryjnie wysokich stężeniach atrazyny możliwe jest zastosowanie wariantu zaawansowanego utleniania poprzedzonego ozonowaniem, celem uzyskania wymaganego poziomu dezynfekcji. Tworzenie się bromianów można ograniczyć stosując wysokie wartości stosunku H_2O_2/O_3. Na rysunku 15 pokazano przykład wykresu-nomogramu, opracowanego dla wodociągu w Berenplaat (Holandia), z którego można określić parametry technologiczne procesu uzdatniania wody: dawka ozonu niezbędna dla 99% dezaktywacji *Giardia* powinna wynosić około 1,6 gO$_3$/m^3 (wymagana w tym wypadku wartość iloczynu $C \cdot t_{10}$=0,63 g/m^{3}min), czemu towarzyszy powstawanie bromianów w ilości około 4,5 mg/m^3.



Rys. 15. Zależność stężenia bromianów oraz iloczynu $C \cdot t_{10}$ od stosunku O_3/RWO [13]

W wypadku niskich temperatur (<5°C), dla zapewnienia skutecznej kontroli tworzenia się bromianów, zaleca się [16] podwojenie dawki H_2O_2 (do 17 gO_3/m^3) oraz zastosowanie takich warunków procesowych, aby zmniejszyć szybkość absorpcji ozonu w wodzie, np. przez obniżenie jego stężenia w gazie lub drogą zwiększenia wielkości pęcherzy gazu zawierającego ozon.

Podane wyżej wnioski zostały potwierdzone w pracy [17], co ilustrują wykresy na rysunku 16. Wskazują one, że niskie temperatury wody sprzyjają powstawaniu bromianów, a więc odmiennie niż w wypadku ozonowania. Wzrost dawki nadtlenku wodoru przy uzdatnianiu wody w niskich temperaturach powoduje szybki spadek stężenia bromianów.

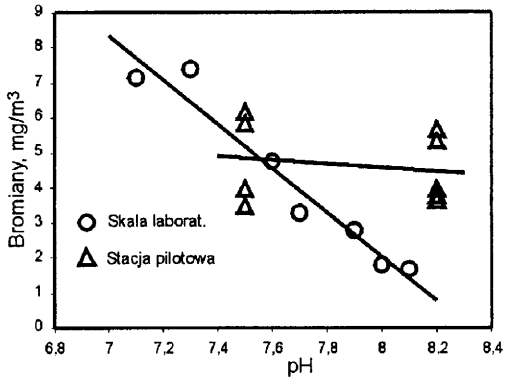


Rys. 16. Zależność stężenia bromianów od temperatury oraz od dawki H_2O_2 [17] (a – wstępnie uzdatniona woda, pH=7,5, RWO=2,23,1 gC/m^3, O_3/RWO=1,11,3, b – wstępnie uzdatniona woda z Jeziora Ijssel, pH=7,5, t=24 °C, RWO=2,23,0 gC/m^3, O_3/RWO=1,11,3, woda infiltracyjna z Renu, pH=8, t=10 °C, RWO=2,0 gC/m^3, O_3/RWO=1,2)

Tworzenie się bromianów zależy od stosunku zawartości bromków do RWO w uzdatnianej wodzie, a więc od tzw. matrycy wody. Stosunek ten w wypadku wody z Jeziora Ijssel jest dość wysoki i wynosi do 0,2, co ocenia się jako najgorszy przypadek w Holandii. Dla wody infiltracyjnej czerpanej z Renu poziom wytwarzanych bromianów okazał się znacznie mniejszy niż w dla wody z Jeziora Ijssel, co można częściowo wytłumaczyć niższym stosunkiem Br^-/RWO=0,07 oraz wyższą temperaturą (10 °C).

Autorzy zaproponowali kilka zasad postępowania w celu ograniczenia tworzenia się bromianów. Ich podstawą jest działanie polegające na możliwie szybkiej konwersji ozonu w rodniki $OH^\bullet$, co zapobiega tworzeniu się bromianów według mechanizmu molekularnego (ozonu) i tym samym dostarczaniu rodników $OH^\bullet$ niezbędnych do degradacji pestycydów. Ta strategia postępowania w szczególności uwzględnia obniżenie stężenia ozonu w warstewce granicznej w fazie ciekłej. Dodatek H_2O_2 nie tylko przyspiesza tworzenie się rodników OH, ale również wpływa ograniczająco na powstawanie przejściowych związków bromu, takich jak jony BrO^-. Spadek zawartości bromianów w wyniku dodawania H_2O_2 potwierdzono w badaniach pilotowych dla wstępnie uzdatnionej wody z Jeziora Ijssel oraz wody infiltracyjnej z Renu (rys.16b). Testy te zostały przeprowadzone dla najgorszych warunków, tj. w niskich temperaturach. W wypadku wody infiltracyjnej (t=10 °C) tworzeniu się bromianów można łatwo zapobiec, stosując niskie dawki H_2O_2. Również w wypadku wody z Jeziora Ijssel (t=2÷4 °C) stężenie bromianów można efektywnie ograniczyć, przy czym poziom bromianów proponowany obecnie przez Wspólnotę Europejską (do 10 mg/m^3) można zapewnić przy dawce około 7 gH_2O_2/m^3. Z kolei zwiększenie tej dawki nawet do 17 gH_2O_2/m^3 nie pozwala na osiągnięcie dopuszczalnego poziomu bromianów, sugerowanego w standardzie holenderskim (0,5 mg/m^3). Warto pokreślić, że wzrost dawki nadtlenku wodoru od 12 H_2O_2/m^3 do 17 gH_2O_2/m^3 nie ma praktycznie żadnego wpływu na poziom bromianów.

Szybkość powstawania rodników $OH^\bullet$ jest proporcjonalna do stężenia jonów OH^-. Ponadto wzrost pH przesuwa równowagę w układzie $HBrO/BrO^-$ w kierunku jonów BrO^-, zaś jony te mogą być usuwane przez dodatek H_2O_2. Tę sytuację można wykorzystać do ograniczenia poziomu bromianów przez podwyższenie pH uzdatnianej wody. Wpływ pH na poziom bromianów przy niskich temperaturach ilustruje rysunek 17.



Rys. 17. Wpływ pH na stężenia bromianów [17] (wstępnie uzdatniona woda z Jeziora Ijssel, RWO=3,0 gC/m^3, O_3/RWO=1,3, t=5 °C)

Doświadczenia zostały przeprowadzone w skali laboratoryjnej oraz pilotowej. Uzyskane wyniki są pozornie sprzeczne ze sobą: w skali laboratoryjnej wzrost pH o jedną jednostkę doprowadził do czterokrotnego spadku poziomu bromianów, podczas gdy w skali pilotowej zmiana pH o 0,7 jednostki nie miała praktycznie żadnego znaczenia. Autorzy publikacji przypisują tę sytuację ograniczeniem związanym z wnikaniem masy. W związku z tym przytaczają następującą argumentację. Uważają mianowicie, że to nie reakcja H_2O_2 z ozonem lecz szybkość dyfuzji H_2O_2 z rdzenia fazy ciekłej do warstewki granicznej w fazie ciekłej (podczas barbotażu gazu zawierającego ozon) jest czynnikiem limitującym przy niskich temperaturach wody (≤5 °C). W efekcie H_2O_2 w warstewce granicznej może ulegać rozkładowi, co sprzyja powstawanie bromianów na granicy faz (na powierzchni pęcherzy). Hipotez ta, zdaniem autorów, tłumaczy, dlaczego poziom tworzących się bromianów jest wyższy w niższych temperaturach – szybkość dyfuzji H_2O_2 z rdzenia fazy ciekłej do warstewki granicznej w fazie ciekłej jest mniejsza, dlaczego powstawanie bromianów jest ograniczane tylko w niewielkim stopniu przy wzroście dawki H_2O_2 od 12 do 17 g/m^3 w niskich temperaturach (wzrost stężenia H_2O_2 w rdzeniu fazy ciekłej

tylko nieznacznie zwiększa szybkość jego dyfuzji) oraz dlaczego wzrost pH od 7,5 do 8,2 nie hamuje powstawania bromianów w niskich temperaturach (wzrost szybkości reakcji nie ma znaczenia, jeśli H_2O_2 nie dociera do granicy faz).

Jeśli powyższa hipoteza jest prawdziwa, to powstawanie bromianów można ograniczyć przez zmniejszenie stężenia ozonu w warstewce granicznej w fazie ciekłej, bowiem obniżenie tego stężenia na powierzchni międzyfazowej obniża szybkość reakcji między ozonem i H_2O_2 i powinno pozostawić dodatkowy czas na dyfuzję tego ostatniego do granicy faz. Niższe stężenie ozonu na granicy faz powoduje niższe zużycie H_2O_2, a tym samym jest więcej dostępnego H_2O_2 do ograniczenia powstawania bromianów. Hipotezę tę autorzy sprawdzili doświadczalnie przez obniżenie stężenia ozonu w gazie oraz przez zwiększenie wielkości pęcherzy gazu. 2÷3-krotny spadek dawki ozonu przyczynił się do spadku poziomu bromianów o 50-60%, co potwierdza wysuniętą wyżej hipotezę, jednak wiąże się to również z negatywnymi konsekwencjami, tj. wyższymi kosztami wytwarzania ozonu oraz nieco zmniejszoną sprawnością jego absorpcji w wodzie. Z kolei dwukrotny wzrost wielkości pęcherzy gazu zawierających ozon powoduje około 40% spadek stężenia bromianów, bez znaczniejszego spadku sprawności absorpcji (>90%).

Prace [6,7] zawierają dane dotyczące kinetyki powstawania związków bromu (w tym bromianów) w procesach pogłębionego utleniania z udziałem H_2O_2 oraz związanych z tym implikacji technologicznych w uzdatnianiu wody do picia. W pracy [6] autorzy przedstawili wyniki obszernych badań dla pięciu instalacji o skali przemysłowej lub pilotowej, w których stosowano ozonowanie. Wynikają z nich następujące wnioski:

♦ Jeśli proces konwencjonalnego ozonowania zastąpi się wariantem zaawansowanego utleniania typu O_3/H_2O_2, wówczas poziom wytwarzanych bromianów rośnie, gdy stężenie resztkowego ozonu jest stałe, a maleje, gdy dawka ozonu jest stała.

♦ Zależnie od warunków uzdatniania wody ozonowanie wody zawierającej bromki w ilości ≥50 mg/m^3 można tak przeprowadzić, aby utrzymać poziom bromianów bliski granicy ustalonej przez WHO (25 mg/m^3). Jeśli wymagania te ulegną zaostrzeniu, np. do 10 mg/m^3, wówczas tworzenie się bromianów musi być poddane większej kontroli przez optymalizację etapu zaawansowanego utleniania. Utleniacze muszą być użyte w możliwie najmniejszej ilości, gwarantującej osiągnięcie zasadniczych celów procesu uzdatniania wody.

♦ Poziom bromianów obliczony w oparciu o mechanizm reakcji molekularnych ozonu najogólniej prowadzi do zaniżonych wartości, w porównaniu do oznaczonych doświadczalnie.

♦ Obniżenie $HOBr/OBr^-$ przy użyciu H_2O_2, jako mechanizm kontrolujący minimalizację poziomu bromianów, może być zakłócony przez bezpośrednią reakcję ozonu z $Br^{\bullet}$, co prowadzi do $BrO^{\bullet}$ i dalej do bromianów.

Kontrola poziomu mikrozanieczyszczeń, minimalizacja poziomu bromianów i wymagania dezynfekcji mogą być niewykonalne w jednym stopniu procesu uzdatniania wody.

Opracowano wiele empirycznych modeli pozwalających na określenie stężenia bromopochodnych (bromoform, TOBr, bromiany), powstających podczas ozonowania wód [17–19]. Przegląd tych zależności wskazuje, że ich dokładność jest ograniczona, bowiem nie uwzględniają one reakcji rodnikowych, których przebieg zależy w bardzo wielkim stopniu od warunków lokalnych (matrycy wody) oraz od sposobu realizacji procesu uzdatniania wody.

Podsumowanie

Mechanizmy molekularnych oraz rodnikowych reakcji związków bromu z ozonem w środowisku wodnym zostały rozpoznane stosunkowo dobrze. Wskazują one na znaczną złożoność oraz możliwy wpływ bardzo wielu parametrów procesowych, a w szczególności matrycy wody, która poddawana jest uzdatnianiu za pomocą ozonowania lub w procesach pogłębionego utleniania, na przebieg tych reakcji oraz stopień konwersji bromków w bromiany.

Jest wiele propozycji modelowania procesu tworzenia się bromianów podczas uzdatniania wody z zastosowaniem ozonu oraz procesów zaawansowanego utleniania. Przegląd tych modeli prowadzi do wniosku, że mogą się one okazać niewystarczająco dokładne, bowiem największym problemem jest uwzględnienie reakcji rodnikowych, których przebieg zależy w bardzo wielkim stopniu od warunków lokalnych (matrycy wody) oraz od sposobu realizacji procesu uzdatniania wody. Pewne nadzieje budzą próby ściślejszego określenia warunków hydrodynamicznych panujących w komorach kontaktowych z wykorzystaniem metod CDF i włączenie do nich kinetyki reakcji chemicznych przebiegających podczas ozonowania wody.

LITERATURA

1. R. G. RICE, P. K. OVERBECK: Ozone and the safe drinking water act. Water Conditioning & Purification, 1998, Vol. 40(11), pp. 76–79, Vol. 40(12), pp. 62–65.
2. B. K. D. KOUDJONOU: Étude des conditions de formation des ions bromate lors de l'ozonation des eaux contenant des ions bromure. Ph.D. thesis, Université de Poitiers, 1996.
3. B. LEGUBE, M. M. BOURBIGOT, A. DEGUIN, J. C. KRUITHOF, M. FIELDING, J. MALLEVIALLE, L. MATIA, A. MONTIEL, J. WILBOURNE: A survey of bromate ion in European drinking water. Ozone Sci. & Engng., 1996, Vol. 18, pp. 325–348.
4. J. HOIGNÉ: Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes. Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 5, Part C, Quality and Treatment of Drinking Water II [Ed. J. Hrubec], Springer Verlag, Berlin 1998, pp. 83–141.
5. U. VON GUNTEN, J. HOIGNÉ: Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions. Environ. Sci. Technol., 1994, Vol. 28, pp. 1234–1242.
6. U. VON GUNTEN, A. BRUCHET, E. COSTENTIN: Bromate formation in advanced oxidation processes. Journal AWWA, 1996, Vol. 88, pp. 53–65.
7. U. VON GUNTEN, Y. OLIVERAS: Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hypobromous acid: implication on water treatment and natural systems. Wat. Res., 1997, Vol. 31, pp. 900–906.
8. U. OLSIŃSKA, K. KUŚ: Uboczne produkty ozonowania wód zawierających bromki. Ochrona Środowiska, 1997, nr 3(66), ss. 33–38.
9. J. P. CROUÉ, B. K. D. KOUDJONOU, B. LEGUBE: Parameters affecting the formation of bromate during ozonation. Ozone Sci. & Engng, 1995, Vol. 19, pp. 1–19.

10. W. BAUMGARDT, A. WEBER, W. SCHMIDT, B. WRICKE, W. KÜHN: The application of ozone for the treatment of bromide containing surface water. Proc. of the 12th World Congress of IOA, Lille 1995, Vol. 1, pp. 251–262.

11. M. SIDDIQUI, G. AMY: Bromate formation during ozonation: effect of ammonia addition compared to other minimization options. Proc. of the 12th World Congress of IOA, Lille 1995, Vol. 1, pp. 237–250.

12. J. C., KRUITHOF, E. J. ODERWALD-MULLER, R. T. MEIJERS: Control strategies for the restriction on bromate formation. Proc. of the 12th World Congress of IOA, Lille 1995, Vol. 1, pp. 209–221.

13. J. C. KRUITHOF, R. T. MEIJERS, B. J. VAN DER VEER, P. A. N. M. NUHN: Balancing disinfection, atrazine removal and bromate formation by ozonation and advanced oxidation. Proc. of the 13th Ozone World Congress, Kyoto 1997, Vol. 1, pp. 133–138.

14. R. T. MEIJERS, E. J. ODERWALD-MULLER, P. A. N. M. NUHN, J. C. KRUITHOF: Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation. Ozone Sci. & Engng, 1995, Vol. 18, pp. 673–686.

15. R. T. MEIJERS, P. C. KAMP, H. D. ADAMSE, R. HOPMAN, J. C. KRUITHOF: Degradation of pesticides and restriction of bromate formation by O_3/H_2O_2: Applicability in ground water and surface water. Proc. conf. "Ozonation and AOPs in Water Treatment. Application and Research". Poitiers 1998, paper 7/1–7/12.

16. J. C. KRUITHOF, P. C. KAMP: The dilemma of pesticide control and by-product formation in the Heemskerk drinking water treatment plant design. Proc. Chemviron Carbon Award Meeting, Leuven 1997.

17. M. SIDDIQUI, G. AMY, K. OZEKIN, P. WESTERHOFF: Empirically and theoretically-based models for predicting brominated ozonated by-products. Ozone Sci. & Engng, 1994, Vol. 16, pp. 157–178.

18. R. SONG, C. DONOHOE, R. MINEAR, P. WESTERHOFF, K. OZEKIN, G. AMY: Empirical modeling of bromate formation during ozonation of bromide-containing waters. Wat. Res., 1996, Vol. 30, pp. 1161–1168.

19. M. SIDDIQUI, G. AMY, K. OZEKIN, P. WESTERHOFF: Modeling dissolved ozone and bromate ion formation in ozone contactors. Water, Air, and Soil Pollution, 1998, Vol. 108, pp. 1–32.

Bromate Problem – Current State of Research and Advances in Water Treatment Technologies

The paper provides a critical review of recent publications on how bromates form and how the available water treatment methods can minimize their concentrations. From this review it can be concluded that the molecular and radical mechanisms governing the reactions of bromine compounds with ozone in the aquatic environment are quite well understood. They all evidence the complex character, as well as the potential influence of the process parameters involved on the extent of these reactions and the conversion of bromides into bromates. This finding holds particularly for the water matrix which is treated with ozone or for the advanced oxidation processes which are in use now. Many investigators concentrated upon the problem of how to abate the bromate levels accounted for by the complex reactions of bromine compounds with oxidants (ozone, hydrogen peroxide, catalysts) as well as UV irradiation, and how to provide efficient removal of those pollutants from the treated water. In this context, the papers by the Dutch researchers [12–15] and the study by Von Gunten et al. [6] deserve particular attention. They show that it is possible to optimize the treatment process so as to meet the disinfection requirement, to remove the micropollutants (mainly pesticides) from the water, and to keep the concentration of bromine within the allowable range. The authors mentioned emphasize not only the potentiality for achieving good treatment effects when using hydrogen peroxide, but also some advantages resulting from the application of UV irradiation and catalytic processes (TiO_2, synergetic effects of Fe and Mn removal).