

Ozonizace organických mikropolutantů při úpravě podzemní vody

PETR DOLEJŠ, JAN TŘÍSKA

Klíčová slova

Ozonizace - úprava vody - mikropolutanty - fluoranthen

Souhrn

Po ozonizaci různými dávkami ozónu byly analyzovány organické mikropolutanty. Porovnáním chromatogramů se ukázalo, že ozonizací vznikají látky, které v původní vodě přítomny nebyly. V surové vodě byly nalezeny substituované fenoly, derivát hydroxyanisolu, derivát hydrochinonu, diethylftalát a siloxany. V ozonizované vodě byly nalezeny kyslíkaté látky, zejména vyšší alkoholy a kyseliny, které by mohly vznikat ozonizací a rozkladem ozonidů. Ukazuje se, že ozonizací v určitém oboru dávek se mohou dokonce koncentrace některých mikropolutantů ve vodě zvyšovat oproti dávkám nižším či oproti surové vodě. Teprve velice razantní ozonizace dávkou 7,6 mg/l poskytuje nízké zbytkové koncentrace uváděných mikropolutantů.

Ozonizace při úpravě vody

Ozón ve vodě reaguje s přítomnými látkami několika způsoby. Buď se jedná o reakci s molekulárním ozónem (ta je selektivnější) nebo o reakci s radikálem OH[•] po rozpadu molekuly O₃. Rozpad molekulárního ozónu je také stimulován reakcí s Fe^{II} nebo některými typy organických látek. Naopak hydrogenuhličitany a uhličitany, některé alkoholy apod. působí inhibičně. Např. 1 mmol uhličitany v přírodní vodě silně omezí rozklad ozónu a vede ke tvorbě odlišných vedlejších produktů ozonizace. Důvodem je také to, že uhličitany a hydrogenuhličitany působí jako "lapače" radikálů OH[•] (Reckhow et al. 1993).

Molekula ozónu se vyskytuje ve dvou základních rezonančních formách (O=O-O, resp. O-O-O, v prvním případě je dipól tvořen prostředním a krajním atomem kyslíku, v druhém pak dvěma krajními atomy, jak vyplývá ze struktury obou forem). Tato struktura určuje chování ozónu jako dipólu, elektrofilního i nukleofilního činidla. S organickými látkami ve vodě tedy ozón reaguje třemi způsoby. Reakcí dipolární molekuly ozónu s nenasycenou vazbou C=C vzniká meziprodukt s charakteristickým kruhem COCOO, což je produkt 1-3 dipolární cyklo-adice molekuly ozónu na dvojnou vazbu uhlovodíku, který se dále rozpadá na karbonylovou sloučeninu (aldehyd nebo keton) a hydroxyhydroperoxid, který odštěpením H₂O₂ tvoří další karbonylovou sloučeninu (Langlais et al. 1991). Vznikající aldehydy představují jednu ze skupin vedlejších produktů ozonizace. Podle Paode et al. (1997) se u většiny vod jedná o tvorbu formaldehydu, acetaldehydu, glyoxalu, a methylglyoxalu. Dalšími typy reakcí jsou nukleofilní a elektrofilní reakce. Druhá z nich je charakteristická pro aromatické látky substituované v ortho a para polohách (-NH₂, -OH apod.)

Ozonizace a koagulace

Na konci 70. a začátku 80. let se v západní Evropě velmi rozšířilo využití tzv. mikroflokulace. Jedná se v podstatě o klasické technologické schéma úpravy vod, na jehož začátek je zařazena ozonizace. Na rozdíl od dřívějšího využití ozónu výhradně jako předoxidantu, vyžaduje mikroflokulace menší dávky (asi 0,5 - 1,5 mg/l). Pozorování ukazují, že tyto relativně malé dávky pozmění organické látky (nedochází k jejich úplné destrukci), což mnohdy vede ke snížení potřebných dávek koagulantu. Obliba tohoto procesu v Evropě vychází ze zkušenosti, že finanční výhody, získané úsporou koagulantu spojenou navíc s jinými jevy (např. předoxidace, zlepšení biodegradability, desinfekce apod.), převyšují náklady na vybudování a provoz ozonizační stanice.

Zkušenosti z Evropy také ukázaly, že předozonizace při dvoustupňové úpravě, tedy před koagulací a sedimentací, může zlepšit následnou koagulaci pouze u některých typů vod. Avšak i když se jedná o vody, u kterých ke zlepšení dojde, sezónní kolísání kvality vody může způsobit malou efektivitu předozonizace. Přidáme-li k tomu potíže s hledáním optimální dávky koagulantu, optimální dávky ozónu a vhodného pH pro koagulaci, dostáváme se do velkých potíží s optimalizací procesu. Každodenní úprava podmínek na způsob provádění koagulačních testů v kádinkách je těžce proveditelná. Ve Francii na zá-

kladě několikaletých experimentů pro tyto účely vytvořili empirický model pro jednu z úpraven vody pro Paříž. Jedná se ale o model zcela empirický a tudíž nepřenositelný na jiné podmínky. Podobný model, či alespoň jisté vodítko pro optimalizaci provozu technologické linky, by bylo pochopitelně možné sestavit i pro naše úpravy s instalovanou předozonizací.

Při experimentech s úpravou vody z jezera Erie (USA) se ukázalo, že u této vody (poměrně nízká hodnota TOC i zákalu) předozonizace nesnižuje hodnoty TOC ani délku filtračního cyklu a v některých případech může negativně ovlivnit sedimentaci vloček. Na druhé straně významně snižuje koncentrace některých nežádoucích látek, např. bromchloroacetic kyseliny (Pizzi a Rodgers 1997).

Na rozdíl od Evropy, ve Spojených státech se použití ozónu soustředilo na aplikaci jako předstupeň přímé filtrace. Předozonizace se projevila jako jednoznačně lepší stupeň předúpravy než předchlorace. Pokles zákalu byl u filtrované vody zaznamenán už za 20 minut po zařazení ozonizace (Reckhow et al. 1993).

Žádoucí účinky ozónu byly pozorovány při filtraci přes písek, antracit a u dvoustupňových filtrů pro jakékoliv dávky koagulantu. Se zvyšujícími dávkami ozónu až do 1,9 mg/l docházelo ke snížení zákalu. Ve srovnání s předchlorací se snížila potřebná dávka koagulantu a zvýšila účinnost odstranění zákalu. Srovnáním koncentrací zachycených částic v prací vodě u filtrů bez a s předozonizací se jasně potvrdila vyšší účinnost procesu s předozonizací. Lepší flokulace byla u předozonizované vody zachytitelná i vizuálně. Předozonizace také snížila dobu zapracování filtru (Reckhow et al. 1993).

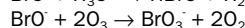
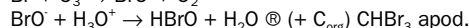
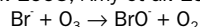
Siddiqui et al. (1997) uvádějí srovnání účinnosti odstranění rozpuštěného organického uhlíku pro pořadí v technologickém schématu ozonizace-koagulace a koagulace-ozonizace. Postozonizace vykazuje vyšší účinnost (54 % proti 48 %) odstranění C_{org} a zvýšení biodegradability zbytkového organického uhlíku. Inkubační vzorků ozonizované přírodní vody obsahující organický uhlík bylo prokázáno silné zvýšení podílu biologicky rozložitelného uhlíku ve srovnání se srovnávacím vzorkem téže vody bez ozonizace (Goel et al. 1995). To však má potenciálně výrazně negativní vliv na změny kvality vody v distribuční síti.

Becker a O'Melia (1996) uvádějí, že při použití samotného hlinitého koagulantu ovlivnila ozonizace proces koagulace nepříznivě. Mikroflokulace byla pozorována pouze na některých úpravách a ke snížení potřebné dávky koagulantu nedošlo.

Celkově lze říci, že nejlepšími výsledky s předozonizací je dosahováno při jednostupňové koagulační filtraci na dvoustupňových filtrech, např. antracit - písek. Předozonizace umožňuje snížení dávky koagulantu a zvýšení filtrační rychlosti. Jako smysluplné se zařazení předozonizace jeví tam, kde se vyskytují vody s vyšším obsahem rozpuštěného organického uhlíku, vyšším obsahem vápníku a hořčíku a vyšším zákalem (Becker a O'Melia 1996).

Nežádoucí produkty ozonizace

Jedním z nežádoucích účinků ozonizace je tvorba hygienicky velmi nebezpečných bromičnanů oxidací bromidů podle rovnice (Reckhow et al. 1993, Amy et al. 1997):



Karimi et al. (1997) uvádějí výsledky experimentů s ozonizací podzemní vody spojenou s dávkováním peroxidu. Při počáteční koncentraci Br⁻ 0,21 mg/l byla pozorována tvorba bromičnanů v koncentracích 0,029 - 0,11 mg/l. U kombinace O₃/H₂O₂ dochází podle von Guntena (1996) k nárůstu koncentrace bromičnanů v případě, že je zbytková hodnota ozónu udržována na konstantní hodnotě. Naopak, je-li konstantní dávka ozónu, koncentrace bromičnanů klesá. V každém případě jsou však při kombinaci O₃/H₂O₂ koncentrace vznikajících bromičnanů nižší než u samotného ozónu. Ke tvorbě bromičnanů dochází pouze při oxidaci ozónem a méně také plynným chlórem. Alternativním desinfekčním, resp. oxidačním činidlem je oxid chloričitý, který neoxiduje HBrO na bromičnan (Nawrocki a Biłozor 1997).

Ozonizace vody předchází nebezpečí tvorby THM, ke kterému by jinak docházelo při chloraci. U vod obsahujících bromidy však může dojít ke vzniku bromovaných organických látek. Tyto vedlejší produkty desinfekce mají stejně jako THM nebo organohalidy obsahující brom karcinogenní, teratogenní a mutagenní účinky. Pokud je ale chlorována voda po předchozí ozonizaci (což je při desinfekci pitné vody ve vodárenství častý případ), mohou vznikat při následné chloraci při určitých dávkách ozónu vyšší koncentrace THM než bez ozonizace (Janda a Strnadová 1982). Tento jev se zpravidla vysvětluje tím, že při aplikaci nižších dávek ozónu dochází oxidačním působením ke vzniku vyšších koncentrací prekursorů THM než ve vodě před ozonizací.

Optimální sekvence dávkování činidel

Otázka optimalizace uspořádání technologické linky s ozonizací je velmi komplikovaná. V dostupné odborné literatuře se v podstatě nevyskytují souhrnná data, která by zobecňovala jednotlivé empirické výsledky. V každém jednotlivém případě je totiž tolik proměnných, že možnost smysluplného odhadu obecných trendů je téměř nulová. Na průběh procesu úpravy a jeho účinnosti pro jednotlivé ukazatele mají značný vliv fyzikální vlastnosti a složení upravované vody, dávka a druh koagulantu, dávka ozónu, hydraulické podmínky procesu, eventuelní dávkování doplňkových činidel, použité technologie apod. Situaci komplikuje i fakt, že ozón ovlivňuje účinnost většiny jmenovaných faktorů, ovšem ve vzájemné závislosti. Nejspolehlivější a prakticky jedinou použitelnou metodou pro zjištění dávky a místa zaústění pro jednotlivá činidla je proto výzkum s konkrétní vodou a různými variantami uspořádání stávající technologické linky.

Výsledky studia ozonizace vzorků podzemních vod

Ozonizace a stanovení fluoranthenu a metodika laboratorních experimentů

O odstraňování fluoranthenu z podzemních vod oxidací ozónem není ve světové literatuře žádná zmínka. Není tedy k dispozici ani přibližná analogie, ze které by se mohlo vycházet při návrhu nejen provozních parametrů, ale dokonce ani laboratorních pokusů. Proto je jedinou cestou řešení problematiky vlivu ozonizace na zbytkové koncentrace fluoranthenu provedení podrobných laboratorních experimentů "od samého počátku".

Stanovení fluoranthenu a ostatních polyaromatických uhlovodíků spočívalo v extrakci vody dichlormethanem a analýze extraktů kapilární plynovou chromatografií ve spojení s hmotnostní spektrometrií na přístroji Finnigan GCQ. Analýzy PAU byly prováděny technikou MS/MS za těchto podmínek: kolona DB-XLB, délka 30 m, vnitřní průměr 0,25 mm, tloušťka filmu stacionární fáze 0,1 µm. Lineární rychlost helia 40 cm/sec. Teplotní program 60 °C-20 °C/min.-180 °C-2 °C/min.-275 °C. Kvalitativní a kvantitativní analýza byla provedena srovnáním se standardem směsi polyaromatických uhlovodíků PAH-Mix 9 (Dr. Ehrenstorfer). Metoda MS/MS je zhruba stejně citlivá jako metoda SIM (single ion monitoring), ale poskytuje navíc spektrální informace, které mohou sloužit k potvrzení totožnosti analytu. U polyaromatických uhlovodíků tato možnost nejde zcela využít, protože nejintenzivnější ion ve spektru je molekulární a intenzita ostatních iontů vznikajících rozpadem iontu molekulárního je mnohem nižší a většinou pro identifikaci ne zcela signifikantní. V ideálních podmínkách je možno stanovit pomocí této techniky 0,02 ng jednoho polyaromatického uhlovodíku v nástríku a uvažujeme-li, že extrakt 1 l vody zahustíme až na 100 µl a nastříkneme-li do přístroje 1 µl, dostáváme pro detekční limit metody hodnotu 2 ng/l jednoho polyaromatického uhlovodíku.

Dva litry surové vody byly v ozonizačním reaktoru napřed provzdušněny do úplného nasycení vody kyslíkem. Důvodem pro tento krok byla snaha maximální možnou měrou simulovat procesy, které probíhají (či by mohly probíhat) na konkrétní úpravě vody. Tímto postupem bude oxidována velká část dvojmocného železa vzdušným kyslíkem. S ohledem na dobrou funkci současně aerace by pravděpodobně oxidace veškerého železa ozónem byla v tomto případě zbytečně drahá. Po pěti minutách od provzdušnění byl do ozonizačního reaktoru zaveden ozón.

Koncentrace O₃ v ozonovaném vzduchu byla konstantní, dávka ozónu byla určena dobou ozonizace. Vro zde prezentované úvodní pokusy byly použity dávky ozónu 1.5; 3.0 a 4.5 mg/l. Po ozonizaci byla vyvolčovaná železitá suspenze ponechána sedimentovat po dobu 30 minut a poté byl 1 litr ozonizovaného vzorku dekantován do vzorkovací skleněné láhve. Naplněné vzorkovací láhve byly přechovávány v ledničce až do doby transportu a analýzy vzorků.

Provedené experimenty prokázaly, že při likvidaci tohoto znečištění nelze spoléhat na ozonizaci jako na postačující technologický stupeň pro případné odstraňování uvedeného typu znečištění. Potřebné dávky ozónu by byly nereálně vysoké a také potřebná doba zdržení před filtrací by byla neúměrně dlouhá. Nicméně naměřené výsledky by mohly vyvolat domněnku, že aplikace ozónu v tomto případě je naprosto bezproblémová a jednoznačně pozitivní. V další části příspěvku se podíváme na to, jak se bude při ozonizaci chovat jiný typ surové vody.

Výsledky analýz organických mikropolutantů ve vzorcích surové a ozonizované vody

Směsný vzorek podzemních zdrojů byl odebrán z provozu úpravní po aeraci provzdušňovací typu Inka. Vzorek byl podroben ozonizaci různými dávkami ozónu. Poté byly analyzovány organické mikropolu-

Tabulka 1. Výsledky stanovení fluoranthenu v podzemní vodě a vliv ozonizace různými dávkami na tyto koncentrace

| Vzorek vody | Dávka ozónu (mg/l) | Koncentrace fluoranthenu (ng/l) |
|--------------|--------------------|---------------------------------|
| PV 24 surová | - | 343 |
| PV 24 | 1,5 | 255 |
| PV 24 | 3,0 | 187 |
| PV 24 | 4,5 | 141 |

tanty. Porovnáním originálních chromatogramů, které zde pro nedostatek místa nelze uvést, bylo na první pohled zřejmé, že ozonizací vznikají látky, které v původní vodě přítomny nebyly. V surové vodě byly nalezeny substituované fenoly, derivát hydroxyanisolu, derivát hydrochinonu, diethylftalát a siloxany. V ozonizované vodě byly nalezeny kyslíkaté látky, zejména vyšší alkoholy a kyseliny (heptadekanol a kyselina palmitová), které by mohly vznikat ozonizací a rozkladem ozonidů. Ukazuje se však, že jednoduchý úbytek koncentrace jedné složky ozonizací, jak bylo uvedeno v **tabulce 1** pro fluoranthen, kdy platí, že čím více ozónu tím méně organického mikropolutantu, není vždy platným univerzálním pravidlem.

Tabulka 2. Stanovení koncentrace polyaromatických uhlovodíků v surové vodě a po ozonizaci

Koncentrace jsou uvedeny v (ng/l). Ozonizován byl směsný vzorek podzemních zdrojů odebraný z provozu úpravní po aeraci provzdušňovací typu Inka.

| Polyaromatický uhlovodík | Surová voda | Dávka ozónu (mg/l) | | | | |
|--------------------------|-------------|--------------------|------|------|------|------|
| | | 0,3 | 0,6 | 1,1 | 3,2 | 7,6 |
| Naftalen | 50,6 | 20,7 | 50,9 | 36,5 | 32,3 | 27,8 |
| Acenaften | 3,9 | 0,5 | 1,4 | 9,0 | 2,5 | 1,9 |
| Fluoren | 4,3 | 3,6 | 3,6 | 5,8 | 2,6 | 1,8 |
| Fenanthren | 10,7 | 12,3 | 11,2 | 9,2 | 5,9 | 3,8 |
| Fluoranthen | 3,5 | nd | 2,3 | nd | 4,7 | nd |
| Pyren | 7,0 | 2,9 | 2,8 | 4,2 | 5,2 | 2,7 |
| Benzo[a]anthracen | 5,4 | nd | nd | 2,6 | 2,5 | nd |
| Chrysen | 3,7 | nd | nd | 3,0 | 2,4 | nd |
| Benzo[b]fluoranthen | nd | nd | nd | nd | 3,7 | nd |
| Benzo[k]fluoranten | nd | nd | nd | nd | 3,6 | nd |
| Benzo[a]pyren | nd | nd | nd | nd | 2,6 | nd |
| Indeno[123cd]pyren | nd | nd | nd | nd | 4,1 | nd |
| Dibenzo[ah]anthracen | nd | nd | nd | nd | 7,8 | nd |
| Benzo[ghi]perylen | nd | nd | nd | nd | 6,5 | nd |

nd - nejištěno

Detekční limit metody 2 ng/l

Tabulka 2 ukazuje škálu vybraných identifikovaných organických mikropolutantů jednak v surové vodě, jednak po ozonizaci různými dávkami ozónu. U těchto látek se ukazuje, že ozonizací v určitém oboru dávek se mohou dokonce koncentrace těchto látek ve vodě zvyšovat oproti dávkám nižším či oproti surové vodě. Tyto látky vznikají štěpením a dalšími přeměnami z jiných organických látek přítomných v systému. Teprve velice razantní ozonizace dávkou 7,6 mg/l poskytuje (v tomto případě jen s výjimkou naftalenu) velice nízké zbytkové koncentrace uváděných mikropolutantů.

Z toho vyplývá, že používání ozonizace v technologickém schématu na konkrétním zdroji vody může mít svá úskalí a vždy by mělo být technologicky a předprojektově dobře připraveno a provozně optimalizováno. Jako téměř u všech technologických procesů i v případě ozonizace platí, že nesprávné používání určitého technologického postupu může na upravovanou vodu působit nejenom pozitivně, ale také negativně.

Závěry

Použití ozónu v technologii úpravy pitné vody je jednou z dobrých možností zkvalitnění technologické linky. Jako u jiných technologických operací je však nezbytné i ozonizaci do souboru úpravárenských procesů dobře zakomponovat, aby nejenom plnila očekávané cíle, ale aby bylo zajištěno že nebude generovat větší nebo menší sekundární kvalitativní problémy. Rozhodně nelze jakýkoliv úpravárenský proces, ozonizaci nevýmaje, považovat za univerzální všelék a ordínovat ji bez předchozí důkladné rozvahy podložené experimentálním měřením. To ale platí o všech technologických procesech úpravy vody.

Poděkování

Práce jednoho z autorů (J.T.) byla podpořena grantem GA ČR 104/99/1469.

Literatura

- [1] Amy G. L., Westerhoff P., Minear R. A., Song R. (1997): *Formation and Control of Brominated Ozone By-Products*, AWWA and AWWA Research Foundation, Denver, Colorado.
- [2] Becker W. C., O'Melia C. R. (1996): *Optimizing Ozonation for Turbidity and Organics (TOC) Removal by Coagulation and Filtration*, AWWA and AWWA Research Foundation, Denver, Colorado.
- [3] Goel S., Hozalski R. M., Bouwer E. J. (1995): Biodegradation of NOM: effect of NOM source and ozone dose, *J. AWWA*, Vol. 87, No. 1, 90 - 105.
- [4] von Gunten U., Bruchet A., Costentin E. (1996): Bromate formation in advanced oxidation processes, *J. AWWA*, Vol. 88, No. 6, 53 - 65.
- [5] Janda V., Strnadová J. (1982): Vliv chloraminace a předozonizace na tvorbu chloroformu při úpravě huminových vod. *Vod. hosp.* Vol. B32, č.1, 13-16.
- [6] Karimi A. A., Redman J. A., Glaze W. H., Stolarik G. F. (1997): Evaluating an AOP for TCE and PCE removal, *J. AWWA*, Vol. 89, No. 8, 41 - 83.
- [7] Langlais B., Reckhow D. A., Brink D. R. (1991): *Ozone in Water Treatment, Application and Engineering*, Chelsea, Mich, AWWA Research Foundation (Denver, Colo.) and Lewis Publishers, Inc.
- [8] Nawrocki J., Bilozor S. (1997): Brominated oxidation by-products in drinking water treatment, *J. Water SRT - Aqua* Vol. 46, No. 6, 304 - 323.
- [9] Paode R. D., Amy G. L., Krasner S. W., Summers R. S., Rice E. W. (1997): Predicting the formation of aldehydes and BOM, *J. AWWA*, Vol. 89, No. 6, 79 - 93.
- [10] Pizzi N. G., Rodgers M. L. (1997): Preliminary testing for control of DBPs in Cleveland, *J. AWWA*, Vol. 89, No. 8, pp. 78 - 87.
- [11] Reckhow D. A., Edzwald J. K., Tobiason J. E. (1993): *Ozone as an aid to coagulation and Filtration*, AWWA and AWWA Research Foundation, Denver, Colorado.
- [12] Siddiqui M. S., Amy G. L., Murphy B. D. (1997): Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources, *Wat. Res.* Vol. 31, No. 12, pp. 3098 - 3106.

Ing. Petr Dolejš, CSc.
W&ET Team, Box 27, Písecká 2,
370 11 České Budějovice
e-mail: p.dolejs@worldonline.cz
fax: +420-38-5522109, mobil: +420-603-440922

Doc. Ing. Jan Tríska, CSc.
Ústav ekologie krajiny AV ČR,
Braníšovská 31, 370 05 České Budějovice
e-mail: triska@entu.cas.cz

Key words

Ozonization - water treatment - micropollutants - fluoranthen

Ozonation of Organic Micropollutants in Ground Water Treatment (Dolejš P., Tríska J.)

Organic micropollutants were analysed after ozonation of ground water with different ozone dosages. After ozonation, organic substances, which were not present in original samples were detected. Certain range of ozone dosages applied could generate higher concentrations of some micropollutants or other substances, which were not present in the raw water. Ozone dose as high as 7,6 mg/l was effective to remove most of the organic micropollutants from the raw water tested.