

Barbara Kasprzyk-Hordern, Urszula Raczyk-Stanisławiak, Jacek Nawrocki

Zastosowanie ozonowania katalitycznego na tlenku glinu do usuwania substancji organicznych z wody

Substancje organiczne naturalnie występujące w wodach (Natural Organic Matter – NOM) stanowią związki wielkocząsteczkowe o złożonej strukturze, które pod wpływem typowych utleniaczy (chlor, ozon i dwutlenek chloru) ulegają mineralizacji jedynie w niewielkim stopniu, będąc źródłem wielu ubocznych produktów utleniania (kwasy karboksylowe, aldehydy i ketony) o większej podatności na biodegradację niż ich prekursorzy. Substancje organiczne są m.in. odpowiedzialne za barwę wody, tworzą także kompleksy z metalami ciężkimi oraz hydrofobowymi związkami organicznymi, takimi jak pestycydy i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA).

Z tego względu istotne jest poszukiwanie i wdrożenie nowych metod, które pozwolą na skuteczny rozkład substancji organicznych w oczyszczanej wodzie. Zaawansowane utlenianie, stosowane w celu podwyższenia skuteczności mineralizacji naturalnych substancji organicznych, obejmuje m.in. takie metody, jak UV/H₂O₂ [1], Fenton i foto-Fenton [2,3], fotokatalityczne utlenianie [4–6], a także katalityczne ozonowanie heterogeniczne. Do katalizatorów możliwych do zastosowania w technice ozonowania katalitycznego zalicza się dwutlenek tytanu osadzony na tlenku glinu [7–9], tlenek glinu modyfikowany perfluorowanymi kwasami karboksylowymi [10,11] oraz wodorotlenek żelaza [12].

W niniejszym artykule przedstawiono możliwości zastosowania tlenku glinu w procesie usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. Wyboru tlenku glinu dokonano mając na uwadze jego właściwości fizyczno-chemiczne [13,14]. Tlenek glinu stosowany jest w technologii oczyszczania wody m.in. jako sorbent fluoru, arsenu lub selenu. Zbadano także możliwość zastosowania tlenku glinu jako katalizatora procesu ozonowania kwasów karboksylowych [15–17] lub jako nośnika katalizatorów stosowanych podczas ozonowania organicznych zanieczyszczeń wody [13,14].

Materiały i metody

W badaniach zastosowano wodę wodociągową wzbogaconą w substancje organiczne naturalnie występujące w wodzie (o ciężarach cząsteczkowych ≥ 1 kDa), wykorzystując do tego celu membrany ceramiczne (urządzenie 3XS28, OBR Pleśzew, Polska). Koncentrat naturalnych substancji organicznych charakteryzował się wysoką zawartością rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) – 29+40 gC/m³ i absorbancją

w UV_{254nm}^{1cm} w zakresie 0,7+1,1. Wartość pH roztworu mieściła się w przedziale 7,9+8,2. Wyniki badań wykazały, że w skład substancji organicznych w badanej wodzie, wzbogaconej naturalnymi substancjami organicznymi, wchodziły przede wszystkim kwasy fulwowe (50% RWO) oraz niewielkie ilości kwasów huminowych [18].

Jako katalizator w procesie ozonowania zastosowano tlenek glinu (CSS-165, Alcoa Inc., USA), który przed zastosowaniem przemyto kwasem solnym (0,1 N) i wodą o wysokiej czystości (Millipore Simplicity, Millipore Co.), w celu usunięcia z jego powierzchni zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Podstawowe właściwości tlenku glinu przed i po 186 godz. eksploatacji zamieszczono w tabeli 1. Wyniki adsorpcji azotu wykazały brak znaczącego wpływu tak długiego czasu eksploatacji na właściwości katalizatora.

Tabela 1. Charakterystyka katalizatora glinowego

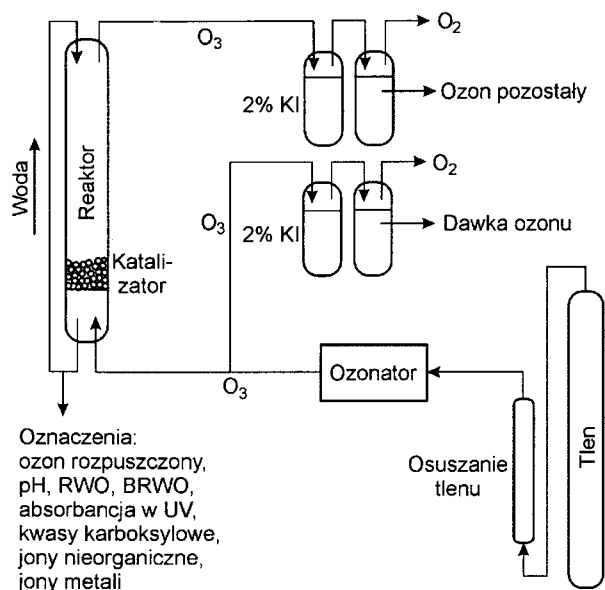
Tlenek glinu	Uziarnienie mesh	S _{BET} m ² /g	Objętość porów cm ³ /g	Rozmiar porów Å
(Al ₂ O ₃) _o	14	190,2	0,40	83,75
(Al ₂ O ₃) _t	14	186,2	0,37	78,74

(Al₂O₃)_o – czysty tlenek glinu

(Al₂O₃)_t – tlenek glinu po 186 godz. ozonowania

Ozonowanie przeprowadzono w układzie przepływowym (rys. 1) w temperaturze 20 °C. Badania składały się z 62 cykli, każdy trwający 3 godz. Wodę o objętości 400 cm³, wzbogaconą w naturalne substancje organiczne, cyrkulowano w kolumnie szklanej o pojemności 400 cm³ przez 3 godz. w obecności 30 g katalizatora, którego nie wymieniono przez cały czas trwania badań. Ozon, wytworzony w ozonatorze H-TU 500GE (Crystal, Kanada), dostarczano do kolumny przez cały czas trwania procesu (dawka ozonu 0,4 gO₃/m³, natężenie przepływu wody 19,5 cm³/min). Ozonowaną wodę wymieniano co 3 godz. na nową.

Próbki wody do analizy pobierano co 90 min. Ozon pozostały usuwano z próbki za pomocą siarczynu sodu. W analizowanej wodzie oznaczono ozon, RWO, absorbancję w UV_{254nm}^{1cm}, organiczne produkty uboczne (kwasy mrówkowy, octowy i szczawiowy), biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny (BRWO), jony nieorganiczne (fluorki, siarczany, chlorki i azotany) oraz jony metali (glin, wapń, magnez, żelazo i mangan). Ze względu na specyficzną budowę układu do ozonowania (wysokość kolumny – 70 cm, średnica kolumny – 3 cm, wysokość złoża (30 gAl₂O₃) – 6,2 cm) oraz objętość cyrkulowanego roztworu (400 cm³), rzeczywisty czas kontaktu wody ozonowanej z katalizatorem (przy natężeniu przepływu wody 19,5 cm³/min) wynosił tylko 16 min w wypadku procesu trwającego 3 godz.



Rys. 1. Schemat układu badawczego

Zawartość ozonu w fazie gazowej określono metodą jodometryczną, natomiast w wodzie – metodą kolorymetryczną z odczynnikami Indygo z zastosowaniem spektrofotometru DR/2010 [19].

Zawartość RWO oznaczono za pomocą aparatu TOC 1010 (I.O. Analytical, USA). Zawartość BRWO oznaczono metodą Joreta, określając ubytek rozpuszczonego węgla organicznego w badanej wodzie inokulowanej florą bakteryjną charakterystyczną dla danej wody przez okres 5 dób [20].

Absorbancję w UV zmierzono na spektrofotometrze HACH DR/4000U, przy długości fali 254 nm, z zastosowaniem kweł kwarcowych o grubości 1 cm.

Zawartość kwasów karboksylowych oznaczono techniką wykluczania jonowego w chromatografii HPLC z wykorzystaniem chromatografu WATERS 2690 zaopatrzonego w detektor WATERS 2487 (UV-VIS, $\lambda=210$ nm) oraz kolumnę Aminex HPX-87H (BIO-RAD, 300 mm \times 7,8 mm). Analizy przeprowadzono w warunkach izokratycznych, w temperaturze 35 °C, przy natężeniu przepływu 0,6 cm³/min, z zastosowaniem kwasu siarkowego (0,0158 mol/dm³) jako fazy ruchomej.

Zawartość jonów metali oznaczono z zastosowaniem techniki ICP-OES (Varian, Vista MPX Emission Spectrometer).

Aniony nieorganiczne oznaczono metodą chromatografii jonowej z wykorzystaniem chromatografu Dionex ICS-2500, wyposażonego w detektor ED-50A (Dionex), kolumnę IonPac AS19-HC (4 \times 250 mm) i prekolumnę IonPac AG19-HC (4 \times 50 mm). Analizy wykonano metodą gradientu z zastosowaniem wodorotlenku potasu jako fazy ruchomej.

Wyniki badań

Wyniki wieloetapowego, trwającego 186 godz., ozonowania wody wzbogaconej w naturalne substancje organiczne przedstawiono w tabeli 2. Ozonowanie klasyczne, przeprowadzone przy dawkach ozonu (odniesionych do zawartości RWO) w zakresie 1,7+2,4 gO₃/gC, spowodowało jedynie 12% i 24% rozkład rozpuszczonego węgla organicznego, po czasie ozonowania odpowiednio 1,5 godz. i 3 godz. Ozonowanie

katalityczne na tlenku glinu spowodowało natomiast dwukrotny wzrost skuteczności procesu (38% i 50% mineralizacji RWO po 1,5 godz. i 3 godz. ozonowania), przy znacznie niższym zużyciu ozonu. Należy jednak podkreślić, że zawartość ozonu rozpuszczonego w wodzie była niższa podczas procesu katalitycznego i wynosiła 0,50+0,13 gO₃/m³ i 0,80+0,23 gO₃/m³, odpowiednio dla ozonowania katalitycznego i klasycznego.

Ozonowanie

Ozonowanie katalityczne charakteryzowała bardzo wysoka skuteczność usuwania RWO z wody podczas pierwszych kilku cykli (tab. 2), która wyniosła 85% w cyklu 1 oraz 54% w cyklu 17. Następnie skuteczność ozonowania katalitycznego uległa stabilizacji na poziomie średnio 47%. Bardzo wysoka skuteczność ozonowania w pierwszych kilkunastu cyklach badań wynikała ze stosunkowo wysokiej pojemności sorpcyjnej tlenku glinu w stosunku do RWO, wynoszącej 1,8 gC/gAl₂O₃. Ponieważ pH_{PZC} zastosowanego tlenku glinu wynosiło 8,7, więc Al₂O₃ przy pH ozonowanej wody w zakresie 7,9+8,2 był zdolny do sorpcji anionów organicznych, takich jak kwasy fulwowe, które stanowiły ponad 50% RWO. W rezultacie adsorpcja odgrywała dominującą rolę na początku badań, natomiast w dalszym etapie jej rola uległa znacznemu obniżeniu, tzn. wtedy, gdy system znajdował się w stanie dynamicznej równowagi pomiędzy sorpcją substancji organicznych na powierzchni tlenku glinu z następującym po niej utlenianiem tych substancji ozonem.

Metoda ozonowania klasycznego, pomimo niskiej skuteczności mineralizacji RWO, wykazała wysoką zdolność do zmniejszenia absorbancji w UV (62% i 80%, odpowiednio po czasach kontaktu 1,5 godz. i 3 godz.) (tab. 2). Ozonowanie katalityczne charakteryzowała nieznacznie wyższa skuteczność wynosząca odpowiednio 69% i 83% zmniejszenia absorbancji w UV po 1,5 godz. i 3 godz. ozonowania. Wysoka siła utleniająca ozonu, prowadząca do znacznego obniżenia absorbancji w UV, a zarazem niskiej mineralizacji RWO, wynikała z faktu, iż ozon powodował jedynie częściowe utlenienie substancji organicznych, przede wszystkim frakcji odpowiedzialnych za absorpcję promieniowania UV, nie prowadził jednak do całkowitej mineralizacji związków organicznych do dwutlenku węgla.

Kwasy karboksylowe

W wyniku utleniania naturalnych substancji organicznych zidentyfikowano dwa główne uboczne produkty utleniania, będące kwasami karboksylowymi, tj. mrówkowy i szczawiowy, natomiast nie wykryto obecności kwasu octowego. Kwas mrówkowy występował w wodzie poddanej ozonowaniu (bez i w obecności katalizatora) w niskich stężeniach, poniżej 1 g/m³, natomiast kwas szczawiowy powstawał w najwyższych stężeniach, średnio 17 g/m³ po 3 godz. ozonowania klasycznego (tab. 2). Ozonowanie katalityczne spowodowało nie tylko znaczny rozkład substancji organicznych, ale także dwukrotne obniżenie stężenia kwasu szczawiowego do około 8 g/m³. Znaczne obniżenie stężenia tworzącego się kwasu szczawiowego podczas ozonowania katalitycznego potwierdziło pH roztworu, które po procesie katalitycznym było zbliżone do pH wody surowej (7,9+8,2), natomiast po procesie klasycznym uległo nieznacznemu obniżeniu. Obniżenie pH ozonowanego roztworu było dowodem na tworzenie produktów o odczynie kwasowym, którymi były kwasy karboksylowe.

Tabela 2. Skuteczność ozonowania klasycznego i katalitycznego

Nr cyklu	Czas godz.	Skuteczność ozonowania, %				Kwas szczawiowy g/m ³	
		RWO		Absorbancja w UV		klasyczne	katalityczne
		klasyczne	katalityczne	klasyczne	katalityczne		
2	6		81,0		6,9		2,4
4	12		72,9		95,0		3,2
6	18		66,7		92,8		6,0
8	24		63,6		91,1		5,2
10	30	30,4 ±1,4	61,2	83,6 ±1,4	90,3	14,0 ±0,4	6,5
12	36		58,8		88,6		7,1
14	42		55,8		87,7		7,5
16	48		55,7		85,6		7,5
18	54		56,8		88,4		7,4
20	60		53,0		84,3		7,9
22	66		57,5		84,9		6,9
24	72	18,3 ±1,4	50,2	73,8 ±0,9	82,1	17,2 ±0,2	7,7
26	78		51,3		82,5		8,5
28	84		48,2		86,3		9,0
30	90		47,8		86,4		11,9
32	96		45,5		81,1		10,5
34	102		53,4		84,3		10,2
36	108		43,0		82,4		10,4
38	114		47,8		80,5		10,3
40	120	25,2 ±0,5	49,0	80,9 ±2,0	78,9	17,3 ±1,0	9,5
42	126		40,0		81,3		7,5
44	132		46,7		82,9		7,7
46	138		39,5		83,6		8,3
48	144		39,7		83,7		8,2
50	150		39,2		78,6		10,7
52	156		41,9		81,7		8,3
54	162		42,3		80,1		10,3
56	168	21,2 ±3,4	37,4	78,1 ±2,3	76,6	20,4 ±1,7	11,9
58	174		38,5		77,6		10,3
60	180		39,0		84,2		10,8
62	186		39,4		80,3		9,8

Podczas wieloetapowych badań procesu ozonowania katalitycznego odnotowano powolny, ale sukcesywny, wzrost stężenia kwasu szczawiowego w wodzie, który następnie uległ stabilizacji przy stężeniu 8+10 g/m³ (tab. 2). Niskie stężenie kwasu szczawiowego w ozonowanej wodzie na początku badań wynikało ze zdolności tlenku glinu do sorpcji kwasów karboksylowych, a także kwasów fulwowych. Sorpcja kwasu szczawiowego na powierzchni tlenku glinu silnie zależała od pH roztworu [13]. Wyniki badań izotermy adsorpcji wykazały, iż przy pH=7,0 na powierzchni 1 g tlenku glinu sorpcji uległo maksymalnie 3,8 mg kwasu szczawiowego znajdującego się w roztworze nie zawierającym innych związków o wysokim powinowactwie do tlenku glinu. Sorpcja naturalnych substancji organicznych, jak również produktów ubocznych ozonowania, na tlenku glinu była więc procesem dominującym podczas pierwszych kilkunastu cykli ozonowania katalitycznego. W dalszym etapie badań, w wyniku blokowania centrów adsorpcyjnych, uległa znacznemu zmniejszeniu, jakkolwiek ciągle zachodziła, ponieważ ozonowanie katalityczne jest procesem, w którym sorpcja związków organicznych na powierzchni katalizatora jest jednym z etapów koniecznych w celu ich skutecznego utleniania.

Biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny

Zastosowanie ozonowania katalitycznego znacznie zmniejszyło powstawanie kwasów karboksylowych, a zarazem BRWO, którego część stanowiły uboczne produkty utleniania. Z badań wynikało, iż w wodzie surowej BRWO stanowił 15+26% RWO. Po procesie ozonowania klasycznego zawartość BRWO znacznie wzrosła do 50+70% RWO. W wypadku

ozonowania katalitycznego BRWO stanowiło jedynie 30+40% RWO. Powyższe wyniki są dowodem na to, iż ozonowanie katalityczne na tlenku glinu jest skuteczną metodą prowadzącą do całkowitej mineralizacji substancji organicznych w wodzie.

Jony nieorganiczne

W wodzie wzbogaconej w naturalne substancje organiczne spośród jonów nieorganicznych zidentyfikowano fluorki, chlorki, bromki, azotany oraz siarczany (tab. 3). Stężenie chlorków, azotanów oraz siarczanów nie uległo znacznej zmianie, zarówno po procesie ozonowania klasycznego, jak i katalitycznego. Ponieważ jony te mają niskie powinowactwo do powierzchni tlenku glinu, dlatego ich obecność w wodzie nie powinna wpływać na skuteczność ozonowania katalitycznego. Fluorki mają natomiast bardzo wysokie powinowactwo do powierzchni tlenku glinu, dlatego też ich stężenie uległo znacznemu obniżeniu w wodzie po procesie ozonowania

Tabela 3. Średnia zawartość jonów nieorganicznych w wodzie wzbogaconej w naturalne substancje organiczne

Woda	Fluorki gF ⁻ /m ³	Chlorki gCl ⁻ /m ³	Azotany gNO ₃ ⁻ /m ³	Siarczany gSO ₄ ²⁻ /m ³
Wzbogacona w subst. org.	0,12 ±0,01	46,56 ±0,5	2,38 ±0,72	147,97 ±8,72
Po ozonowaniu klasycznym	0,14 ±0,02	46,77 ±0,9	2,76 ±0,83	153,37 ±7,01
Po ozonowaniu katalitycznym	0,00	46,61 ±1,3	2,56 ±0,67	152,94 ±9,12

katalitycznego, jednak nie spowodowały one obniżenia skuteczności tego procesu. Należy jednak zaznaczyć, iż związki te, jeśli będą obecne w roztworze w dużych stężeniach, prawdopodobnie będą wpływać na skuteczność katalityczną tlenku glinu.

Spośród jonów metali obecnych w wodzie wzbogaconej w naturalne substancje organiczne zidentyfikowano wapń i magnez oraz śladowe ilości manganu i żelaza (tab. 4). Jony wapnia i magnezu występowały w wodzie surowej i ozonowanej w ilościach około 130 gCa/m^3 i 14 gMg/m^3 , natomiast jony żelaza i manganu w ilościach śladowych ($<0,02 \text{ gFe/m}^3$ i $<0,01 \text{ gMn/m}^3$).

Tabela 4. Średnia zawartość jonów metali w wodzie wzbogaconej w naturalne substancje organiczne

Woda	Glin gAl/m^3	Wapń gCa/m^3	Magnez gMg/m^3
Wzbogacona w subst. org.	$0,011 \pm 0,004$	$129,05 \pm 4,49$	$13,92 \pm 1,88$
Po ozonowaniu klasycznym	$0,011 \pm 0,002$	$130,83 \pm 4,43$	$14,05 \pm 0,26$
Po ozonowaniu katalitycznym	$0,033 \pm 0,016$	$126,51 \pm 4,98$	$13,30 \pm 0,77$

Zawartość jonów metali w wodzie po procesie ozonowania katalitycznego nie uległa zmianie, co wynika z braku zdolności tlenku glinu do adsorpcji kationów przy pH wody niższym niż pH_{pzc} tlenku glinu. Wynika stąd, że metale przy pH wody mniejszym od pH_{pzc} tlenku glinu nie będą czynnikami wpływającymi na jego aktywność katalityczną. Zawartość jonów glinu w oczyszczonej wodzie w wyniku ozonowania katalitycznego uległa zwiększeniu do $0,03 \text{ gAl/m}^3$, jednak była to wartość dużo mniejsza niż dopuszczalna w wodzie przeznaczonej do spożycia ($0,2 \text{ gAl/m}^3$ wg rozporządzenia Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r. (Dz. U. nr 203, poz. 1718) oraz dyrektywy UE 98/83/EC).

Dyskusja wyników

Bilans masy ozonu i RWO, obliczony dla całego eksperymentu, zamieszczono w tabeli 5. Podczas 186 godz. pracy układu, do kolumny reakcyjnej wprowadzono RWO w ilości 861 mgC i ponad $1,7 \text{ g}$ ozonu. Ozonowanie przeprowadzone metodą klasyczną spowodowało mineralizację jedynie 205 mgC , natomiast w wyniku ozonowania katalitycznego uzyskano dwukrotnie wyższą mineralizację RWO. Ponadto metoda ozonowania katalitycznego charakteryzowała się znacznie niższym zużyciem ozonu, w porównaniu z ozonowaniem metodą klasyczną. Stosunek zużytego ozonu do RWO usuniętego z wody wyniósł $6,7 \text{ gO}_3/\text{gC}$ w wypadku ozonowania klasycznego i tylko $2,5 \text{ gO}_3/\text{gC}$ w wypadku ozonowania katalitycznego. Wysoka skuteczność ozonowania katalitycznego, połączona z niskim zapotrzebowaniem na ozon, a więc

niższymi kosztami eksploatacji, oraz znacznym obniżeniem zawartości kwasów karboksylowych i BRWO, wskazuje na atrakcyjność tej metody i możliwość jej wykorzystania do usuwania RWO z wód o wysokiej zawartości substancji organicznych.

Mechanizm ozonowania katalitycznego jest skomplikowany i nie do końca poznany. Uważa się, że na powierzchni katalizatora (na kwasowych centrach Lewisa) zachodzi adsorpcja ozonu, a następnie jego rozpad z wytworzeniem O-rodników związanych z powierzchnią katalizatora lub wolnych rodników hydroksylowych. W wypadku metali umieszczonych na nośnikach następuje przeniesienie elektronu z metalu na cząsteczkę ozonu z utworzeniem rodników $\text{O}_3^{\cdot-}$ i/lub OH^{\cdot} . Są jednak doniesienia sugerujące, że ozon nie ulega dekompozycji na powierzchni katalizatora, a proces ozonowania katalitycznego przebiega w wyniku bezpośrednich reakcji ozonu cząsteczkowego [14]. Ponieważ omówione badania przeprowadzono przy pH w zakresie $7,9+8,2$, dlatego powinien zająć rozpad ozonu połączony z powstawaniem wolnych rodników hydroksylowych, jednak znacznie obniżone zużycie ozonu podczas procesu katalitycznego nie potwierdza tej tezy. Nie ulega wątpliwości, że związki organiczne adsorbują się na powierzchni katalizatora. Należy więc przypuszczać, że mechanizm ozonowania katalitycznego na tlenku glinu przebiega poprzez etap adsorpcji substancji organicznych na powierzchni katalizatora, a następnie ma miejsce etap ich utlenienia za pomocą ozonu znajdującego się w roztworze. Brak możliwej adsorpcji i rozpadu ozonu na powierzchni tlenku glinu wynikać może także z wysokiego powinowactwa substancji organicznych i hydrofilowych produktów utleniania, które bardzo silnie wiążą się z powierzchnią katalizatora, blokując zarazem aktywne centra katalityczne odpowiedzialne za rozpad ozonu. Teza ta nie została jednak potwierdzona eksperymentalnie. Warto także podkreślić, że w wyniku adsorpcji substancji organicznych tlenek glinu uzyskuje większą hydrofobowość, a zarazem zdolność do zateżnienia i stabilizowania ozonu cząsteczkowego. Ozon charakteryzuje stosunkowo niski moment dipolowy wynoszący $0,46 \text{ D}$. Moment dipolowy wody z kolei jest znacznie wyższy i wynosi $1,85 \text{ D}$. Ozon, jako cząsteczka stosunkowo niepolarna, wykazuje więc większe powinowactwo do faz niepolarnych niż do fazy wodnej. Zarówno zjawisko zateżnienia ozonu na granicy faz ciecz–ciało stałe, a także adsorpcja substancji organicznych na powierzchni katalizatora mogą więc decydować o skuteczności procesu ozonowania. Podobny efekt wykorzystuje technika ozonowania dwufazowego w obecności faz perfluorowanych [14].

Podsumowanie

Wyniki badań nad zastosowaniem ozonowania katalitycznego na tlenku glinu do mineralizacji substancji organicznych naturalnie występujących w wodzie potwierdziły wysoką aktywność katalityczną tlenku glinu, prowadzącą do dwukrotnego

Tabela 5. Bilans masy ozonu i RWO podczas badań (62 cykle – 186 godz.)

Ozonowanie	$\text{RWO}_{(o)}$	$\text{RWO}_{(t)}$	$\text{RWO}_{(z)}$	$\text{O}_{3(o)}$	$\text{O}_{3(t)}$	$\text{O}_{3(z)}$	$\text{O}_{3(z)}/\text{RWO}_{(z)}$
Klasyczne	861,2	656,0	205,2	1736	353,7	1378,5	6,7
Katalityczne	861,2	434,2	427,0	1736	665,9	1068,9	2,5

$\text{RWO}_{(o)}$ – masa RWO poddana utlenianiu podczas badań, mgC

$\text{RWO}_{(t)}$ – masa RWO pozostała w wodzie po 186 godz. ozonowania, mgC

$\text{RWO}_{(z)}$ – masa RWO usunięta z wody w trakcie badań, mgC

$\text{O}_{3(o)}$ – masa ozonu dostarczona do układu w trakcie badań, mgO_3

$\text{O}_{3(t)}$ – masa ozonu, która nie przereagowała z RWO, mgO_3

$\text{O}_{3(z)}$ – masa ozonu zużyta na mineralizację RWO, mgO_3

$\text{O}_{3(z)}/\text{RWO}_{(z)}$ – stosunek zużytego ozonu do RWO usuniętego z wody, gO_3/gC

wzrostu skuteczności mineralizacji RWO, a zarazem wykazały znaczne obniżenie zapotrzebowania na ozon. Ozonowanie katalityczne umożliwiło także dwukrotne obniżenie zawartości głównego produktu ozonowania – kwasu szczawiowego – i znaczne obniżenie zawartości BRWO. Ponadto odnotowano brak wpływu jonów metali oraz jonów nieorganicznych na skuteczność procesu ozonowania katalitycznego.

Wysoka skuteczność mineralizacji RWO, połączona z niskim zapotrzebowaniem na ozon oraz obniżeniem tworzenia produktów ubocznych ozonowania i BRWO dowodzi, że ozonowanie katalityczne na tlenku glinu jest skuteczną metodą mogącą znaleźć zastosowanie w procesie mineralizacji RWO w wodach o wysokiej zawartości naturalnych substancji organicznych.

LITERATURA

1. G.-S. WANG, CH.-H. LIAO, F.-J. WU: Photodegradation of humic acids in the presence of hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 2001, Vol. 42, pp. 379–387.
2. M. FUKUSHIMA, K. TATSUMI, S. NAGAO: Degradation characteristics of humic acid during photo-Fenton processes. *Environ. Sci. & Technol.*, 2001, Vol. 35, pp. 3683–3690.
3. CH.A. MURRAY, S.A. PARSONS: Removal of NOM from drinking water: Fentons and photo-Fentons processes. *Chemosphere*, 2004, Vol. 54, pp. 1017–1023.
4. M. BEKBÖLET, G. ÖZKÖSEMEN: A preliminary investigation on the photocatalytic degradation of a model humic acid. *Wat. Sci. & Technol.*, 1996, Vol. 33, pp. 189–194.
5. M. BEKBÖLET, F. EEN, G. ÖZKÖSEMEN: Photocatalytic oxidation and subsequent adsorption characteristics of humic acids. *Wat. Sci. & Technol.*, 1996, Vol. 34, pp. 65–72.
6. B.R. EGGINS, F.L. PALMER, J.A. BYRENE: Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water. *Wat. Res.*, 1997, Vol. 31, pp. 1223–1226.
7. R. GRACIA, S. CORTÉS, J. SARASA, P. ORMAD, J.L. OVELLEIRO: Catalytic ozonation with supported titanium dioxide. The stability of catalyst in water. *Ozone Sci. Eng.*, 2000, Vol. 22, pp. 185–193.
8. R. GRACIA, S. CORTÉS, J. SARASA, P. ORMAD, J.L. OVELLEIRO: Heterogeneous catalytic ozonation with supported titanium dioxide in model and natural waters. *Ozone Sci. Eng.*, 2000, Vol. 22, pp. 461–471.
9. R. GRACIA, S. CORTÉS, J. SARASA, P. ORMAD, J.L. OVELLEIRO: TiO₂-catalysed ozonation of raw Ebro river water. *Wat. Res.*, 2000, Vol. 34, pp. 1525–1532.
10. B. KASPRZYK-HORDERN, A. DĄBROWSKA, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: Ozonation enhancement with non-polar bonded alumina phases. *Ozone Sci. Eng.*, 2004, Vol. 26, pp. 367–380.
11. B. KASPRZYK-HORDERN, A. DĄBROWSKA, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: The application of the perfluorinated bonded alumina phase for natural organic matter catalytic ozonation. *Journal Env. Eng. Sci.*, 2004, Vol. 3, pp. 41–50.
12. J.-S. PARK, H. CHOI, K.-H. AHN, J.-W. KANG: Removal mechanism of natural organic matter and organic acid by ozone in the presence of goethite. *Ozone Sci. Eng.*, 2004, Vol. 26, pp. 141–151.
13. B. KASPRZYK-HORDERN: Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment – a review. *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 2004, Vol. 110, pp. 19–47.
14. B. KASPRZYK-HORDERN, M. ZIÓŁEK, J. NAWROCKI: Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment – a review. *Appl. Catal. B*, 2003, Vol. 46, pp. 639–669.
15. M. ERNST, F. LUROT, J.-CH. SCHROTTER: Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide. *Appl. Catal. B*, 2004, Vol. 47, pp. 15–25.
16. C.H. NI, J.N. CHEN: Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst. *Wat. Sci. & Technol.*, 2001, Vol. 43, pp. 213–220.
17. C. COOPER, R. BURCH: An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation. *Wat. Res.*, 1999, Vol. 33, pp. 3695–3700.
18. J. ŚWIETLIK, A. DĄBROWSKA, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. NAWROCKI: Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Wat. Res.*, 2004, Vol. 38, pp. 547–558.
19. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 15th Edition, 1980, 399.
20. U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. ŚWIETLIK, A. DĄBROWSKA, J. NAWROCKI: Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with ClO₂ – case study. *Wat. Res.*, 2004, Vol. 38, pp. 1044–1054.

Kasprzyk-Hordern, B., Raczyk-Stanisławiak, U., Nawrocki, J. Use of Catalytic Ozonation over Alumina for Natural Organic Matter Removal from Water. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 1, pp. 23–27.

Abstract: Natural organic matter (NOM) consists of high molecular weight compounds of a complex nature. As a result of oxidation with common oxidants, they undergo only slight mineralization to form several oxidation by-products of a higher biodegradability than that of their precursors. NOM is also responsible for imparting colour to the water, in addition to the formation of complexes with heavy metals and hydrophobic organic pollutants such as pesticides or PAHs. That is why new oxidation methods should be introduced to enable an effective NOM removal from the water to be treated. The aim of the study is to show the potential of catalytic ozonation in the presence of alumina for NOM removal from water. Alumina is characterized by a relatively high adsorption capacity towards organic matter, which depends on several physicochemical parameters of the

water under treatment. The method combines both the adsorption capacity of alumina and the oxidative power of ozone. The results show that catalytic ozonation, with ozone dosage approaching 2 g O₃ per 1 g DOC, doubled the efficiency of NOM removal from water as compared to ozonation alone. Moreover, the consumption of ozone was found to be much lower in the case of catalytic ozonation. The ratio of ozone consumed to DOC removed was 6.7 in the case of ozonation alone and approximately 2.5 in the case of catalytic ozonation. With catalytic ozonation, the formation of by-products and BDOC was much lower than with ozonation alone. The high efficiency of DOC degradation combined with low ozone demand, as well as the low formation of by-products and BDOC, clearly indicates that catalytic ozonation over alumina might be a successful tool for the removal of NOM from the water to be treated.

Keywords: Water treatment, natural organic matter, catalytic ozonation, alumina.