

Wojciech Balcerzak, Wiesław Zymon

Wpływ wstępnego i pośredniego ozonowania wody na jej zapotrzebowanie na chlor

Stosowanie chemicznego utleniania w układach uzdatniania wody ma na celu podniesienie skuteczności usuwania zanieczyszczeń w procesach jednostkowych (koagulacja, filtracja, sorpcja) oraz zniszczenie mikroorganizmów obecnych w wodzie, a także zapewnienie jej biologicznej stabilności w sieci wodociągowej. Utlenianie chemiczne może być stosowane w różnych miejscach układu uzdatniania, najczęściej jako:

- utlenianie wstępne,
- utlenianie pośrednie,
- utlenianie końcowe.

Utlenianie wstępne może wspomagać kolejne procesy jednostkowe, np. koagulację, oraz często poprawia właściwości organoleptyczne wody uzdatnionej [1]. Utlenianie pośrednie przed filtracją pospieszną jest dotychczas rzadko stosowane w uzdatnianiu wód powierzchniowych, najczęściej stosuje się je przed sorpcją na węglu aktywnym. Utlenianie końcowe ma natomiast za zadanie przede wszystkim dezynfekcję wody i utrzymanie odpowiedniego stanu mikrobiologicznego sieci wodociągowej.

Praktyczne zastosowanie procesu utleniania wymaga doboru odpowiedniego rodzaju utleniacza, jego dawki oraz określenia sposobu prowadzenia procesu w warunkach technicznych. Należy również uwzględnić wpływ zarówno sezonowych, jak i nagłych zmian jakości ujmowanej wody (np. intensywne opady) na przebieg i skuteczność procesu utleniania.

W wodach powierzchniowych obecne są substancje nieorganiczne i organiczne, podatne w różnym stopniu na proces utleniania. Przykładem związków nieorganicznych ulegających utlenianiu są związki żelaza i manganu, występujące w postaci jonowej oraz jako związki kompleksowe. Ze związków organicznych rozpuszczonych występujących w wodzie procesowi utleniania ulegają np. cukry, aldehydy itp. Utlenianie tych związków zachodzi niezależnie od rodzaju zastosowanego utleniacza. Niektóre utleniacze, jak np. chlor, działają w sposób specyficzny, czego przykładem jest utleniające działanie chloru w stosunku do azotu amonowego [2].

Podczas utleniania wielkocząsteczkowych związków organicznych następuje przekształcenie ich grup funkcyjnych, np. grupy aldehydowej do grupy karboksylowej, oraz rozerwanie podwójnych wiązań. Większość tych reakcji ma charakter niespecyficzny. Zastosowanie wysokich dawek utleniacza

prowadzi do rozpadu związków organicznych z utworzeniem szeregu prostych związków, jak np. kwasy karboksylowe, aldehydy, dwutlenek węgla i woda [3]. Procesy te zachodzą przy znacznie wyższych dawkach utleniaczy niż powszechnie stosowane. Utleniacze działają również na inne substancje stałe zawarte w wodzie, np. koloidy, a także na bakterie i plankton [4]. Utlenianie grup powierzchniowych powoduje w tym wypadku zmianę ich właściwości, np. utworzenie grup karboksylowych na koloidalnych związkach humusowych może spowodować zmianę ich rozpuszczalności. Oprócz reakcji utleniania zachodzą również inne reakcje specyficzne, np. powstawanie trihalometanów.

Ogólnie można stwierdzić, że w wodzie zawsze znajdują się pewna grupa związków o charakterze redukcyjnym, ulegających utlenianiu, niezależnie od rodzaju zastosowanego utleniacza.

Cel i przedmiot badań

Celem badań było określenie wpływu:

- wstępnego utleniania na przebieg procesów koagulacji i filtracji pospiesznej,
- pośredniego utleniania na przebieg procesu filtracji pospiesznej.

W procesach utleniania wstępnego i pośredniego zastosowano ozon. W obydwu wypadkach określono również końcowe zapotrzebowanie wody na chlor. Badania procesu ozonowania przeprowadzono w skali ułamkowo-technicznej, zaś zapotrzebowanie wody na chlor określono w skali laboratoryjnej. Uzdatnianie wody obejmowało następującą sekwencję procesów [5]:

- układ 1: koagulacja, filtracja pospieszna, chlorowanie dezynfekcyjne,
- układ 2: wstępne utlenianie ozonem, koagulacja, filtracja pospieszna, chlorowanie dezynfekcyjne,
- układ 3: koagulacja, pośrednie utlenianie ozonem, filtracja pospieszna, chlorowanie dezynfekcyjne.

We wszystkich seriach badawczych zastosowano podobne dawki siarczanu glinu jako koagulantu ($7,5 \pm 15,0 \text{ g/m}^3$) [5] oraz taką samą prędkość filtracji (5 m/h) [6]. Badania wykonane były w tym samym czasie, przy temperaturze wody wynoszącej $5 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. W procesie ozonowania wstępnego zastosowano dawkę $0,3 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, zaś w procesie pośredniego ozonowania – $1,2 \text{ gO}_3/\text{m}^3$. W tabeli 1 zestawiono podstawowe wartości wskaźników jakości badanej wody.

W trakcie badań technologicznych na stacji pilotowej wykonano trzy serie badań laboratoryjnych, mające na celu

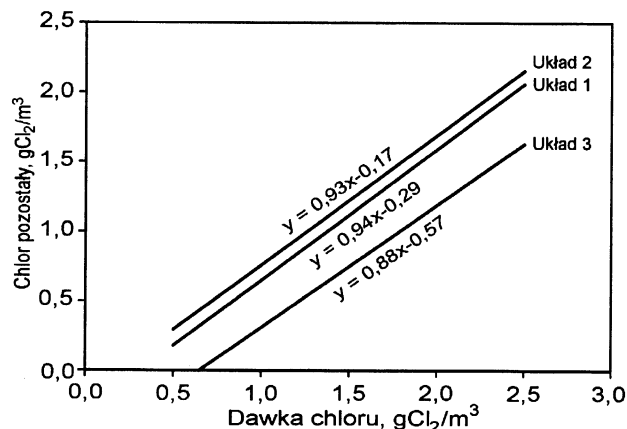
Tabela 1. Wartości wybranych wskaźników jakości wody

Wskaźnik, jednostka	Woda surowa		Układ 1		Układ 2		Układ 3	
	wartość średnia	odchylenie standardowe	wartość średnia	odchylenie standardowe	wartość średnia	odchylenie standardowe	wartość średnia	odchylenie standardowe
Temperatura, °C	4,7	1,6	–	–	–	–	–	–
pH, –	8,06	0,07	7,9	0,1	7,9	0,1	7,8	0,1
Mętność, g/m ³	9,3	3,3	0,5	0,2	0,4	0,1	0,3	0,1
Utlenialność, gO ₂ /m ³	2,9	0,6	1,8	0,4	1,9	0,5	1,6	0,2
Azot amonowy, gNH ₃ /m ³	0,01	0,01	–	–	–	–	–	–
Barwa, gPt/m ³	5,4	0,6	–	–	–	–	–	–
Absorbancja w UV _{254nm} , –	0,032	0,007	0,017	0,005	0,015	0,003	0,012	0,004
OWO, gC/m ³	3,2	0,4	1,7	0,3	1,5	0,3	1,0	0,4

Tabela 2. Zapotrzebowanie wody na chlor dla drugiego układu technologicznego

Dawka chloru gCl ₂ /m ³	Chlor pozostały po czasie kontaktu 1 godz., gCl ₂ /m ³				Zużycie chloru gCl ₂ /m ³
	I seria	II seria	III seria	wartość średnia	
0,40	0,25	0,23	0,29	0,26	0,14
0,60	0,35	0,37	0,40	0,37	0,23
0,80	0,48	0,57	0,60	0,55	0,25
1,00	0,62	0,82	0,78	0,74	0,26
1,20	0,86	0,92	0,94	0,91	0,29
1,60	1,19	1,34	1,34	1,29	0,31
2,00	1,63	1,74	1,73	1,70	0,30
2,40	1,90	2,18	2,15	2,08	0,32
Dawka chloru gCl ₂ /m ³	Chlor pozostały po czasie kontaktu 24 godz., gCl ₂ /m ³				Zużycie chloru gCl ₂ /m ³
	I seria	II seria	III seria	wartość średnia	
0,40	0,02	0,00	0,00	0,01	0,39
0,60	0,00	0,04	0,06	0,03	0,57
0,80	0,06	0,22	0,26	0,18	0,62
1,00	0,31	0,48	0,52	0,44	0,56
1,20	0,47	0,66	0,68	0,60	0,60
1,60	0,85	1,05	1,10	1,00	0,60
2,00	1,25	1,32	1,37	1,31	0,69
2,40	1,60	1,66	1,69	1,65	0,75

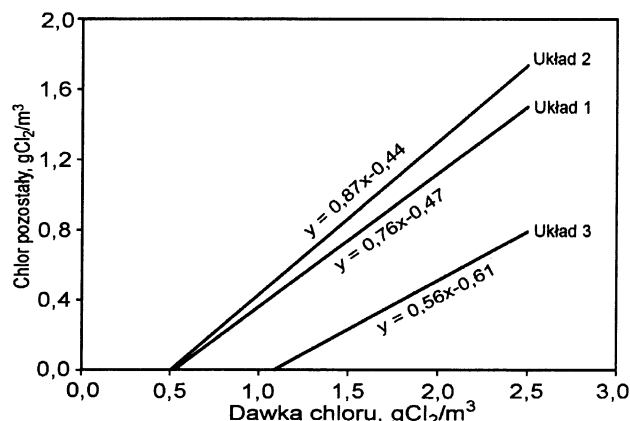
wyznaczenie zapotrzebowania wody na chlor. Zastosowano dawki chloru w zakresie 0,5+3,0 gCl₂/m³, a następnie oznaczono zawartość chloru pozostałego w wodzie po czasach kontaktu 1 godz. i 24 godz. Badania wykonano dla trzech analizowanych układów technologicznych. Przykładowe wyniki badań dla drugiego układu zestawiono w tabeli 2, natomiast na rysunkach 1 i 2 przedstawiono przebieg krzywych zapotrzebowania wody na chlor, odpowiednio po czasach kontaktu 1 godz. i 24 godz., dla trzech układów technologicznych.



Rys. 1. Zapotrzebowanie wody na chlor po czasie kontaktu 1 godz. (wartości średnie dla trzech układów technologicznych)

Wyniki badań

Na podstawie badań wykonanych w skali ułamkowo-technicznej stwierdzono, że proces wstępnego ozonowania, przy średniej dawce 0,3 gO₃/m³, pozwolił na obniżenie zawartości związków organicznych w wodzie (mierzonych jako absorbancja w UV i OWO) o 10+15%. Zastosowanie procesu ozonowania pośredniego dawką około 1,2 gO₃/m³ pozwoliło na podniesienie efektywności usuwania substancji organicznych



Rys. 2. Zapotrzebowanie wody na chlor po czasie kontaktu 24 godz. (wartości średnie dla trzech układów technologicznych)

z wody o 30% w odniesieniu do absorbancji w UV i o 40% w stosunku do zawartości ogólnego węgla organicznego. W wypadku gdy zastosowano tylko procesy koagulacji i filtracji, zapotrzebowanie wody na chlor po czasie kontaktu 1 godz. było na poziomie $0,31 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$, zaś po 24 godz. na poziomie $0,61 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ (stwierdzono brak chloru pozostałego). Zastosowanie wstępnego ozonowania spowodowało, iż zapotrzebowanie wody na chlor po czasie kontaktu 1 godz. było na poziomie $0,18 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$, a po 24 godz. wynosiło około $0,51 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$. Zastosowanie pośredniego ozonowania spowodowało, że zapotrzebowanie wody na chlor po czasie kontaktu 1 godz. wynosiło $0,64 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$, a po 24 godz. osiągnęło wartość $1,08 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$.

Zakładając, że woda uzdatniona po czasie przetrzymania 1 godz. powinna zawierać chlor w ilości $0,3 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$, a po 24 godz. przebywania w sieci wodociągowej około $0,1 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$, obliczono zapotrzebowanie wody na chlor dla poszczególnych układów technologicznych:

- bez ozonowania: po 1 godz. – $0,62 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$, po 24 godz. – $0,75 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$,
- po ozonowaniu wstępnym: po 1 godz. – $0,50 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$, po 24 godz. – $0,63 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$,
- po ozonowaniu pośrednim: po 1 godz. – $0,98 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$, po 24 godz. – $1,26 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$.

Podsumowanie

Zastosowana w badaniach dawka ozonu do wstępnego utleniania spowodowała obniżenie końcowego zapotrzebowania wody na chlor jedynie o około 20%, podnosząc ogólne efekty jej uzdatniania. Stosunkowo nieduże obniżenie zapotrzebowania wody na chlor spowodowane było m.in. niskim stopniem wykorzystania ozonu. Jedną z przyczyn tego zjawiska była wysoka zasadowość wody ($>250 \text{ gCaCO}_3/\text{m}^3$), która umożliwiała powstawanie rodników węglanowych o słabym działaniu utleniającym.

Proces ozonowania wstępnego, jak również pośredniego, prowadzony dawkami przekraczającymi ok. 3-krotnie zapotrzebowanie wody na chlor, niezbędne do końcowego utlenienia łatwoutleniających się związków organicznych, spowodował znaczną poprawę jakości wody w odniesieniu do absorbancji w UV i zawartości OWO. W procesie tym nastąpił jednak niecałkowity rozkład substancji organicznych, z równoczesnym utworzeniem znacznych ilości związków o charakterze redukcyjnym. W konsekwencji spowodowało to około 2-krotny wzrost końcowego zapotrzebowania wody na chlor.

Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowane dawki ozonu ($0,3 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ i $1,2 \text{ gO}_3/\text{m}^3$) spowodowały znaczne

różnice w składzie chemicznym wody, uwidaczniające się powstaniem związków o charakterze redukcyjnym. Związki te z kolei spowodowały wzrost zapotrzebowania wody na chlor, jak również trudności z utrzymaniem jego odpowiedniego stężenia w wodzie.

Zastosowanie procesów wstępnego i pośredniego ozonowania umożliwiło poprawę jakości wody w zakresie zawartości ogólnego węgla organicznego, przy czym uzyskane efekty zależały od miejsca stosowania procesu ozonowania. Wyniki badań wykazały, że niewielkie dawki ozonu pozwoliły na uzyskanie wysokiej jakości wody, jednakże zastosowanie wstępnego ozonowania niewielkimi dawkami prowadziło do niskiego wykorzystania ozonu w tym procesie. Zastosowanie dawki ozonu na poziomie $0,3 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ spowodowało obniżenie zapotrzebowania wody na chlor o $0,13 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$. Zastosowanie ozonowania pośredniego spowodowało z kolei wzrost zapotrzebowania wody na chlor, który był związany z degradacją wysokocząsteczkowych związków do niskocząsteczkowych, mających charakter redukcyjny, zwiększających zużycie chloru.

W procesie ozonowania, niezależnie od miejsca wprowadzenia ozonu do wody, bardzo istotnym zagadnieniem jest określenie optymalnej dawki ozonu, która podnosi efektywność usuwania zanieczyszczeń, obniża końcową dawkę chloru i jednocześnie minimalizuje powstawanie związków o charakterze redukcyjnym.

LITERATURA

1. Praca zbiorowa: Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne [Red. J. NAWROCKI, S. BIŁOZOR]. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Poznań 2000.
2. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Wrocław 1996.
3. M. M. SOZAŃSKI, J. JEŻ-WALKOWIAK: Chemiczne utlenianie w uzdatnianiu wody. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1996, t. I, ss. 375–400.
4. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Przydatność koagulacji w usuwaniu mikrozanieczyszczeń i ich prekursorów. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1996, t. I, ss. 319–331.
5. Praca zbiorowa: Przeprowadzenie badań i opracowań (techniczne i analityczne) oraz analiz niezbędnych do ustalenia procesu technologicznego uzdatniania wody w ZUW Dłubnia (cz. I–VIII). Kraków 1999–2001 (materiały nie publikowane).
6. W. BALCERZAK, W. ZYMON: Badania technologiczne nad doborem złoża filtracyjnego do uzdatniania wód powierzchniowych. Ochrona Środowiska, 2001, nr 3, ss. 25–27.

Balcerzak, W., Zymon, W. Effect of Preozonation and Intermittent Ozonation on the Chlorine Demand of Finished Water. Ochrona Środowiska 2004, Vol. 26, No. 1, pp. 17–19.

Abstract: The objective of the study was to determine the effect of ozonation on the course of the processes involved in water treatment, as well as to establish the chlorine demand of finished water. Pilot investigations made it possible to analyze the contribution of preozonation to the efficiency of the coagulation and rapid filtration processes, and the effect of intermittent ozonation on the course of rapid filtration. The application of the preozonation and intermittent ozonation processes was found to upgrade the water quality in terms of TOC and UV absorbance.

The treatment effects depended on the place where ozonation was included into the treatment train. Even with low ozone doses the quality of the water was high. When the preozonation process was carried out with low doses, the utilization of ozon in the process was low. As for the ozonation process, it is essential (irrespective of where the ozone is added into the water) to determine the optimal ozone dose so as to enhance the removal efficiency of the pollutants, to reduce the indispensable final disinfecting dose of chlorine, and minimize the formation of disinfection by-products.

Keywords: Water treatment, preozonation, intermittent ozonation, chlorine demand.