

Uzdatnianie wód podziemnych i powierzchniowych w technologii ozonowania

Groundwater and surface water treatment in ozone technology

Robert Muszański

Streszczenie

W artykule przedstawiono technologię oczyszczania wody ze związków łatwo i trudno utleniających za pomocą ozonowania. Zawarto podstawy teoretyczne procesów oraz zwrócono uwagę na aktywne blokery reakcji, które można w prosty sposób wyeliminować. Opiszano problemy związane z ozonowaniem wody w instalacjach pracujących z dużą zmiennością przepływów (utrzymanie wartości ozonu resztkowego i czasu kontaktu ozonu z wodą na stałym poziomie). Przedstawiono opis innowacyjnego projektu wielostopniowych kolumn kontaktowych pozwalających na zachowanie optymalnych wartości podstawowych parametrów procesowych, takich jak rozproszenie ozonu w wodzie, stopień utlenienia, odgazowanie wody po procesie czy też odzysk zdesorbowanego ozonu. Opiszano skuteczność technologii oraz zabezpieczenie przed powstawaniem ubocznych produktów ozonowania (np. bromiany, formaldehydy) należących do grupy związków o charakterze kancerogennym.

Słowa kluczowe: ozon, ozonatory hybrydowe, uzdatnianie wody, wielostopniowe kolumny kontaktowe, zjonizowane powietrze

Abstract

The article presents the technology of water purification from the compounds easily as well as difficult to oxidize by using ozonation process. There were contained the theoretical basics of processes. Moreover, the attention was paid to the active reaction blockers that can be easily eliminated. Problems with water ozonation in installations operating at high variability in flow rates (f. e. maintaining of residual ozone and contact time on a constant level) were described. A description of the innovative design of multistage contact columns allowing for optimal values of basic process parameters, such as ozone dispersion in water, oxidation level, degassing of water after the process, and the recycling of desorbed ozone, was provided. The effectiveness of ozone technology and protection against the formation of carcinogenic by-products (f. e. bromates, formaldehydes) were presented.

Key words: hybrid ozone generators, ionized air, multistage contact columns, ozone, water treatment

1. Wprowadzenie

W wodach podziemnych ozonowanie wstępnie wykorzystywane jest do utleniania żelaza, arsenu oraz do zmniejszenia zapotrzebowania na ozon do utleniania innych związków.

Podczas ozonowania pośredniego wód podziemnych prowadzimy utlenianie związków manganu pochodzenia organicznego, azotu (w postaci azotynów) i innych substancji trudno utleniających, takich jak m.in.: związki fenolu, rozpuszczalniki, TRI, TETRA. Obecnie rzadko stosuje się dezynfekcję ozonem wód podziemnych. Optymalną metodą dla tego rodzaju wód jest naświetlanie promieniami UV. Ozonowanie pośrednie w wodach powierzchniowych związane jest z usuwaniem bakterii i drobnoustrojów chorobotwórczych oraz dużego ładunku biologicznego wpływającego na stacje uzdatniania

wody. Stosuje się je do utleniania fenoli, detergentów, pestycydów, obniżania wartości ChZT, przemiany związków organicznych w formy biodegradowalne, utlenienia związków kompleksowych (takich jak EDTA lub NTA), obniżania zawartości rozpuszczonego węgla organicznego, dzięki czemu możemy zmniejszyć dawki chloru stosowane do utrzymania bakteriostatyczności wody w sieciach wodociągowych.

2. Teoretyczne podstawy procesów

2.1. Związki żelaza

Istota odżelaziania wody polega na utlenieniu jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} i usuwaniu wytrąconych związków $Fe(OH)_3$ z oczyszczonej wody w procesie sedymentacji i filtracji.

Procesy hydrolizy nieorganicznych związków żelaza, a następnie utleniania jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} , przebiegają bardzo szybko w porówna-

niu do hydrolizy związków manganu i utleniania jonów Mn^{2+} do Mn^{4+} .

O zastosowanej metodzie usuwania żelaza z wody decyduje forma jego występowania w wodzie surowej. Jeżeli żelazo występuje jako $Fe(HCO_3)_2$, stosowany jest najprostszy układ uzdatniania wody: napowietrzanie–filtracja lub przy znacznych ilościach Fe: napowietrzanie–sedymentacja–filtracja.

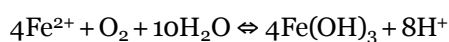
Do wytrącania trudno rozpuszczalnego wodorotlenku żelazowego konieczne jest spełnienie następujących warunków:

- zapewnienie hydrolizy związków żelaza,
- utlenienie jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} ,
- wytworzenie i aglomeracja kolidalnych cząsteczek $Fe(OH)_3$,
- usunięcie wytrąconego wodorotlenku żelazowego.

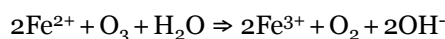
Do parametrów jakości wody decydujących o przebiegu procesów jednostkowych należą: wartość pH i E_h , stężenie wolnego dwutlenku węgla i tlenu rozpuszczonego oraz zasadowość wody. Ważnym aspektem są również czynniki utrudniające usuwanie Fe^{2+} . Należą do nich zredukowane związki organiczne – określone przez utlenialność i OWO – oraz związki nieorganiczne, jak azot amonowy, metan oraz siarkowodor.

Hydroliza związków żelazawych przebiega sprawniej przy wyższym pH, natomiast flokulacja i sorpcja przebiegają lepiej w obojętnym zakresie pH. Przy małym stężeniu żelaza w wodzie najwolniejszym procesem jednostkowym będzie proces hydrolizy i utleniania, natomiast przy średnich i dużych wartościach żelaza najwolniejsze będą procesy flokulacji oraz sorpcji $Fe(OH)_3$ na tlenkach żelaza obecnych w złożu filtracyjnym.

W przypadku, gdy woda jest napowietrzana, wówczas jony Fe^{2+} utleniane są tlenem rozpuszczonym w wodzie zgodnie z reakcją:



Jeżeli woda jest napowietrzana powietrzem wzbogaconym w ozon (powietrzem zjonizowanym), reakcja utleniania Fe^{2+} do Fe^{3+} przebiega następująco:

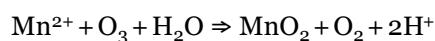


Efekt utlenienia Fe^{2+} do Fe^{3+} jest funkcją stężenia jonu Fe^{2+} , wartości pH, dawki utleniacza i czasu kontaktu.

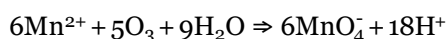
2.2. Związki manganu

W wodach podziemnych zawierających jony Mn^{2+} utlenianie manganu zachodzi dopiero po całkowitym utlenieniu żelaza dwuwartościowego, ze względu na mniejszą wartość E_o dla układu Fe^{2+}/Fe^{3+} niż dla układu Mn^{2+}/Mn^{4+} . Związki manganu dwuwartościowego obecne w wodach podziemnych są bardziej trwałe i nie ulegają tak łatwo hydrolizie jak sole żelazowe, nawet przy zawartości manganu ≥ 10 g Mn/m³.

Przy zastosowaniu ozonu proces utlenienia Mn^{2+} do Mn^{4+} może zachodzić szybciej lub wolniej, w zależności od takich czynników jak: pH, temperatura, zawartość CO_2 , zawartość wodorowęglanów i węglanów. Dla małych dawek ozonu, do 0,2 ppm O_3/dm^3 , utleniony zostaje Mn^{2+} do Mn^{4+} przy określonych parametrach zgodnie z reakcją:



Dla dawek ozonu powyżej 0,2 mg O_3/dm^3 utleniony zostaje Mn^{2+} do Mn^{7+} przy określonych parametrach i z pominięciem Mn^{4+} , zgodnie z reakcją:



Dawkowanie silnego utleniacza, jakim jest ozon, powinno być jednak ustalone dla oczyszczanej wody indywidualnie podczas badań technologicznych.

2.3. Związki azotu amonowego

Usuwanie znacznych ilości azotu amonowego z wody zawierającej jony manganawe w stosunkowo wysokich stężeniach i wymagającej odmanganiania jest często utrudnione z uwagi na wyraźnie zaznaczające się objawy konkurencyjności obu procesów. Przyczyny tego zjawiska należy szukać w mechanizmach dominujących w trakcie odmanganiania i usuwania azotu amonowego. Efektywność

procesów sorpcji/wymiany jonowej zależy w głównej mierze od energii absorpcji i koncentracji jonów konkurencyjnych. Należy także uwzględnić rolę żelaza, które niemal zawsze towarzyszy omawianym pierwiastkom. Jeśli przyjąć nomenklaturę „adsorpcyjną”, jony żelazowe należy w tym układzie uznać za typowe „trucizny” blokujące aktywne centra adsorbenta.

2.4. Dwutlenek węgla i związki siarki

Ważnym wskaźnikiem, na który należy zwrócić uwagę, jest zawartość w wodzie surowej gazów, takich jak CO_2 czy H_2S . Dwutlenek węgla występujący w wodzie, szczególnie często w dużych ilościach, skutecznie przeciwdziała procesom ozonowania. W takim wypadku ilość ozonu, którą należy dostarczyć do wody, aby rozpocząć procesy utleniania, jest niekiedy kilkanaście razy większa od pożądanej. Skutkiem tego może być nieefektywność procesu, tworzenie się związków kancerogennych niepożądanych w wodzie (aldehydów) oraz konieczność zakupu przewymiarowanego urządzenia. Oczywiście, przeprowadzenie procesów utleniania w takich warunkach jest jak najbardziej możliwe, jednak obliczenie dokładnej dawki dostarcza wielu problemów, gdyż wykres wysycania się dwutlenku węgla ozonem nie jest linią prostą lecz krzywą, którą można najlepiej wyznaczyć doświadczalnie na instalacji pilotowej. Granica wysycenia się dwutlenku węgla ozonem, którą należy przekroczyć, aby reakcja w ogóle zaszła, jest bardzo mała. Po jej przekroczeniu zawartość ozonu w wodzie gwałtownie rośnie, co wpływa bardzo niekorzystnie na przebieg całego procesu utleniania. W procesach odmanganiania wody dawka ozonu powinna zostać ściśle dobrana do parametrów wody. Jej przekroczenie nierzadko może wiązać się z pojawieniem się nadmanganianów w wodzie po procesie utleniania ozonem, a co za tym idzie czerwonego zabarwienia wody. Tak więc w przypadku występowania w wodzie dwutlenku węgla proces utleniania powinien zostać poprzedzony procesem odgazowania wody.

Również siarkowodor wpływa niekorzystnie na reakcje ozonu zachodzące w wodzie. Jego usunięcie limituje dawkę ozonu dostarczaną do wody. Jednak ilość ozonu, którą należy użyć do przeprowadzenia procesów odmanganiania i odżelaziania, jest dwukrotnie większa od dawki ozonu, którą należałoby dostarczyć w przypadku obecności siarkowodoru w wodzie. Z tego względu często używa się ozonu do usuwania siarkowodoru z wody uzdatnionej z bardzo dobrymi efektami.

3. Technologia

Koncepcja ozonowania wód podziemnych w zależności od przedstawionych powyżej parametrów wody powinna odpowiadać następującym założeniom technologicznym.

Woda z ujęcia pompowana jest do aeratora/desorbera, w którym następuje proces usunięcia ewentualnych gazów (dwutlenek węgla, siarkowodor) z wody z jednoczesnym jej napowietrzeniem dla szybkiego utlenienia żelaza. Do aeratora doprowadzamy powietrze tłoczone ze zbiornika kontaktowego systemu ozonowania.

Podczas procesu ozonowania pośredniego część ozonu desorbuje z nadłustra wody w reaktorze. Część ozonu uwalniana jest z niej podczas odgazowania (przygotowania wody zaoszonowanej do dalszego etapu technologicznego) – powstaje ozon dyspozycyjny, do tworzenia którego została już zużyta energia. Jest to właściwie ozon recyklingowy w potrójnym tego słowa znaczeniu. Mając dyspozycyjną objętość takiego ozonu do wykorzystania w technologii, to tak, jakbyśmy zaoszczędzili energię potrzebną do wytworzenia tlenu lub sprężonego powietrza, energię przemiany tlenu na ozon i energię niezbędną do jego destrukcji. Gdy zmieszamy czyste filtrowane powietrze z ozonem recyklingowym, to otrzymamy aktywną mieszaninę gazu, którą możemy użyć do tego celu. Efektywność takiej mieszaniny będzie dużo wyższa od zwykłego powietrza, a koszt jej produkcji będzie niewielki. Ozon zdesorbowany jest także przydatny w formie gazo-

wej do przedmuchiwania zbiorników wody czystej dla zachowania ich w czystości bakteriologicznej.

Po aeratorze/desorberze woda pompowana jest pompą na filtry piaskowo-żwirowe w celu usunięcia utlenionych związków żelaza. Zastosowanie powietrza zjonizowanego powoduje, że nie potrzebujemy zbiorników kontaktowych o dużej pojemności, ponieważ reakcja utleniania w tym przypadku trwa maksymalnie 1 minutę.

Jeżeli będziemy wykorzystywać ozon resztkowy do produkcji powietrza zjonizowanego, musimy tak zaprojektować miejsce posadowienia zbiorników kontaktowych, aby były jak najbliżej aeratorów/desorberów. Po procesach filtracji woda przepływa do zbiorników kontaktowych. Stosowanie filtracji przed procesem utleniania ozonem jest nieodzowne z kilku względów.

Po pierwsze, ozon działa utleniająco na wszystko, co jest w wodzie. Nie warto go marnować na związki chemiczne, mętność i inne stałe zanieczyszczenia, które można odfiltrować. Filozofia, aby utleniać ozonem tylko to, czego nie można utlenić powietrzem, jest najbardziej rozsądna i najmniej kosztowna, zarówno w inwestycji jak i w eksploatacji.

Po drugie, odpowiednie przygotowanie wody pozwoli tak zaprojektować system ozonowania, aby w przyszłości bezawaryjnie pracował. Dotyczy to np. injektorów, które nie będą się zatykać, pomp obiegowych, w których osad nie będzie tak szybko zmniejszał ich wydajności, urządzenia pomiarowe ozonu resztkowego będą długo utrzymywać elektrody w czystości, co zmniejszy ilość kalibracji itd. Wszystkie te i inne zabiegi technologiczne wpływają później na eksploatację i trwałość urządzeń. Najważniejszymi jednak urządzeniami w procesie ozonowania i utleniania ozonem są zbiorniki kontaktowe. Odpowiednie ich zaprojektowanie, pojemność, warunki rozproszenia ozonu w wodzie, stopień utleniania, odgazowanie wody po procesie, odzysk zdesorbowanego niewykorzystanego ozonu, przelewy bezpieczeństwa i inne elementy będą wpływać zarówno na ich eksploatację

jak i bezpieczeństwo produkowanej wody. Obecne warunki ekonomiczne w Polsce powodują ciągły spadek zapotrzebowania na wodę z jednoczesnym zwiększeniem wymagań jakościowych. Przewymiarowanie instalacji utrudnia utrzymanie reżimu technologicznego i zabezpieczenie przed tworzeniem związków kancerogennych.

Zastosowanie wielostopniowych kolumn kontaktowych w systemach ozonowania, to najnowsze rozwiązanie, które zabezpiecza przed tworzeniem się związków niebezpiecznych w instalacjach pracujących z dużą zmiennością przepływów. Urządzenie składa się z:

- kolumny utleniająco-wznoszącej, w której zachodzą procesy utleniania lub dezynfekcji;
- wielostopniowego systemu przelewowego, dostosowanego do różnych przepływów wody przez SUW i wyrównującego czasy przetrzymania wody;
- systemu odgazowania po procesie;
- kolumny przetrzymania, której napełnienie jest płynnie regulowane.

Zestaw zawiera także: system wydmuchu ozonu nadmiarowego do destruktorów lub aeratorów pracujących na zjonizowanym powietrzu stosowanych do napowietrzania wstępnego, przelew wodny z pułapką gazową zabezpieczającą przed wydobywaniem się ozonu na zewnątrz, system wprowadzania ozonu do wody, separatory ozonu zabezpieczające przed przedostaniem się wody do komory wytwarzającej ozon, urządzenia pomiarowe oraz mieszacze statyczne do szybkiego mieszania wody z ozonem w pełnej objętości. Urządzenia mają możliwość wyprawy wewnętrznej kompozytem polimerowym, dzięki czemu można je stosować do wód o zwiększonym stopniu agresywności. Montaż takich urządzeń jest bardzo prosty i trwa maksymalnie kilka dni. Ich zaletą jest także to, że można je bezproblemowo montować na istniejących SUW, gdyż potrzebują niewiele miejsca. Można je montować na zewnątrz w ociepleniu izolacyjnym.

Podczas eksploatacji wykorzystujemy ozonatory hybrydowe wieloblokowe, które w danym momencie zaspokajają zapotrzebowanie na ozon oszczędzając energię, jednocześnie zmniejszając zużycie urządzeń i części eksploatacyjnych. Ozonatory dopasowują wielkość produkcji ozonu do przepływów, co jest bardzo ważne w utrzymywaniu stałych dawek ozonu resztkowego w objętości i w czasie kontaktu z wodą. Przy wodach podziemnych wpływa to na wytrącanie manganu. Bardzo łatwo jest przekroczyć dawkę nominalną, przy której Mn^{+2} przechodzi do Mn^{+4} i wytrąca się jako ciemnobrązowo zielony osad. Przekroczenie tej dawki wiąże się z przejściem Mn^{+2} do Mn^{+7} z ominięciem Mn^{+4} . Woda przybiera wtedy kolor ciemnoczerwony tworzących się nadmanganianów. Ich usunięcie z wody jest bardzo kłopotliwe, ponieważ nie można ich przefiltrować i prawie zawsze jedyną metodą jest kilkunastogodzinny czas przetrzymania, po którym następuje redukcja do Mn^{+4} .

4. Podsumowanie

Bardzo często można spotkać się z twierdzeniem, że woda, której parametry są zgodne z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia, jest odpowiedniej jakości do picia i celów gospodarczych. Jeżeli będziemy to rozpatrywać w kontekście wody wypływającej z SUW, to pewnie można by się przychylić do tego stwierdzenia. Jednak woda bardzo często stoi w instalacjach lub na końcówkach sieci, co powoduje rozwój bakterii i tworzenie się filmu na ich ściankach. Wykorzystując ozon do procesów technologii oczyszczania wody w procesach utleniania powodujemy, że to co mogłoby się wytrącić w instalacjach wodo-

ciągowych, jest usuwane na drugim stopniu filtracji, a woda nie dostarcza substancji pożywkowych bakteriom oklejającym wnętrze instalacji. Można to zauważyć, bo obumierające bakterie mineralizują osady i odrywają się jako złoży. Następuje proces samooczyszczania rur. W nowych instalacjach ich czystość jest gwarantowana przez wiele lat.

Dzięki procesom wolnorodnikowym, jakie zachodzą podczas utleniania ozonem, woda może zostać wystawiona przez długi czas na działanie promieni słonecznych, nie tracąc pożądanych własności organoleptycznych. Dodatkowo, zapotrzebowanie na związki chloru, które są dozowane do wody w celach bakteriostatycznych, jest o wiele mniejsze, a ewentualny zapach jest z niej całkowicie usuwany. Można by długo wymieniać korzyści, jakie płyną z zastosowania ozonu do produkcji wody. Jednak to, że jest to ekologiczny utleniacz, który powstaje z powietrza i tlenu, a po procesach rozkłada się do nich powtórnie, nadaje mu specjalną rangę wśród najmocniejszych substancji utleniających.

5. Bibliografia

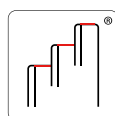
- [1] Andersen H. R., Andre K., Antoniou M. G., Sichel C.: *Novel pre-treatments to control bromate formation during ozonation*, Journal of Hazardous Materials, 2016, s. 452-459.
- [2] Biń A. K.: *Ozon w środowisku wodnym*, w: Perkowski J., Zarzycki R. (red.) *Występowanie i właściwości ozonu*, Polska Akademia Nauk Oddział w Łodzi Komisja Ochrony Środowiska, Łódź 2005, s. 156-174.
- [3] Gorczyca B., Sadrnourmohamadi M.: *Effects of ozone as a stand-alone and coagulation-aid treatment on the reduction of trihalomethanes precursors from high DOC and hardness water*, Water Research Vol. 73, 2015, s. 171-180.
- [4] Guo Q., Wang Ch., Xia P., Yang K., Yang M., Yu J., Yu Z., Zhang D., Zhang Y.: *Comparison of micropollutants' removal performance between pre-ozonation and post-ozonation using a pilot study*, Water Research, 2016, s. 147-153.
- [5] Hua G., Reckhow D. A.: *Effect of pre-ozonation on the formation and speciation of DBPs*, Water Research 47 (2013), s. 4322-4330.
- [6] Huang W. J., Tsai Y. Y., Chu Ch.: *Evaluation of disinfection by-products formation during ozonation of bromide containing groundwater*, Journal of Environmental Science and Health, Part A – Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, vol. A38, no. 12, 2013, 2919-2931.
- [7] Jodłowski A.: *Ozon jako środek wspomagający koagulację*, Ochrona Środowiska, 1996, s. 7-13.
- [8] Kowal A. L., Świdarska-Bróz M.: *Oczyszczanie wody*, PWN Warszawa-Wrocław 2000, s. 363-372.
- [9] Muszanski R.: *Ogólne zasady projektowania instalacji oczyszczania wody, w których ozon jest zaawansowanym utleniaczem*, Symposium Ogólnokrajowe Hydroprotekcja XVIII 2015, Krynica – Zdrój, 16-18 czerwca 2015 r., 93-107.
- [10] Muszański R.: *Ozonowanie wody – Ogólne zasady projektowania instalacji oczyszczania wody i ścieków z zastosowaniem ozonu*, Zeszyt Specjalny Izby Gospodarczej „Wodociągi Polskie”, Bydgoszcz 2015.
- [11] Rakness K. L.: *Ozone in Drinking Water Treatment*, American Water Works Association 2005, 1-2, 46-49, 109-112.
- [12] Sawniak W.: *Badania nad zastosowaniem wodorotlenku żelazowego do usuwania dużych ilości manganu z wód podziemnych*, Zesz. Nauk. Politechniki Śląskiej nr 1053, Gliwice 1990, s. 59-61.
- [13] Zanacic E., Stavrinides J., McMartin D. W.: *Field-analysis of potable water quality and ozone efficiency in ozone-assisted biological filtration systems for surface water treatment*, Water Research, vol. 104, 2016, 397-407.
- [14] Zimoch I., Natonek J.: *Wykorzystanie ozonu w podnoszeniu bezpieczeństwa eksploatacji sieci wodociągowej*, Instal, 5 (384) 2017, Ośrodek Informacji „Technika instalacyjna w budownictwie”, Warszawa, 34-38.

mgr inż. Robert Muszański

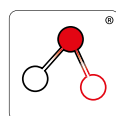
Wofil Ozone Technology



WWW.WOFIL.PL • 18 414 00 60



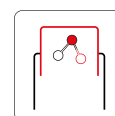
WIELOSTOPNIOWE
KOLUMNY
KONTAKTOWE



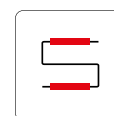
OZONATORY
HYBRYDOWE
OZONATORY
PLAZMATYCZNE



SPID MOBILNY
SYSTEM PŁUKANIA
I DEZYNFEKCJI
OZONEM



RECYKL OZONU
GAZOWEGO



LAMPY UV