

Jacek Wąsowski, Agata Piotrowska

Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utleniania

Jednym z najistotniejszych problemów w technologii uzdatniania wód przeznaczonych do picia i na potrzeby gospodarcze jest usuwanie związków organicznych, zarówno naturalnie obecnych w ujmowanych wodach jak i pochodzenia antropogenicznego. Problem ten ma szczególną wagę w wypadku konieczności usuwania z wody niskocząsteczkowych związków organicznych o właściwościach toksycznych. Wykorzystywany w układach technologicznych oczyszczania wody proces utleniania chemicznego, przy zastosowaniu tradycyjnych utleniaczy, okazuje się w stosunku do tych związków zabiegiem mało skutecznym, gdyż rzadko prowadzi do ich pełnej mineralizacji. Wynika to przede wszystkim ze stosunkowo krótkiego czasu reakcji, ograniczonego pojemnością urządzeń oraz niską sprawnością reakcji przy naturalnych, a więc często zbyt niskich temperaturach i pH wody. Z tego względu w ostatnich latach znaczną uwagę poświęca się badaniom oraz wdrażaniu metod tzw. pogłębionego utleniania (*Advanced Oxidation Process – AOP*).

W procesach tych zmierza się do wytworzenia wysoce reaktywnych wolnych rodników, a w szczególności rodników hydroksylowych (OH^\bullet) [1,2]. Rodniki hydroksylowe odznaczają się potencjałem oksydoredukcyjnym równym 2,8 V, który umiejscawia ten rodnik w czołowie utleniaczy. Do innych cech charakteryzujących rodnik OH^\bullet należy zaliczyć jego nieselektywne i bardzo szybkie wchodzenie w reakcje z wieloma związkami organicznymi (stała szybkości większości reakcji wynosi 10^7 – $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [3]), silniejsze oddziaływanie utleniające w środowisku kwasowym oraz wrażliwość na obecność w środowisku wodnym akceptorów rodników, tzw. wychwytywaczy (*scavengers*), którymi są przede wszystkim węglany i wodorowęglany, a także występujące w wodzie substancje humusowe [3–5].

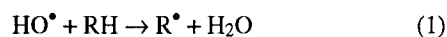
Do wytwarzania rodników OH^\bullet stosuje się ozon, nadtlenek wodoru, promieniowanie UV, promieniowanie γ , ultradźwięki oraz dodatki katalizatorów, jak np. TiO_2 , Mn^{2+} , Fe^{2+} i Fe^{3+} w różnych kombinacjach wykorzystując efekty synergiczne. Zarówno w pracach badawczych jak i nielicznych do tej pory zastosowaniach technicznych, podstawowe i najczęściej stosowane metody prowadzące do powstawania rodników OH^\bullet można podzielić na [6–8]:

- chemiczne ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, O_3/OH^- , Fe^{2+} lub $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$),
- fotochemiczne ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV),
- fotokatalityczne (TiO_2/UV).

W każdej z tych metod w wyniku wielu reakcji, np. inicjacji, propagacji i terminacji powstają rodniki wodorotlenowe w towarzystwie innych, lecz o mniejszej sile utleniającej [6]. W obecności substancji organicznych rodniki OH^\bullet wchodzą

z tymi substancjami w reakcje tworząc rodniki organiczne (R^\bullet , ROO^\bullet), które będąc produktami przejściowymi procesu utleniania inicjują dalsze łańcuchowe reakcje utleniania i degradacji, prowadzące w końcowym etapie do powstania dwutlenku węgla, wody i związków nieorganicznych. Ilustracją mechanizmu reakcji łańcuchowych w procesach utleniania i degradacji substancji organicznych są następujące reakcje [8]:

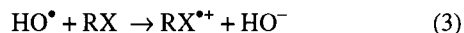
– reakcja związana z oderwaniem wodoru:



– reakcja związana z dodaniem cząsteczki tlenu:

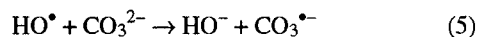
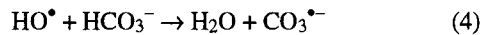


– reakcja związana z przejściem elektronu:



Szybkość i efektywność reakcji utleniania i degradacji, związanych z powstawaniem i reaktywnością rodników przejściowych, zależą w dużym stopniu od stężenia tlenu oraz od energii potrzebnej do hemolizy odpowiednich wiązań chemicznych [8].

Obok procesów utleniania zapoczątkowanych rodnikami OH^\bullet w środowisku wodnym przebiegają reakcje ich wychwytywania, powodujące hamowanie tych procesów, przy czym akceptorami rodników OH^\bullet są głównie jony wodorowęglanowe i węglanowe (decydujące o zasadowości wody) [3–5,8]:



Powstające w tych reakcjach rodniki węglanowe są również utleniaczami, lecz znacznie słabszymi od rodników OH^\bullet i o bardziej selektywnym działaniu. Tak więc zasadowość wody inhibuje procesy utleniania typu rodnikowego.

Zastosowanie metod pogłębionego utleniania do usuwania zanieczyszczeń z wody

Proces chemicznego utleniania w swojej podstawowej formie stosowany jest przede wszystkim do rozkładu zawartych w wodzie związków organicznych, zarówno pochodzenia naturalnego jak i antropogenicznego (w tym tzw. mikrozanieczyszczeń), unieszkodliwienia glonów i innych form życia biologicznego, usprawnienia przebiegu koagulacji, efektywnego usuwania w złożach filtrów związków żelaza i manganu (zwłaszcza, gdy jony te występują w związkach kompleksowych), poprawy właściwości organoleptycznych wody oraz jej dezynfekcji.

W warunkach technicznych proces chemicznego utleniania stosowany jest zazwyczaj w trzech miejscach układu technologicznego uzdatniania wody, tzn. rozróżnia się utlenianie wstępne (przed procesem koagulacji wód powierzchniowych lub przed filtracją wód podziemnych), utlenianie pośrednie przed sorpcją na granulowanym węglu aktywnym oraz utlenianie końcowe w celach dezynfekcji wody. Jako reagenty utleniające dawniej stosowano chlor i jego związki, obecnie coraz częściej stosuje się ozon i dwutlenek chloru.

Jakkolwiek wiele związków zawartych w wodzie ulega stonkowo szybkiemu i łatwemu utlenieniu chemicznemu, to istnieje grupa tzw. substancji refrakcyjnych, których rozkład nawet za pomocą tak silnego utleniacza jak ozon jest mało skuteczny. Do substancji tych należy zaliczyć z grupy substancji pochodzenia naturalnego np. kwasy humusowe, zaś z grupy zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego np. pestycydy, fenole, związki chlorowcoorganiczne, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, nitropochodne aromatyczne oraz substancje powierzchniowo czynne. Związki te, jak również pochodne formy ich niepełnego utleniania, już w bardzo małych stężeniach (rzędu mg/m^3 i $\mu\text{g/m}^3$) w wielu wypadkach ujemnie oddziałują na smak i zapach wody oraz nadają wodzie cechy toksyczne, mutagenne i kancerogenne. Powyższe zjawiska, jak również działania legislacyjne związane z podwyższeniem wymagań stawianych jakości wody przeznaczonej do picia, wymagają stosowania coraz bardziej skutecznych i efektywnych technik uzdatniania wody. Na tym tle zmienia się obecnie m.in. podejście do stosowania procesu chemicznego utleniania w technologii uzdatniania wody, jak również reagentów wykorzystywanych w tym procesie.

Na podstawie badań przeprowadzonych w ostatnim piętnastolecu okazało się, iż rozwiązania problemu należy upatrywać w wykorzystaniu metod pogłębionego utleniania, gdyż wykazują one szereg zalet w następujących aspektach:

- technologicznym, gdyż intensyfikują utlenianie wielu związków organicznych i substancji zawartych w wodzie, prowadząc do ich pełnego rozkładu, umożliwiają poprawę właściwości organoleptycznych wody przez usuwanie uciążliwych zapachów spowodowanych głównie metabolitami glonów oraz obniżają potencjał tworzenia THM w wyniku usuwania ich prekursorów,

- higieniczno-sanitarnym, gdyż obniżają ilość powstających w procesie utleniania toksycznych produktów ubocznych,

- ekonomicznym, gdyż niejednokrotnie umożliwiają obniżenie dawki podstawowego utleniacza, np. ozonu, oraz pozwalają na wydłużenie czasu pracy granulowanego węgla aktywnego stanowiącego wypełnienie filtrów węglowych.

Bardzo obszerna literatura dotycząca metod pogłębionego utleniania obejmuje przede wszystkim badania na modelowych roztworach zanieczyszczeń organicznych, natomiast znacznie mniej jest badań prowadzonych na wodach naturalnych. Większość prac badawczych zrealizowanych w obszarze uzdatniania wód naturalnych zmierza do poznania uwarunkowań fizyczno-chemicznych i technologicznych umożliwiających realizację procesu pogłębionego utleniania bez tworzenia ponadnormatywnych ilości związków toksycznych. We wszystkich tych procesach podkreśla się, iż efekt usuwania zanieczyszczeń z wody za pomocą procesów pogłębionego utleniania zależy przede wszystkim od:

- właściwości wody, tj. rodzaju i stężenia związków organicznych ulegających rozkładowi oraz związków organicznych i mineralnych, które stymulują lub inhibują reakcje wytwarzania rodników OH^\bullet , a także od pH wody, mętności i absorpcji UV,

- parametrów procesu, tj. rodzaju i dawek reagentów, proporcji w ilościach reagentów wprowadzanych do wody, czasu reakcji, a także dodatkowo – w wypadku stosowania promieniowania UV – długości fali i intensywności promieniowania oraz wymiarów reaktora UV,

- miejsca zastosowania danej metody pogłębionego utleniania w układzie technologicznym uzdatniania wody.

Ze względu na zindywidualizowane właściwości wód oraz zróżnicowany stopień ich zanieczyszczenia podkreślana jest także konieczność prowadzenia odpowiednio zaprogramowanych badań technologicznych, których rezultaty mogą dopiero stanowić podstawę do wyboru najodpowiedniejszej metody pogłębionego utleniania i sposobu jej realizacji w skali technicznej. Dodatkowo przy wyborze metody należy wziąć pod uwagę aspekty praktyczne, gdyż każda z metod pogłębionego utleniania odznacza się zarówno walorami, jak i również ma wiele mankamentów, które będą utrudniały jej zastosowanie techniczne.

W odniesieniu do metod $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, O_3/UV i O_3/OH^- użycie nadtlenu wodoru jako utleniacza wiąże się z następującymi korzyściami:

- dostępny w handlu,
- stabilny termicznie,
- możliwy do magazynowania w miejscu stosowania,
- bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie,
- stanowi efektywne źródło rodników hydroksylowych (w wyniku fotolizy z 1 cząsteczki H_2O_2 powstają 2 cząsteczki OH^\bullet),
- proste urządzenia do realizacji procesu w technice oraz nieskomplikowana obsługa,
- łatwy do zastosowania w istniejących układach technologicznych stacji uzdatniania nawet o bardzo dużych wydajnościach (dotyczy to zwłaszcza metody $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$).

Wadami metod z użyciem promieniowania UV są:

- szybkość powstawania rodników OH^\bullet określająca szybkość utleniania zanieczyszczeń organicznych ograniczona jest małym współczynnikiem absorpcji promieniowania UV (254 nm) przez H_2O_2 , szczególnie w wypadku obecności w wodzie związków, które działają jako wewnętrzne filtry,
- w celu zapewnienia wysokiej przepuszczalności promieni UV woda musi być całkowicie klarowna,
- konieczność instalowania w stacjach uzdatniania wody dodatkowych urządzeń, jakimi są lampy UV i reaktory (lampy UV odznaczają się dużą energochłonnością),
- wydajność obecnie produkowanych lamp UV ogranicza przepustowość stacji uzdatniania wody (metoda jest przydatna dla małych systemów uzdatniania wody).

Zalety metod z użyciem ozonu są następujące:

- ozonowanie jest dobrze rozpoznane w warunkach technicznych,
- współczynnik absorpcji promieniowania UV (254 nm) przez ozon jest znacznie większy niż H_2O_2 , co skutkuje tym, iż zjawisko filtru wewnętrznego spowodowane m.in. przez aromatyczne związki organiczne stanowi mniejszy problem.

Wady metod z użyciem ozonu to:

- stosunkowo słaba rozpuszczalność ozonu w wodzie stanowi ograniczenie wymiany mas między fazą gazową i cieczą,
- w wypadku występowania w wodzie jonu bromkowego łatwo powstają bromiany (ograniczenie tego niekorzystnego zjawiska jest możliwe przez zwiększenie dawki nadtlenu wodoru w metodzie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, przy czym nadmiar H_2O_2 może być usunięty na granulowanym węglu aktywnym),

– prowadzenie procesu rozkładu związków organicznych przy $\text{pH} > 9$ wymaga dodatkowego wprowadzania środka alkalinizującego, a następnie korekty pH wody do wartości dopuszczalnej dla wody do picia.

Zaletą metod $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ lub $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ jest duża efektywność rozkładu związków organicznych przy łatwo dostępnych reagentach i niskich kosztach procesu, zaś wadą powyższych metod, eliminującą je praktycznie z zastosowań w technice uzdatniania wody, jest konieczność prowadzenia procesu przy $\text{pH} < 4$, co wiąże się z zakwaszaniem wody, a następnie jej neutralizacją. Poza dodatkowym zużyciem reagentów korygujących pH wody należy liczyć się ze wzrostem zasolenia wody oraz powstaniem osadów.

Do podstawowych zalet metody TiO_2/UV należą:

- bardzo wysoka szybkość reakcji ze związkami organicznymi ze względu na dużą powierzchnię czynną TiO_2 ,
- w procesie można użyć światła słonecznego zamiast promieni UV wytwarzanych przez lampy,
- w skali technicznej można stosować recyrkulację TiO_2 ,
- można zwiększyć efektywność procesu przez wzbogacenie TiO_2 , np. Pt^{2+} , Cu^{2+} .

Do wad procesu przede wszystkim należy to, iż:

- proces ten nie jest jeszcze dobrze rozpoznany,
- niektóre jony, mętność oraz zawiesiny zawarte w wodzie mogą blokować aktywne miejsca TiO_2 (metoda może być stosowana tylko dla wód wstępnie uzdatnionych),
- oddzielenie katalizatora, tj. TiO_2 od wody wymaga zastosowania mikro- lub ultrafiltracji (niedogodności tej można uniknąć przez naniesienie TiO_2 np. na szkło, teflon, włókna szklane lub zastosować go w formie złoża fluidalnego w reaktorze).

Cel i zakres badań

Celem badań było określenie wpływu wolnych rodników (OH^\bullet) wytworzonych różnymi metodami pogłębionego utleniania na poprawę jakości wody uprzednio uzdatnionej w klasycznej dla wód powierzchniowych technologii, bazującej na wstępnym utlenieniu ozonem, koagulacji i filtracji pospiesznej przez złożę piaskowe. Zakres badań obejmował wykonanie testów technologicznych przy zastosowaniu możliwych do praktycznego wykorzystania w warunkach technicznych uzdatniania wody takich metod pogłębionego utleniania, jak $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ i O_3/UV . W celach porównawczych w badaniach uwzględniono również określenie wpływu procesu utleniania chemicznego prowadzonego przy samodzielnym zastosowaniu wymienionych reagentów na zmianę jakości wody.

Metodyka badań technologicznych

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej. Ozon był wytwarzany z odpowiednio przygotowanego powietrza w ozonatorze typu 300.5 firmy Sander. Badania przeprowadzono przy trzech intensywnościach ozonowania, tj. $0,2 \text{ gO}_3/\text{m}^3\text{min}$, $1,0 \text{ gO}_3/\text{m}^3\text{min}$ oraz $4,0 \text{ gO}_3/\text{m}^3\text{min}$. Ozon wprowadzano do próbek wody w takim czasie, aby przy określonej intensywności ozonowania dawki ozonu zaabsorbowanego przez wodę wynosiły odpowiednio $1,0 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, $2,0 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, $4,0 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ i $8,0 \text{ gO}_3/\text{m}^3$. Dawkę ozonu zaabsorbowanego wyliczono na podstawie różnicy stężenia ozonu w mieszaninie powietrzno-ozonowej wprowadzanej i odprowadzanej z reaktora.

Nadtlenek wodoru dawkowano do próbek wody w postaci roztworu handlowego H_2O_2 o stężeniu 30%. W badaniach nad uzdatnianiem wody metodą $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ wprowadzono do próbek wody takie dawki H_2O_2 , aby uzyskać stosunki $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3=0,2$ oraz $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3=0,5$ i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3=3$. W wypadku prowadzenia badań z użyciem metody $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ do próbek wody dawkowano H_2O_2 w dawkach $2,0 \text{ g/m}^3$, $3,0 \text{ g/m}^3$, $5,0 \text{ g/m}^3$, $10,0 \text{ g/m}^3$, $15,0 \text{ g/m}^3$ i $20,0 \text{ g/m}^3$. Dla każdej dawki H_2O_2 zastosowano czasy naświetlania próbki wody promieniami UV równe 15 min, 30 min, 60 min, 120 min i 180 min.

Przy zastosowaniu w badaniach metod $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ i O_3/UV naświetlanie próbek wody promieniami UV przeprowadzono przy użyciu niskociśnieniowej rtęciowej lampy typu TNN 15/32 firmy Heraeus Noblelight GmbH o mocy 15 W, emitującej promienie UV-C o długości fali 254 nm. Dodatkowo w badaniach zastosowano naświetlenie próbek wody tylko promieniowaniem UV (254 nm) oraz w celach porównawczych – promieniowaniem UV o długości fal 200+600 nm wytwarzanym przez średnociśnieniową lampę rtęciową typu TQ150 o mocy 150 W, emitującą promieniowanie UV-C $\lambda < 300 \text{ nm}$, UV-B $300 \text{ nm} < \lambda < 380 \text{ nm}$ oraz UV-A $\lambda > 380 \text{ nm}$. Czas naświetlania próbek wody w obydwu wypadkach wyniósł 15 min, 30 min, 60 min, 120 min i 180 min.

Uzdatnianie próbek wody w wyżej opisany sposób przeprowadzono w reaktorze o pojemności 1 dm^3 . Próbki wody przed i po zastosowaniu odpowiedniego zabiegu technologicznego poddane były natychmiast analizie fizyczno-chemicznej. Pomiar wartości podstawowych wskaźników jakości wody (pH , barwa, zasadowość, ChZT, utlenialność, zawartość kwasów humusowych, stężenia ozonu w roztworze wodnym i mieszaninie powietrzno-ozonowej oraz stężenie nadtlenu wodoru) przeprowadzono według standardowych metodyk analitycznych, natomiast do oznaczania absorbancji UV użyto aparatu Specord M-42 firmy Carl Zeiss Jena, zaś do określenia ogólnego węgla organicznego aparatu TOC-2500 firmy Shimadzu.

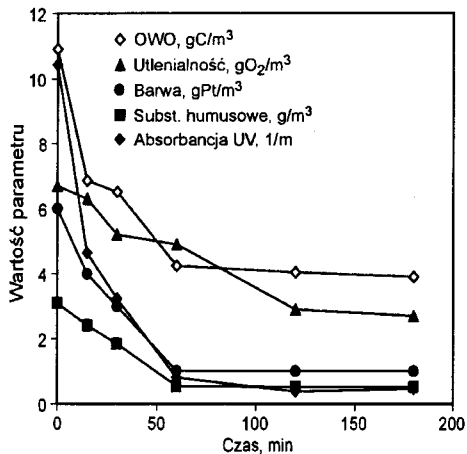
Omówienie wyników badań

Woda poddana badaniom charakteryzowała się następującymi właściwościami: barwa $5+6 \text{ gPt/m}^3$, $\text{pH}=7,44+7,76$, zasadowość $3,2+3,3 \text{ val/m}^3$, absorbancja UV $8,7+10,4 \text{ l/m}$, utlenialność $4,6+6,7 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, ChZT $19,8+21,3 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, OWO $8,3+10,9 \text{ gC/m}^3$, stężenie substancji humusowych $3,1 \text{ g/m}^3$.

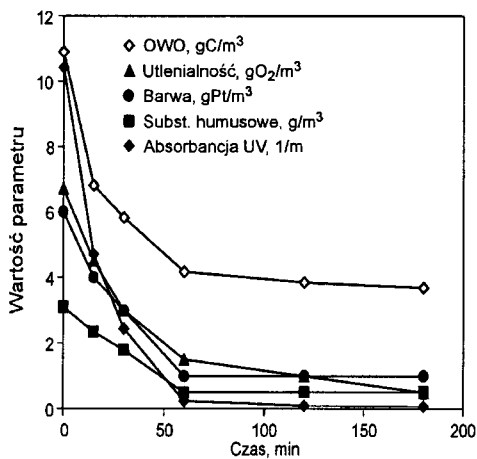
Metoda $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

W wypadku zastosowania do uzdatniania wody metody $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ w odniesieniu do wszystkich badanych wskaźników świadczących o zanieczyszczeniu wody związkami organicznymi odnotowano spadek ich wartości wraz ze wzrostem dawki H_2O_2 wprowadzonej do wody oraz wydłużeniem czasu naświetlania promieniami UV. Najwyraźniejszą poprawę jakości wody oraz odpowiadający jej najszybciej przyrastający efekt uzdatniania uzyskano przy dawce $10,0 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{m}^3$ oraz czasie naświetlania promieniami UV 60 min (rys.1) w odniesieniu do takich wskaźników jak barwa (barwa wody po procesie 1 gPt/m^3 , efekt zmniejszenia intensywności barwy 83,4%), absorbancja (absorbancja UV po procesie ok. $0,8 \text{ l/m}$, efekt zmniejszenia 92,3%), OWO (po procesie $4,2 \text{ gC/m}^3$, efekt obniżenia 61,1%) oraz substancje humusowe (po procesie $0,5 \text{ g/m}^3$, efekt usuwania 82,7%).

W stosunku do utlenialności zastosowana metoda pozwoliła na efektywne zmniejszenie wartości tego wskaźnika (71,6%). Utlenialność po procesie wynosiła $1,5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ przy



Rys. 1. Zmiana utlenialności, OWO, barwy, absorpcji UV i substancji humusowych zawartych w wodzie w zależności od czasu naświetlania przy zastosowaniu metody H₂O₂/UV (10,0 gH₂O₂/m³)



Rys. 2. Zmiana utlenialności, OWO, barwy, absorpcji UV i substancji humusowych zawartych w wodzie w zależności od czasu naświetlania przy zastosowaniu metody H₂O₂/UV (15,0 gH₂O₂/m³)

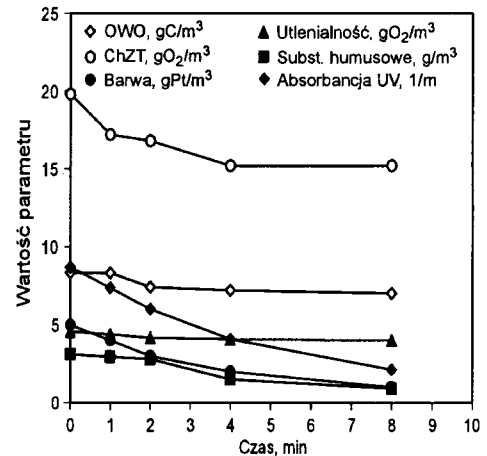
dawce H₂O₂ równej 15,0 g/m³ i 60 min czasie naświetlania promieniami UV (rys.2). Pomiar stężenia H₂O₂ w wodzie po czasie reakcji 60 min wykazały jego pozostałość ok. 2,6 g/m³.

Przeprowadzone w celach porównawczych badania polegające na uzdatnianiu wody tylko przy użyciu H₂O₂, tj. bez naświetlania promieniami UV, przy zachowaniu tych samych parametrów prowadzenia procesu, tj. dawki i czasu reakcji wykazały, iż zanieczyszczenia organiczne zawarte w wodzie zostały znacznie gorzej utlenione tym sposobem. Intensywność barwy wody została zmniejszona w niewielkim stopniu, bo o 16,7%, absorbcja UV o 9,3%, utlenialność o 32,8% oraz OWO o 25,0%. Po procesie w wodzie pozostało ok. 83% nieprzereagowanego H₂O₂. Pomiar pH i zasadowości wody po procesie utleniania ujawniły niewielki spadek wartości obydwu wskaźników wraz ze wzrostem dawki H₂O₂ wprowadzonej do wody. Dla próbki wody uzdatnionej w warunkach optymalnych odnotowano zmniejszenie pH o ok. 0,14 (do 7,35) i zasadowości o ok. 0,4 val/m³ (do 2,8 val/m³).

Metoda O₃/UV

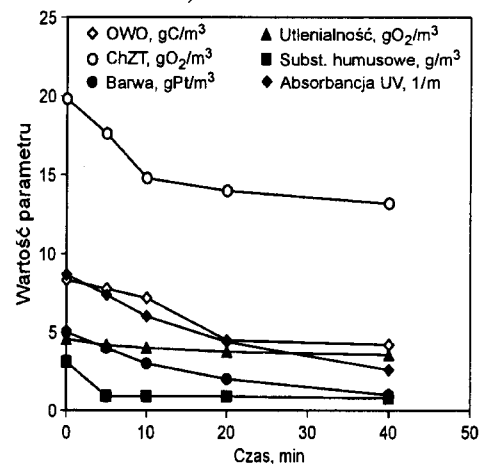
Analizując uzyskane wyniki badań można stwierdzić, iż przy zwiększeniu dawki ozonu oraz zmniejszeniu intensywności wprowadzania tego reagentu do próbki wody, co związane było z wydłużeniem czasu kontaktu z wodą i promieniami UV, uzyskano wzrastające efekty obniżania wszystkich uwzględnionych w badaniach wskaźników organicznego zanieczyszczenia wody. Biorąc pod uwagę kryterium

optymalizujące realizację procesu należy podkreślić, iż 60% zmniejszenie intensywności barwy wody (do 2 gPt/m³), 52,9% zmniejszenie absorbcji UV (do 4,1 1/m) oraz 10,5% zmniejszenie utlenialności (do 4,1 gO₂/m³) otrzymano stosując dawkę ozonu 4,0 gO₃/m³ oraz intensywność ozonowania 1,0 gO₃/m³min, co zapewniło czas kontaktu próbki wody z ozonem i promieniowaniem UV ok. 4 min (rys.3).



Rys. 3. Zmiana utlenialności, OWO, ChZT, barwy, absorpcji UV i substancji humusowych zawartych w wodzie w zależności od czasu reakcji przy zastosowaniu metody O₃/UV (1,0 gO₃/m³min)

Obniżenie ChZT wody o 29,3% (do 14,0 gO₂/m³) oraz OWO o 46,1% (do 4,5 gC/m³) wymagało zmniejszenia intensywności wprowadzenia ozonu do wody do 0,2 gO₃/m³min, a więc wydłużenia czasu reakcji wody z ozonem i promieniowaniem UV do 20 min. Z kolei 70,3% obniżenie stężenia substancji humusowych (do 0,9 g/m³) w próbce wody przy 5 min czasie kontaktu (0,2 gO₃/m³min) wymagało zastosowania dawki ozonu rzędu 1 gO₃/m³ (rys.4). Na tle powyższych wyników badań samodzielne ozonowanie wody, tzn. bez wspomagającego działania promieniowania UV wymagało stosowania ok. 2-krotnie większej dawki ozonu (tj. 8,0 gO₃/m³) przy takiej samej intensywności ozonowania (tj. 1,0 gO₃/m³min) odpowiadającej 8 min czasowi reakcji, w celu racjonalnie efektywnego obniżenia intensywności barwy wody (o 40,0%), absorbcji (o 34,6%) oraz utlenialności (o 15,8%), natomiast 25,3% zmniejszenie wartości ChZT wody, 11,6% zmniejszenie OWO oraz 45,2% obniżenie zawartości w wodzie związków humusowych uzyskano przy dawce ozonu 4,0 gO₃/m³ i zmniejszonej intensywności wprowadzania ozonu do wody do 0,2 gO₃/m³min (co odpowiadało wydłużeniu czasu kontaktu do 20 min).



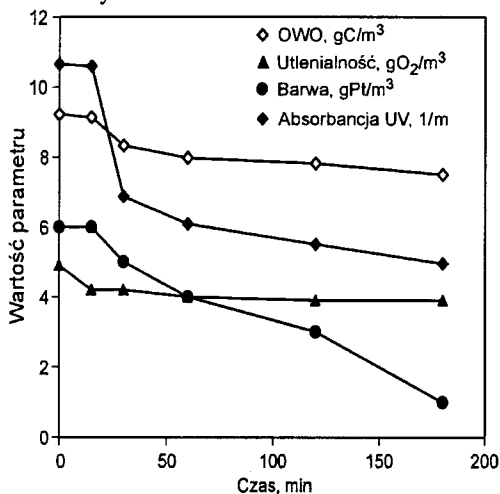
Rys. 4. Zmiana utlenialności, OWO, ChZT, barwy, absorpcji UV i substancji humusowych zawartych w wodzie w zależności od czasu reakcji przy zastosowaniu metody O₃/UV (0,2 gO₃/m³min)

Stwierdzono, iż uzdatnianie wody metodą O_3/UV , w porównaniu z samodzielnym ozonowaniem, pozwoliło na uzyskanie lepszych efektów obniżenia wartości poszczególnych wskaźników zanieczyszczenia wody, przy ok. 2-krotnie obniżonej dawce ozonu niezbędnej do poprawnej realizacji tego procesu. Przeprowadzone oznaczenia pH i zasadowości wody wykazały brak istotnych zmian wartości obydwu wskaźników w wypadku wody poddanej działaniu zarówno metody O_3/UV jak i samego ozonu.

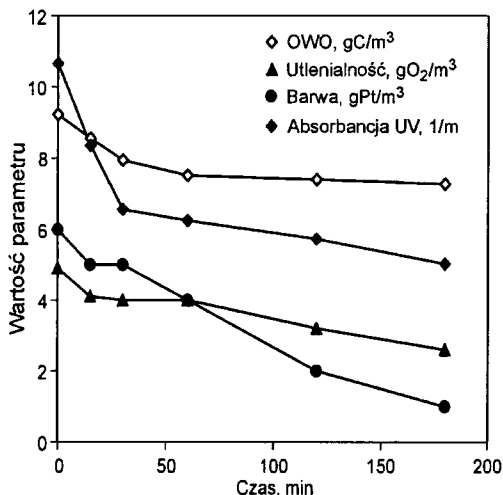
Metoda UV 254 nm i UV 200+600 nm

Badania porównawcze polegające na śledzeniu rozkładu związków organicznych zawartych w wodzie w wyniku naświetlania wody promieniami UV o zróżnicowanych długościach fal, przy różnym czasie naświetlania, wykazały bardzo zbliżone technologicznie oddziaływanie obydwu typów promieni na jakość uzdatnionej wody. Świadczyły o tym zbliżone efekty uzyskane po 60 min czasie naświetlania odnośnie obniżenia intensywności barwy około 50% dla UV 254 nm i 66,7% dla UV 200+600 nm, zmniejszenia absorbancji odpowiednio około 48,4% i 46,2%, utlenialności około 20,4% i 34,7% oraz OWO około 15,2% i 19,7% (rys.5 i 6).

Oznaczenia pH i zasadowości wody wykazały, iż w wyniku naświetlania wody promieniami UV pH wody praktycznie nie uległo zmianie, zaś uwidocznił się niewielki spadek zasadowości wraz z wydłużaniem czasu naświetlania.



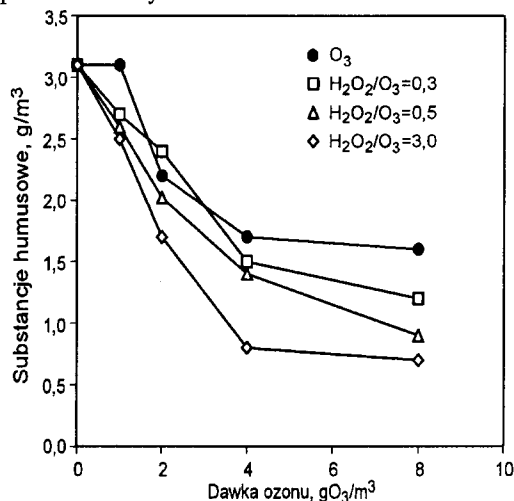
Rys. 5. Zmiana utlenialności, OWO, barwy i absorbancji UV wody w zależności od czasu naświetlania promieniami UV (254 nm)



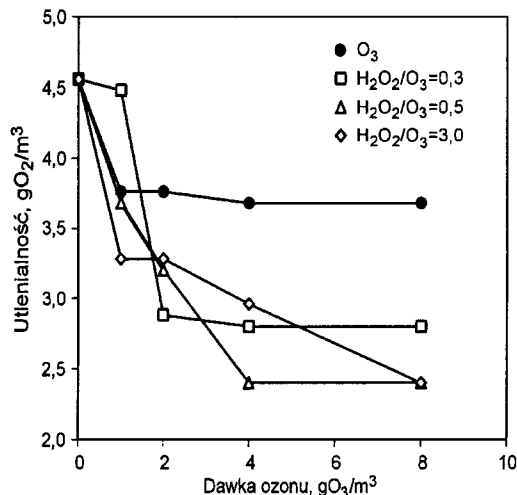
Rys. 6. Zmiana utlenialności, OWO, barwy i absorbancji UV wody w zależności od czasu naświetlania promieniami UV (200+600 nm)

Metoda H₂O₂/O₃

Na podstawie przeprowadzonych badań przy użyciu metody H_2O_2/O_3 można stwierdzić, iż sukcesywne usuwanie z wody związków organicznych uzyskano wraz ze zwiększeniem stosunku H_2O_2/O_3 i dawki ozonu. Najracjonalniejsze warunki do realizacji procesu związane były z zastosowaniem w procesie stosunku $H_2O_2/O_3=0,5$ oraz dawki ozonu $4,0 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ (przy intensywności $0,2 \text{ gO}_3/\text{m}^3/\text{min}$, co odpowiadało 20 min czasowi reakcji). Przy powyższych parametrach technologicznych uzyskano obniżkę intensywności barwy wody o 60% (do $2 \text{ gPt}/\text{m}^3$), absorbancji o 21,3% (do $7,0 \text{ 1}/\text{m}$), utlenialności o 47,4% (do $2,4 \text{ gO}_2/\text{m}^3$), ChZT o 24,9% (do $16,0 \text{ gO}_2/\text{m}^3$), OWO o 10,6% (do $7,5 \text{ gC}/\text{m}^3$) oraz zawartości związków humusowych o 54,8% (do $1,4 \text{ g}/\text{m}^3$). Po procesie utleniania nadmiar H_2O_2 w wodzie wynosił około $1,2 \text{ g}/\text{m}^3$. Przykładowe zmiany wartości utlenialności i zawartości substancji humusowych przedstawione zostały odpowiednio na rysunkach 7 i 8.



Rys. 7. Zmiana utlenialności wody w zależności od dawki ozonu i stosunku H_2O_2/O_3 w metodzie H_2O_2/O_3 ($0,2 \text{ gO}_3/\text{m}^3/\text{min}$)



Rys. 8. Zmiana zawartości substancji humusowych w wodzie w zależności od dawki ozonu i stosunku H_2O_2/O_3 w metodzie H_2O_2/O_3 ($0,2 \text{ gO}_3/\text{m}^3/\text{min}$)

Badania porównawcze przeprowadzone nad uzdatnianiem tej samej próbki wody samym ozonem wykazały jego mniejszą efektywność w stosunku do rozkładu organicznych zanieczyszczeń w niej zawartych.

Na podstawie pomiarów pH i zasadowości wody po procesie H_2O_2/O_3 odnotowano wzrost pH nawet o 1,0 i zasadowości o $0,2 \text{ val}/\text{m}^3$. Nie uległy natomiast istotnym zmianom wartości obydwu wskaźników w wyniku samodzielnego ozonowania wody.

Wnioski

♦ Wszystkie badane metody pogłębionego utleniania wpłynęły na poprawę jakości wody mierzonej wskaźnikami fizyczno-chemicznymi, przy czym efekty zmniejszenia wartości tych wskaźników były różne dla każdej z nich. W wysokim stopniu była obniżana na ogół intensywność barwy wody i zawartość substancji humusowych, nieco gorzej związki wpływające na absorbancję i utlenialność wody, zaś najtrudniej substancje organiczne decydujące o wartościach ChZT i OWO.

♦ Uzdatanianie wody badanymi metodami pogłębionego utleniania było zdecydowanie skuteczniejsze od uzdatniania prowadzonego za pomocą samego ozonu, nadtlenu wodoru, czy też promieniowania UV przy długościach fal 254 nm i 200+600 nm. W wypadku stosowania samego ozonu racjonalny technologicznie efekt uzdatniania wody uzyskano na ogół przy dwukrotnie większej dawce i wydłużonym czasie reakcji, w wypadku stosowania promieniowania UV przy czasie naświetlania około 60 min, zaś pod wpływem samego nadtlenu wodoru otrzymane efekty uzdatniania wody były niezadowalające.

♦ Metoda H_2O_2/UV okazała się najskuteczniejszą z przebadanych metod pogłębionego utleniania w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych zawartych w wodzie. Uzdatanianie wody tą metodą pozwoliło na uzyskanie przy dawce H_2O_2 w granicach 10,0+15,0 g/m³ i czasie naświetlania UV (254 nm) około 60 min wysokiego efektu obniżenia intensywności barwy wody (83,4%), zmniejszenia absorbancji UV (99,3%), zawartości substancji humusowych (82,7%), utlenialności (71,6%) i OWO (61,1%).

♦ Na tle wyników uzdatniania wody uzyskanych w metodzie H_2O_2/UV , znacznie niższe efekty utleniania zanieczyszczeń organicznych zawartych w wodzie uzyskano w metodzie O_3/UV . Przy naświetlaniu UV (254 nm) i dawce ozonu 4,0 gO₃/m³ wprowadzanej do wody z intensywnością 1,0 gO₃/m³ min (co odpowiadało czasowi reakcji 4 min) otrzymano obniżkę intensywności barwy wody o 60,0%, absorbancji o 52,9% i utlenialności o 10,5%. Dla uzyskania 29,3% obniżki ChZT i 46,1% zmniejszenia OWO należało obniżyć intensywność ozonowania do 0,2 gO₃/m³ min (co wiązało się z wydłużeniem czasu reakcji do 20 min). Racjonalne usunięcie z wody tą metodą związków humusowych (70,3%) otrzymano przy dawce 1,0 gO₃/m³ i czasie reakcji 5 min.

♦ Najniższe efekty uzdatniania wody otrzymano przy zastosowaniu metody H_2O_2/O_3 . Przyjmując za kryterium racjonalne z punktu widzenia technologicznego efektywności zmniejszenia wartości poszczególnych wskaźników zanieczyszczenia przy stosunku $H_2O_2/O_3=0,5$ i dawce ozonu około 4,0 gO₃/m³ (0,2 gO₃/m³ min, co odpowiadało 20 min czasowi reakcji) otrzymano w tej metodzie 60,0% obniżenie intensywności barwy wody, 54,8% zmniejszenie zawartości w wodzie substancji humusowych, a także obniżkę wartości utlenialności, ChZT i OWO odpowiednio o 47,4%, 24,9% i 10,6%.

♦ Poprawa jakości wody w wyniku jej pogłębionego chemicznego utleniania, uzyskana zwłaszcza w metodzie H_2O_2/UV , powinna w zdecydowany sposób poprawić warunki i czas pracy granulowanego węgla aktywnego, który jest zazwyczaj stosowany w skali technicznej po tym procesie. Należy spodziewać się, iż na węglu skutecznie zostanie usunięty H_2O_2 pozostały w wodzie po reakcjach utleniania.

LITERATURA

1. W. H. GLAZE, J. W. KANG, D. H. CHAPIN: The chemistry of water processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. & Eng.*, 1987, 9, (4), pp. 335–352.
2. J. HOIGNE: The chemistry of ozone in water. In "Process Technologies for Water Treatment". Plenum Press, New York 1988.
3. G. V. BUXTON, C. L. GREENSTOCK, W. P. HELMAN, A. B. ROSS: Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. *Journal Phys. Chem.*, 1988, 17, (2), pp. 513–586.
4. H. TOMIYASU, H. FUKUTOMI, G. GORDON: Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorg. Chem.*, 1985, 24, pp. 2962–966.
5. D. BEHAR, G. CZAPSKI, I. DUCHOWNY: Carbonate radical in flash photolysis and pulse radiolysis of aqueous carbonate solutions. *Journal Phys. Chem.*, 1970, 74, (4), pp. 2206–2210.
6. A. K. BIŃ: Zastosowanie procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody. *Ochrona Środowiska*, 1998, nr 1(68), ss. 3–6.
7. W. H. GLAZE, F. BELTRAN, F. T. TUHKANEN, J. W. KANG: Chemical models of advanced oxidation process. *Water Poll. Res. J. Canada*, 1992, 27, (1), pp. 23–42.
8. O. LEGRINI, E. OLIVEROS, A. M. BRAUN: Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 1993, 93, pp. 671–698.

Degradation of Organic Pollutants by Advanced Oxidation Processes (AOPs)

A number of AOPs, i.e. H_2O_2/UV , O_3/UV , O_3/OH , Fe^{3+}/H_2O_2 , H_2O_2/O_3 and TiO_2/UV , were investigated for their potential application to the removal of organic pollutants from water. Consideration was given to the influence of the free radicals forming in the course of various AOPs on the quality of surface water treated with a conventional train which included pre-ozonation, coagulation and rapid sand filtration. In the reported experiments, use was made of the H_2O_2/UV , O_3/UV and H_2O_2/O_3 methods, practicable in water treatment. For comparison, the effect of chemical oxidation (carried out with each of the reagents

separately) on the quality of the treated water was also studied. Of all the AOPs used in the experiments, the H_2O_2/UV was found to be the most efficient. With an H_2O_2 dose ranging from 10 to 15 g/m³ and with an UV (254 nm) exposure time of about 1 h, the reduction of coloured matter, UV absorbance, COD and TOC amounted to 83.4%, 99.3%, 71.6% and 61.1%, respectively. The improved water quality obtained primarily due to the use of the H_2O_2/UV method will noticeably improve the conditions and performance of the GAC bed, which is conventionally applied after the completion of the said process.