

Urszula Olsińska

## Prognozowanie stężeń bromianów(V) i bromowych pochodnych metanu – ubocznych produktów procesu ozonowania wody

Proces ozonowania zaliczany jest do nowoczesnych elementów technologii uzdatniania, gdyż umożliwia jednocześnie utlenienie zanieczyszczeń i domieszek wody oraz jej dezynfekcję. Jednakże powstawanie mutagennych i teratogennych produktów ubocznych może stanowić przeszkodę w stosowaniu konwencjonalnego ozonowania w uzdatnianiu wód naturalnych zawierających bromki. Do grupy produktów utleniania ozonem, mających szkodliwe działanie na organizm człowieka, należą między innymi bromiany(V) i bromowe pochodne metanu. Ponieważ zawartość tych związków w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi jest normowana [1], to istotnym zagadnieniem – obok rozwijania odpowiednich metod analitycznych i udoskonalania technologii tak, aby uniknąć powstawania ponadnormatywnych ilości tych produktów – wydaje się stworzenie możliwości przewidywania ich stężeń w wodzie poddawanej ozonowaniu, w zależności od jej składu fizyczno-chemicznego oraz warunków prowadzenia procesu.

W niniejszej pracy zaproponowano równania korelacyjne, umożliwiające prognozowanie stężenia bromianów(V) i THM zawierających atomy bromu (THM–Br), w oparciu o znajomość podstawowych parametrów procesowych, jak pH, temperatura, zasadowość wody, stężenie początkowe bromków i azotu amonowego, zawartość ogólnego węgla organicznego, ilość zaabsorbowanego ozonu oraz średni rzeczywisty czas kontaktu ozonu z wodą. W równaniach tych uwzględniono także wpływ warunków hydrodynamicznych panujących w komorach kontaktowych na powstawanie rozpatrywanych produktów ozonowania. Do opisu warunków hydrodynamicznych wykorzystano modele matematyczne kaskady zastępczej i przepływu dyspersyjnego oraz gradient prędkości.

### Bromiany(V)

Podstawę do opracowania zależności empirycznych, opisujących stężenie bromianów(V) w funkcji parametrów procesowych konwencjonalnego ozonowania wód zawierających bromki, stanowiły wyniki wieloletnich badań, które zaprezentowano w pracach [2–4]. Równania korelacyjne wyprowadzono w oparciu o założenie jednej zmiennej zależnej ( $[\text{BrO}_3^-]$ ) i ośmiu zmiennych niezależnych. Zestawy zmiennych niezależnych w równaniach (1), (2) i (3) różniły się wyłącznie bezwymiarowym parametrem, charakteryzującym hydrodynamikę przepływu przez komorę kontaktową. Zaproponowano następujące korelacje:

– z uwzględnieniem liczby dyspersji:

$$[\text{BrO}_3^-] = [\text{Br}^-] \left[ \frac{Q_G}{Q_L} \frac{c_{\text{O}_3}^d - c_{\text{O}_3}^0}{\text{OWO}} \right] [\text{pH}]^{b_1} \bar{t}^{b_2} \times \exp\left(\frac{b_3}{T_0}\right) [\text{HCO}_3^-]^{b_4} \text{LD}^{b_5} \left( \frac{1}{b_6 + b_7[\text{NH}_4^+]} \right)^6 \quad (1)$$

– z uwzględnieniem stopnia kaskady zastępczej:

$$[\text{BrO}_3^-] = [\text{Br}^-] \left[ \frac{Q_G}{Q_L} \frac{c_{\text{O}_3}^d - c_{\text{O}_3}^0}{\text{OWO}} \right] [\text{pH}]^{b_8} \bar{t}^{b_9} \times \exp\left(\frac{b_{10}}{T_0} + b_{11}N\right) [\text{HCO}_3^-]^{b_{12}} \left( \frac{1}{b_{13} + b_{14}[\text{NH}_4^+]} \right)^6 \quad (2)$$

– z uwzględnieniem liczby Campa, zdefiniowanej jako iloczyn gradientu prędkości i średniego rzeczywistego czasu kontaktu:

$$[\text{BrO}_3^-] = [\text{Br}^-] \left[ \frac{Q_G}{Q_L} \frac{c_{\text{O}_3}^d - c_{\text{O}_3}^0}{\text{OWO}} \right] [\text{pH}]^{b_{15}} (\bar{t}G)^{b_{16}} \times \exp\left(\frac{b_{17}}{T_0}\right) [\text{HCO}_3^-]^{b_{18}} \left( \frac{1}{b_{19} + b_{20}[\text{NH}_4^+]} \right)^6 \quad (3)$$

w których:

$[\text{BrO}_3^-]$  – stężenie bromianów(V) w wodzie po procesie ozonowania,  $\text{mg/m}^3$

$[\text{Br}^-]$  – stężenie początkowe bromków,  $\text{mg/m}^3$

$[\text{HCO}_3^-]$  – stężenie wodorowęglanów,  $\text{gCaCO}_3/\text{m}^3$

$[\text{NH}_4^+]$  – stężenie azotu amonowego,  $\text{gN/m}^3$

$c_{\text{O}_3}^d - c_{\text{O}_3}^0$  – różnica stężeń ozonu w gazie doprowadzanym i odprowadzanym z komory kontaktowej,  $\text{gO}_3/\text{m}^3$

$Q_G$  – objętościowe natężenie przepływu gazu w warunkach normalnych,  $\text{m}^3/\text{s}$

$Q_L$  – objętościowe natężenie przepływu wody,  $\text{m}^3/\text{s}$

$\bar{t}$  – średni rzeczywisty czas przebywania elementów cieczy w komorze kontaktowej, s

$N$  – stopień kaskady zastępczej,–

$\text{LD}$  – liczba dyspersji,–

$G$  – gradient prędkości, 1/s

$T$  – temperatura bezwzględna wody, K

$T_0$  – temperatura bezwzględna, odpowiadająca warunkom normalnym, K

Wartości współczynników  $b_1+b_{20}$  w równaniach (1), (2) i (3) wyznaczono dla próby statystycznej złożonej z 750 wyników badań, zrealizowanych w warunkach przepływowych w kolumnie kontaktowej w układzie współ- i przeciwpływu fazy gazowej i ciekłej. W wypadku modeli empirycznych, w których uwzględniono wpływ liczby dyspersji bądź liczby Campa, bazę danych poszerzono o wyniki badań uzyskane w komorze z mieszaniem mechanicznym.

W obliczeniach zastosowano metodę estymacji nieliniowej, wykorzystując procedury numeryczne programu Statistica (6.0). Do poszukiwania minimum wartości funkcji straty, definiowanej jako suma kwadratów odchylenia od wartości przewidywanych, wykorzystano dwa algorytmy iteracyjne, tj. Gaussa-Newtona oraz Levenberga-Marquardta. Obliczenia przeprowadzono dla minimalnej wartości kryterium zbieżności równej  $10^{-7}$ , dla różnych wartości kroku iteracji, przy założonym poziomie istotności  $\alpha=0,05$ . Wyniki obliczeń wraz z oceną statystyczną dokładności wyznaczenia poszczególnych współczynników zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie wartości współczynników  $b_1+b_{20}$  w równaniach korelacyjnych (1), (2) i (3) i błędów standardowych ich oszacowania ( $\delta$ )

Równanie (1)			Równanie (2)			Równanie (3)		
(Wartość końcowa funkcji straty)/R								
43,1/R=0,998			26,5/R=0,999			113,7/R=0,985		
Współczynnik	Wartość	$\delta$	Współczynnik	Wartość	$\delta$	Współczynnik	Wartość	$\delta$
$b_1$	2,986	0,089	$b_8$	2,990	0,055	$b_{15}$	3,050	0,046
$b_2$	0,885	0,011	$b_9$	0,885	0,099	$b_{16}$	0,590	0,023
$b_3$	-6,799	0,613	$b_{10}$	-6,567	0,379	$b_{17}$	-5,669	0,002
$b_4$	0,530	0,025	$b_{11}$	-0,203	0,006	$b_{18}$	0,542	0,018
$b_5$	1,391	0,028	$b_{12}$	0,531	0,015	$b_{19}$	8,100	0,385
$b_6$	3,520	0,274	$b_{13}$	4,971	0,521	$b_{20}$	3,520	0,268
$b_7$	1,195	0,254	$b_{14}$	1,667	0,269	-	-	-

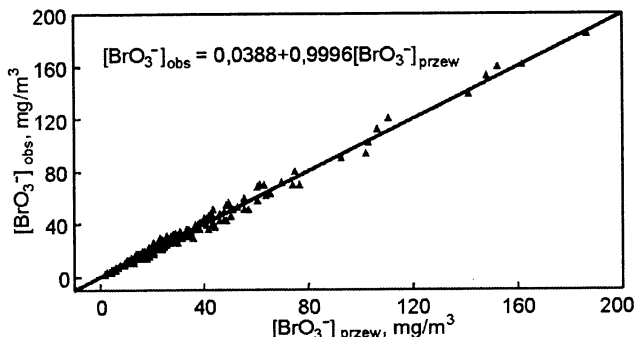
Rozkłady wartości stężeń bromianów(V), obliczonych na podstawie zaproponowanych modeli empirycznych względem wartości oznaczonych po procesie ozonowania, przedstawiono na rysunkach 1+3. We wszystkich trzech wypadkach nieznaczny rozrzut w stosunku do linii najwyższej korelacji wykazał dobrą zgodność wyników uzyskanych z równań korelacyjnych z danymi doświadczalnymi.

Rozkład wartości odchylenia od wartości obserwowanej, w stosunku do stężenia ustalonego na podstawie wyprowadzonych równań dla całego zakresu stężeń bromianów(V) miał charakter symetryczny i był zbliżony do rozkładu normalnego. Maksymalne odchylenie od wartości rzeczywistej nie przekroczyło:

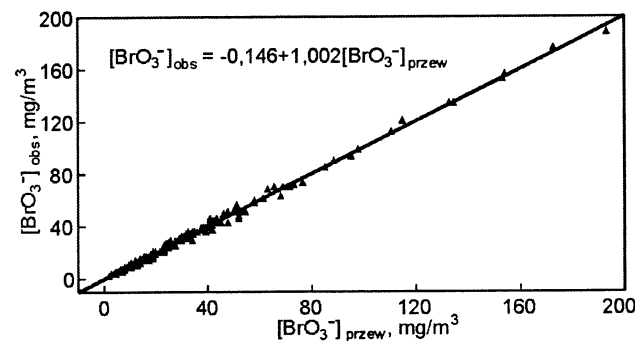
- 10 mg/m<sup>3</sup> w wypadku korelacji (1); dla około 56,7% obserwacji wartości reszt mieściły się w zakresie  $\pm 1$  mg/m<sup>3</sup>, a dla 83,0% w przedziale  $\pm 3$  mg/m<sup>3</sup>,

- 6 mg/m<sup>3</sup> w wypadku korelacji (2); dla około 74,4% obserwacji wartości reszt mieściły się w zakresie  $\pm 1$  mg/m<sup>3</sup>, a dla 94,3% w przedziale  $\pm 3$  mg/m<sup>3</sup>,

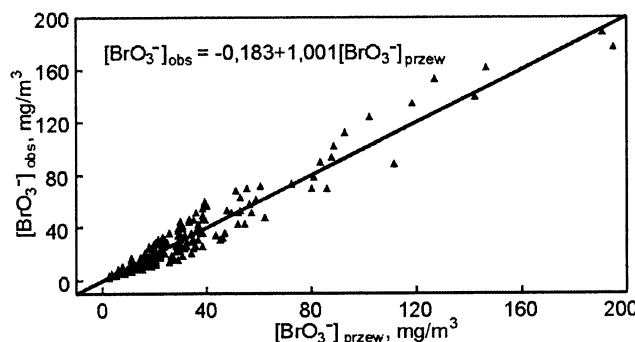
- 25 mg/m<sup>3</sup> w wypadku korelacji (3); dla około 78,4% obserwacji wartości reszt mieściły się w zakresie  $\pm 5$  mg/m<sup>3</sup>.



Rys. 1. Porównanie wartości stężeń bromianów(V), wyznaczonych doświadczalnie ( $[BrO_3^-]_{obs}$ ) i obliczonych ( $[BrO_3^-]_{przew}$ ) z zależności korelacyjnej (1)



Rys. 2. Porównanie wartości stężeń bromianów(V), wyznaczonych doświadczalnie ( $[BrO_3^-]_{obs}$ ) i obliczonych ( $[BrO_3^-]_{przew}$ ) z zależności korelacyjnej (2)



Rys. 3. Porównanie wartości stężeń bromianów(V), wyznaczonych doświadczalnie ( $[BrO_3^-]_{obs}$ ) i obliczonych ( $[BrO_3^-]_{przew}$ ) z zależności korelacyjnej (3)

## THM zawierające atomy bromu

W tym samym procesie, w reakcjach konkurencyjnych do reakcji utleniania bromków do bromianów, w wodach naturalnych powstają trihalometany zawierające atomy bromu (THM-Br). Wyniki badań laboratoryjnych nad powstawaniem bromowych pochodnych metanu uogólniono w postaci trzech kolejnych równań korelacyjnych:

- z uwzględnieniem liczby dyspersji:

$$[THM-Br] = [Br^-]^{c_1} \left[ \frac{Q_G}{Q_L} \frac{c_{O_3}^d - c_{O_3}^s}{OWO} \right]^{c_2} [pH]^{c_3} \bar{t}^{c_4} \times \left( \frac{T}{T_0} \right)^{0,41} \left( \frac{1}{3,5 + c_5[NH_4^+]} \right)^3 LD^{c_6} \quad (4)$$

– z uwzględnieniem stopnia kaskady zastępczej:

$$[\text{THM-Br}] = [\text{Br}^-]^{c_7} \left[ \frac{Q_G}{Q_L} \frac{c_{\text{O}_3}^d - c_{\text{O}_3}^0}{\text{OWO}} \right]^{c_8} [\text{pH}]^{c_9} \bar{t}^{c_{10}} \times \left( \frac{1}{3,5+c_{11}[\text{NH}_4^+]} \right)^3 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{0,41} \exp(c_{12}N) \quad (5)$$

– z uwzględnieniem liczby Campa:

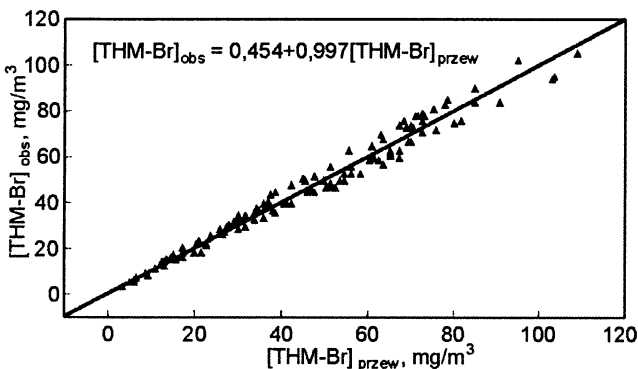
$$[\text{THM-Br}] = [\text{Br}^-]^{c_{13}} \left[ \frac{Q_G}{Q_L} \frac{c_{\text{O}_3}^d - c_{\text{O}_3}^0}{\text{OWO}} \right]^{c_{14}} [\text{pH}]^{c_{15}} \times (\bar{t}G)^{c_{16}} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{0,41} \left( \frac{1}{c_{17}+3,8[\text{NH}_4^+]} \right)^3 \quad (6)$$

Do wyznaczenia wartości współczynników  $c_1+c_{17}$  (tab. 2) zastosowano procedury opisane wyżej, przy czym liczba analizowanych przypadków była ograniczona do 158.

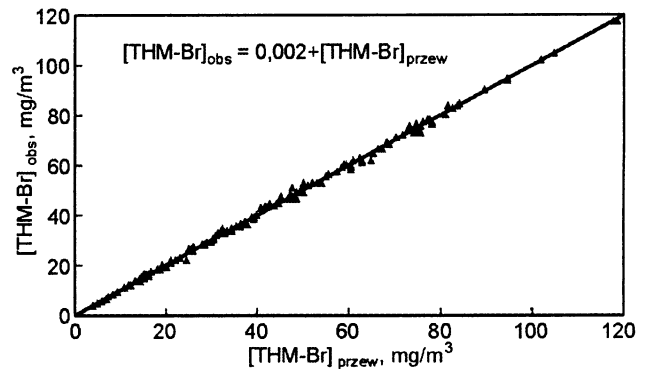
Tabela 2. Zestawienie wartości współczynników  $c_1+c_{17}$  w równaniach korelacyjnych (4), (5) i (6) i błędów standardowych oszacowania ( $\delta$ )

Równanie (4)			Równanie (5)			Równanie (6)		
(Wartość końcowa funkcji straty)/R								
80,0/R=0,996			14,9/R=0,999			148,2/R=0,978		
Współczynnik	Wartość	$\delta$	Współczynnik	Wartość	$\delta$	Współczynnik	Wartość	$\delta$
$c_1$	0,954	0,010	$c_7$	0,944	0,002	$c_{13}$	0,940	0,023
$c_2$	1,322	0,011	$c_8$	1,308	0,002	$c_{14}$	1,330	0,029
$c_3$	0,838	0,103	$c_9$	0,759	0,019	$c_{15}$	0,720	0,128
$c_4$	0,428	0,039	$c_{10}$	0,203	0,008	$c_{16}$	0,200	0,014
$c_5$	2,124	0,272	$c_{11}$	2,089	0,051	$c_{17}$	7,200	0,285
$c_6$	1,207	0,034	$c_{12}$	-0,214	0,001	–	–	–

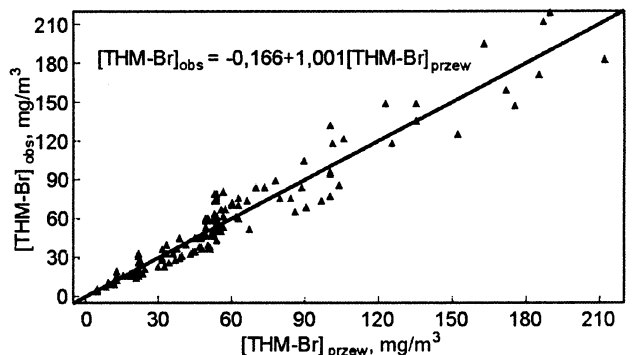
Pewną miarą oceny jakości równań korelacyjnych (4), (5) i (6) były rozkłady przewidywanych wartości stężeń THM-Br względem stężeń obserwowanych, które zamieszczono na rysunkach 4–6. Analizując rozrzut w stosunku do linii najwyższej korelacji można stwierdzić, że zaproponowane zależności zasadniczo odzwierciedlały rezultaty badań. Rozkłady wartości reszt, podobnie jak w wypadku bromianów(V), były



Rys. 4. Porównanie wartości stężeń trihalometanów zawierających brom, wyznaczonych doświadczalnie ( $[\text{THM-Br}]_{\text{obs}}$ ) i obliczonych ( $[\text{THM-Br}]_{\text{przew}}$ ) z zależności korelacyjnej (4)



Rys. 5. Porównanie wartości stężeń trihalometanów zawierających brom, wyznaczonych doświadczalnie ( $[\text{THM-Br}]_{\text{obs}}$ ) i obliczonych ( $[\text{THM-Br}]_{\text{przew}}$ ) z zależności korelacyjnej (5)



Rys. 6. Porównanie wartości stężeń trihalometanów zawierających brom, wyznaczonych doświadczalnie ( $[\text{THM-Br}]_{\text{obs}}$ ) i obliczonych ( $[\text{THM-Br}]_{\text{przew}}$ ) z zależności korelacyjnej (6)

zbliżone do rozkładu normalnego. Również największe odchylenia pomiędzy wynikami eksperymentów a wartościami przewidywanymi odnotowano dla korelacji, w której występowała liczba Campa. Jednak 78,6% wartości reszt mieściło się w zakresie  $\pm 10 \text{ mg/m}^3$ .

## Ocena jakości równań korelacyjnych

Weryfikację równań korelacyjnych od (1) do (6) oparto na wynikach pomiarów przeprowadzonych dla rzeczywistych obiektów technicznych. W tym celu wytypowano trzy zakłady produkcji wody (ZPW) z technologią uzdatniania obejmującą proces konwencjonalnego ozonowania. Badaniami objęto ZPW „Strumień”, „Dzieńkowice” i „Goczałkowice”, gdzie eksploatowane są dwa ciągi technologiczne, tj. „Go-Cza I” i „Go-Cza II”. We wszystkich trzech stacjach uzdatniania jest woda powierzchniowa, ujmowana ze zbiornika zaporowego lub bezpośrednio z rzeki. Wybór obiektów podyktowany był w tej samej mierze różnicami w konstrukcji komór kontaktowych, co zróżnicowanym składem fizyczno-chemicznym uzdatnianej wody i odmiennymi warunkami technologicznymi.

Jakość wody surowej w ZPW „Dzieńkowice” i „Strumień” wymaga prowadzenia zarówno ozonowania wstępnego, jak i pośredniego, natomiast w trzecim zakładzie realizowane jest wyłącznie ozonowanie wstępne. Wartości wskaźników jakości wody, zakwalifikowanych do grupy zmiennych przyczynowych, podano w tabeli 3. Analizy fizyczno-chemiczne wody wykonano zgodnie z procedurami analitycznymi omówionymi w pracach [4–5], w próbkach pobranych bezpośrednio przed komorami ozonowania.

Tabela 3. Zestawienie zmiennych przyczynowych

Dane	ZPW „Strumień”		ZPW „Dzieńkowiec”		ZPW „Go-Cza I”	ZPW „Go-Cza II”
	OW	OP	OW	OP	OW	OW
Dawka ozonu i skuteczność procesu						
$c\delta_3$ , gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	16,6	16,6	5,6	5,5	6,9	7,1
$c\delta_3$ , gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	0,13	0,12	0,79	0,04	0,02	0,03
$c\delta_3$ , gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	0,06	0,34	0,06	0,25	0,03	0,01
Dawka ozonu, gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	1,18	1,15	0,90	1,16	1,44	1,00
Skuteczność, %	99,2	99,3	85,9	99,3	99,7	99,6
Wskaźniki fizyczno-chemiczne wody poddawanej ozonowaniu						
T, K	291,1	291,6	293,5	293,8	283,1	284,0
pH,-	7,1	6,9	8,9	8,7	7,6	7,3
[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ], gCaCO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	110,0	80,0	140,0	130,0	112,8	115,1
[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ], gN/m <sup>3</sup>	0,11	0,05	0,03	0,01	0,64	0,61
[Br <sup>-</sup> ], mg/m <sup>3</sup>	98,4	72,4	33,1	68,2	92,0	101,6
OWO, gC/m <sup>3</sup>	2,92	1,56	2,19	1,78	2,81	2,78
O <sub>3</sub> /OWO,-	0,40	0,74	0,41	0,65	0,51	0,36
[THM-Br], mg/m <sup>3</sup>	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.
[BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ], mg/m <sup>3</sup>	1,8	1,5	2,0	nw.	nw.	nw.

OW – ozonowanie wstępne

OP – ozonowanie pośrednie

Przedstawione w tabeli 3 wyniki pomiarów stężenia ozonu pozostałego w wodzie po procesie ozonowania, jego stężenie w gazie doprowadzanym i odprowadzanym z komór kontaktowych oraz obliczone na ich podstawie wartości dawki i współczynniki efektywności procesu, świadczyły o wysokim stopniu wykorzystania środka utleniającego. W oparciu o wyniki analizy fizyczno-chemicznej można stwierdzić, że wszystkie badane wody spełniły podstawowy warunek powstawania bromianów(V), tzn. zawierały bromki. Stężenie jonów Br<sup>-</sup> mieściło się w granicach od 33,1 mg/m<sup>3</sup> do 101,6 mg/m<sup>3</sup>.

Wybrane do badań obiekty różniły się pod względem zastosowanych rozwiązań konstrukcyjnych. Odmianą była przede wszystkim ich charakterystyka geometryczna, liczba segmentów oraz sposób rozdziału gazu. Uwagę zwraca także kierunek przepływu fazy gazowej względem fazy ciekłej. I tak, w wypadku ozonowania wstępnego realizowanego w ZPW „Dzieńkowiec”, „Go-Cza I” i „Go-Cza II” gaz jest wprowadzany przeciwpłukowo do przepływu strumienia wody, a w ZPW „Strumień” – współprądowo. W komorach ozonowania pośredniego w ZPW „Strumień” gaz jest rozpraszany w dwóch segmentach, przy czym w pierwszym przepływ faz jest

Tabela 4. Zestawienie zmiennych przyczynowych (charakterystyka hydrodynamiczna)

Dane	ZPW „Strumień”		ZPW „Dzieńkowiec”		ZPW „Go-Cza I”	ZPW „Go-Cza II”
	OW	OP	OW	OP	OW	OW
Q <sub>L</sub> , m <sup>3</sup> /h	654	662	1164	1746	2180	2050
Q <sub>G</sub> , m <sup>3</sup> /h	46,9	46,1	218	371	457	289
Q <sub>G</sub> /Q <sub>L</sub> ,-	0,072	0,070	0,187	0,212	0,210	0,141
V <sub>R</sub> , m <sup>3</sup>	193,7	213,8	402,3	1137	1340,7	988,0
L, m	3,69	3,62	9,00	6,20	8,50	13,00
τ, min	21,7	19,4	20,7	39,1	36,9	28,9
τ̄, min	21,6	18,0	19,0	37,2	30,5	27,1
t <sub>50</sub> , min	21,3	17,3	17,0	34,3	29,1	24,2
t <sub>10</sub> , min	11,0	9,7	8,2	18,9	14,1	11,5
ε <sub>G</sub> ,-	0,006	0,005	0,016	0,002	0,001	0,001
ε <sub>L</sub> ,-	0,994	0,995	0,984	0,998	0,999	0,999
P, W	3 149	2 982	32 169	20 924	111 540	102 708
G, 1/s	124	116	285	136	252	285
LD,-	0,101	0,100	0,172	0,094	0,105	0,135
N,-	6	6	4	7	5	4

V<sub>R</sub> – objętość wody w komorze kontaktowej

L – wysokość napełnienia komory kontaktowej

ε<sub>G</sub> – współczynnik zatrzymania gazuε<sub>L</sub> – współczynnik zatrzymania cieczy

Tabela 5. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie wartości stężenia jonów  $[\text{BrO}_3^-]$  i  $[\text{THM}-\text{Br}]$  z wartościami obliczonymi na podstawie równań korelacyjnych (1)–(6)

Wskaźnik	ZPW	Wartość oznaczona	Wartość obliczona wg równań korelacyjnych			Wartość bezwzględna odchylenia		
			(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
$[\text{BrO}_3^-]$ mg/m <sup>3</sup>	„Strumień” – OW	3,6 ±1,0	2,8	3,2	3,1	0,8	0,4	0,5
	„Strumień” – OP	3,8 ±1,0	2,8	3,2	3,3	1,0	0,6	0,5
	„Dzieńkowice” – OW	4,9 ±1,0	5,0	4,0	4,7	0,1	0,9	0,2
	„Dzieńkowice” – OP	12,8 ±1,1	11,9	12,3	13,9	0,9	0,5	1,1
	„Go-Cza I” – OW	2,1 ±0,9	1,9	2,5	2,2	0,2	0,4	0,1
	„Go-Cza II” – OW	1,4 ±0,9	1,8	2,1	1,7	0,4	0,7	0,3
			(4)	(5)	(6)	(4)	(5)	(6)
$[\text{THM}-\text{Br}]$ mg/m <sup>3</sup>	„Strumień” – OW	3,1 ±0,5	2,5	2,4	2,6	0,6	0,7	0,5
	„Strumień” – OP	4,3 ±0,5	4,1	4,2	4,5	0,2	0,1	0,2
	„Dzieńkowice” – OW	1,5 ±0,5	2,3	1,8	1,5	0,8	0,3	0,0
	„Dzieńkowice” – OP	2,9 ±0,5	4,9	4,0	5,5	2,0	1,1	2,6
	„Go-Cza I” – OW	2,1 ±0,5	1,7	2,0	2,2	0,4	0,1	0,1
	„Go-Cza II” – OW	1,7 ±0,5	1,6	1,7	1,5	0,1	0,0	0,2

OW – ozonowanie wstępne

OP – ozonowanie pośrednie

przeciwprądowy, w drugim współprądowy, natomiast w ZPW „Dzieńkowice” gaz dopływa do pierwszych trzech segmentów, gdzie występuje naprzemiennie przepływ przeciw-, współ- i przeciwprądowy. Ponadto można wyróżnić trzy odmienne warianty wprowadzania i rozpraszania fazy gazowej w fazie ciekłej, a mianowicie doprowadzenie gazu w postaci drobnych pęcherzyków poprzez układ dyfuzorów ceramicznych, turbinę oraz w postaci emulsji. Wymienione różnice konstrukcyjne znajdują odzwierciedlenie w doświadczalnie wyznaczonych charakterystykach hydrodynamicznych poszczególnych komór kontaktowych.

Niezbędne badania hydrauliczne dla fazy ciekłej wykonano metodą impulsowego dawkowania znacznika z zachowaniem warunków naczynia zamkniętego, zgodnie z metodyką pomiarów podaną w pracach [2–3]. Substancją znacznikową był chlorek sodu, którego stężenie oceniono na podstawie zmian przewodności właściwej wody. Wyniki testów znacznikowych dla wszystkich badanych obiektów technicznych zamieszczono w tabeli 4.

Charakterystyki hydrodynamiczne badanych obiektów w świetle uzyskanych rezultatów należy uznać za prawidłowe. Wartości średniego rzeczywistego czasu przebywania elementów płynu w komorach kontaktowych ( $\bar{t}$ ) były bowiem zbliżone do teoretycznego czasu kontaktu ( $\tau$ ). Ich stosunek nie był mniejszy niż 0,86, a czas  $t_{50}$  stanowił co najmniej 89% średniego rzeczywistego czasu kontaktu. Rozkłady czasu przebywania elementów cieczy w badanych reaktorach wykazały jednocześnie, że panujące w nich warunki hydrodynamiczne były różne i można je opisać w kategoriach modelu kaskady zastępczej stopniem  $N=4+7$  lub w modelu dyspersyjnym liczbą dyspersji, której wartości mieściły się w przedziale  $\langle 0,094; 0,172 \rangle$ .

Dla podanych w tabelach 3 i 4 zmiennych przyczynowych obliczono z właściwych zależności korelacyjnych stężenia powstających w trakcie ozonowania bromianów(V) i THM zawierających atomy bromu. Rezultaty obliczeń porównano w tabeli 5 z wartościami stężeń tych związków, zmierzonymi w próbkach wody pobranych bezpośrednio z odpływu z komór kontaktowych. Z analizy danych przedstawionych

w tabeli 5 wynika, iż odchylenia wartości przewidywanych od zmierzonych mieściły się, z wyjątkiem jednego przypadku, w granicach błędów pomiaru. Pozytywna weryfikacja uzyskana w badaniach przeprowadzonych w skali technicznej świadczyła o dobrych właściwościach prognostycznych opracowanych zależności korelacyjnych.

## Podsumowanie

Zaproponowane zależności modelowe umożliwiają sumaryczne prognozowanie stężenia jonów  $\text{BrO}_3^-$ , zarówno powstających w wyniku utlenienia bromków ozonem cząsteczkowym, jak i w wyniku reakcji rodnikowych. Mogą one być wykorzystane do przewidywania stężenia bromianów powstających w wyniku konwencjonalnego procesu ozonowania, prowadzonego w różnych warunkach hydrodynamicznych, jednak w zakresie parametrów jakości wody uwzględnionych w prezentowanych badaniach ( $\text{OWO}=1+30 \text{ gC/m}^3$ ,  $\text{O}_3:\text{OWO}=0,5+5,0 \text{ gO}_3/\text{gC}$ ,  $\text{pH}=6,0+10,7$ ,  $[\text{Br}^-]=1000 \text{ mg/m}^3$ ,  $[\text{NH}_4^+]=0,01+2,03 \text{ gN/m}^3$ ,  $[\text{HCO}_3^-]=118+650 \text{ gCaCO}_3/\text{m}^3$ ,  $T=278+298 \text{ K}$ ). Podkreślenia wymaga fakt, że wyniki estymacji są miarodajne tylko wówczas, gdy zmienne niezależne wprowadzono do równań w podanych w pracy jednostkach (przy  $\text{pH}>8,3$  w miejsce stężenia wodorowęglanów należy podstawiać stężenie węglanów).

## LITERATURA

1. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 203, poz. 1718.
2. U. OLSIŃSKA, K. KUŚ: Znaczenie hydrodynamiki komór reakcji w procesie ozonowania wody. Ochrona Środowiska, 2001, nr 2, ss. 15–21.
3. U. OLSIŃSKA: Influence of contactor hydrodynamic behaviour on the efficiency of the ozonation process. Pol. J. Chem. Eng., 2002, Vol. 4, No. 2, pp. 21–27.

4. U. OLSIŃSKA: Prognozowanie powstawania bromianów(V) w procesie ozonowania wód zawierających bromki. Mat. konf. „I Kongres Inżynierii Środowiska”, PAN, Lublin 2002, ss. 331–347.

5. U. OLSIŃSKA, A. OLSIŃSKI: Oznaczenie jonów bromianowych i bromkowych w wodzie pitnej metodą chromatografii jonowej. Arch. Ochr. Środow., 2001, nr 3(27), ss. 85–99.

---

**Olsińska, U. Bromate and Brominated THM-by-Products of the Ozonation Process. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, No. 4, pp. 45–50.**

**Abstract:** Formation of bromate and brominated THMs during ozonation of bromide-containing water was studied under different process parameters. The results of the tests performed in a fine-bubble column operated in a co- and countercurrent mode are summarized in the form of empirical formulas that facilitate the prediction of bromate and brominated THM formation in terms of the basic parameters of the conventional ozonation process. The parameters taken into account were as follows: initial concentration of bromide ions, total organic carbon and ammonia nitrogen, pH, temperature and alkalinity

of water, ozone dose, mean retention time and a selected parameter describing the hydrodynamics of an ozone contactor. In the latter case, a number of tanks-in-series, a dispersion number or a velocity gradient were considered alternatively. The correlation equations derived were also verified. Apart from an internal validation of the models, some examples of their full-scale validation are presented. The results of the validation show that the empirical formulas proposed in this study allow for an overall prediction of both bromate and brominated THM concentrations, i.e., formed through the molecular and radical pathways in the ozonation process.

**Keywords:** Bromate, brominated THM, ozonation, prediction.