

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

Wpływ parametrów ozonowania wody podziemnej na charakterystykę substancji organicznych i powstawanie produktów ubocznych

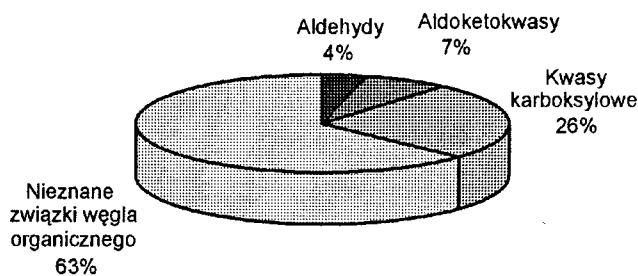
Jednym z zastosowań ozonu w technologii uzdatniania wody jest utlenienie substancji organicznych naturalnie obecnych w wodzie w celu zwiększenia ich podatności na biodegradację. Pozwala to efektywniej i dłużej eksploatować kolumny sorpcyjne z granulowanym węglem aktywnym, na które wprowadzana jest ozonowana woda. W kolumnach tych, w miarę zmniejszania się pojemności sorpcyjnej w stosunku do naturalnych związków organicznych równolegle rozwija się aktywność biologiczna, wywołana postępującym rozwojem mikroorganizmów w złożu węgla aktywnego. Substancje organiczne, a ściślej ich część podatna na biodegradację, określana jako biodegradowalny węgiel organiczny (BWO), jest substratem będącym zarówno donorem elektronów w procesach utleniania, jak i źródłem węgla wykorzystywanym do budowy nowych komórek mikroorganizmów. W rezultacie kolumna węgla aktywnego staje się bioreaktorem, zwanym biologicznie aktywnym filtrem węglowym, w którym w równolegle biegnących procesach sorpcji i biodegradacji ma miejsce obniżanie stężenia związków organicznych w uzdatnionej wodzie.

W wyniku ozonowania wody z wielkocząsteczkowych form związków organicznych powstają ich formy utlenione, o niższych ciężarach cząsteczkowych, silniej polarne, o trudnej do zdefiniowania budowie, a także określone związki chemiczne, wśród których zidentyfikowano kwasy organiczne, ketokwasy i aldehydy [1–3]. Przeważająca część BWO pozostaje wciąż niezidentyfikowana [5]. Istnieje zgodna opinia, że ozonowanie wody powoduje wzrost zawartości BWO w ogólnym węglu organicznym (OWO). Wymienione związki chemiczne stanowią istotną (wg niektórych autorów do 37%) część ogólnej ilości BWO [4,5], stąd mogą służyć jako substancje wskaźnikowe, informujące o wpływie parametrów ozonowania wody na ilość tworzących się produktów ozonowania. Na rysunku 1 przedstawiono udział powstających produktów ubocznych ozonowania, w stosunku do ogólnej zawartości BWO [5].

Wielu autorów zwraca uwagę na wyraźną zależność między dawką ozonu i ilością tworzących się produktów ubocznych ozonowania [2,6], choć np. znane jest doniesienie o braku zależności między dawką ozonu i ilością tworzących się kwasów karboksylowych [4]. Brak natomiast informacji o wpływie czasu kontaktu wody z ozonem na ilość tworzących się produktów ubocznych ozonowania.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu dawki ozonu i czasu kontaktu wody z ozonem na:

- zmianę charakteru substancji organicznych naturalnie obecnych w wodzie, mierzoną rozkładem ich mas cząsteczkowych,
- ilość i rodzaj tworzących się – zdefiniowanych chemicznie i oznaczonych analitycznie – produktów ozonowania, tj. aldehydów, ketonów i kwasów organicznych, jako wskaźników podatnej na biodegradację frakcji substancji organicznych.

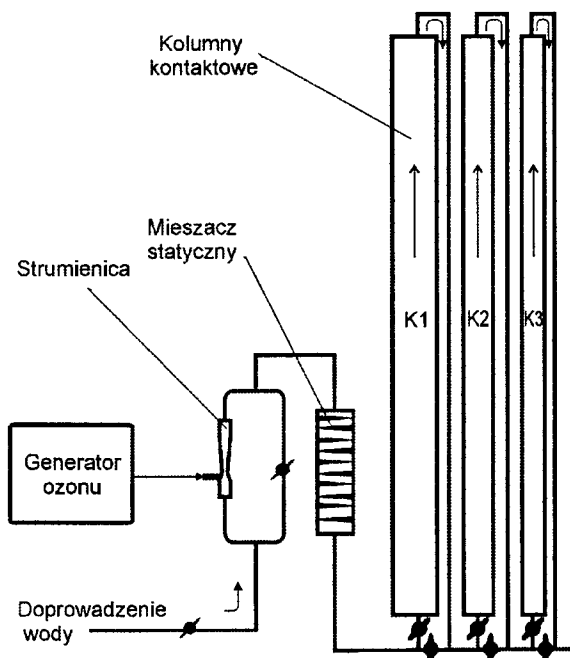


Rys. 1. Udział związków organicznych, powstających po ozonowaniu wody, w stosunku do ogólnej zawartości BWO [5]

Metodyka badań

Przedmiotem badań była woda podziemna, zawierająca po odzeleniu znaczne stężenia OWO (ok. 5 gC/m^3). Ozonowanie wody prowadzono w warunkach dynamicznych na instalacji pilotowej o wydajności $700\text{--}1000 \text{ dm}^3/\text{h}$. Ozon produkowany był w aparacie OZOMATIC typ SWO 30 z tlenu pozyskiwanego z generatora tlenu typu PSA. Zawartość ozonu w gazie nośnym utrzymywana była w granicach $40\text{--}60 \text{ gO}_3/\text{m}^3$. Ozon wprowadzany był do wody za pomocą strumienicy, natomiast mieszanie fazy gazowej z wodą realizowano w mieszaczu statycznym. Trzy połączone szeregowo kolumny umożliwiały (przez włączenie lub wyłączenie poszczególnych kolumn) utrzymywanie czasu kontaktu wody z ozonem od 4,2 min do 11,6 min. Schemat instalacji do ozonowania przedstawiono na rysunku 2. Dawki ozonu wynosiły $0,5\text{--}4,0 \text{ gO}_3/\text{m}^3$.

Analizy rozkładu mas cząsteczkowych wykonano metodą chromatografii wykluczania (SEC) na chromatografii DIONEX DX-500 z detektorem UV/VIS AD 25 (Dionex, USA), wyposażonym w kolumnę TosoHaas TSK gel G 3000 SWXL i kolumnę ochronną TosoHaas TSK gel SW (Tosoh Corporation, Japan). Jako eluent stosowano bufor fosforanowy o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ i $\text{pH}=7,00 \pm 0,05$. Próbkę nastrzykiwano



Fys. 2. Schemat instalacji do badań procesu ozonowania wody

bez dodatku buforu. Chromatogramy rejestrowano przy długości fali 254 nm. Wszystkie analizy wykonano w temperaturze 30 °C.

Kalibrację wykonano przy użyciu standardów, tj. soli sodowych sulfonowanych polistyrenów o ciężarach cząsteczkowych od 172 D do 30900 D (PSS Polymer Standards, RFN), najlepiej obrazujących zachowanie substancji humusowych w warunkach chromatografii wykluczania [7]. Krzywą wzorcową sporządzono odkładając na osi rzędnych czasy retencji wyznaczone dla maksimów pików, a na osi odciętych logarytm z ciężaru cząsteczkowego.

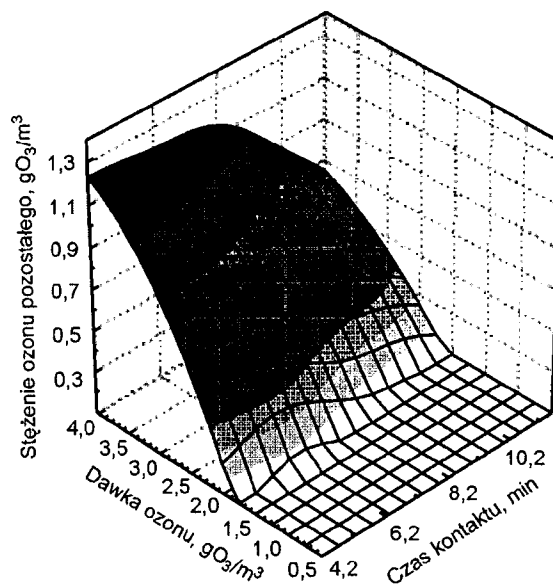
W celu oznaczenia aldehydów i ketonów zastosowano proces derywatywacji przy pomocy o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroksylaminy (PFBOA) [8–10]. Produktami reakcji są oksymy, charakteryzujące się dużą lotnością i zawartością w cząsteczce aż pięciu fluorów, co pozwala na ich identyfikację przy pomocy chromatografu gazowego z selektywnym detektorem wychwytu elektronów (GC/ECD). Proces derywatywacji prowadzono bezpośrednio w próbce wody w temperaturze pokojowej. Produkty reakcji ekstrahowano heksanem i badane związki rozdzielono na kolumnie chromatograficznej Rtx-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) w układzie GC8000 (Fisons Instruments) z ECD ⁶³Ni. Aldehydy i ketony są identyfikowane w środowisku powszechnie, wykrywane są nawet w specjalnie czystej wodzie, określanej przez producentów aparatów do jej otrzymywania, jako woda pozbawiona zanieczyszczeń organicznych [9]. Czynnikiem przeszkadzającymi w prawidłowym oznaczeniu poziomu stężeń w próbce wody mogą być również zanieczyszczenia zawarte w powietrzu zarówno w samym laboratorium, jak i w rozpuszczalniku organicznym używanym do ekstrakcji. Stąd też zalecane jest określenie poziomu stężenia ewentualnych zanieczyszczeń w tle.

Kwasy organiczne, tj. kwas mrówkowy i kwas szczawiowy, oznaczono metodą chromatografii jonowej przy wykorzystaniu systemu chromatograficznego Dionex DX-500 (USA), współpracującego z detektorem konduktometrycznym CD-20 Dionex. Rozdziału chromatograficznego dokonano z użyciem

kolumny analitycznej IonPac AS-9-HC (4×250 mm) i kolumny ochronnej IonPac AG-9-HC (4×50 mm). Jako eluent zastosowano roztwór węglaanu sodu o stężeniu 9 mmol/dm³. Oznaczenia wykonano przy pomocy bezpośredniego nastrzyku do chromatografu jonowego.

Dyskusja wyników

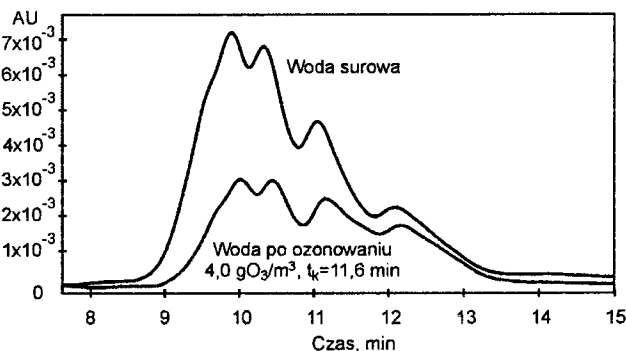
Stężenie ozonu pozostałego w funkcji dawek ozonu i czasów kontaktu wody z ozonem przedstawiono na rysunku 3.



Fys. 3. Zależność stężenia ozonu pozostałego od dawki ozonu i czasu kontaktu wody z ozonem

Żużycie ozonu w zakresie dawek 0,5–1,5 g O₃/m³ nie zależało od czasu kontaktu, co można wytłumaczyć stosunkowo krótkimi czasami reakcji ozonu z substancjami organicznymi. Przy wyższych dawkach przedłużenie czasu kontaktu skutkowało zmniejszeniem pozostałego ozonu, co trzeba przypisać raczej naturalnemu rozpadowi niż dalszym reakcjom z substancjami organicznymi.

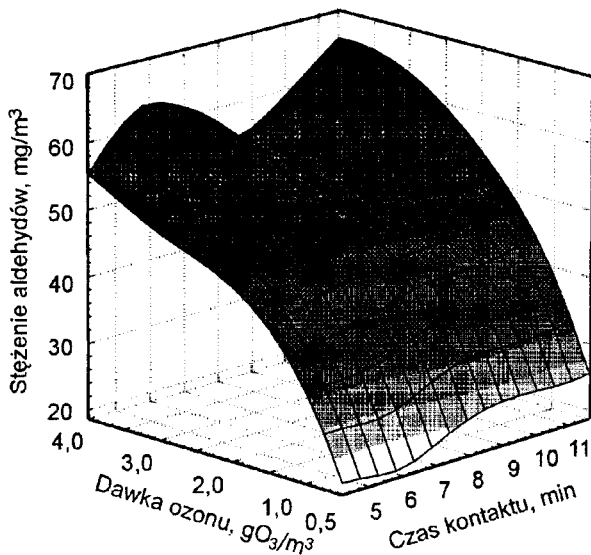
Rozkład mas cząsteczkowych substancji organicznych przed i po ozonowaniu przedstawiono na rysunku 4. Jak wynika z chromatogramu, substancje te składały się głównie z cząsteczek o ciężarach cząsteczkowych 1900+500 D. Pod wpływem ozonowania malała absorbancja (λ=254 nm) w całym przedziale mas cząsteczkowych, co oznacza, że materia organiczna uległa reakcjom z ozonem.



Fys. 4. Zmiany w rozkładzie mas cząsteczkowych substancji organicznych w wodzie przed i po ozonowaniu (t₁=10 min – 1900 D, t₂=10,5 min – 1600 D, t₃=11,3 min – 890 D, t₄=12,3 min – 500 D)

Szczególnie duży spadek absorbancji zanotowano dla wysokich ciężarów cząsteczkowych (1900+890 D), a to oznacza, że cięższe frakcje substancji organicznych były bardziej reaktywne w stosunku do utleniacza. Główne produkty ozonowania o małych ciężarach cząsteczkowych (kwasy karboksylowe), które winny pojawić się poza obszarem wykluczania były niewidoczne, ponieważ absorbowały promieniowanie UV przy niższych długościach fal.

Na rysunku 5 przedstawiono zależność powstawania sumy aldehydów od dawki ozonu i czasu kontaktu wody z ozonem. Suma stężeń aldehydów rosła wraz ze wzrostem dawki ozonu. Dla najniższej zastosowanej dawki ozonu, tj. $0,5 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, i czasu kontaktu 4,2 min suma zidentyfikowanych aldehydów wynosiła $18,6 \text{ mg}/\text{m}^3$, natomiast dla dawki ozonu $4 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ i czasu kontaktu 11,6 min zawartość aldehydów wzrosła do $65,7 \text{ mg}/\text{m}^3$. Przy dawkach ozonu wyższych od $1,0 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ nie stwierdzono wyraźnego wpływu czasu kontaktu na ilość tworzących się aldehydów.



Rys. 5. Zależność stężenia aldehydów od dawki ozonu i czasu kontaktu wody z ozonem

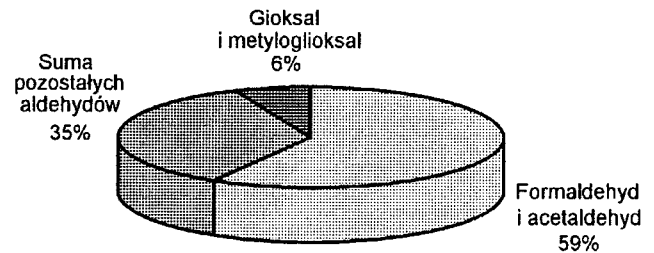
Aldehydy zidentyfikowane w badaniach można podzielić na dwie grupy:

- te, których stężenia rosły znacząco wraz ze wzrostem dawki ozonu,
- te, których stężenia wzrastały bardzo nieznacznie.

Do pierwszej grupy można zaliczyć przede wszystkim formaldehyd i acetaldehyd, natomiast do drugiej gliksal i metylogliksal. Zawartość formaldehydu wzrastała od wartości $4,8 \text{ mg}/\text{m}^3$ dla dawki ozonu $0,5 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, do maksymalnej wartości $21,3 \text{ mg}/\text{m}^3$, oznaczonej przy dawce ozonu $2 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, natomiast zawartość acetaldehydu z wartości $4,3 \text{ mg}/\text{m}^3$, przy dawce ozonu $0,5 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, wzrosła do wartości maksymalnej $14,9 \text{ mg}/\text{m}^3$, przy dawce ozonu $3 \text{ gO}_3/\text{m}^3$. Podobne ilości formaldehydu i acetaldehydu po ozonowaniu wody używano w pracy [11].

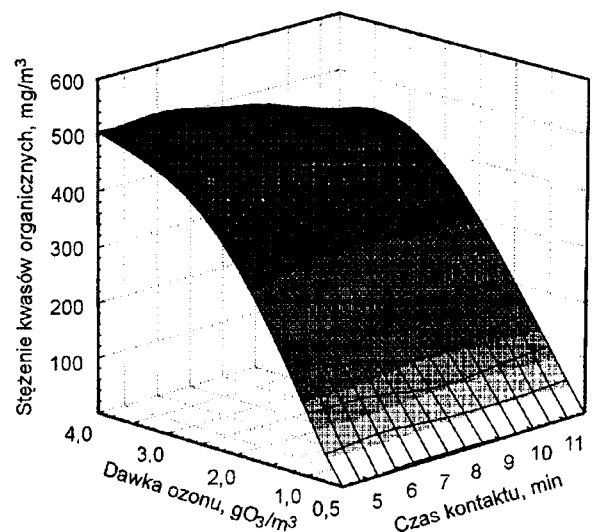
Zawartość gliksalu i metylogliksalu utrzymywała się średnio na poziomie $1 \text{ mg}/\text{m}^3$, przy czym zwiększenie dawki ozonu nie wpłynęło znacząco na wzrost stężenia tych aldehydów. Podobną zależność uzyskano dla zidentyfikowanego ketonu, tj. acetonu. Zawartość tego związku w wodzie przed ozonowaniem wynosiła średnio $2+5 \text{ mg}/\text{m}^3$ i nie uległa

znaczącym zmianom pod wpływem ozonowania. A zatem największy – wyraźny – udział procentowy w tworzeniu związków karbonylowych, jako produktów ubocznych procesu ozonowania wody, miały formaldehyd i acetaldehyd. Na rysunku 6 przedstawiono udział tych aldehydów w sumie wszystkich zidentyfikowanych aldehydów, przy ozonowaniu wody dawką $1 \text{ gO}_3/\text{m}^3$.



Rys. 6. Udział formaldehydu i acetaldehydu oraz gliksalu i metylogliksalu w stosunku do sumy wszystkich oznaczonych aldehydów powstałych po ozonowaniu wody dawką $1 \text{ gO}_3/\text{m}^3$

Zawartość kwasów organicznych (suma kwasów mrówkowego i szczawiowego), tworzących się wskutek ozonowania wody, przedstawiono na rysunku 7. W przedziale dawek ozonu $0,5+4,0 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ i czasów kontaktu 4,2+11,6 min, suma oznaczonych kwasów organicznych wyniosła maksymalnie $630 \text{ mg}/\text{m}^3$, przy czym kwas mrówkowy wykryto w ilościach $10+260 \text{ mg}/\text{m}^3$, a kwas szczawiowy w ilościach $10+400 \text{ mg}/\text{m}^3$. Przy dawce ozonu $0,5 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ i najkrótszym czasie kontaktu (4,2 min) kwasów organicznych nie wykryto, natomiast przy dłuższych czasach kontaktu i tej samej dawce zawartość tych kwasów kształtowała się na poziomie $10+25 \text{ mg}/\text{m}^3$. Zwiększenie dawki ozonu do $3 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ w zasadzie spowodowało tworzenie się większych ilości kwasów, których stężenie dochodziło do $630 \text{ mg}/\text{m}^3$. Dalszy wzrost dawki ozonu do $4 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ nieznacznie zmniejszył ilość tych produktów. Przy niższych dawkach ozonu stwierdzono większą ilość kwasu mrówkowego, natomiast przy wyższych – przewagę kwasu szczawiowego. Zwiększenie czasu kontaktu wody z ozonem, przy tych samych dawkach ozonu, spowodowało powstanie nieznacznie mniejszych ilości kwasów. Maksymalne ilości kwasów organicznych wykryto dla czasów kontaktu wody z ozonem 6+8 min.



Rys. 7. Zależność stężenia kwasów organicznych od dawki ozonu i czasu kontaktu wody z ozonem

Wnioski

♦ Wyniki przeprowadzonych badań świadczą o stosunkowo dużych szybkościach reakcji ozonu z substancjami organicznymi naturalnie obecnymi w badanej wodzie, a co za tym idzie, o celowości stosowania w tym wypadku stosunkowo krótkich (ok. 4+6 min) czasów kontaktu wody z ozonem.

♦ Obserwacje zmian rozkładu mas cząsteczkowych w wyniku ozonowania wody wykazały, że reakcjom z ozonem podlegają wszystkie frakcje substancji organicznych, przy czym najbardziej reaktywne z tym utleniaczem są frakcje o wysokich ciężarach cząsteczkowych.

♦ Spośród zidentyfikowanych i oznaczonych ilościowo produktów ozonowania kwasy organiczne obecne były w ilościach niemal dziesięciokrotnie wyższych niż aldehydy. W wypadku obu tych grup związków ich ilości rosły w miarę wzrostu dawek ozonu, natomiast w mniejszym stopniu zależały od czasu kontaktu wody z ozonem. Oznacza to, że ilości tworzącego się w wyniku ozonowania biodegradowalnego węgla organicznego są lepiej kontrolowane wielkością dawki ozonu niż czasem kontaktu.

♦ Informacje zebrane za pomocą metod analitycznych prezentowanych w niniejszej pracy mogą być pomocne przy ustalaniu właściwych parametrów ozonowania wody, z punktu widzenia ilości powstającego BWO, tj. frakcji OWO usuwanej w biologicznie aktywnych filtrach węglowych.

LITERATURA

1. B. LANGLAIS, D. A RECKHOW, D. R. BRINK: Ozone in Water Treatment. Application and Engineering. Lewis Publishers, Chelsea 1991.

2. O. GRIFFINI, M. L. BAO, K. BARBIERI, D. BURRINI, D. SAN-TIANNI, F. PANTANI: Formation and removal of biodegradable ozonation by-products during ozonation-biofiltration treatment: Pilot scale evaluation. *Ozone Sci. & Engineering*, 1999, Vol. 21, No. 6, pp. 79–98.
3. P. WESTERHOFF, J. DEBROUX, G. AIKEN, G. AMY: Ozone-induced changes in natural organic matter (NOM) structure. *Ozone Sci. & Engineering*, 1999, Vol. 21, No. 6, pp. 551–570.
4. G. A. GAGNON, S. D. J. BOOTH, S. PELDSZUS, D. MUTTI, F. SMITH, P. M. HUCK: Carboxylic acids: formation and removal in full-scale plants. *Journal AWWA*, 1997, Vol. 89, No. 8, pp. 88–97.
5. H. WEINBERG: Disinfection byproducts in drinking water: The analytical challenge. *Anal. Chem.*, 1999, Vol. 10, pp. 801A–808A.
6. L. ALBIDRESS, J. HORWEDEL, G. HILL, J. BORHARDT, D. PRICE: Effects of ozone on biodegradable dissolved organic carbon and heterotrophic plate counts in the distribution system. *Ozone Sci. & Engineering*, 1995, Vol. 17, No. 3, pp. 283–295.
7. I. V. PERMINOWA, F. H. FRIMMEL et al.: Development of predictive model for calculation of molecular-weight of humic substances. *Wat. Res.*, 1998, Vol. 32, No. 3, pp. 872–881.
8. M. J. SCLIMENTI, S. W. KRASNER, W. H. GLAZE, H. S. WEINBERG: Water Quality Technology Conference, San Diego 1990.
9. J. NAWROCKI, I. KALKOWSKA, A. DĄBROWSKA, *Polish Journal Environ. Studies*, 1996, Vol. 5, No. 3, pp. 41–44.
10. J. NAWROCKI, I. KALKOWSKA, A. DĄBROWSKA: *Journal Chromatogr. A*, 1996, Vol. 749, pp. 157–163.
11. S. W. KRASNER, M. J. MCGUIRE, J. G. JACANGELO, N. L. PATANIA, K. M. REAGAN, E. M. AIETA: The occurrence of disinfection by-products in US drinking water. *JAWWA*, 1989, Vol. 81, No. 8, pp. 41–53.

Effect of Water Ozonation Parameters on the Characteristics of Organic Matter and Forming of By-Products

The removal of natural organic matter (NOM) on biological activated carbon depends on the amount of biodegradable organic carbon (BDOC) forming upon ozonation of water. The ozonation by-products described as BDOC consist of specific organic compounds (aldehydes, ketones, organic acids) and unknown assimilable organic carbon. The purpose of the study presented in this paper was to evaluate the effect of ozonation parameters (ozone dose and contact time) on the NOM characteristics measured by size exclusion chromatography, on the main ozonation by-products, aldehydes and ketones, determined

by gas-chromatography and organic acids measured by ion chromatography. Experiments were performed with the ground water after iron and manganese removal, still containing comparatively high amounts of total organic carbon. Changes in molecular weight characteristics show that all the investigated NOM fractions reacted with ozone. The most reactive was the fraction of the highest molecular weight. The sum of organic acids was ten times as high as the sum of aldehydes and ketones. The amount of ozonation by-products highly depended on the ozone dose, whereas the contact time had a minor effect.