

**Maria ŚWIDERSKA-BRÓŹ, Małgorzata WOLSKA**

Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska  
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

## Zmiany zawartości substancji organicznych w wodzie w procesie utleniania chemicznego

Omówiono wyniki badań przeprowadzonych w skali technicznej. Celem eksperymentów było określenie wpływu procesu utleniania chlorem wolnym ( $\text{Cl}_{2w}$ ) i dwutlenkiem chloru (zachodzącego w dwóch fazach) na usuwanie z wody substancji organicznych oraz transformacje frakcji ogólnego węgla organicznego. Analiza wyników badań wykazała istotne różnice w zmianach zawartości OWO i jego frakcji oraz w zużyciu utleniaczy chemicznych w poszczególnych fazach procesu. Dla większości próbek wody (15 z 22) zużycie  $\text{Cl}_{2w}$  było większe w I fazie procesu, a odwrotną prawidłowość stwierdzono w przypadku  $\text{ClO}_2$ . Eliminacja OWO, RWO, NWO i NBRWO ( $\text{gC/m}^3$ ) generalnie zależała od ich stężenia początkowego i była również większa w pierwszej fazie procesu - łącznie z 22 próbek wody wynosiła odpowiednio 12,42; 9,89; 2,53; 13,92  $\text{gC/m}^3$ . Mimo że we wszystkich próbkach wody stężenie BRWO w II fazie uległo zmniejszeniu, to po omawianym procesie w większości z nich (w 17 z 22) było ono większe niż w wodzie przed procesem utleniania, a w 77,3% próbek przekraczało 200  $\text{mgC/m}^3$ , tj. wartość graniczną dla wody biologicznie stabilnej.

**Słowa kluczowe:** ogólny węgiel organiczny, frakcje substancji organicznych, utlenianie chemiczne, chlor wolny, dwutlenek chloru

### Wstęp

Potrzeba skutecznego usuwania substancji organicznych z wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi wynika zarówno z konieczności spełnienia wymagań stawianych wodzie dostarczanej odbiorcom, jak i zapewnienia jej stabilności biologicznej przed wprowadzeniem do systemu dystrybucji. Spełnienie ostatniego warunku wymaga usunięcia z wody biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego do stężenia nie większego niż 200  $\text{mgC/m}^3$  [1]. Do procesów jednostkowych stosowanych do usuwania substancji organicznych z wody należy również utlenianie chemiczne [2, 3]. Włączenie tego procesu do układu technologicznego oczyszczania wody jest uzasadnione (bezpieczne) tylko wówczas, gdy stosowane utleniacze nie powodują powstawania szkodliwych dla zdrowia ludzi nieorganicznych i organicznych ubocznych produktów utleniania, a produkty niepełnego utleniania substancji organicznych zostaną usunięte z wody. W praktyce uzyskanie powyższych efektów jest bardzo trudne i zwykle niemożliwe, szczególnie jeżeli jako utleniacz stosowany jest chlor wolny, a także dwutlenek chloru wytwarzany na bazie chloru i zawierający nawet niewielkie ilości chloru wolnego oraz dawkowy w nadmiarze [4-6].

Pomimo tych uciążliwości w wielu zakładach oczyszczania wody do utleniania pośredniego stosowane są chlor wolny i dwutlenek chloru. Skuteczność tych utleniaczy w całkowitym utlenieniu substancji organicznych, przede wszystkim o złożonej budowie chemicznej, jest mała [7]. Powodują one głównie rozpad struktur wielkocząsteczkowych na produkty o mniejszych ciężarach cząsteczkowych [8-11]. Brak możliwości usunięcia z wody powstałych rozpuszczonych substancji organicznych o zwiększonej biodegradowalności stwarza warunki do wtórnego rozwoju w wodzie mikroorganizmów heterotroficznych. Wzrost skuteczności utleniania związków organicznych można uzyskać, zwiększając dawki utleniaczy chemicznych oraz wydłużając czas utleniania - szczególnie w przypadku stosowania  $\text{ClO}_2$  [5]. Wyniki badań [12, 13] wykazały bowiem, że chlor wolny szybko reaguje z substancjami organicznymi. W eksploatowanych układach oczyszczania wody wydłużenie czasu utleniania jest najczęściej niemożliwe, co rekompensuje się zwiększeniem dawki utleniaczy chemicznych. Rozwiązanie powyższe w przypadku stosowania chloru wolnego, a w mniejszym stopniu  $\text{ClO}_2$  skutkuje niestety zwiększeniem stężenia związków chłoorganicznych w wodzie [14-16].

Celem omawianych badań było określenie wpływu utleniania chemicznego chlorem wolnym i dwutlenkiem chloru na zmiany zawartości substancji organicznych w wodzie.

## 1. Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań prowadzonych w skali technicznej była woda zmieszana (napowietrzona woda podziemna i woda powierzchniowa po mikrocedzeniu), oczyszczona w procesie koagulacji kontaktowej siarczanem żelaza(III) w akcelatorze. W eksploatowanym układzie oczyszczania wody proces utleniania chlorem wolnym ( $\text{Cl}_{2w}$ ) i dwutlenkiem chloru przebiegał w dwóch fazach; w rurociągu doprowadzającym wodę do filtrów pospiesznych (w czasie przepływu wody z akcelatorów do hali filtrów pospiesznych) oraz w piaskowych złożach filtracyjnych (w czasie przepływu wody przez złoża piaskowe). Z uwagi na powyższe oraz różne stężenia utleniaczy chemicznych i substancji organicznych, czasy trwania faz procesu, a także warunki panujące w tych dwóch elementach układu urządzeń próbki wody do badań pobierano po koagulacji kontaktowej oraz po kolejnych fazach procesu utleniania (na dopływie i odpływie z filtrów pospiesznych ze złożem piaskowym). W 11-miesięcznym okresie badań ilości utleniaczy równocześnie dawkowanych do wody, w zależności od poziomu jej zanieczyszczenia, były zmienne i mieściły się w zakresach  $0,83 \div 2,88$  oraz  $0,24 \div 0,60 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ . Czas trwania faz omawianego procesu wynosił  $15 \div 20$  min (I faza) i  $36 \div 70$  min (II faza). W próbkach wody oznaczano stężenia ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego (OWO i RWO), biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO), chloru wolnego, dwutlenku chloru, azotu amonowego, żelaza dwuwartościowego, wartości pH oraz mierzono temperaturę.

Pobór próbek (raz w miesiącu, a w okresie intensywnego rozwoju mikroorganizmów w wodzie powierzchniowej 3 razy w tygodniu) i analiza jakości wody wykonywane były zgodnie z PN, a oznaczenie BRWO według Standard Methods. Na podstawie określonych wartości OWO, RWO i BRWO obliczono zawartości nierozpuszczonego węgla organicznego (NWO) oraz niebiodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (NBRWO).

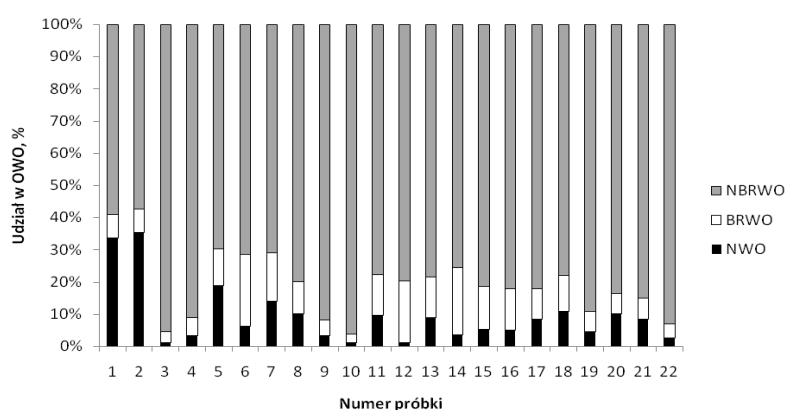
## 2. Omówienie wyników badań

Woda przed procesem utleniania charakteryzowała się zmiennym stężeniem ogólnego węgla organicznego i jego frakcji, a także różną zawartością azotu amonowego i jonów żelaza(II) (tab. 1). Różne były również udziały badanych frakcji związków organicznych w OWO w poszczególnych próbkach wody, co obrazują dane przedstawione na rysunku 1.

Tabela 1

Zakresy wartości wskaźników jakości wody przed i po fazach utleniania

Wskaźnik	Jednostka	Woda		
		przed utlenianiem	po fazach utleniania	
			pierwszej	drugiej
OWO	gC/m <sup>3</sup>	2,02÷6,31	2,00÷5,38	1,99÷5,08
NWO	gC/m <sup>3</sup>	0,05÷1,05	0,01÷0,83	0,00÷0,65
RWO	gC/m <sup>3</sup>	1,34÷5,98	1,34÷5,19	1,34÷4,94
NBRWO	gC/m <sup>3</sup>	1,19÷5,14	1,11÷4,65	1,15÷3,96
BRWO	gC/m <sup>3</sup>	0,109÷0,862	0,234÷1,080	0,106÷1,045
Azot amonowy	gNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /m <sup>3</sup>	0,01÷1,05	0,00÷0,76	0,00÷0,56
Żelazo(II)	gFe(II)/m <sup>3</sup>	0,00÷0,17	0,00÷0,06	0,00
pH	-	6,5÷7,1	6,4÷7,0	6,4÷7,0
Temperatura	°C	7,3÷15,6	7,2÷15,6	6,4÷14,4



Rys. 1. Udziały frakcji substancji organicznych w ogólnym węglu organicznym (woda przed procesem utleniania)

Wśród substancji organicznych dominowały związki rozpuszczone (RWO), a ich udział w OWO zmieniał się w zakresie 64,5÷98,9%. O stężeniu rozpuszczonego węgla organicznego decydowała frakcja niebiodegradowalna, stanowiąca 76,3÷97,3% jego zawartości. W zdecydowanie mniejszych ilościach obecne były biodegradowalne rozpuszczone substancje organiczne (BRWO/RWO = 2,7÷23,7%), ale mimo tego tylko w 5 z 22 próbek stężenie tej frakcji było mniejsze od wartości granicznej dla wody stabilnej biologicznie.

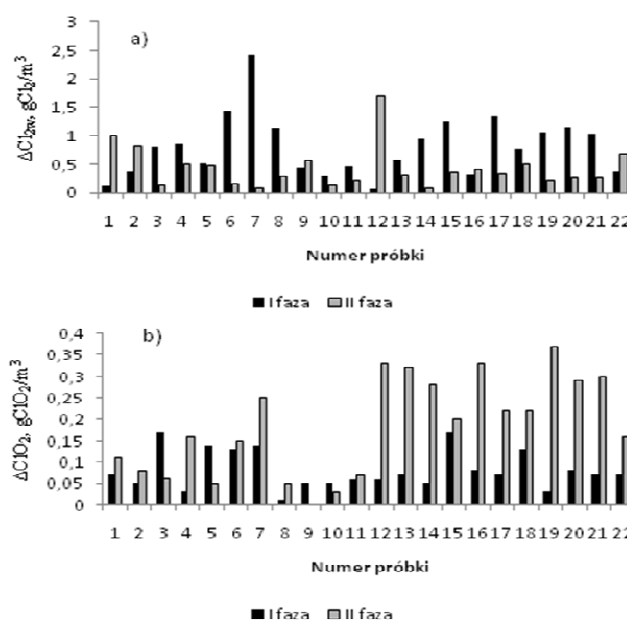
Porównanie zakresów stężeń substancji organicznych, azotu amonowego i jonów żelaza(II) w wodzie przed i po utlenianiu (tab. 1) wskazuje, że omawiany proces zapewnił ich zmniejszenie poza stężeniem RWO w jednej próbce wody. W fazach I i II skuteczność utleniaczy była różna w odniesieniu do badanych wskaźników jakości wody, tak jak i zużycie chloru wolnego i dwutlenku chloru (rys. 2, tab. 2).

Tabela 2

Zakresy zużycia utleniaczy chemicznych

Faza procesu	Zużycie			
	chloru wolnego		dwutlenku chloru	
	gCl <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	% D* <sub>Cl<sub>2</sub>w</sub>	gClO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	% D* <sub>ClO<sub>2</sub></sub>
I faza	0,06÷2,43	2,8÷84,4	0,01÷0,17	3,3÷45,9
II faza	0,10÷1,70	3,5÷79,4	0,00÷0,37	0,00÷80,4
Łącznie	0,44÷2,53	49,0÷94,0	0,05÷0,41	16,7÷88,1

\*Dawka utleniacza



Rys. 2. Porównanie zużycia: a) chloru wolnego, b) dwutlenku chloru w fazach procesu utleniania

Jak wynika z rysunku 2, w pierwszej fazie procesu w większości próbek (72,7%) zużycie chloru wolnego było większe niż w fazie drugiej, natomiast odwrotną prawidłowość stwierdzono w przypadku  $\text{ClO}_2$ , szczególnie w okresie intensywnego rozwoju mikroorganizmów w wodzie powierzchniowej (próbki 13-21). Powyższą prawidłowość uzasadnia fakt, iż reakcje  $\text{ClO}_2$  z substancjami organicznymi wymagają dłuższego czasu kontaktu substratów niż ma to miejsce w przypadku chloru wolnego. Na większy ubytek stężenia chloru wolnego w pierwszej fazie procesu, poza większym poziomem zanieczyszczenia organicznego wody, z pewnością wpływało wykorzystanie tego reagenta na utlenienie jonów Fe(II) do Fe(III) oraz azotu amonowego. Jednak nie stwierdzono zarówno jednoznacznego wpływu zmniejszenia stężeń tych jonów nieorganicznych na zużycie  $\text{Cl}_{2w}$ , jak również współzależności między czasem utleniania (w fazach I i II) oraz temperaturą wody a wykorzystaniem  $\text{Cl}_{2w}$  i  $\text{ClO}_2$ . Prawdopodobną przyczyną wyraźnie większego zużycia  $\text{ClO}_2$  w drugiej fazie procesu, poza dłuższym czasem jego kontaktu ze związkami organicznymi, mogła być większa zawartość w wodzie BRWO utlenianego w tej fazie procesu.

O całkowitym zmniejszeniu zawartości OWO, RWO, NWO i NBRWO w 18 z 22 próbek decydowała eliminacja tych substancji organicznych w pierwszej fazie procesu (rys. 3), a więc w warunkach ich większych stężeń oraz utleniaczy chemicznych (głównie chloru wolnego).

Większe zmniejszenie zawartości NBRWO niż OWO i RWO w I fazie procesu utleniania (tab. 3) spowodowane było transformacją niebiodegradowalnych rozpuszczonych substancji organicznych do form biodegradowalnych, których ilość we wszystkich próbkach wody łącznie wzrosła o  $4,03 \text{ gC/m}^3$ .

Tabela 3

**Zmniejszenie zawartości substancji organicznych łącznie we wszystkich próbkach wody,  $\text{gC/m}^3$**

Wskaźnik	OWO	NWO	RWO	NBRWO
Faza I	12,42	2,53	9,89	13,92
Faza II	6,22	1,16	5,06	3,16

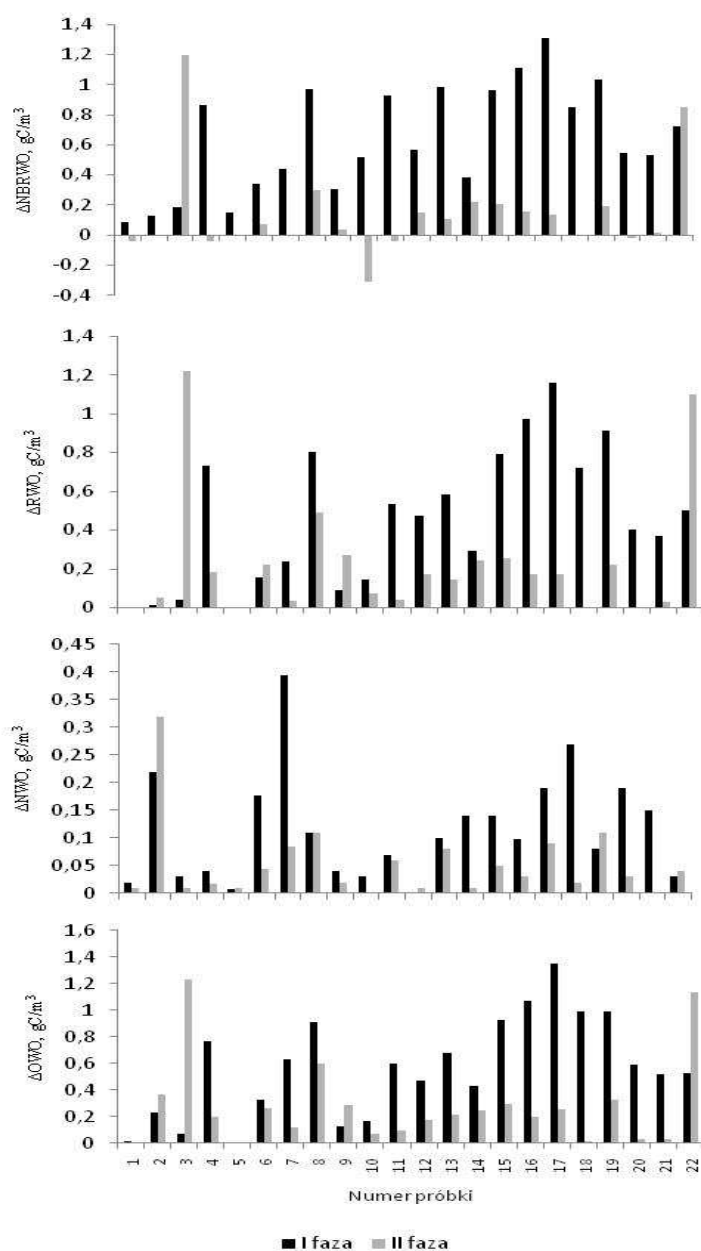
Zarówno w pierwszej, jak i w drugiej fazie omawianego procesu zmniejszenie zawartości OWO, NWO, RWO i NBRWO zwiększało się generalnie wraz ze wzrostem ich stężenia w wodzie przed kolejnymi etapami kontaktu z utleniaczami chemicznymi (tab. 4).

Tabela 4

**Korelacje liniowe między zmniejszeniem wartości wskaźników jakości wody a ich wartościami w wodzie przed kolejnymi fazami procesu**

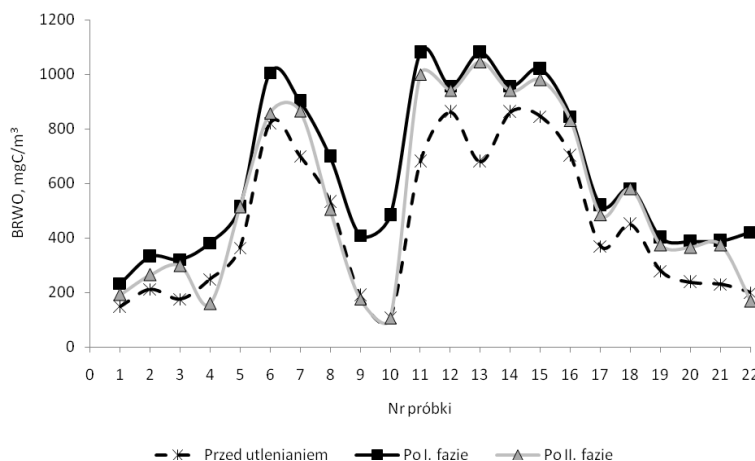
I faza	II faza
$\Delta\text{OWO} = 0,195 * \text{OWO}_{0I} - 0,276$	$\Delta\text{OWO} = 0,158 * \text{OWO}_{0II} - 0,308$
$\Delta\text{RWO} = 0,174 * \text{RWO}_{0I} - 0,238$	$\Delta\text{RWO} = 0,167 * \text{RWO}_{0II} - 0,353$
$\Delta\text{NBRWO} = 0,220 * \text{NBRWO}_{0I} - 0,136$	$\Delta\text{NBRWO} = 0,210 * \text{NBRWO}_{0II} - 0,458$
$\Delta\text{NWO} = 0,171 * \text{NWO}_{0I} + 0,054$	$\Delta\text{NWO} = 0,178 * \text{NWO}_{0II} + 0,010$

\*<sub>0I, 0II</sub> - wartości wskaźników odpowiednio przed pierwszą i drugą fazą utleniania



Rys. 3. Porównanie zmniejszenia zawartości ogólnego węgla organicznego i jego frakcji w poszczególnych fazach utleniania

Konsekwencją wspomnianej transformacji form niebiodegradowalnych (głównie NBRWO) do biodegradowalnych w I fazie procesu było zwiększenie stężeń BRWO we wszystkich próbkach wody (rys. 4), a także wzrost ich udziału w wartości OWO oraz RWO, który wynosił odpowiednio  $0,7 \div 9,8$  oraz  $2,9 \div 11,1\%$ .



Rys. 4. Stężenia BRWO przed procesem utleniania i po kolejnych jego fazach

Również w 95,2% próbek wody zwiększył się udział RWO w OWO (maksymalnie o 7,7%), co świadczy o destrukcji nierozpuszczonych związków organicznych do form rozpuszczonych. Maksymalne zmniejszenie stężenia OWO oraz RWO w I fazie procesu wynosiło odpowiednio 34,2 oraz 32,1% (tab. 5).

Tabela 5

Zmiany zawartości OWO i jego frakcji

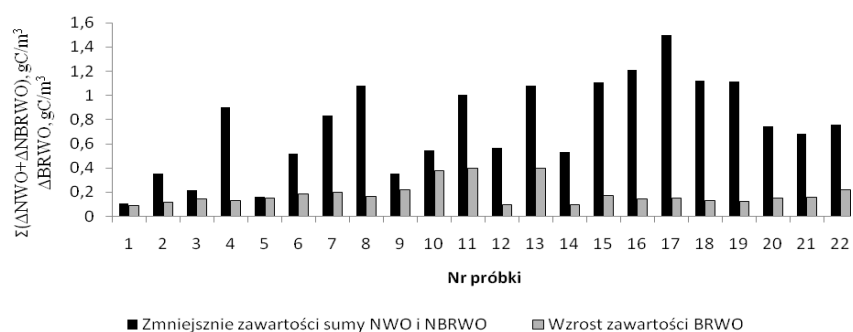
Wskaźnik	I faza		II faza	
	gC/m <sup>3</sup>	%	gC/m <sup>3</sup>	%
OWO <sup>1)</sup>	0,008÷1,350	0,3÷34,2	0,010÷1,230	0,3÷28,6
NWO <sup>1)</sup>	0,000÷0,395	0,0÷93,3	0,000÷0,320	0,0÷100,0
RWO <sup>1)</sup>	0,000÷1,160	0,0÷32,1	0,000÷1,220	0,0÷28,2
NBRWO <sup>1)</sup>	0,086÷1,310	3,8÷40,4	0,000÷1,197	0,0÷25,7
NBRWO <sup>2)</sup>	-	-	0,020÷0,308	0,6÷9,0
BRWO <sup>1)</sup>	-	-	0,000÷0,378	0,0÷78,1
BRWO <sup>2)</sup>	0,086÷0,400	11,1÷344,0	-	-

<sup>1)</sup>Zmniejszenie, <sup>2)</sup>Wzrost

Porównanie wzrostu stężenia BRWO ze zmniejszeniem zawartości niebiodegradowalnych substancji organicznych (NWO i NBRWO) w I fazie procesu wykazało, że we wszystkich próbkach efektywność utleniania związków organicznych była większa niż ich transformacji do form biodegradowalnych (rys. 5).

W drugiej fazie procesu, w odróżnieniu od pierwszej, w większości próbek wody poza większym zużyciem ClO<sub>2</sub> (rys. 2b), a także wyraźnie mniejszym obniżeniem zawartości OWO, NWO, RWO i NBRWO (rys. 3, tab. 3) w 20 z 22 próbek zmniejszeniu uległo stężenie BRWO (rys. 4). Jednak mimo eliminacji z wody substancji biodegradowalnych, ich zawartość po II fazie procesu tylko w 4 próbkach była mniejsza niż w wodzie przed procesem utleniania chemicznego.

go (rys. 4). W konsekwencji nie zmieniła się liczba próbek wody spełniających wymagania stawiane wodzie stabilnej biologicznie ( $BRWO \leq 200 \text{ mgC/m}^3$ ), z uwagi na stężenie tego organicznego substratu pokarmowego dla mikroorganizmów. Zarówno przed, jak i po procesie utleniania chemicznego powyższy warunek spełniało zaledwie 22,7% próbek wody, a w 17 próbkach wody stężenie BRWO wzrosło (o  $4,5 \div 69,3\%$ ) w porównaniu ze stwierdzonym przed utlenianiem chemicznym.



Rys. 5. Porównanie zmian zawartości sumy nierozpuszczonych i niebiodegradowalnych rozpuszczonych substancji organicznych oraz stężeń BRWO w pierwszej fazie utleniania

W badaniach nie oznaczano stężenia związków chloroorganicznych. Należy jednak zaznaczyć, że skutkiem kontaktu chloru wolnego z substancjami organicznymi w złożu filtracyjnym w 27,3% badanych próbek był wzrost stężenia NBRWO, świadczący o powstawaniu chlorowanych związków organicznych.

## Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że:

- stosowane utleniacze chemiczne, głównie chlor wolny, zużywane były na transformacje i utlenianie substancji organicznych oraz na utlenianie żelaza(II) i azotu amonowego;
- reakcje substancji zredukowanych z chlorem wolnym przebiegały szybciej niż z dwutlenkiem chloru;
- niebiodegradowalne substancje organiczne ulegały nie tylko transformacji do form biodegradowalnych, ale w większości próbek wody przede wszystkim utlenieniu;
- zmniejszenie zawartości refrakcyjnych substancji organicznych zwiększało się wraz z rosnącym poziomem zanieczyszczenia wody tymi związkami;
- biodegradowalne formy substancji organicznych usuwane były z wody (w II fazie procesu utleniania), lecz z większości próbek w stopniu niewystarczającym do zapewnienia stabilności biologicznej wody, co potwierdza zasadność stosowania po utlenianiu chemicznym procesów usuwania BRWO.



## Literatura

- [1] Chandy J.P., Angles M.L., Determination of nutrients limiting biofilm formation and the subsequent impact on disinfectant decay, *Water Research* 2001, 35, 11, 2677-2682.
- [2] Ribas F., Frias J., Huguet J.M., Lucena F., Efficiency of various water treatment processes in the removal of biodegradable and refractory organic matter, *Water Research* 1997, 31, 3, 639-649.
- [3] Olsińska U., Olsiński A., Skibińska K., Zastosowanie symulacji zmian zawartości chloru w wodzie w systemie dystrybucji do wyboru miejsca dochlorowania wody, *Ochrona Środowiska* 2007, 27, 2, 49-54.
- [4] Chang Ch.Y. i in., The organic precursors affecting the formation of disinfection by products with chlorine dioxide, *Chemosphere* 2001, 44, 1153.
- [5] Dąbrowska A., Świetlik J., Nawrocki J., Formation of aldehydes upon ClO<sub>2</sub> disinfection, *Water Research* 2003, 37, 5, 1161-1169.
- [6] Dojlido J., Dmitruk U., Żmigrodzka M., Zaleska B., Występowanie kwasów halogeno-octowych (HAA) podczas uzdatniania wody w Wodociągu Centralnym w Warszawie, *Ochrona Środowiska* 2004, 26,1, 9-12.
- [7] Volk C.J., LeChevallier M.W., Impacts of the reduction of nutrient levels on bacterial water quality in distribution systems, *Appl. Environ. Microbiol.* 1999, 65, 11, 4957-4966.
- [8] Świetlik J., Dąbrowska A., Raczyk-Stanisławiak U., Nawrocki J., Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone, *Water Research* 2004, 38, 7, 547-558.
- [9] Świetlik J., Raczyk-Stanisławiak U., Nawrocki J., The influence of disinfection on aquatic biodegradable organic carbon formation, *Water Research* 2009, 43, 2, 463-473.
- [10] Charnock C., Kjonno O., Assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon in Norwegian raw and drinking waters, *Water Research* 2000, 34, 10, 2629-2642.
- [11] Volk Ch.J., LeChevallier M.W., Effects of conventional treatment on AOC and BDOC levels, *Journal AWWA* 2002, 36, 6, 112-123.
- [12] Fass S., Block J.C., Boualam M., Gauthier V., Gatel D., Cavard J, Benabdallah S., Lahoussine V., Release of organic matter in a discontinuously chlorinated drinking water network, *Water Research* 2003, 37, 3, 493-500.
- [13] Korshin G.V., Wu W.W., Benjamin M.M., Hemingway O., Correlations between differential absorbance and the formation of individual DBPs, *Water Research* 2002, 36, 13, 3273-3282.
- [14] Reckhow D.A., Singer P.C., Malcolm R.L., Chlorination of humic materials: Byproduct formation and chemical interpretations, *Environmental Science and Technology* 1990, 24, 11, 1655-1664.
- [15] Bougeard C.M.M., Goslan E.H., Jefferson B., Parsons S.A., Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine, *Water Research* 2010, 44, 4, 729-740.
- [16] Gallard H., Von Gunten U., Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation, *Water Research* 2002, 36, 1, 65-74.

## Changes of Organic Substances Concentration in Water during Chemical Oxidation

The influence of the free chlorine and chlorine dioxide on the removal and transformation of organic substances is presented in this paper. The investigations were carried out in the technical scale. In the exploited water treatment train the chemical oxidation process ran in two phases; the first (I) in pipeline between the contact-settlers and rapid sand filters, the second (II) in filter beds. In consideration of the different chemical oxi-

dants concentrations and their contact times with organic substances the concentration of TOC, DOC, BDOC, undissolved organic carbon (UDOC) and refractory DOC (rDOC) were determined before and after the following phases of the process. The analysis of obtained results showed the substantial differences in changes of TOC and its fractions concentrations as well in the chemical oxidants consumptions during the individual phases of the process. The free chlorine consumption was greater in the first phase and the inverse regularity was ascertained in case of  $\text{ClO}_2$ . Elimination of TOC, DOC, UDOC and rDOC generally was dependent on their initial concentrations. It was greater in the first phase of process and for all samples of water was equal properly 12.42; 9.89; 2.53; 13.92  $\text{gC/m}^3$ . The higher decreasing of rDOC content than DOC quantity (in all samples of water) was caused by transformation rDOC to the BDOC. The result of the second phase was oxidation about twice smaller quantity of TOC, DOC and UDOC and about 4.5 times lower decreasing of rDOC concentration. In the course of the second phase removal of BDOC was stated but its residual concentrations in 77.3% samples were higher than before the chemical oxidation process. At the same time the content of rDOC increased in 27.3% samples.

**Keywords:** total organic carbon, fractions of organic substances, chemical oxidation, free chlorine, chlorine dioxide