

**Robert MUSZAŃSKI<sup>1</sup>**  
**Roman ZARZYCKI<sup>2</sup>**  
**Sławomir IMBIEROWICZ<sup>3</sup>**

*Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska  
ul. Stefana Żeromskiego 116,  
90-924 Łódź<sup>1,2,3</sup>*

## **RECYKL OZONU GAZOWEGO W TECHNOLOGII UZDATNIANIA WODY**

### **RECYCLE OF OZONE GAS IN WATER TREATMENT TECHNOLOGY**

#### *Streszczenie*

*W artykule przedstawiono nową technologię wykorzystującą ozon desorbujący w procesach ozonowania pośredniego do wstępnego utleniania wody surowej. Istota technologii polega na mieszaniu filtrowanego powietrza z ozonem desorbującym i wprowadzaniu go do aeratorów napowietrzających wodę surową. Efektywność działania takiej mieszaniny jest wysoka a koszt jej produkcji niewielki. Zastosowanie aktywnej mieszaniny powietrza i ozonu w procesach wstępnego utleniania zmniejsza zapotrzebowanie na energię, ogranicza możliwość tworzenia się produktów ubocznych ozonowania oraz redukuje ilość dozowanych koagulantów.*

*Słowa kluczowe: ozon, utlenianie wstępne, aerator, produkty uboczne ozonowania*

#### *Summary*

*The article describes new technology, using desorbing ozone gas in processes of main ozonation to pre oxidise raw water. The essence of technology involves mixing filtrated air with desorbing ozone and introducing it to aerators, oxidising raw water. Performance of such mixture is high and cost of production is low. Using active mixture of air and ozone in pre oxidation processes lowers energy demand, limits the possibility of ozonation by-products formation and reduces the amount of dosed coagulants.*

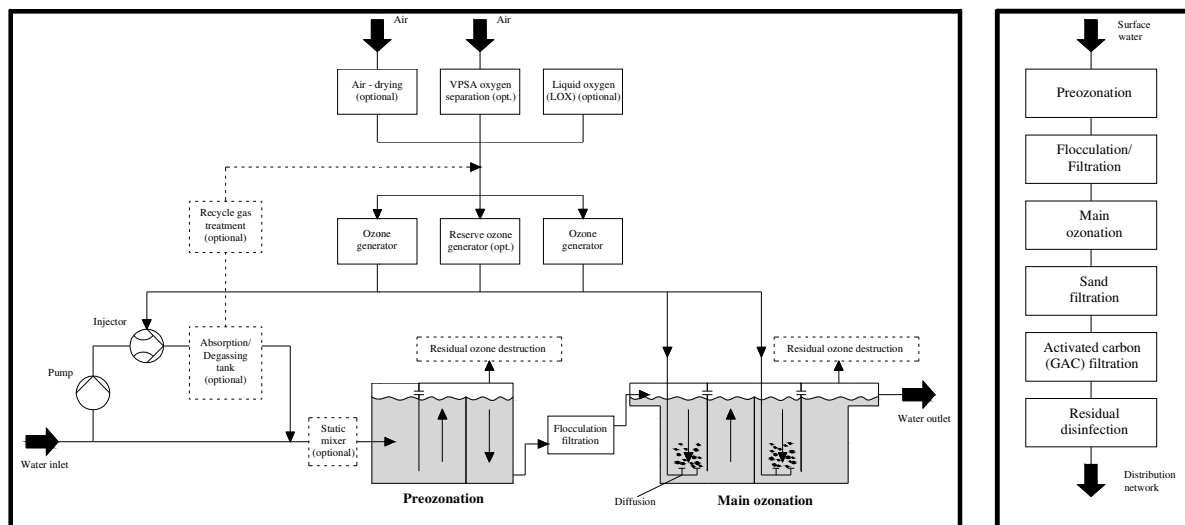
*Keywords: ozone, pre oxidation, aerator, ozonation by-products*

## 1. Wstęp

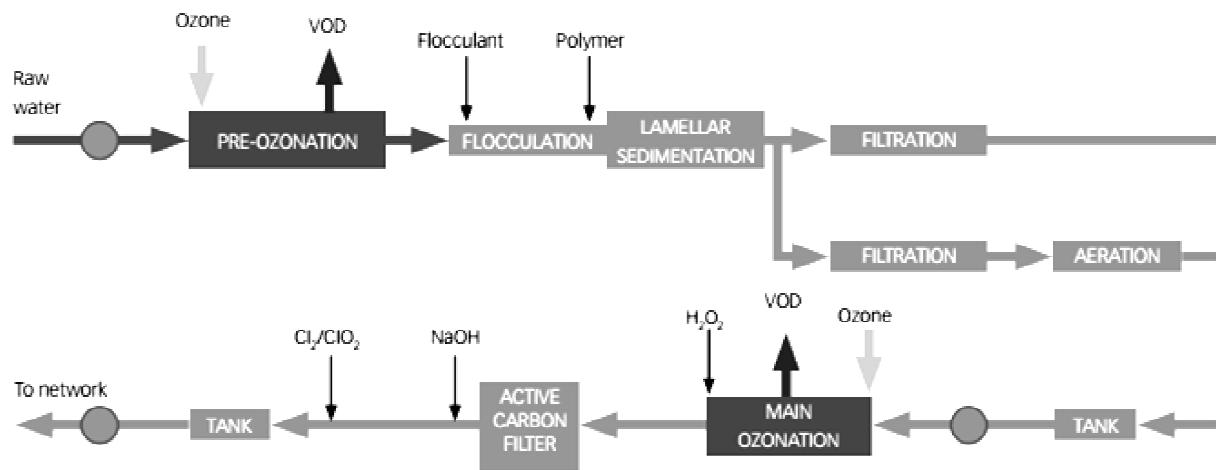
W technologii uzdatniania wody procesy ozonowania występują jako ozonowanie wstępne i ozonowanie pośrednie. Ozonowanie wstępne prowadzone jest przeważnie na wodzie surowej przed podstawowymi procesami uzdatniania wody, natomiast ozonowanie pośrednie prowadzone jest po procesach koagulacji i filtracji pierwszego stopnia na piaskach kwarcowych w celu utlenienia zanieczyszczeń i związków występujących w wodzie. Coraz rzadziej stosuje się ozonowanie pośrednie w celach dezynfekcyjnych. Zasada ta jest stosowana w większości wypadków dla wód podziemnych i powierzchniowych. W wodach podziemnych ozonowanie wstępne ma na celu utlenienie żelaza, arsenu i innych związków, aby po pierwszym stopniu filtracji zmniejszyć zapotrzebowanie na ozon do utleniania innych związków lub w celach dezynfekcyjnych. W wodach powierzchniowych ozonowanie wstępne ma na celu utlenienie i wytrącenie związków żelaza i manganu z wody, obniżenie jej barwy, poprawę własności organoleptycznych (smaku i zapachu), wzrost skłonności do procesów koagulacji [9], obniżenie potencjału tworzenia się THM-ów z wyjątkiem wód o niskiej twardości [8, 10], utlenienie związków nieorganicznych (np. cyjanków, siarczków, azotynów), które w prosty sposób zostaną usunięte na kolejnych etapach oczyszczania wody. Ozonowanie pośrednie w wodach podziemnych prowadzimy w celu utlenienia związków manganu pochodzenia organicznego, azotu (w postaci azotynów) oraz innych substancji trudno utleniających takich jak : związki fenolu, rozpuszczalniki, TRI, TETRA [1] oraz inne zanieczyszczenia organiczne. 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 [11], obniżania wartości ChZT, przemiany związków organicznych w formy biodegradowalne, utlenienia związków kompleksowych (takich jak EDTA lub NTA), obniżenia zawartości rozpuszczonego węgla organicznego, dzięki czemu możemy zmniejszyć wielkości dawek chloru stosowanych do utrzymania bakteriostatyczności wody w sieciach wodociągowych.

## 2. Technologia standardowa

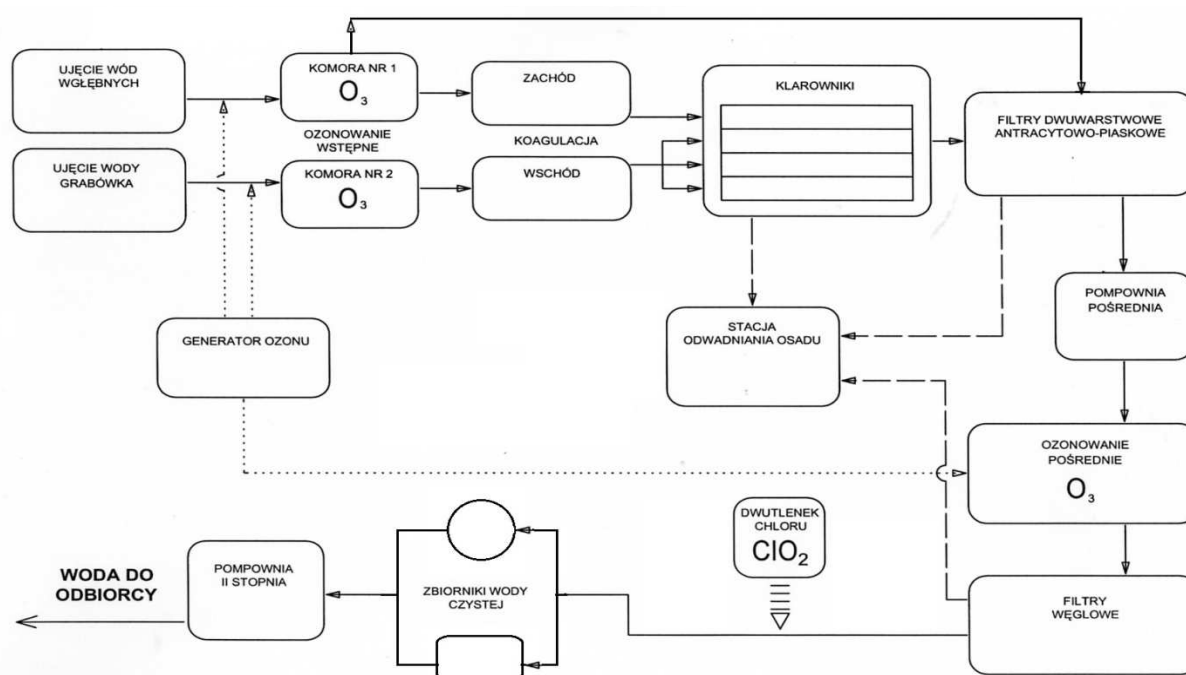
Zastosowanie ozonu do uzdatniania wody w zależności od jej matrycy ma odzwierciedlenie w procesach technologicznych stosowanych na danej stacji uzdatniania. Różne firmy specjalistyczne dostarczają kompleksowe rozwiązania technologii ozonowania wody wykorzystywane na stacjach uzdatniania wody i modyfikowane w zależności od jakości wody surowej. Podstawowe dwa schematy technologiczne przedstawione są na rysunkach 1 i 2, a przykład technologii ilustruje rysunek 3.



Rys 1 . Procesy technologiczne oczyszczania wody z zastosowaniem ozonu  
 Fig. 1 Water treatment processes using ozone.



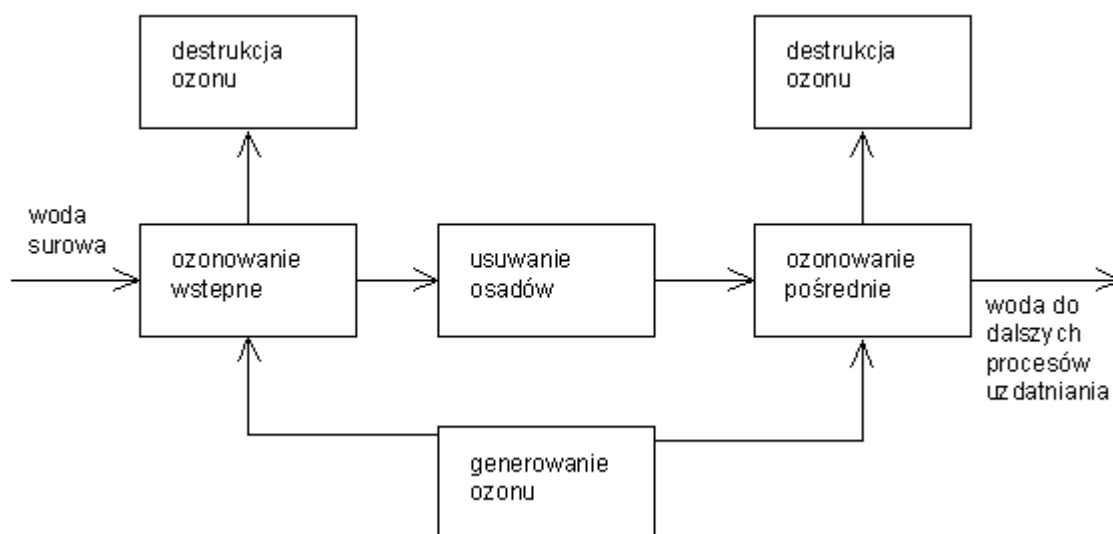
Rys 2. Dozowanie ozonu na kolejnych etapach oczyszczania wody z jednoczesną destrukcją ozonu zdesorbowanego  
 Fig. 2 Dosing ozone on consecutive steps of water treatment with simultaneous destruction of desorbed ozone



Rys. 3. Technologia uzdatniania wody w wodociągach w Płocku  
 Fig. 3 Water treatment technology in Płock waterworks

Gdyby analizować tylko procesy ozonowania to, schematy technologiczne dobrze ilustruje rys. 4.

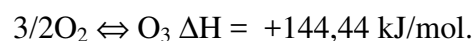
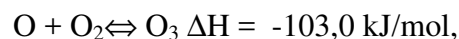
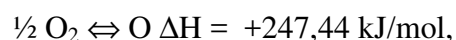
Dozowanie ozonu do komór kontaktowych na poszczególnych etapach przeprowadzane jest za pomocą wody ozonowanej lub ozonu gazowego. Jest to tzw. pełne ozonowanie oczyszczanej wody. Śladowe ilości ozonu znajdujące się w mieszaninie powietrzno-ozonowej nad lustrem wody w komorze ozonowania wstępnego są usuwane przez wyrzutnie do atmosfery. Natomiast ozon resztkowy o większym stężeniu znajdujący się w mieszaninie powietrzno-ozonowej nad zwierciadłem wody w komorach ozonowania pośredniego jest całkowicie „niszczony” w termicznym destruktorze i do atmosfery odprowadzane jest czyste powietrze [2]. Rozkład na drodze termicznej jest ze względów energetycznych coraz rzadziej stosowany, gdyż wymaga on stosowania temperatury ok. 310°C. Ostatnio coraz częściej stosowane są destrukторы wypełnione tlenkiem manganu, które samoczynnie rozgrzewają się wydzielającym się ciepłem rozpadu ozonu do temperatury około 60°C. Ozon przechodząc przez masę kontaktową rozkłada się do tlenu.



Rys. 4. Istota procesów ozonowania w technologii wody

Fig. 4 The essence of ozonation processes in water treatment technology

Ozon jest bardzo aktywnym utleniaczem. Jego powstanie i rozpad opisują równania:



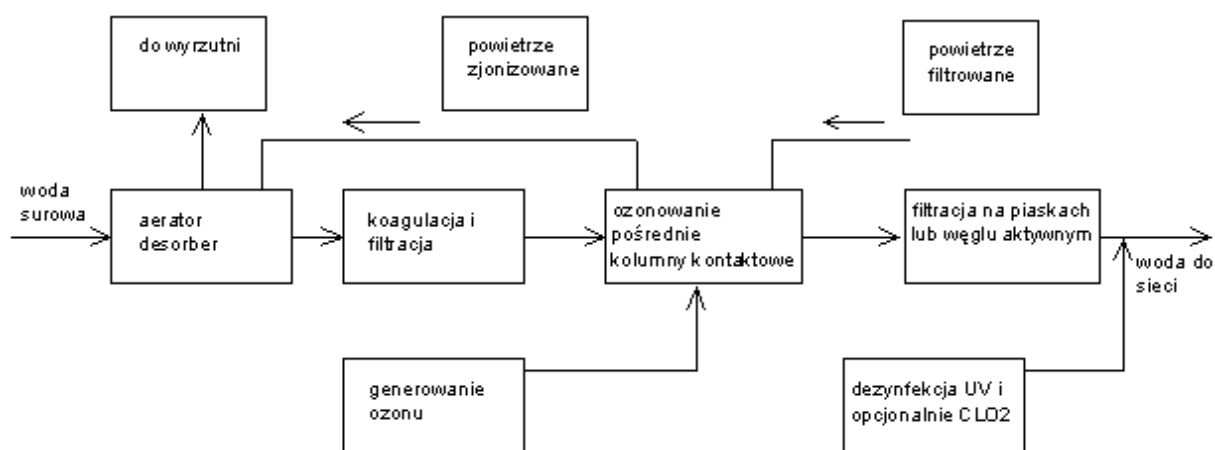
W równaniach podane są efekty cieplne reakcji z których wynika, że synteza ozonu wymaga wydatkowania dużej ilości energii [3]. Źródłem energii, która czyni możliwym dysocjację tlenu cząstkowego w rodnik tlenu, mogą być elektrony, pochodzące z cichych wyładowań koronowych lub barierowych o wysokich napięciach. Część potrzebnej do tego celu energii zostaje wyzwolona z cząsteczki tlenu w trakcie jej rekombinacji w postaci ciepła, którego nadmiar musi być poprzez schłodzenie odprowadzony z układu. Z technologicznego punktu widzenia ozon ma dwie charakterystyczne cechy. Jest stosunkowo drogim związkem i jest utleniaczem nieselektywnym, reaguje z większością związków i organizmów zawartych w wodzie surowej, przy czym szczególnie szybko reaguje ze związkami, łatwo utleniającymi np. żelazem. Te dwie cechy ozonu wskazują, że winien być stosowany w jak najmniejszych ilościach i stężeniach. Nadmiar ozonu sprawia, że obok możliwości wystąpienia reakcji niepożądanych (np. powstawanie bromianów) [6, 7], cena wody użytkowej rośnie. Koszt wyprodukowania ozonu a następnie destrukcji części ozonu sprawia, że koszt ceny wody staje się wyższy a ponadto technologia traci charakter ekologiczny. To jednoznacznie wskazuje na podstawowe wady dotychczasowych technologii ozonowania. Są nimi destrukcja (niszczenie) nadmiarowego ozonu znajdującego się w fazie gazowej i stosowanie dużych stężeń ozonu w tej części układu technologicznego, gdzie usuwane są zanieczyszczenia, które mogą być utleniane tlenem z powietrza.

### 3. Technologia recyklingowa

Te przesłanki stały się podstawą propozycji zastosowania nowych rozwiązań w procesach ozonowania wody. Pierwsza - to nie stosowanie stężonego ozonu w utlenianiu wstępnym, gdyż zastosowanie czystego ozonu w wodzie surowej powoduje, że działa on utleniająco na wszystkie związki zawarte w wodzie. Nie należy go zatem wykorzystywać na usuwanie mętności, stałych zanieczyszczeń i związków chemicznych, które można odfiltrować na złożach filtracyjnych a przy kontakcie z którymi będzie się zużywał. Oczywiście pewne rodzaje wód powierzchniowych wymagają dużej ilości mocnego utleniacza w procesie ozonowania wstępnego jest ich jednak coraz mniej. Ogólne tendencje światowe mówią o poszukiwaniu zasobów wód do spożycia o jak najlepszej jakości lub o korzystaniu z wód podziemnych [12].

Drugie, kolejne usprawnienie to inne rozwiązanie ozonowania pośredniego, które polega na kierowaniu ozonu reszkowego do ozonowania wstępnego. Podczas procesu ozonowania pośredniego część ozonu desorbuje z nadłustra wody w reaktorze i część ozonu uwalniana jest z niej podczas odgazowania (przygotowania wody zaoszonowanej do dalszego etapu technologicznego) powstaje ozon dyspozycyjny, do tworzenia którego została już wydatkowana energia. Jest to ozon właściwie 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 zachowujemy energię niezbędną do jego destrukcji. Większość procesów technologicznych wstępnego podczyszczania wody wymaga jej napowietrzania. 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. Schemat obiegu zawracanego ozonu pokazany jest na rys. 5



*Rys 5. Schemat nowej technologii uzdatniania wody z zastosowaniem powietrza zjonizowanego*

*Fig. 5 Flow chart of new water treatment technology, using ionized air*

Zastosowanie powietrza zjonizowanego (wzbogaconego w ozon) zamiast czystego ozonu w procesach wstępnego utleniania pozwala:

- zmniejszyć ilości produkowanego ozonu i zaoszczędzić duże ilości energii potrzebnej do jego wytwarzania,
- zmniejszyć wielkość i ilość urządzeń niezbędnych do produkcji ozonu,
- zmniejszyć możliwość tworzenia się produktów ubocznych ozonowania takich jak np: bromiany, aldehydy i kwasy karboksylowe, co w niektórych wypadkach ograniczało stosowanie ozonu,
- zmniejszyć ilość dozowanych koagulantów do wody [4, 5],  
zwiększyć bezpieczeństwo zastosowania ozonu na stacjach uzdatniania wody.

#### **4. Podsumowanie**

W artykule przedstawiono podstawowe założenia nowo opracowanej technologii ozonowania wody. Stosowanie tej technologii, jak wykazały badania pilotowe i wdrożenia na stacjach uzdatniania wody np. Gliwice Łabędy, Jaworzno Dąbrowski, Ciężkowice, Myszków, Lubaszowa, Świecie, charakteryzują się dużą niezawodnością i znacznymi oszczędnościami finansowymi.

## Bibliografia

- [1] Materiały wewnętrzne firmy, stacje pilotowe i badawcze, WOFIL 2009 – 2016.
- [2] Bieńkowska E., Kowalski S., „Wodociągi Płockie” Sp. z o.o., Konferencja Ozon w Polsce 2016.
- [3] Materiały i broszury informacyjne firmy WEDECO, 2001.
- [4] Borikar D., Jasim S. Y., Johnson B., Ndiongue S., Schweitzer L., Wpływ ozonowania na koagulację zimnej wody, Konferencja International Ozone Association (IOA), Los Angeles California USA 2007.
- [5] Jodłowski A., Ozon jako środek wspomagający koagulację, Ochrona Środowiska, 1996, s. 7-13.
- [6] Guo Q.<sup>a, c</sup>, Wang Ch.<sup>a, c</sup>, Xia P.<sup>d</sup>, Yang K.<sup>a, c</sup>, Yang M.<sup>b, c</sup>, Yu J.<sup>a, c</sup>, Yu Z.<sup>b</sup>, Zhang D.<sup>d</sup>, Zhang Y.<sup>a, c</sup>, Comparison of micropollutants' removal performance between pre-ozonation and post - ozonation using a pilot study, Water Research, 2016, s. 147–153.
- [7] Andersen H.R., Andre K.<sup>c, a</sup>, Antoniou M.G.<sup>a, b</sup>, Sichel C.<sup>c, d</sup>, Novel pre-treatments to control bromate formation during ozonation, Journal of Hazardous Materials, 2016, s. 452-459.
- [8] Chang E.-E.<sup>b</sup>, Chang P.-C.<sup>a</sup>, Chiang P.-C.<sup>a</sup>, Huang C.-P.<sup>c</sup>, Effects of pre-ozonation on the removal of THM precursors by coagulation, Science of The Total Environment, 2009, s. 5735–5742.
- [9] Liu H.<sup>a, b</sup>, Tang H.<sup>a</sup>, Wang D.<sup>a</sup>, Wang M.<sup>a</sup>, Yang M.<sup>a</sup>, Effect of pre-ozonation on coagulation with IPF–PACls: Role of coagulant speciation, Journal of Environmental Sciences Vol. 18, no 3, 2006, s. 453-458.
- [10] 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.
- [11] Aboulfadl B.<sup>b</sup>, Barbeau B.<sup>a</sup>, Broséus R.<sup>a</sup>, Daneshvar A.<sup>c</sup>, Sauvé S.<sup>b</sup>, Prévost M.<sup>a</sup>, Vincent S.<sup>a</sup>, Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment, Water Research Vol. 43, Issue 18, 2009, s. 4707–4717.
- [12] Medema G. J., Van Dijk J. C., The Dutch secret: how to provide safe drinking water without chlorine in the Netherlands, P. W. M. H. Smeets<sup>1,2</sup>, 1Kiwa Water Research, Groningenhaven 7, 3433 PE Nieuwegein, The Netherlands 2Technical University Delft, P.O. Box 5048, 2600 GA Delft, The Netherlands, Received: 26 August 2008 – Published in Drink. Water Eng. Sci. Discuss.: 27 October 2008, Revised: 11 March 2009 – Accepted: 11 March 2009 – Published: 16 March 2009.