

Maria Świdarska-Bróz

Wybrane problemy w oczyszczaniu wody do picia i na potrzeby gospodarcze

Równoczesny wzrost poziomu zanieczyszczenia wód naturalnych oraz wymagań stawianych wodzie do picia i na potrzeby gospodarcze, a także rozwój technik analitycznych, pozwalających na identyfikację zanieczyszczeń występujących w wodach nawet w ilościach śladowych – to główne powody dostrzegania wielu problemów w dziedzinie oczyszczania wody do celów wodociągowych. W ostatnich latach problemy te dotyczą przede wszystkim usuwania z wód uciążliwych, bądź szkodliwych zanieczyszczeń pierwotnych obecnych w ujmowanych wodach oraz zapobiegania powstawaniu zanieczyszczeń wtórnych podczas oczyszczania wody, a następnie w trakcie dostarczania jej do odbiorców.

Analiza zmian liczby i wartości wskaźników składu wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze wskazuje, iż liczba normowanych parametrów jakości wody stale rośnie, zaś dopuszczalne stężenia wielu wskaźników, mających znaczenie zdrowotne, są obniżane. Znaczny poziom zanieczyszczenia ujmowanych wód powoduje równocześnie, że sprostanie tym wymaganiom staje się często bardzo kłopotliwe w wielu zakładach uzdatniania wody eksploatujących tradycyjne układy technologiczne. Zachodzi więc konieczność modernizacji istniejących układów oczyszczania wody, polegającej na ich rozbudowie o nowe wysokoefektywne procesy, które równocześnie są bezpiecznie, tj. nie powodują powstawania nowych zanieczyszczeń. Często procesy te są drogie i skomplikowane w eksploatacji. Ponieważ pomiędzy zakładem wodociągowym a odbiorcą wody jest jeszcze system jej dystrybucji, to ostatecznie o jakości wody dostarczanej ludności współdecydują:

- skład ujmowanej wody,
- skuteczność jej oczyszczania,
- stan techniczny sieci wodociągowej i zachodzące w niej zjawiska.

Jakość ujmowanych wód

Wiele ujmowanych wód charakteryzuje się składem fizyczno-chemicznym odbiegającym od naturalnego, czego powodem jest działalność gospodarcza człowieka, której skutki są mierzalne przede wszystkim w wodach powierzchniowych, będących w bezpośrednim kontakcie z odpadami stałymi, ciekłymi i gazowymi. Do tych wód zanieczyszczenia antropogeniczne wprowadzane są ze źródeł punktowych, liniowych i przestrzennych.

Na drodze migracji zanieczyszczeń antropogenicznych do wód podziemnych znajduje się naturalna bariera, którą stanowią gleba i środowisko gruntowo-skalne, a także przebiegające w nich procesy samooczyszczania (filtracja, sorpcja, wymiana jonowa itp.), zmniejszające ilość zanieczyszczeń trafiających do warstwy wodonośnej i opóźniające ich migrację. Pomimo tych mechanizmów w niektórych wodach podziemnych stwierdza się również obecność zanieczyszczeń antropogenicznych, a za niezagrożone uważa się tylko szczelne zbiorniki wód podziemnych lub takie, do których czas migracji zanieczyszczeń z powierzchni ziemi jest dłuższy niż 100 lat [12]. Tak więc, poza wodami powierzchniowymi, zagrożone są również wody podziemne, szczególnie płytkie. Przykładem wpływu degradującej działalności człowieka na wody podziemne jest stwierdzone poważne zanieczyszczenie IV-rzędowego poziomu wodonośnego i istotne zagrożenie dla wód triasowych – spowodowane niewłaściwym składowaniem odpadów przemysłowych i osadów ściekowych [13].

Zanieczyszczenia antropogeniczne, występujące w wodach naturalnych, to głównie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), substancje powierzchniowo czynne (SPC), chlorowane związki organiczne (ChZO), w tym chlorowane bifenyle (PCBs), pestycydy, substancje ropopochodne, metale ciężkie, radionuklidy, związki azotu oraz substancje rozpuszczone. Wszystkie te substancje należą do grupy zanieczyszczeń uciążliwych, gdyż są szkodliwe dla organizmów żywych, zakłócają naturalną równowagę biologiczną środowiska wodnego, utrudniają oczyszczanie wody, a niektóre zanieczyszczenia organiczne mogą być prekursorami szkodliwych zanieczyszczeń wtórnych, którymi są przede wszystkim uboczne produkty dezynfekcji oraz produkty utleniania chemicznego.

Wiele z organicznych zanieczyszczeń antropogenicznych, występujących nawet w ilościach śladowych, tj. do około 100 mg/m^3 , może powodować nieprzyjemny zapach wody. Do tej grupy należą np. chlorobenzeny, benzen, etylobenzen, naftalen i toluen oraz związki organiczne zawierające siarkę. Niepożądany zapach wody powodują również substancje wytwarzane przez mikroorganizmy i nie mające znaczenia zdrowotnego, takie jak geosmina i metyloizoborneol. Poza zanieczyszczeniami cywilizacyjnymi (antropogenicznymi) uciążliwe w aspekcie oczyszczania wód są również niektóre domieszki naturalne, do których należą głównie substancje humusowe, a w wypadku głębokich wód podziemnych – także radionuklidy oraz substancje rozpuszczone występujące w ponadnormatywnych stężeniach.

Z wód przeznaczonych do picia i na potrzeby gospodarcze usuwane więc muszą być zarówno zanieczyszczenia antropogeniczne, jak i niektóre domieszki naturalne. Zapewnienie

wymaganego stopnia oczyszczania wody zawierającej zanieczyszczenia różniące się właściwościami i podatnością do ich usuwania jest często bardzo trudne, a skala problemu zależy przede wszystkim od rodzaju oczyszczanej wody, przy czym więcej kłopotów stwarza właściwe oczyszczenie wód powierzchniowych niż podziemnych. Wynika to nie tylko z faktu występowania w wodach powierzchniowych zwykle większej ilości zanieczyszczeń, ale również ze względu na zmienność poziomu ich zanieczyszczenia, co powoduje, że układy oczyszczania wód powierzchniowych muszą być bardzo elastyczne.

Główne problemy w oczyszczaniu wód

Do najpoważniejszych problemów występujących w zakładach oczyszczania wód przeznaczonych do zaopatrzenia ludności należą:

- zapewnienie skutecznej eliminacji uciążliwych, bądź szkodliwych, zanieczyszczeń pierwotnych oraz prekursorów zanieczyszczeń wtórnych,
- stosowanie skutecznych i bezpiecznych procesów oczyszczania oraz reagentów, tj. nie powodujących powstawania szkodliwych zanieczyszczeń wtórnych,
- zapewnienie chemicznej i biologicznej stabilności wody wprowadzanej do sieci wodociągowej.

Usuwanie zanieczyszczeń uciążliwych i szkodliwych

Usuwanie wielu zanieczyszczeń pierwotnych oraz prekursorów zanieczyszczeń wtórnych wymaga stosowania dodatkowych – często niekonwencjonalnych – procesów, komplikujących układy technologiczne i zwiększających koszty oczyszczania wody. Skuteczne usuwanie metali ciężkich zapewnić mogą m.in. strącanie trudno rozpuszczalnych związków tych metali, a następnie ich eliminacja z wody, wymiana jonowa (na jonitach mających atest PZH) i procesy membranowe, jak np. nanofiltracja, odwrócona osmoza i elektrodializa.

Większość metali ciężkich jest skutecznie wytrącana z wody w środowisku alkalicznym, przy wartościach pH ściśle określonych dla konkretnego metalu. Zastosowanie tej metody wymaga włączenia do układu technologicznego nie tylko procesu alkalizacji, ale również przywracającego stan równowagi węglanowo-wapniowej. Jeżeli natomiast z wody muszą być usunięte metale różniące się optymalną wartością pH strącania ich wodorotlenków, to należałoby stosować układ wielostopniowego strącania. Zastosowanie wymiany jonowej, bądź też procesów membranowych, powoduje również rozbudowanie układu oczyszczania wody, a dodatkowo – z uwagi na zbyt małą selektywność tych procesów – niepotrzebne usuwanie innych jonów. Bez względu na zastosowaną metodę pojawia się problem uciążliwych dla środowiska ścieków lub osadów.

Wspomniane wyżej procesy są również skuteczne w eliminacji radionuklidów, za wyjątkiem radonu, który usuwany jest podczas intensywnego napowietrzania wody, zapewniającego również usuwanie lotnych związków organicznych. Napowietrzanie to powinno być realizowane w układzie zamkniętym, z uwagi na powstawanie zanieczyszczonych gazów.

Stężenia azotu amonowego i azotanowego w wodzie do picia nie powinny przekraczać odpowiednio $0,5 \text{ gN/m}^3$ i 10 gN/m^3 . Stwierdzone w niektórych wodach podziemnych, a okresowo również i w wodach powierzchniowych, zawartości tych zanieczyszczeń są

znacznie większe. Azotany są niebezpieczne dla niemowląt, powodując methemoglobinemię, natomiast w wypadku osób dorosłych azotany traktowane są jako prekursory kancerogenów, którymi są nitrozoaminy i nitrozoamidy. Azot amonowy obecny w oczyszczanej wodzie w stężeniach powyżej $0,7 \text{ gN/m}^3$ utrudnia, a czasami nawet uniemożliwia odmanganianie wody i stwarza kłopoty podczas jej dezynfekcji chlorem. Obecność jonów NH_4^+ i NO_3^- w wodzie oczyszczonej sprzyja także wtórnemu rozwojowi mikroorganizmów w sieci wodociągowej. Eliminacja tych zanieczyszczeń do wartości dopuszczalnych nie jest możliwa przy wykorzystaniu procesów tradycyjnie stosowanych w uzdatnianiu wody, stąd też wynika konieczność włączania do układu dodatkowych procesów niekonwencjonalnych.

Dużą skuteczność usuwania jonów NH_4^+ i NO_3^- zapewniają procesy biologiczne, wymiana jonowa i procesy membranowe (odwrócona osmoza i elektrodializa). Zastosowanie tych ostatnich powoduje równoczesne usuwanie z wody innych jonów, co nie zawsze jest korzystne dla jej jakości. Ekonomicznie uzasadnione jest stosowanie technik membranowych, jeżeli oczyszczana woda charakteryzuje się dużym zasoleniem. W przeciwnym wypadku tańsza jest wymiana jonowa. Wykorzystanie metod biologicznych (denitryfikacja, nityfikacja) w praktyce stwarza sporo problemów eksploatacyjnych, z uwagi na konieczność zapewnienia optymalnych wartości wielu parametrów technologicznych, niezbędnych do całkowitej redukcji jonów NO_3^- do N_2 , bądź do pełnego utlenienia jonów NH_4^+ do NO_3^- . W przeciwnym wypadku woda jest zanieczyszczona azotynami.

Ostatnio podejmowane są próby wykorzystania elektrochemicznej redukcji azotanów wodorem w obecności katalizatorów (Cu i Pd) [15]. Utlenienie azotu amonowego można również uzyskać stosując utleniacze chemiczne, takie jak chlor, ozon i nadtlenek wodoru [7]. W pierwszym wypadku wymagane są duże dawki chloru i często konieczna jest dechloracja wody, a co najistotniejsze – nie można wykluczyć niebezpieczeństwa powstania szkodliwych chlorowanych związków organicznych, jeżeli ich prekursorzy są obecne w oczyszczanej wodzie. Uboczne produkty utleniania związków organicznych mogą powstawać również podczas ozonowania, które jest skuteczne w utlenianiu jonów NH_4^+ jedynie w środowisku zasadowym ($\text{pH} > 9$), co w konsekwencji powoduje konieczność przywrócenia stanu równowagi węglanowo-wapniowej wody. Należy jednak pamiętać, że utlenianie chemiczne azotu amonowego oraz biologiczna nityfikacja pozwalają jedynie na zmianę azotu z formy NH_4^+ do NO_3^- , a nie na jego usunięcie z wody.

Dobre efekty usuwania jonów NH_4^+ i NO_3^- zapewnia wymiana jonowa, która – tak jak poprzednie procesy – nie jest pozbawiona wad, do których należą przede wszystkim powstawanie uciążliwych ścieków poregeneracyjnych oraz brak w pełni selektywnych jonitów, co powoduje równoczesne i niekorzystne usuwanie z wody innych (poza NH_4^+ i NO_3^-) jonów, głównie wielowartościowych, a w następstwie zwiększenie kosztów eksploatacyjnych. Warunkiem wykorzystania jonitowej deanionizacji (usuwanie NO_3^-) i dekationizacji (usuwanie NH_4^+) do oczyszczania wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze jest stosowanie jonitów mających atest PZH. Warunek ten spełnia dostępny na rynku krajowym anionit silnie zasadowy IMAC HP-555, pracujący w cyklu chlorkowym (selektywny w stosunku do azotanów). Brak jest natomiast skutecznego kationitu syntetycznego

mającego atest PZH. Niewątpliwą zaletą procesu wymiany jonowej jest fakt, iż zapewnia on usuwanie jonów NH_4^+ i NO_3^- , a nie tylko zmianę formy ich występowania. Ponadto jest to proces dobrze opanowany w praktyce, który może być okresowo włączany do układu technologicznego, co ma istotne znaczenie w wypadku usuwania azotu amonowego i azotanowego z wód powierzchniowych. W wyniku wymiany jonowej nie powstają szkodliwe produkty niepełnego utleniania/redukcji, a skutki zbędnej dekalionizacji i deanionizacji wody można zmniejszyć poddając procesowi wymiany jonowej tylko określoną część oczyszczanej wody.

Do usuwania zanieczyszczeń organicznych – poza koagulacją, tradycyjnie stosowaną przede wszystkim do oczyszczania wód powierzchniowych – preferowana jest sorpcja na węglu aktywnym oraz procesy utleniania chemicznego. Jeżeli zastosowanie sorpcji na węglu aktywnym nie budzi zastrzeżeń, to wykorzystanie utleniaczy chemicznych niesie ze sobą niebezpieczeństwo powstawania ubocznych produktów utleniania, nierzadko bardziej szkodliwych niż substancje macierzyste. Dlatego utlenianie chemiczne powinno być traktowane jako ostateczność technologiczna i stosowane jedynie wówczas, gdy niewystarczająco skuteczne są inne procesy oczyszczania wody. Jeżeli jest ono jednak niezbędne, to powinny je poprzedzać procesy bezpieczne, a po utlenianiu chemicznym konieczna jest sorpcja na węglu aktywnym zmniejszająca stężenie powstałych ubocznych produktów utleniania.

Proces sorpcji na węglu aktywnym powinien być stosowany praktycznie we wszystkich zakładach oczyszczania wód powierzchniowych, a według zaleceń Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych jest on konieczny w wypadku oczyszczania wody zawierającej prekursorów ChZO [14]. W wyniku sorpcji zmniejszane jest stężenie wielu szkodliwych zanieczyszczeń organicznych, takich jak np. WWA, pestycydy, SPC, PCBs, fenole i chlorofenole, rozpuszczalniki aromatyczne, prekursorzy zanieczyszczeń wtórnych (substancje humusowe), substancje smakowe i zapachowe oraz toksyny wytwarzane przez glony [8]. Natomiast w najmniejszym stopniu eliminowane są ChZO , w tym trihalometany (głównie chloroform) oraz lotne związki organiczne.

Skuteczność sorpcji zależy więc od rodzaju i stężenia sorbatów, czasu sorpcji, rodzaju sorbentu i wartości pH, a w wypadku pylistego węgla aktywnego – od jego dawki. Stosowanie pylistych węgli aktywnych jest ekonomicznie uzasadnione wówczas, gdy sorpcja wymagana jest okresowo. Konieczna jest jednak wówczas całkowita eliminacja z wody cząstek sorbentu, będących z jednej strony nośnikami usuniętych zanieczyszczeń, a z drugiej – źródłem węgla umożliwiającego rozwój mikroorganizmów w sieci wodociągowej [18]. Preferowane jest stosowanie węgli aktywnych, granulowanych bądź ziarnistych, pracujących w warunkach przepływowych.

Dla większości zanieczyszczeń organicznych stopień ich sorpcji zwiększa się wraz z obniżeniem wartości pH oczyszczanej wody oraz z wydłużeniem czasu jej kontaktu z węglem aktywnym, a w wypadku stosowania węgli pylistych – wraz ze zwiększeniem dawki sorbentu. W praktyce nie zawsze jest możliwe zapewnienie czasu wymaganego do osiągnięcia stężenia równowagowego, co w wypadku usuwania zanieczyszczeń trudno sorbowalnych oznacza brak wystarczających efektów ich usuwania. Podobny problem pojawia się przy stosowaniu węgli pylistych do sorpcji niektórych związków

z grupy THM-ów i lotnych związków organicznych. Do uzyskania zadowalającego stopnia usunięcia tych zanieczyszczeń wymagane dawki węgla pylistego są bardzo duże i ich zastosowanie zwiększa koszty i ilość osadów powstających w zakładzie uzdatniania wody.

Niestety sorpcja nie zapewnia skutecznego usuwania wszystkich zanieczyszczeń organicznych z wody. Z uwagi na fakt, iż w oczyszczanych wodach zanieczyszczenia organiczne pochodzenia cywilizacyjnego najczęściej występują w znacznie mniejszych ilościach, niż organiczne substancje naturalne, to istniejąca konkurencyjność w wykorzystaniu pojemności sorpcyjnej węgla aktywnych może zmniejszyć stopień usuwania niektórych zanieczyszczeń antropogenicznych. Dla przykładu, obecność rozpuszczonego węgla organicznego w ilości $3,6 \text{ gC/m}^3$ może zwiększyć o około 100% dawkę pylistego węgla aktywnego potrzebną do usunięcia atrazyny do stężenia $0,1 \text{ mg/m}^3$, przy bardzo długim czasie sorpcji (24 h) [8]. Poza stężeniem sorbatów, o stopniu ich usuwania decyduje powinowactwo do węgla aktywnego określone jako tzw. energia sorpcji. Ogólnie lepiej sorbowane są substancje charakteryzujące się mniejszą rozpuszczalnością i większą masą cząsteczkową oraz niechlorowane związki organiczne. Zastosowanie węgli aktywnych jest więc celowe do usuwania prekursorów ChZO . Poprzedzenie sorpcji procesem utleniania chlorem zmniejsza efekty oczyszczania wody, a obecność chloru pozostałego w wodzie dopływającej na sorbent może powodować jego utlenianie, powstawanie rodników modyfikujących zanieczyszczenia organiczne oraz ich chlorowych pochodnych.

Sorpcja na węglach aktywnych spełnia swoje zadanie, jeżeli nie następuje desorpcja zanieczyszczeń. Może ona jednak mieć miejsce wówczas, gdy zatrzymane zanieczyszczenia charakteryzują się mniejszym powinowactwem do sorbentu, niż zanieczyszczenia obecne w dopływającej wodzie oraz gdy gwałtownie zmniejszy się stężenie sorbatów w wodzie kontaktującej się z sorbentem. Ponieważ front sorpcji zanieczyszczeń łatwo sorbowalnych przesuwa się wolniej niż trudno sorbowalnych, to – z uwagi na usuwanie tych ostatnich – korzystne jest stosowanie wysokich złóż sorpcyjnych lub ich szeregowego układu [18].

Inną metodą zalecaną do eliminacji zanieczyszczeń organicznych jest utlenianie chemiczne, które może być traktowane jako proces bezpieczny jedynie wówczas, gdy zapewnia całkowite utlenienie zanieczyszczeń, lub gdy powstające pośrednie produkty utleniania nie są szkodliwe dla odbiorców wody i nie stanowią prekursorów ChZO . Sprostanie tym wszystkim wymaganiom jest niestety często niemożliwe. O skuteczności utleniania chemicznego decydują głównie rodzaj utlenianego zanieczyszczenia, rodzaj i dawka utleniacza oraz czas utleniania. Wartości dwóch ostatnich parametrów mogą być tak duże, iż trudno jest je zapewnić w praktyce, czego konsekwencją jest zbyt mała skuteczność procesu i powstawanie ubocznych produktów utleniania. Nawet zapewnienie optymalnych parametrów procesu nie zabezpiecza skutecznego usuwania wszystkich spotykanych w wodach zanieczyszczeń organicznych.

Utlenianie chemiczne może być stosowane w różnych miejscach układu oczyszczania wody, np. jako wstępne, pośrednie oraz końcowe, tj. spełniające rolę dezynfekcji. Najwięcej problemów stwarza utlenianie wstępne, z uwagi na największą ilość sorbatów i wynikające z tego duże zużycie utleniaczy oraz niebezpieczeństwo powstawania zanieczyszczeń

wtórnych. Celem wstępnego utleniania jest najczęściej obezwładnienie glonów, które okresowo występują w wodach ujmowanych ze zbiorników zeutrofizowanych. Obecność glonów powoduje wzrost mętności, barwy, poziomu zanieczyszczenia organicznego oraz często nieprzyjemny smak i zapach wody. Ponadto organizmy te – jako biosorbenty – są nośnikami zaadsorbowanych zanieczyszczeń uciążliwych (metali ciężkich, radionuklidów, pestycydów, ChZO, WWA), a same organizmy – wraz z produktami przemiany materii – uznane są jako prekursorzy THM. Ponieważ zakwity glonów występują sezonowo, dlatego najprostszym rozwiązaniem wydawało się być zastosowanie w tym czasie wstępnego utleniania. Jednak świadomość powstawania szkodliwych ubocznych produktów tego procesu powoduje, iż szuka się innych bezreagentowych metod. Bezpiecznym sposobem jest zastosowanie np. mikrosit, zatrzymujących ponad 60% glonów, lecz niestety nieskutecznych w eliminacji ich produktów przemiany materii, w tym prekursorów THM. W dalszym ciągu stosuje się niestety wstępne utlenianie i wówczas w celu zminimalizowania niepożądanych skutków należy stosować bezpieczny utleniacz, zapewnić jego odpowiednią dawkę i czas kontaktu, a do układu technologicznego włączyć sorpcję na węglu aktywnym.

Do wstępnego, a także i pośredniego utleniania nie mogą być stosowane chlor i podchloryn sodu, powodujące powstawanie ChZO, których usunięcie w dalszych procesach oczyszczania wody jest bardzo trudne. Do dyspozycji pozostają ozon i dwutlenek chloru. ClO_2 nie powoduje powstawania ChZO [11], lecz – z uwagi na jego reaktywność – wymagane są bardzo duże dawki. W związku z powyższym do wstępnego utleniania najkorzystniejsze wydaje się stosowanie ozonu, pod warunkiem, że w układzie oczyszczania wody stosowana jest sorpcja na węglu aktywnym, zapewniająca usunięcie ubocznych produktów utleniania. Mimo iż koszty ozonowania są również duże, coraz więcej zakładów oczyszczania wody stosuje ozon, jednak głównie do utleniania pośredniego. Wzrost zastosowania ozonu zanotowano szczególnie w ostatnim dwudziestolecu, czego przykładem może być porównanie liczby zakładów wodociagowych w Stanach Zjednoczonych stosujących tę technikę: w 1980 r. – 7, w 1999 r. – 250 [1].

Zastosowanie ozonu nie jest jednak rozwiązaniem w pełni skutecznym i bezpiecznym, gdyż nie zapewnia pełnego utlenienia, np. substancji ropopochodnych, wszystkich pestycydów oraz prekursorów ChZO. Wśród ubocznych produktów utleniania dominują aldehydy, ketony i kwasy karboksylowe, których wpływ na zdrowie ludzkie jak dotąd nie jest jednoznacznie określony. Wiadomo jednak, iż muszą być one usunięte z wody przed jej dezynfekcją chlorem.

W wyniku ozonowania wody zawierającej bromki mogą powstawać bromiany, które są traktowane jako związki mutagenne i rakotwórcze. W utlenianiu jonów Br^- do BrO_3^- udział biorą ozon molekularny oraz rodniki hydroksylowe w obecności jonów OBr^- . Ilość powstających bromianów zależy głównie od stężenia bromków, dawki ozonu i zwykle jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości w wodzie zanieczyszczeń organicznych, głównie związków nienasyconych. Spowodowane to jest tym, iż substancje organiczne zużywając określone ilości O_3 i $^{\circ}\text{OH}$ oraz HOBr i OBr^- zmniejszają stężenie utleniaczy i pośrednich produktów reakcji utleniania jonów Br^- do BrO_3^- , a tym samym potencjał tworzenia bromianów [16,17]. Podobny efekt można uzyskać prowadząc ozonowanie przy obniżonych wartościach pH, mniejszą dawką ozonu

oraz skracając jego czas kontaktu z wodą. Bez względu na sposób prowadzenia procesu ozonowania wody zawierającej bromki, powstawać mogą bromiany lub bromowe pochodne związków organicznych.

Skuteczność degradacji opornych na utlenianie związków organicznych, np. atrazyny, można zwiększyć poprzedzając ozonowanie alkalizacją wody do $\text{pH} > 8$ (opt. $\text{pH} \approx 10$), stwarzając tym samym warunki do powstawania rodników hydroksylowych, będących bardzo aktywnymi utleniaczami, chociaż mniej selektywnymi od ozonu cząsteczkowego. Prawdopodobnie ta nie dotyczy wód o dużej zasadowości, w których jony węglanowe działają jako tzw. wymiatacze, zmniejszając reaktywność rodników $^{\circ}\text{OH}$. W wypadku takich wód nie wystarcza zwiększenie stężenia jonów wodorotlenowych, a intensyfikację procesu utleniania uzyskuje się kojarząc ozonowanie z promieniowaniem UV lub dawkowaniem H_2O_2 , tj. czynników inicjujących powstawanie rodników $^{\circ}\text{OH}$ i niekiedy pozwalających na zmniejszenie dawki ozonu. Stosując skojarzone (zintensyfikowane) utlenianie uzyskano zwiększenie stopnia usuwania pestycydów, chlorowych pochodnych węglowodorów – głównie nienasyconych, SPC, WWA, a także lotnych związków organicznych – poprzedzając napowietrzanie wody zintensyfikowanym utlenianiem. Ten sposób utleniania chemicznego jest skuteczny, szczególnie przy zastosowaniu O_3 i H_2O_2 , w ilościach zależnych od rodzaju usuwanych zanieczyszczeń. Jak wykazały badania opisane w pracy [6], zwiększenie stopnia utlenienia zanieczyszczeń organicznych można również uzyskać dawkując do wody jako katalizator mangan (II), powodujący konwersję rodników $^{\circ}\text{OH}$ do bardziej selektywnych rodników $^{\circ}\text{O}_2^-$.

Bez względu na sposób prowadzenia utleniania chemicznego zawsze istnieje niebezpieczeństwo powstawania produktów ubocznych, w tym substancji biodegradowalnych. Dlatego też po utlenianiu ozonem konieczna jest sorpcja na węglu aktywnym, szczególnie na złożu biologicznie aktywnym, tj. zasiedlonym mikroorganizmami. Utrzymywana w złożu populacja mikroorganizmów powoduje biologiczny rozkład biodegradowalnych substancji organicznych powstających podczas ozonowania, nityfikację oraz bioregenerację złoża sorpcyjnego. Zastosowanie hybrydowego układu ozonowanie-filtracja przez biologicznie aktywne złożo (najczęściej sorpcyjne) pozwala na zmniejszenie stężenia prekursorów THM i halogenowych pochodnych kwasu octowego, odpowiednio o około 50% i 75%, a także substancji powodujących smak i zapach wody, produktów utleniania ozonem, głównie biodegradowalnych rozpuszczonych zanieczyszczeń organicznych. Pewnym mankamentem tej metody jest wyplukiwanie do filtratu mikroorganizmów i ich produktów przemiany materii, wśród których nie można wykluczyć obecności związków toksycznych. Po filtracji przez złożo biologicznie aktywne konieczna jest dezynfekcja trwałym dezynfektantem, którego wymagana dawka może być mniejsza, z uwagi na usunięcie substratów pokarmowych sprzyjających wtórnemu rozwojowi mikroorganizmów w sieci wodociagowej. Omawiane rozwiązanie technologiczne traktowane jest jako najbardziej efektywna metoda usuwania rozpuszczonych zanieczyszczeń organicznych z wody [5].

Skuteczne usuwanie zanieczyszczeń organicznych, w tym prekursorów ubocznych produktów utleniania, zapewniają procesy membranowe, których rodzaj zależy od usuwanego zanieczyszczenia. Jak dotąd procesy te nie są jednak często stosowane do oczyszczania wody do picia.

Wszystkie omówione metody usuwania zanieczyszczeń organicznych znacznie komplikują układy oczyszczania wody, wymagają przestrzegania reżimu technologicznego i zwiększają koszty oczyszczania wody.

Wybór sposobu dezynfekcji

Wybór rodzaju środka dezynfekcyjnego zależy przede wszystkim od jakości dezynfekowanej wody. Jeśli w układzie oczyszczania zapewniono praktycznie całkowitą eliminację prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji oraz pasożytów patogennych, to wówczas problem ten nie istnieje. Pojawia się on wówczas, gdy procesy poprzedzające dezynfekcję były niewystarczająco skuteczne.

Najtańszym dezynfektantem jest chlor, który w aspekcie powstawania produktów ubocznych oraz skuteczności niszczenia pasożytów *Cryptosporidium parvum* i *Giardia lamblia* jest najgorszym dezynfektantem. Znacznie mniej ChZO, w tym THM, powstaje w wyniku chloraminowania [14], które jest niewystarczające do inaktywacji pasożytów. Najbardziej przydatne są więc ClO_2 i O_3 , szczególnie dawkuwany łącznie z H_2O_2 . Ozon okazał się również najskuteczniejszym dezynfektantem w niszczeniu oocyst *Cryptosporidium parvum* i cyst *Giardia lamblia* [4,10]. Nie może on być stosowany jako jedyny dezynfektant, gdyż – z uwagi na małą trwałość – nie stanowi zabezpieczenia przed wtórnym zanieczyszczeniem bakteriologicznym wody w sieci. Stąd też najbardziej bezpiecznym – z uwagi na powstawanie produktów ubocznych, trwałość w wodzie i siłę biobójczą – jest ClO_2 . Głównymi produktami ubocznymi dezynfekcji dwutlenkiem chloru są chlorki i chlorany, które mogą powodować zmiany we krwi. W praktyce o wyborze dezynfektanta często niestety decydują koszty, będące barierą w stosowaniu ClO_2 , który jest droższy od innych reagentów chlorowych, lecz nie powoduje chlorowania substancji organicznych, a ich utlenienie. Biorąc pod uwagę aspekty zdrowotne i sanitarne wody, najkorzystniejszym rozwiązaniem jest stosowanie ozonu, a następnie ClO_2 .

Skutki braku stabilności chemicznej i biologicznej wody

Woda wprowadzana do sieci wodociągowej musi być stabilna, zarówno pod względem chemicznym, jak i biologicznym. W przeciwnym wypadku podczas transportu wody mogą nastąpić niekorzystne zmiany jej jakości. Brak równowagi węglanowo-wapniowej wody współdecyduje o korozji sieci wodociągowej i instalacji domowych. Zjawisko to z jednej strony powoduje duże straty ekonomiczne, a z drugiej wtórne zanieczyszczenie wody produktami korozji, głównie związkami żelaza, manganu i cynku, a niekiedy również związkami miedzi i ołowiu.

Wody niestabilne chemicznie znacznie częściej charakteryzują się agresywnością kwasowęglową niż tendencją do wytrącania nadmiernych ilości CaCO_3 . Zarówno jedna jak i druga cecha powodują niszczenie sieci wodociągowej i są wywołane brakiem właściwej korekty pH i twardości węglanowej oraz stężenia jonów Ca^{2+} w oczyszczonej wodzie. Wody miękkie, charakteryzujące się twardością ogólną mniejszą niż $125 \text{ gCaCO}_3/\text{m}^3$, uważa się za szkodliwe dla zdrowia. Wyniki badań przeprowadzonych w Stanach Zjednoczonych i Kanadzie oraz w Wielkiej Brytanii wykazały, iż korzystanie przez ludność z bardzo miękkich wód było powodem większej śmiertelności – odpowiednio o 15+20% i 40%, niż w wypadku korzystania z wód twardych [9].

Obecność wolnego chloru i zanieczyszczeń organicznych w oczyszczonej wodzie może również powodować

powstawanie ChZO w sieci wodociągowej. Potwierdziły to badania przeprowadzone w New Jersey [3]. W wodzie wypływającej z zakładu wodociągowego stężenie chloru wolnego wynosiło $0,5 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ i malało się w sieci wodociągowej, gdzie powstawały halogenowe pochodne związków organicznych. Wraz z czasem przebywania wody w sieci zwiększało się stężenie THM, a malała zawartość haloacetonitryli, haloacetonów, chloropikryny i kwasów haloctowych. Tym niekorzystnym zmianom jakości wody w sieci wodociągowej można zapobiec, stosując dezynfekcję monochloraminą, która nie reaguje z prekursorami ChZO [2].

Obecność biodegradowalnych zanieczyszczeń organicznych współdecyduje o niestabilności biologicznej wody, która jest przyczyną korozji biologicznej i wtórnego rozwoju mikroorganizmów w sieci wodociągowej, przebiegającego nawet w obecności niskich stężeń chloru wolnego w wodzie. Wodę uważa się za stabilną biologicznie, jeżeli zawartość biodegradowalnych substancji organicznych wynosi $\leq 0,02 \text{ gC}/\text{m}^3$ [8], której zapewnienie w praktyce jest bardzo trudne.

Podsumowanie

Duża różnorodność zanieczyszczeń występujących w wielu ujmowanych wodach, a w wypadku wód powierzchniowych dodatkowo zmienność poziomu ich zanieczyszczenia powodują, że skuteczne oczyszczanie takich wód jest kłopotliwe, a układ oczyszczania powinien być ustalany indywidualnie dla konkretnej wody. Do zapewnienia wymaganej jakości wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarstwa często niezbędne jest stosowanie niekonwencjonalnych i wysokoefektywnych procesów, które muszą być bezpieczne w aspekcie zdrowia jej konsumentów. Wiąże się to zarówno ze zwiększeniem kosztów, jak i potrzebą bardzo starannej i profesjonalnej eksploatacji układu oczyszczania wody. Ponieważ o jakości wody dostarczonej odbiorcom współdecydują również zjawiska zachodzące podczas jej transportu do użytkowników, woda musi być stabilna chemicznie i biologicznie, aby zapobiec jej wtórnemu zanieczyszczeniu w sieci wodociągowej.

LITERATURA

1. A. K. BIŃ: Zastosowanie ozonu w uzdatnianiu wody pitnej. Mat. symp. „Znaczenie procesów jednostkowych w technologii oczyszczania wody i ścieków”. Pol. Kosz., Koszalin–Ustronie Morskie 1998, s. 141.
2. M. CARLSON, D. HARDY: Controlling DBPs with monochloramine. Journal AWWA, 1998, No. 2, p. 95.
3. W. J. CHEN, C. P. WEISEL: Halogenated DBP concentrations in a distribution system. Journal AWWA, 1998, No. 4, p. 151.
4. K. D. CRABTREE, R. H. RUSKIN, S. B. SHAW, J. B. ROSE: The detection of *Cryptosporidium* oocyst and *Giardia* cyst in cistern water in the U.S. Virgin Island. Water Research, 1996, No. 1, p. 208.
5. B. W. DUSSERT, W. G. TRAMPOSCH: Impact of support media on the biological treatment of ozonated drinking water. Ozon Science and Engng., 1997, 19(2), p. 97.
6. R. GRACIA, J. L. ARAGNES, J. L. OVELLEIRO: Mn (II) catalysed ozonation of raw Ebro river water and its ozonation by-products. Water Research, 1998, No. 1, p. 57.
7. K. HABERER, S. NORMANN-SCHMIDT: Einsatz von Wasserstoffperoxid zur Ammoniumentfernung bei der Wasseraufbereitung. Vom Wasser, 1998, H. 90, S. 337.

8. J. HRUBEC: Quality and treatment of drinking water. The handbook of environmental chemistry. 5, B, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1995.
9. A. L. KOWAL: Ochrona sieci wodociągowej przed korozją i zarastaniem. Ochrona Środowiska, 1997, nr 4(67), ss. 3-6.
10. B. A. MACLER: Developing the ground water disinfection rule. Journal AWWA, 1996, No. 3, p. 47.
11. M. MIELCZAREK: Dezynfekcja wody dwutlenkiem chloru. Ochrona Środowiska, 1995, nr 4(59), ss. 45-48.
12. E. OSMEĀDA-ERNST, S. WITCZAK: Parametry migracji wybranych zanieczyszczeń w wodach podziemnych. Publikacje CPBP 04.10, nr 56, s. 201, wyd. SGGW-AR, Warszawa 1991.
13. H. RUBIN: Anomalie hydrochemiczne w wodach podziemnych w rejonie składowisk Zakładów Chemicznych w Tarnowskich Górach. Mat. konf. „Współczesne problemy hydrogeologii”, Kiekrz 1997, s. 251.
14. K. L. SIMPSON, K. P. HAYES: Drinking water disinfection by-products. An Australian perspective. Water Research, 1998, No. 5, p. 1523.
15. D. SCHÖNFUß, D. RÖMER, R. FISCHER, D. RAHNER: Elektrochemisch-katalytische Nitratreduktion an Edelmetallkatalysatoren. Vom Wasser, 1997, H. 89, S. 191.
16. P. WESTERHOFF, R. SONG, G. AMY, R. MINEAR: Numerical kinetic models for bromide oxidation to bromine and bromate. Water Research, 1998, No. 5, p. 1687.
17. P. WESTERHOFF, R. SONG, G. AMY, R. MINEAR: NOM's role in bromine and bromate formation during ozonation. Journal AWWA, 1998, No. 2, p. 82.
18. H. WINN-JUNG, Y. HSUAN-HSIEN: Reaction of chlorine with NOM adsorbed on PAC. Water Research, 1999, No. 1, p. 65.

Some Major Problems Faced in Water Treatment for Drinking Purposes

The main problems of drinking water treatment and selected micropollutants removal are presented. The paper gives an account of the available methods and new technological trends securing the drinking water standards. It should be noted, however, that the application of efficient and safe water treat-

ment methods, enabling elimination of polluting species which are difficult to remove, are often concomitant with troublesome modifications of the treatment trains, thus raising the overall treatment cost.