

Jadwiga KALETA
Politechnika Rzeszowska

UTLENIANIE CHEMICZNE W OCZYSZCZANIU WODY

W artykule przedstawiono czynniki wpływające na mechanizm procesu utleniania chemicznego zanieczyszczeń zawartych w wodzie. Scharakteryzowano podstawowe reagenty stosowane jako utleniacze. Oceniono efektywność utleniania chemicznego w wybranych wodociągach oraz omówiono utlenianie wybranych związków organicznych, takich jak: substancje humusowe, detergenty, pestycydy, fenole oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.

1. Wstęp

Utlenianie chemiczne w oczyszczaniu wody stosowane jest w celu utlenienia: żelaza(II), manganu(II), siarkowodoru, siarczków, związków nadających barwę, smak i zapach oraz wielu niepożądanych substancji organicznych. Szczególnym przypadkiem utleniania chemicznego jest dezynfekcja wody i niszczenie mikroorganizmów. W przypadku eliminacji zanieczyszczeń organicznych z wody jest to proces bezpieczny tylko wówczas, gdy zapewnia całkowite utlenienie tych zanieczyszczeń, lub gdy powstające pośrednie produkty utleniania nie są szkodliwe dla zdrowia konsumentów.

Skuteczność utleniania zależy od dawki i rodzaju utleniacza, czasu kontaktu oraz rodzaju utlenianych zanieczyszczeń. Miarą zdolności utleniających lub redukujących substancji jest ich potencjał oksydacyjno-redukcyjny. Utleniacze mogą być stosowane oddzielnie lub łącznie, ale z zachowaniem odstępów czasowych przy ich wprowadzaniu, aby uniemożliwić reakcje między nimi. Na mechanizm utleniania wpływa wartość odczynu pH, która decyduje o formie występowania utleniacza i utlenianych związków oraz różnym mechanizmie reakcji w środowisku kwaśnym i zasadowym. Istotny wpływ ma również temperatura, której spadek wydłuża czas kontaktu, czyli zmniejsza skuteczność procesu. Zwykle wymagane są bardzo duże dawki utleniaczy oraz długi czas kontaktu. Przy zastosowaniu zbyt małych dawek proces utleniania nie przebiega do końca i w wodzie pozostają pośrednie produkty utleniania.

Ze względu na miejsce w układzie technologicznym oczyszczania wody utlenianie chemiczne dzieli się na: wstępne, pośrednie oraz końcowe (w celu dezynfekcji). Najwięcej kontrowersji budzi utlenianie wstępne, w którym zuży-

wane są duże dawki utleniaczy oraz pojawia się niebezpieczeństwo powstawania wtórnych zanieczyszczeń. W praktyce wstępne utlenianie stosuje się głównie w celu obezwładnienia glonów w wodach ujmowanych ze zeutrofizowanych zbiorników.

2. Reagenty stosowane w procesie chemicznego utleniania

2.1. Chlor i jego związki

Stosowanie chloru gazowego (dichloru Cl_2) i chloranu(I)sodu (NaOCl) w procesie utleniania (zwłaszcza wstępnego) nie jest zalecane z uwagi na powstawanie chlorowanych związków organicznych (ChZO), których usunięcie w dalszych procesach oczyszczania wody jest bardzo trudne. Ponadto do utlenienia związków pochodzenia antropogenicznego wymagane jest stosowanie dużych dawek chloru i konieczny jest długi czas kontaktu chloru z wodą. Tlenek chloru(IV) wprawdzie nie powoduje powstawania ChZO , lecz w wyniku jego stosowania mogą się tworzyć pewne ilości chlorynów i chloranów, których dopuszczalna ilość w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi jest limitowana [1].

2.2. Manganian(VII)potasu

Do utleniania żelaza i manganu oraz usuwania substancji zapachowych stosowany jest często manganian(VII)potasu (KMnO_4). Utlenia on związki organiczne, redukując się do tlenku manganu(IV), który ma dobre właściwości utleniające i sorpcyjne [2].

2.3. Ozon

Najlepszym utleniaczem jest ozon (O_3). Na wielu stacjach uzdatniania wprowadza się obok utleniania wstępnego utlenianie pośrednie, również za pomocą ozonu. Ozon nie zapewnia jednak pełnego utlenienia takich związków, jak: substancje ropopochodne, niektóre pestycydy oraz prekursory ChZO . Ponadto pojawiają się uboczne produkty utleniania, wśród których dominują aldehydy, ketony i kwasy karboksylowe. Wpływ tych związków na organizm ludzki nie został jednoznacznie określony. W wyniku ozonowania wody zawierającej bromki powstawać mogą bromiany lub bromowe pochodne związków organicznych, które są traktowane jako związki mutagenne i kancerogenne. Ozon może powodować utlenianie bezpośrednie lub pośrednie przez rodniki powstające w wyniku jego rozpadu w wodzie.

Skuteczność utleniania opornych na degradację związków organicznych można zwiększyć, poprzedzając ozonowanie alkalizacją wody do odczynu

pH > 8,0 (optymalne pH = 10,0), w celu powstania aktywnych rodników hydroksylowych [2].

3. Zaawansowane procesy utleniania

3.1. Wprowadzenie

Wysoki potencjał oksydacyjny rodników hydroksylowych (OH^*) (2,80 V) wykorzystuje się w zaawansowanych procesach utleniania (Advanced Oxidation Processes – AOP), w których można usunąć wiele związków, właściwie niereagujących z ozonem.

Znanych jest obecnie wiele procesów, w których generuje się wolne rodniki hydroksylowe. Dalej wymieniono niektóre ze stosowanych obecnie zaawansowanych metod utleniania chemicznego.

3.2. Proces $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Ditlenek wodoru (H_2O_2) inicjuje rozpad ozonu w wodzie, generując wolne rodniki hydroksylowe. Stosując dawkę 3 g O_3/m^3 i dawkę 0,6-0,7 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{m}^3$ z opóźnieniem 4-8 min po rozpoczęciu ozonowania, uzyskano obniżenie absorpcji UV (254 nm) w wodzie powierzchniowej na poziomie 75%, podczas gdy samo ozonowanie dało efekt tylko 28%, a równoczesne dawkowanie O_3 i H_2O_2 – 58% [1].

3.3. Odczynnik Fentona

Odczynnik Fentona to mieszanina H_2O_2 i Fe(II) . Właściwości utleniające tego odczynnika polegają na zdolności do generowania rodników hydroksylowych. Już niewielkie ilości Fe(II) inicjują proces. Również jony innych metali przejściowych wykazują podobne właściwości [3].

3.4. Fotochemiczne metody utleniania

Do fotochemicznych metod utleniania można zaliczyć procesy: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ i O_3/UV . Metody fotochemicznego utleniania charakteryzuje podobieństwo mechanizmów utleniania, w których wykorzystuje się także procesy wolnorodnikowe. Procesy fotochemiczne wymagają efektywnych źródeł światła w zakresie promieniowania ultrafioletowego (UV). Do tego celu stosuje się średniociśnieniowe lampy rtęciowe lub ksenonowe.

W procesie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ rodniki hydroksylowe generowane są przez fotolizę cząsteczek H_2O_2 spowodowaną promieniowaniem UV. Szybkość tego procesu zależy od odczynu pH i jest tym większa, im wyższy jest odczyn pH.

Proces O_3/UV polega na tym, że ozon absorbuje promienie UV i dochodzi do wytworzenia H_2O_2 . Powstały ditlenek wodoru może ulegać fotolizie z wytworzeniem rodników hydroksylowych lub rozkładowi przez reakcje z cząsteczką ozonu [4].

3.5. Fotokatalityczne metody utleniania

Podwyższenie efektywności ozonowania można osiągnąć poprzez zastosowanie heterogenicznych metod katalitycznych. W procesach tych wykorzystuje się zwykle tlenki metali o właściwościach półprzewodnikowych, takie jak: tlenek tytanu(IV) (TiO_2), tlenek cynku(II) (ZnO), tlenek żelaza(III) (Fe_2O_3) oraz tlenek glinu(III) (Al_2O_3) i tlenek tytanu impregnowany miedzią, platyną, srebrem czy kobaltom, a także katalizatory typu TiO_2/Al_2O_3 , Fe_2O_3/Al_2O_3 . Najczęściej stosuje się TiO_2 , którego zaletą jest odporność chemiczna, jaka przejawia się w szerokim zakresie odczynu pH. W roztworach wodnych naświetlanie półprzewodnika generuje rodniki hydroksylowe, które dalej mogą utleniać cząsteczki związków organicznych [1, 4-6].

4. Ocena skuteczności utleniania chemicznego w wybranych wodociągach

W badaniach mających na celu rozszerzenie technologii Wodociągu Praskiego, ujmującego poprzez infiltrację wodę z Wisły, wprowadzono ozonowanie pośrednie przed procesem sorpcji na węglu aktywnym i porównano je z napowietrzaniem. Skuteczność procesu ozonowania przy dawce ozonu około $2\text{ g } O_3/m^3$ i czasie kontaktu $12,5\text{ min}$ wynosiła 10% dla ogólnego węgla organicznego (OWO) i 25% dla absorbancji UV (254 nm). W procesie natleniania prowadzonego dawką tlenu $20\text{--}30\text{ g } O_2/m^3$ i czasie kontaktu $5\text{--}8\text{ min}$ obniżenie ww. wskaźników wynosiło odpowiednio 1 i 10% [7].

Dodanie odczynnika Fentona w postaci $5\text{ g}/m^3\text{ } H_2O_2$ i $3\text{ g}/m^3\text{ } Fe(II)$ do wody (oczyszczonej w procesie koagulacji i sedymentacji) kierowanej na filtry przyczyniło się do zmniejszenia utlenialności z $5\text{ g } O_2/m^3$ do $2,0\text{ g } O_2/m^3$ [3].

Przeprowadzone badania technologiczne nad wstępnym utlenianiem za pomocą tlenku chloru(IV) wody z Wodociągu Centralnego i Północnego w Warszawie potwierdziły korzystny wpływ tego procesu na efektywność usuwania związków organicznych i usprawnienie procesu koagulacji. Jeżeli chodzi o oczyszczanie wody z Wisły (Wodociąg Centralny), zmniejszenie utlenialności, chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) i absorbancji UV wynosiło w przypadku samej koagulacji odpowiednio 53,7; 40,2 i 43,5%, natomiast po koagulacji poprzedzonej wstępnym utlenianiem za pomocą ClO_2 o średniej dawce $2,1\text{ g}/m^3$ i czasie kontaktu 45 min uzyskane efekty kształtowały się odpowiednio na poziomie 57,4; 48,7 i 50,6%.

Dawka tlenu chloru(IV) potrzebna do skutecznego wstępnego utleniania wody z Zalewu Zegrzyńskiego (Wodociąg Północny) przy 24-godzinny czasie kontaktu to średnio $4,9 \text{ g ClO}_2/\text{m}^3$. Zmniejszenie wskaźników związków organicznych, takich jak utlenialność, ChZT, OWO i absorbancji UV po procesie wstępnego utleniania wynosiło odpowiednio: 9,3; 13,5; 10,9 i 5,6% [8].

Po wprowadzeniu w Zakładzie Wodociąg Północny wstępnego ozonowania średnie wartości utlenialności, absorbancji i OWO obniżyły się odpowiednio o 9,3; 21,7 i 13%. W latach 1994-1998 w zakładzie tym badano i testowano włączenie do istniejącego układu technologicznego procesów ozonowania wtórnego i filtracji przez granulowany węgiel aktywny. Uzyskano w ten sposób dalszą obniżkę podstawowych wskaźników związków organicznych [9].

Skuteczność ozonowania wstępnego w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych oceniono na podstawie analiz wody ujmowanej z rzeki Wisłok i uzdatnianej w ZUW Zwińczyca (ujęcie dla m. Rzeszów). Dawki ozonu wynosiły od 0,8 (zima) do 2,5 (lato) $\text{g O}_3/\text{m}^3$. Po 12-minutowym kontakcie wody z ozonem obniżenie utlenialności wahało się w zakresie 9,28-16,18% [10].

Ozon zmniejsza intensywność barwy wód powodowaną przez rozpuszczone kwasy humusowe, lecz tylko nieznaczna część kwasów humusowych ulega całkowitemu utlenieniu. Większość przekształca się w inne niskocząsteczkowe związki organiczne, które są słabo zabarwione.

Ozon reaguje z wieloma związkami organicznymi, które ulegają niemal całkowitemu rozkładowi, przekształcając się w szereg innych związków. Z ozonem reagują wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), detergenty, fenole, pestycydy fosforo- i azotoorganiczne. Przykładowo, reakcja rozkładu fenolu za pomocą ozonu powoduje powstanie hydrochinonu, pirokatechiny, aldehydu maleinowego, kwasu maleinowego, kwasu fumarowego, kwasu szczawowego i mrówkowego. Pestycydy chloroorganiczne oraz substancje ropopochodne są odporne na działanie ozonu [11].

Na stacji pilotowej o wydajności 8,3 l/min stosowano następujący układ uzdatniania: koagulacja – sedimentacja – filtracja pospieszna – ozonowanie – sorpcja na węglu aktywnym. Woda surowa poddawana procesowi uzdatniania posiadała wiele mikrozanieczyszczeń organicznych. Badania prowadzono w okresie deszczowym i bezdeszczowym. Stężenie pestycydów w rzekach Japonii wahało się od 0,01 do 1,5 $\mu\text{g/l}$. Zastosowane ozonowanie w dawce 0,8-1,5 $\text{mg O}_3/\text{l}$ spowodowało znaczne usunięcie związków organicznych (tab. 1.).

Najlepsze efekty w usuwaniu pestycydów uzyskano np. w wodzie surowej – wynosiły one 0,25 $\mu\text{g/l}$, w wodzie wodociągowej przed ozonowaniem – 0,15 $\mu\text{g/l}$, a po ozonowaniu 0,05 $\mu\text{g/l}$. Wystarczający czas kontaktu wody z ozonem wynosił 15 min. Zastosowany po ozonowaniu granulowany węgiel aktywny (GAC) usuwał uboczne produkty tego procesu, jakimi były aldehydy. Formaldehyd w wodzie surowej wynosił 3 $\mu\text{g/l}$, po ozonowaniu wzrósł do 40 $\mu\text{g/l}$, a po węglu aktywnym zmalał do 26 $\mu\text{g/l}$ [12].

Tabela 1. Wpływ ozonowania na usunięcie związków organicznych

Nazwa związku	Usunięcie [%]
Etery	14
Ketony	23
Związki alifatyczne	24
Ftalany	38
Fenole	47
WWA	63
Benzen	75
Związki azotowe	80
Aminy aromatyczne	84
Pestycydy	97

Opracowano na podstawie pracy [12].

Jako utleniacz związków organicznych może być stosowany manganian(VII)potasu. Dodaje się go do oczyszczanej wody, najczęściej przed koagulacją, z wyprzedzeniem ok. 30 min. Manganian(VII)potasu utlenia związki organiczne, redukując się do tlenku manganu(IV), który dodatkowo sorbuje na swej powierzchni zanieczyszczenia oraz wspomaga proces koagulacji.

W badaniach przeprowadzonych w zakładzie wodociągowym „Na Grobli” we Wrocławiu wykazano, że manganian(VII)potasu jest dobrym środkiem utleniającym i zarazem flokulującym. Układ oczyszczania wody infiltracyjnej złożony z dawkowania KMnO_4 i filtracji przez złożę mieszane (dolomit częściowo zdekarbonizowany + piasek wpracowany) pozwolił na zmniejszenie utlenialności o 30% [13].

5. Chemiczne utlenianie wybranych zanieczyszczeń organicznych

5.1. Substancje humusowe

Zastosowanie wstępnego utleniania powoduje zwykle zmniejszenie intensywności barwy wody, co nie jest jednak równoznaczne z pełnym utlenieniem barwnych substancji humusowych. Poprzez reakcję z materią organiczną utleniacze czynią ją bardziej podatną na koagulację, adsorpcję lub biodegradację. Do utleniania SH rzadko stosuje się chlor gazowy z uwagi na niebezpieczeństwo powstawania chlorowych pochodnych. Najpopularniejszymi utleniaczami są: tlenek chloru(IV) ClO_2 , manganian(VII)potasu KMnO_4 i ozon O_3 . Najczęściej proponuje się stosowanie ozonu. Ozonowanie wody charakteryzującej się intensywną barwą może w pewnych warunkach prowadzić do koagulacji SH i wytrącenia się drobnych kłaczków powodujących mętność wody [2].

Reakcje ozonu z SH przy neutralnych wartościach odczynu pH prowadzą do: niewielkiego obniżenia OWO, znacznego obniżenia intensywności barwy i absorbancji w UV przy długości fali 254 nm, wzrostu liczby grup karboksylowych w cząsteczkach SH oraz utworzenia ubocznych produktów.

Niemal całkowitą redukcję barwy notowano przy dawkach ozonu rzędu 1-3 g O₃ na 1 g OWO. W trakcie ozonowania, które prowadzi do częściowej destrukcji SH, uwalniane mogą być wcześniej zasorbowane toksyczne związki, których nie należy traktować jako ubocznych produktów ozonowania. Jako uboczne produkty ozonowania SH identyfikuje się: aldehydy, kwasy karboksylowe, estry kwasów karboksylowych oraz inne związki karbonylowe [4, 14].

5.2. Detergenty (SPC)

Utlenianie ozonem jest jednym z często zalecanych sposobów usuwania SPC. Detergenty nie należą do substancji łatwo utlenianych przez ozon. Anionoaktywne SPC (alkilobenzenosulfoniany) utleniane były poprzez rozrywanie pierścienia aromatycznego. Wymagana była jednak duża dawka ozonu, zależna od rodzaju usuwanego związku oraz długi czas kontaktu. Forma niejonowa SPC była znacznie wolniej utleniana ozonem od anionowej.

Na stacjach wodociągowych we Francji, w procesie ozonowania wody zawierającej SPC w przedziale 0,05-0,3 g/m³ optymalne dawki ozonu wahały się w granicach 1,5-4,6 g O₃/m³. Dawkę ozonu uzależniano od rodzaju usuwanego związku oraz czasu kontaktu wody z ozonem. Zachowując czas kontaktu ≤ 10 min, uzyskiwano obniżenie stężenia detergentów w granicach 80-90% [5, 15, 16].

Parametry technologiczne wyznaczone w badaniach usuwania deterlonu i kosulfonatu były następujące: dawka ozonu 1,5-4,6 g O₃ na 1 g SPC, czas kontaktu ≤ 10 min. Zapewnienie tych warunków powodowało obniżenie stężenia deterlonu o 80-84%, kosulfonatu zaś o 80-90%. Inni autorzy podają dłuższy czas kontaktu, wynoszący ok. 30 min. Najlepsze efekty uzyskiwano przy odczynie 11-12 pH. Wstępna koagulacja zmniejszała znacznie zużycie ozonu [17].

Zdaniem wielu badaczy ozon nie utlenia SPC do CO₂, a jedynie zmienia strukturę tych zanieczyszczeń do form łatwiej biodegradowalnych. Skuteczność rozrywania łańcuchów SPC zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia jonów OH⁻ inicjujących powstawanie rodników OH^{*}. W związku z tym wskazuje się na celowość stosowania ozonowania przed sorpcją na węglu aktywnym zasiedlonym przez mikroorganizmy powodujące skuteczny rozkład biochemiczny rozfrakcjonowanych SPC [2, 15, 16].

SPC anionowe i kationowe obecne w roztworze wodnym w stężeniu 20 g/m³ usuwane były podczas elektrochemicznego utleniania z zastosowaniem elektrod węglowych. Obok utleniania zachodził w tym przypadku również proces adsorpcji detergentów na elektrodach. Zmniejszenie ogólnego węgla orga-

nicznego (OWO), który jest w korelacji z SPC, wahało się w granicach od 68 do 83% [18].

5.3. Pestycydy

Utlenianie chemiczne z zastosowaniem chloru, ozonu lub manganianu(VII)potasu jest skuteczniejszym sposobem rozkładu pestycydów fosforoorganicznych niż chloroorganicznych. Wyniki utleniania były funkcją rodzaju i stężenia badanych pestycydów, a także utleniaczy oraz czasu kontaktu. Zastosowanie chloru i nadmanganianu potasu prowadziło w niektórych przypadkach do powstania ubocznych produktów toksycznych, które starano się wyeliminować, dobierając duży nadmiar stechiometryczny utleniacza lub prowadząc korektę odczynu pH [5, 19].

Do bardziej destruktywnego utleniania pestycydów prowadziło zastosowanie silniejszego utleniacza, jakim jest ozon. Większość z tych związków ulegała pełnemu rozkładowi przy dawkach ozonu wynoszących od 4,5 do 26,0 g O₃/m³, a efekty utleniania zwiększały się wraz ze wzrostem odczynu pH (powyżej 10,0) [20].

Połączenie procesu ozonowania z promieniami ultrafioletowymi (O₃/UV) prowadziło do zwiększenia ilości reaktywnych rodników OH^{*}, a tym samym do poprawy stopnia rozkładalności pestycydów [21].

Dużą skuteczność chemicznego utleniania pestycydów uzyskano, stosując promieniowanie ultrafioletowe w połączeniu z ditlenkiem wodoru (UV/H₂O₂). Jako katalizatory stosowano żelazo i tlenek tytanu(IV) [22-24].

Z uwagi na fakt, że w wodach naturalnych występuje najczęściej mieszanina pestycydów z różnych grup, wybór rodzaju i dawki utleniacza jest bardzo trudny i powinien być poprzedzony wnikliwymi badaniami technologicznymi.

Procesem wskazanym po chemicznym utlenianiu (zwłaszcza chlorem), podobnie jak przy utlenianiu innych związków organicznych, jest sorpcja na węglu aktywnym.

5.4. Fenole

Chemiczne utlenianie fenoli polega na reagowaniu utleniacza z pierścieniem aromatycznym i jego rozszczepianiu. Powstające produkty o prostym łańcuchu mogą być dalej rozszczepiane chemicznie lub rozkładane w trakcie oczyszczania biologicznego.

Proces utleniania fenoli chlorem gazowym wymaga dużych dawek utleniacza oraz długiego czasu kontaktu. Zastosowanie mniejszych dawek prowadzi często do intensyfikacji zapachu w wyniku powstawania chlorofenoli. Największa intensywność zapachu występuje w środowisku obojętnym (odczyn pH = 7,0), przy stosunku wagowym chloru do fenolu wynoszącym 2:1. Zwiększanie dawek chloru powoduje pewne zmniejszenie intensywności zapachu.

W wyniku chlorowania dihydroksy- i trihydroksybenzenu powstają chinon i inne chlorofenole. Czas reakcji chloru z fenolami przy stosunku wagowym chloru do fenolu równym 7:1 i odczynie $\text{pH} = 7,5$ wynosi 3 godz. Po tym czasie nie stwierdzono już obecności zapachu.

Na mechanizm utleniania wpływa wartość odczynu pH , która decyduje o formie występowania utleniacza i utlenianych związków oraz różnym mechanizmie reakcji w środowisku kwaśnym i zasadowym. Optymalny zakres odczynu pH dla reakcji przy stosunku wagowym chloru do fenolu równym 7:1 waha się od 7,5 do 9,0. Na przebieg tej reakcji istotny wpływ ma również temperatura. Przy wyższej skraca się czas reakcji i dochodzi do powstania 3-chlorofenolu.

Przy dawce 8 g Cl_2 na 1 g fenolu utlenianie chlorem przebiega etapowo. W pierwszym etapie powstają chlorofenole, w drugim wieloatomowe fenole, a w trzecim grupa kwasów karbonylowych. Skuteczniejszym utleniaczem od chloru jest tlenek chloru(IV). Niszczy on fenole przy dawkach 1,1-1,7 g ClO_2 na 1 g fenoli [25]. Do usuwania zapachu powodowanego związkami fenolu może być stosowany manganian(VII)potasu. Dawka tego utleniacza w ilości 1-2 g/m³ obniża próg zapachu do zera.

Najskuteczniejszym utleniaczem wszystkich związków organicznych, a wśród nich i fenoli jest ozon, który skutecznie niszczy związki fenolowe, nie powodując powstawania zapachu chlorofenolowego. Podobnie jak dla każdego utleniacza, stopień utlenienia fenolu ozonem jest wprost proporcjonalny do dawki ozonu. Jeżeli dawki są zbyt małe, to produktami utleniania fenoli są hydrochinony. Utlenianie fenoli ozonem przebiega wielostopniowo z powstawaniem produktów pośrednich, które są następnie utleniane do coraz mniej złożonych związków, niewyczuwalnych organoleptycznie w wodzie [25].

Przy dawce 5 moli ozonu na 1 mol fenolu uzyskuje się 98% usunięcie fenolu. W Moskiewskiej Fabryce Koksowniczej utleniano fenol ozonem w temperaturze 40-45°C z uprzednią alkalizacją wapnem do odczynu 11,5-12,5 pH . W Kanadzie stosowano ozonowanie ścieków z rafinerii, które zawierały duże ilości fenolu. Ozonowanie prowadzono po biologicznym oczyszczaniu, dawki ozonu wynosiły 20-50 g O_3 /m³. Oprócz fenoli skutecznie utleniane były również siarkowodór i merkaptany [26]. W ściekach o stężeniu fenoli 100 g/m³ zużycie ozonu wynosiło 1 g O_3 na 1 g fenolu. Potrzebny czas reakcji nie przekraczał 15 min [27].

Procesowi ozonowania poddano roztwory o początkowym stężeniu fenolu wynoszącym kolejno 3, 5, 7 i 10 mmol/dm³. Odczyn pH badanych roztworów był alkaliczny ($\text{pH} = 12$). Dawka ozonu wynosiła 18,28 g O_3 /m³·min. Usunięcie fenolu zależało od czasu kontaktu, przy największym stosowanym czasie, wynoszącym 20 min, stosunek $C/C_o \cdot 100\%$ był równy 5% (C – stężenie po utlenieniu, C_o – stężenie początkowe). Gorsze wyniki uzyskano natomiast przy $\text{pH} = 8$. Pomimo dłuższego czasu kontaktu (30 min) stosunek ten osiągnął wartość 15% [27].

Prowadzono również fotoutlenianie związków fenolowych. Przy początkowym stężeniu fenolu 30 g/m^3 stosunek wagowy nadtlenu wodoru (H_2O_2) do fenolu wynosił 20. Zastosowanie napromieniowania ultrafioletowego (UV) zmniejszało ten stosunek do 18 [28].

Alternatywą chemicznego utleniania fenoli może być utlenianie elektrochemiczne. Podczas przepływu roztworu zanieczyszczonego fenolem przez elektrolizer, który był wyposażony w pakiet elektrod grafitowych, w temp. 70°C następował rozkład fenoli. Z elektrolizera wydzielali się wodór, tlen i chlor. Średnia wydajność prądowa (gdy proces prowadzono do całkowitego utlenienia fenolu) wynosiła $50\text{--}100 \text{ mg fenolu}/(\text{A}\cdot\text{h})$ [29].

5.5. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

Możliwe jest utlenianie WWA chlorem, ale proces ten wymaga długiego czasu reakcji i prowadzi głównie do przemian tych związków, a nie do całkowitego ich utlenienia do CO_2 i H_2O . Badania przemian antracenu i naftalenu podczas chlorowania podchlorynem sodu wykazały, że w wyniku działania utleniacza zmniejszyła się ilość tych WWA kosztem powstania pośrednich produktów ich utleniania; powstawały chloro-epoksy-chinonowe pochodne tych związków. Wykazano również, że parametrem decydującym o wydajności przemian, a tym samym o ubytku masy substratu oznaczanego jako WWA, był odczyn pH. Najszybciej i z największą wydajnością proces przebiegał przy ok. 4,0 pH, zwiększenie pH do 7,0, a następnie do 8,4 zmniejszało efektywność procesu. Dowodzi to, że za dobre efekty utleniania odpowiedzialne były głównie chlor (Cl_2) i kwas chlorowy(I) (HOCl). W wyniku chlorowania przy $\text{pH} = 4,0$ i czasie kontaktu równym 4 h „pozorny” ubytek badanych WWA był następujący: naftalen – powyżej 80%, antracen ok. 100%. Powstające produkty chlorowe rozkładu WWA nie są obojętne dla środowiska, stąd chlorowanie nie powinno być zalecane jako sposób usuwania WWA z wody [2].

Niektóre WWA (benzo(a)piren, antracen, benzo(a)antracen) reagują szybko z ClO_2 , a głównym produktem reakcji są chinony [1].

Zdaniem wielu autorów, utleniaczem bezpieczniejszym i najskuteczniejszym jest ozon. Ozonowanie wielu WWA w ciągu 2,5–30 min powoduje prawie 100% ich przemianę. Przy początkowym stężeniu B(a)P wahającym się od 30 do 300 ng/dm^3 i fluorantenu od 80 do 1200 ng/dm^3 , stosując dawki $3,3 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ i zapewniając krótki czas kontaktu – 5 min, uzyskiwano 80–93,3% usunięcie tych zanieczyszczeń [16, 30].

Po procesie utleniania WWA ozonem, w celu usunięcia toksycznych produktów ich utleniania zaleca się, podobnie jak przy utlenianiu chlorem, stosowanie sorpcji na węglu aktywnym. Wprowadzając do tradycyjnego układu oczyszczania wody powierzchniowej sorpcję na węglu aktywnym poprzedzoną ozonowaniem, uzyskiwano około 63% usunięcie przedmiotowych zanieczyszczeń [12].

Naftalen był skutecznie utleniany za pomocą ditlenku wodoru (H_2O_2). Eliminacja tego związku wynosiła około 51% [31].

6. Podsumowanie

Skuteczność utleniania związków nieorganicznych jest większa niż substancji organicznych, które mają bardziej skomplikowaną budowę i wykazują mniejszą podatność na utlenianie. Produktami finalnymi utleniania związków organicznych powinny być CO_2 i H_2O . W praktyce jest jednak inaczej: przy ozonowaniu zachodzą procesy ozonolizy i utleniania, natomiast chlor zarówno chloruje, jak i utlenia.

Wszystkie silne utleniacze wprowadzane do wody w większym lub mniejszym stopniu powodują tworzenie ubocznych produktów utleniania. W związku z powyższym utlenianie chemiczne należy traktować jako ostateczność technologiczną stosowaną wówczas, gdy zawodzą inne procesy.

Rodzaj utleniacza, jego dawka oraz parametry technologiczne procesu utleniania powinny być ustalone dla oczyszczanej wody indywidualnie podczas badań technologicznych.

Po procesie utlenienia chemicznego, w celu usunięcia powstałych produktów ubocznych powinna być stosowana sorpcja z zastosowaniem węgla aktywnych.

Literatura

- [1] Nawrocki J., Kasprzyk B.: *Zastosowanie tlenku glinu modyfikowanego kwasem perfluorheptanokarboksylowym w procesie ozonowania katalitycznego*. Mat. konf. Vth International Scientific and Technical Conference „Water Supply and Water Quality”, Poznań-Gdańsk 2002, t. I, s. 659-671.
- [2] Kowal A.L., Świdorska-Bróz M.: *Oczyszczanie wody*. Wydawn. Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1996.
- [3] Błażejowski M., Pruss A., Piasecka H.: *Zastosowanie odczynnika Fentona przed filtrami pospiesznymi w celu zwiększenia efektywności usuwania z wody rozpuszczonych związków organicznych*. Mat. konf. Vth International Scientific and Technical Conference „Water Supply and Water Quality”, Poznań-Gdańsk 2002, t. I, s. 649-657.
- [4] Nawrocki J.: *Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody*. Ochrona Środowiska, nr 3(740), 1999, s. 31-36.
- [5] Sozański M.M., Jeż-Walkowiak J.: *Chemiczne utlenianie w uzdatnianiu wody*. Mat. konf. IInd International Conference „Municipal and Rural Water Supply and Water Quality”, Poznań 1996, t. I, s. 375-400.
- [6] Grzechulska J., Morawski A.W.: *Fotokatalityczne utlenianie zanieczyszczeń ropopochodnych w wodzie*. Mat. konf. IVth International Conference „Water Supply and Water Quality”, Kraków 2000, t. I, s. 395-405.

- [7] Mossakowska A.: *Zmiany jakości wody w procesie filtracji węglowej na przykładzie Wodociągu Praskiego*. Mat. konf. Vth International Scientific and Technical Conference „Water Supply and Water Quality”, Poznań-Gdańsk 2002, t. I, s. 525-533.
- [8] Wąsowki J.: *Dwutlenek chloru – nowy reagent w wodociągach warszawskich*. Mat. konf. IInd International Conference „Municipal and Rural Water Supply and Water Quality”, Poznań 1996, t. I, s. 401-417.
- [9] Sroka M., Kulesza M.: *Kierunki rozwoju technologii uzdatniania wody z Zalewu Zegrzyńskiego w Zakładzie Wodociągu Północnego*. Ochrona Środowiska, nr 4(75), 1999, s. 69-72.
- [10] Kaleta J., Chmielarz B., Grabarz E.: *Wpływ wstępnego ozonowania na jakość wody w SUW Zwiężczyca*. Mat. konf. VI Międzynarodowej Konferencji „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”, Poznań 2004, t. I, s. 629-630.
- [11] Zbieć E., Dojlido J.R.: *Uboczne produkty dezynfekcji wody*. Ochrona Środowiska, nr 3(740), 1999, s. 37-44.
- [12] Kang J.W., Park H.S., Wang R.Y., Koga M. et.al.: *Effect of ozonation for treatment of micropollutants present in drinking water source*. Wat. Sci. Tech., vol. 36, no 12, 1997, pp. 299-307.
- [13] Kowalski T.: *Nadmanganian potasu jako utleniacz i flokulant w oczyszczaniu wody*. Ochrona Środowiska, nr 3-4(54-55), 1994, s. 29-35.
- [14] Bekbolet M., Balcioglu I.: *Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO₂ dispersions: the influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion*. Wat. Sci. Tech., vol. 34, no 9, 1996, pp. 73-80.
- [15] Narkis N., Schneider-Rotel M.: *Ozone-induced biodegradability of a non-ionic surfactants*. Wat. Res., no 9, 1980, pp. 1225-1232.
- [16] Sozańska Z., Sozański M.: *Usuwanie mikrozanieczyszczeń w procesie ozonowania wody*. Mat. konf. „Intensyfikacja zaopatrzenia w wodę miast i osiedli”, Wisła 1989, t. III, s. 75-86.
- [17] Zdybiewska M.W.: *Chemizm biodegradacji anionowych substancji powierzchniowo czynnych i produkty ich metabolizmu*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, nr 25, Gliwice 1985, s. 77-85.
- [18] Lissens G., Pieters J., Verhaege M., Pinoy L. et.al.: *Elektrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes*. Elektrochimica Acta, no 48, 2003, pp. 1655-1663.
- [19] Yao C.C.D., Haag W.R.: *Rate constants for direct reaction of ozone with several drinking water contaminants*. Wat. Res., no 7, 1991, pp. 761-783.
- [20] Zdybiewska M.W.: *Wpływ pestycydów na zanieczyszczenie środowiska wodnego i sposoby ich unieszkodliwiania*. Arkady, Warszawa 1982, s. 40-55.
- [21] Świdarska-Bróz M.: *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*. Wydawn. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993.
- [22] Chiron S., Fernandez-Alba A., Rodriguez A., Garcia-Clavo E.: *Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art*. Wat. Res., vol. 34, no 2, 2000, pp. 366-377.
- [23] Wąsowki J., Rypina A.: *Jakość i ilość wody ujmowanej przez wodociągi warszawskie do produkcji wody pitnej*. Mat. konf. Vth International Scientific and Technical

- Conference „Water Supply and Water Quality”, Poznań-Gdańsk 2002, t. I, s. 365-384.
- [24] Doond R., Chang W.: *Photpassisted iron compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide*. Chemosphere, vol. 37, no 13, 1998, pp. 2563-2572.
- [25] Koziorowski B.: *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Wydawn. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.
- [26] Cywiński B., Gdula S., Kempa E., Kurbiel J. et.al.: *Oczyszczanie ścieków. Oczyszczanie mechaniczne i chemiczne*. Arkady, Warszawa 1983.
- [27] Wu J., Rudy K., Spark J.: *Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase*. Advances in Environmemntal Research, no 4, 2000, pp. 339-346.
- [28] Alfano O.M., Martinez M.J., Brandi R.J., Cassano A.E.: *Effects of the H₂O₂ concentration and UV lamp spectral emission on the photooxidation of a water pollutant*. Mat. konf. IVth International Conference „Water Supply and Water Quality”, Kraków 2000, vol. II, pp. 497-508.
- [29] Elektorowicz M., Jahanbakhshi P., Chifrina R., Hatim G. et.al.: *Phenol removal from groundwater using elektrocinetics*. Mat. konf. International Conference „Municipal and Rural Water Supply and Water Quality”, Poznań 1996, vol. II, pp. 103-115.
- [30] Grochmalicka-Mikołajczyk J., Ochocka R.: *Wpływ ozonowania na zawartość WWA w wodach*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, nr 3, 1979, s. 74-75.
- [31] Fang J., Barcelona M.J.: *Coupled oxidation of aromatic hydrocarbons by horse-radish peroxidase and hydrogen peroxide*. Chemosphere, no 50, 2003, pp. 105-109.

CHEMICAL OXIDATION IN WATER PURIFICATION

Summary

The paper presents factors affecting the mechanism of the process of chemical oxidation of impurities contained in water. Basic reagents applied as oxidizers are characterized. Effectiveness of chemical oxidation in selected water-supply systems was assessed and oxidation of selected organic compounds, such as: humus substances, detergents, pesticides, phenols and polycyclic aromatic hydrocarbons is discussed.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w kwietniu 2008 r.