Primjena oksidacijskih postupaka u obradi bunarskih voda istočne Slavonije

Juretić, Hrvoje

Scientific master's theses / Magistarski rad

2004

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:680982

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

PRIMJENA OKSIDACIJSKIH POSTUPAKA U OBRADI BUNARSKIH VODA ISTOČNE SLAVONIJE

MAGISTARSKI RAD

Mentor:

prof.dr.sc. NIKOLA RUŽINSKI

HRVOJE JURETIĆ

ZAGREB, 2004.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU:

UDK: 66.094.3.926.214, 628.161.2:546.19

Ključne riječi: oksidacija, ozon, organske tvari, arsen, obrada voda

Znanstveno područje: TEHNIČKE ZNANOSTI

Znanstveno polje: Druge temeljne tehničke znanosti

Institucija u kojoj je rad izradjen: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

Mentor rada: Prof.dr.sc. Nikola Ružinski

Broj stranica: 97

Broj slika: 82

Broj tablica: 9

Broj korištenih bibliografskih jedinica: 73

Datum obrane: _____

Povjerenstvo:

Prof.dr.sc. Ivan Galaso (predsjednik)

Prof.dr.sc. Nikola Ružinski

Prof.dr.sc. Ivan Mijatović

Institucija u kojoj je rad pohranjen: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

SADRŽAJ

POPIS OZNAKA
POPIS SLIKA
POPIS TABLICA
PREDGOVOR
SAŽETAK
SUMMARY

1. UVOD 1

2. TEORIJSKA OSNOVA 2
2.1 ANALIZA PRIMJENJIVOSTI OKSIDACIJSKIH POSTUPAKA 2
Redoks-reakcije 2
Kinetika kemijske reakcije i reakcijski mehanizam 5
Utjecaj temperature 6
Vrste reakcije 6
Analiza primjenjivosti oksidacijskih postupaka u procesu pripreme pitke vode 9
2.2 PRIRODNE ORGANSKE TVARI 13
Sastav i glavne karakteristike huminskih tvari 13
2.3 OZON 17
Reaktivnost molekulskog ozona 18
Cikoladicija – Criegeeov mehanizam 18
Elektrofilna reakcija 19
Nukleofilna reakcija 20
Raspad ozona 21
Hoigné, Staehelin i Baderov mehanizam (HSB model) 21
Reakcije ozona s anorganskim spojevima u vodi 24
Uklanjanje željeza i mangana 24
Uklanjanje amonijaka 25
Reakcije ozona s prirodnim organskim tvarima u vodi 26
Nastajanje bromata ozonizacijom vode koja sadrži bromide 28
Mjere za smanjenje sadržaja bromata u vodi 28
Prijelaz ozona iz plinske u kapljevitu fazu 30
Topivost ozona u vodi 30
Prijenos mase između dviju faza 31
Generiranje ozona 33
Generiranje ozona električnim pražnjenjem 34
Fotokemijsko generiranje ozona 36
Elektrolitičko generiranje ozona 36
2.4 ADSORPCIJSKI PROCESI NA AKTIVNOM UGLJENU I BIOLOŠKA FILTRACIJA 37
Adsorpcijska ravnoteža 37
Svojstva aktivnog ugljena u granulama 38
Adsorpcijske izoterme 40

Langmuirova adsorpcijska izoterma 40
Freundlichova adsorpcijska izoterma 41
Adsorpcija prirodnih organskih tvari na aktivnom ugljenu u granulama 42
Biološka filtracija 43
2.5 ARSEN 44

3. EKSPERIMENTALNI DIO 47
3.1. OPIS EKSPERIMENTALNOG RADA 47
3.2. OPIS EKSPERIMENTALNIH UREĐAJA I METODA 48
Opis laboratorijskog eksperimentalnog sustava 48
Opis pilot uređaja 50
3.3. OPIS ANALITIČKIH METODA 53
Određivanje sadržaja organskih tvari 53
Otopljeni organski ugljik – DOC 53
Apsorbancija UV zračenja kod 254 nm 53
Utrošak $KMnO_4$ 55
Kemijska potrošnja kisika - KPK 55
Biokemijska potrošnja kisika – BPK_5 56
Određivanje ukupnog arsena u vodi 56
Mjerenje sadržaja ozona u kapljevitoj fazi 56
Mjerenje sadržaja ozona u plinskoj fazi 56
Određivanje pH-vrijednosti 57
Mjerenje mutnoće 57
Mjerenje boje 57
Mjerenje željeza 57
Određivanje adsorpcijskih izotermi 58
3.4. PREDMET EKSPERIMENTALNOG RADA 59

4. REZULTATI 61
4.1. REZULTATI EKSPERIMENTALNOG RADA U LABORATORIJSKIM UVJETIMA 61
Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u vodi 61
Utjecaj ozonizacije na porast biorazgradivosti nastalih produkata 64
Utjecaj ozonizacije na procese koagulacije i flokulacije 69
Utjecaj ozonizacije na uklanjanje arsena iz vode 69
Određivanje adsorpcijskih izotermi 72
Aktivni ugljen u granulama – AS 3000 8x30 72
Aktivni ugljen u granulama – AS 1000 8x30 73
Aktivni ugljen u granulama – AS CS 8x30 75
Aktivni ugljen u granulama – AS 2000 8x30 76
Kinetika adsorpcije POT-a – prikaz u zajedničkim dijagramima 78
4.2. REZULTATI EKSPERIMENTALNOG RADA NA PILOT UREĐAJU 81
Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u vodi 81
Utjecaj ozonizacije na uklanjanje arsena iz vode 85
Uklanjanje arsena iz vode doziranjem $FeCl_3$ nakon ozonizacije 86

5. RASPRAVA 88
Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u vodi 88
Utjecaj ozonizacije na porast biorazgradivosti nastalih produkata 89
Utjecaj ozonizacije na procese koagulacije i flokulacije 90

Utjecaj ozonizacije na uklanjanje arsena iz vode 91
Adsorpcija prirodnih organskih tvari na aktivnom ugljenu u granulama 92

6. ZAKLJUČCI 93

POPIS LITERATURE 94

KRATKI ŽIVOTOPIS

SHORT BIOGRAPHY

POPIS OZNAKA

Oznaka	Objašnjenje	Jedinica
E^Y	potencijal standardne vodikove elektrode	V
G^Y	standardna molarna Gibbsova energija	J/mol
$\Delta_r G^Y$	promjena standardne reakcijske Gibbsove energije	J/mol
z	broj izmijenjenih elektrona u redoks-reakciji	-
F	Faradayeva konstanta	A·s/mol
a	aktivitet iona	mol/l
R	opća plinska konstanta	J/(mol·K)
K^Y	standardna konstanta ravnoteže	-
v	brzina reakcije	mol/(l·s)
k	konstanta brzine reakcije	s^{-1} (za 1. red)
E_a	energija aktiviranja	J/mol
TOC	sadržaj ukupnog organskog ugljika u vodi	mg/l
DOC	sadržaj otopljenog organskog ugljika u vodi	mg/l
POC	sadržaj suspendiranog organskog ugljika u vodi	mg/l
SUVA	specifična UV apsorbancija	l/(mg·m)
UV	ultraljubičasto zračenje	
THM	sadržaj trihalometana u vodi	mg/l
THMFP	potencijal za formiranje trihalometana	mg/l
$TTHM_0$	početna koncentracija trihalometana	mg/l
KPK	kemijska potrošnja kisika	mg/l
BPK	biokemijska potrošnja kisika	mg/l
POT	prirodne organske tvari	
HT	huminske tvari	
AUG	aktivni ugljen u granulama	
HAA	halogenirana octena kiselina	
BAC	biološki aktivni ugljen	
x_i	molni sadržaj plina u otopini	mol/l
p_i	parcijalni tlak plina nad otopinom	Pa
K_H	Henryeva konstanta proporcionalnosti	mol/(l·Pa)
C_s	sadržaj otopljenog plina pri zasićenju	mg/l
β	Bunsenov apsorpcijski koeficijent	MPa^{-1}
γ	masena koncentracija plina kod normalnog stanja	mg/l
D	koeficijent difuzije	m^2/s
dc/dx	gradijent koncentracije	kg/m^4
J	specifični maseni tok	$kg/(m^2 \cdot s)$
N	specifična brzina prijenosa mase	$kg/(m^3 \cdot s)$
c_G	koncentracija ozona u plinskoj fazi	mg/l
c_L	koncentracija ozona u kapljevitoj fazi	mg/l
k_G	koeficijent prijelaza mase ozona kroz film u plinskoj fazi	m/s
k_L	koeficijent prijelaza mase ozona kroz film u kapljevitoj fazi	m/s
E_m	molarna energija zračenja	J/mol
L	Loschmitov broj	jedinki/mol
h	Planckova konstanta	J·s
λ	valna duljina zračenja	nm

ν	frekvencija zračenja	s^{-1}
c	brzina svjetlosti	m/s
x/m	adsorpcijski kapacitet ugljena	mg/g
C_e	ravnotežna koncentracija otopljene tvari	mg/l
K	Freundlichova konstanta	-
1/n	Freundlichov eksponent	-
BOM	biorazgradive organske tvari	
BDOC	biorazgradivi otopljeni organski ugljik	
AOC	asimilirani organski ugljik	
rDOC	biološki nerazgradivi otopljeni organski ugljik	
pH	pH vrijednost (negativni logaritam aktiviteta hidronijevih iona)	-
pK_a	pK vrijednost (negativni logaritam konstante disocijacije)	-
ε	molarni apsorpcijski koeficijent	l/(mol·cm)
A254	UV apsorbancija kod 254 nm	-
T	transmitancija	-
l	dužina puta kroz apsorbirajući fluid	cm
UV-VIS	ultraljubičasto i vidljivo područje zračenja	
MDK	maksimalno dopuštena koncentracija	mg/l
SBV	sirova bunarska voda	
FV	filtrirana voda	

POPIS SLIKA

Slika 1. *Stevensonova hipotetička struktura huminske kiseline* [13] 14
Slika 2. *Reaktivnost ozona u vodenim otopinama* 18
Slika 3. *Rezonancijske strukture ozona* 18
Slika 4. *Nastajanje ozonida adicijom ozona na alkene – inicijacija ozonolize* 18
Slika 5. *Nastavak reakcijskog niza ozonolize* 19
Slika 6. *Orto- i para-usmjerenje prilikom elektrofilne reakcije* 20
Slika 7. *Shematski prikaz reakcijskog mehanizma raspada ozona* 22
Slika 8. *Shematski prikaz propagacije lančane reakcije u procesu dekompozicije ozona* 23
Slika 9. *Shematski prikaz inhibicije lančane reakcije u procesu dekompozicije ozona* 23
Slika 10. *Shematski prikaz oksidacije* Fe^{2+} *u* Fe^{3+} *djelovanjem ozona* 24
Slika 11. *Shematski prikaz oksidacije* Mn^{2+} *u* Mn^{4+} *djelovanjem ozona* 25
Slika 12. *Shematski prikaz nastajanja bromata u vodi koja sadrži bromide* 28
Slika 13. *Topivost ozona u čistoj vodi u ovisnosti o temperaturi* [42] 31
Slika 14. *Shematski prikaz prijenosa mase ozona iz plinske u kapljevitu fazu* [44] 32
Slika 15. *Molarna energija zračenja u ovisnosti o valnoj duljini* 34
Slika 16. *Princip rada tipičnog cijevnog generatora ozona* 35
Slika 17. *Pet tipičnih oblika izotermi prema Brunaueru* [47] 38
Slika 18. *Grafički prikaz Langmuirove izoterme* 40
Slika 19. *Logaritamski oblik Freundlichove izoterme* 41
Slika 20. *Hipotetska podjela DOC-a prema biorazgradivosti* 44
Slika 21. *Molekulske forme arsenata i arsenita* 44
Slika 22. *Vrste arsena u prirodnim vodama u ovisnosti o pH-vrijednosti i redoks potencijalu* [58] 45
Slika 23. *Laboratorijski eksperimentalni sustav za protočni način rada* 49
Slika 24. *Fotografija staklenog vršnog dijela reaktora za ozonizaciju* 50
Slika 25. *Pojednostavljeni P&I dijagram pilot uređaja* 51
Slika 26. *Fotografija mjesta za uzorkovanje pilot uređaja* 53
Slika 27. *Prikaz pada apsorbancije rezidualnog permanganata s obzirom na različiti utrošak* $KMnO_4$ *u pojedinim uzorcima* 55
Slika 28. *Određivanje učina generatora ozona variranjem jakosti struje regulatorom uz konstantan protok kisika q= 6 Nl/h* 57
Slika 29. *Pad UV apsorbancije kod 254 nm zbog adsorpcije prirodnih organskih tvari na aktivnom ugljenu AS 3000 pri koncentraciji 0,1 g/l* 59
Slika 30. *Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u bunarskoj vodi* 61
Slika 31. *Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u filtriranoj vodi* 61
Slika 32. *Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u bunarskoj vodi* 62
Slika 33. *Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u filtriranoj vodi* 62
Slika 34. *Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u bunarskoj vodi* 63
Slika 35. *Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u filtriranoj vodi* 63
Slika 36. *Biorazgradivost produkata ozonizacije u sirovoj bunarskoj vodi kao funkcija apsorbancije kod 254 nm* 64
Slika 37. *Biorazgradivost produkata ozonizacije u filtriranoj vodi kao funkcija apsorbancije kod 254 nm* 64
Slika 38. *Utjecaj doze ozona na UV apsorbanciju kod 254 nm sirove bunarske vode* 65
Slika 39. *Utjecaj doze ozona na UV apsorbanciju kod 254 nm filtrirane vode* 65
Slika 40. *Biorazgradivost produkata ozonizacije u sirovoj bunarskoj vodi kao funkcija eliminacije KPK-vrijednosti* 66
Slika 41. *Biorazgradivost produkata ozonizacije u filtriranoj vodi kao funkcija eliminacije KPK-vrijednosti* 66
Slika 42. *Biorazgradivost produkata ozonizacije u sirovoj bunarskoj vodi kao funkcija eliminacije DOC-*

vrijednosti 67
Slika 43. *Biorazgradivost produkata ozonizacije u filtriranoj vodi kao funkcija eliminacije DOC-vrijednosti* 67
Slika 44. *Biorazgradivost produkata ozonizacije u sirovoj bunarskoj vodi kao funkcija eliminacije utroška $KMnO_4$* 68
Slika 45. *Biorazgradivost produkata ozonizacije u filtriranoj vodi kao funkcija eliminacije utroška $KMnO_4$* 68
Slika 46. *Prikaz korisnih učinaka predozonizacije sirove bunarske vode* 69
Slika 47. *Efikasnost uklanjanja arsena iz sirove bunarske vode koprecipitacijom sa željezom nakon oksidacije s ozonom* 69
Slika 48. *Efikasnost uklanjanja arsena iz sirove bunarske vode koprecipitacijom sa željezom nakon oksidacije s ozonom* 70
Slika 49. *Efikasnost uklanjanja arsena iz sirove bunarske vode koprecipitacijom sa željezom nakon oksidacije s ozonom* 70
Slika 50. *Efikasnost uklanjanja arsena iz filtrirane vode koprecipitacijom sa željezom nakon oksidacije s ozonom* 71
Slika 51. *Efikasnost uklanjanja arsena iz filtrirane vode koprecipitacijom sa željezom nakon oksidacije s ozonom* 71
Slika 52. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm organskih tvari u filtriranoj osječkoj vodi tijekom adsorpcije na aktivnom ugljenu u granulama AS 3000 8x30* 72
Slika 53. *Freundlichova adsorpcijska izoterma za aktivni ugljen u granulama AS 3000* 72
Slika 54. *Freundlichova adsorpcijska izoterma za aktivni ugljen u granulama AS 3000 prikazana u log-log dijagramu* 73
Slika 55. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm organskih tvari u filtriranoj osječkoj vodi tijekom adsorpcije na aktivnom ugljenu u granulama AS 1000 8x30* 73
Slika 56. *Freundlichova adsorpcijska izoterma za aktivni ugljen u granulama AS 1000* 74
Slika 57. *Freundlichova adsorpcijska izoterma za aktivni ugljen u granulama AS 1000 prikazana u log-log dijagramu* 74
Slika 58. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm organskih tvari u filtriranoj osječkoj vodi tijekom adsorpcije na aktivnom ugljenu u granulama AS CS 8x30* 75
Slika 59. *Freundlichova adsorpcijska izoterma za aktivni ugljen u granulama AS CS* 75
Slika 60. *Freundlichova adsorpcijska izoterma za aktivni ugljen u granulama AS CS prikazana u log-log dijagramu* 76
Slika 61. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm organskih tvari u filtriranoj osječkoj vodi tijekom adsorpcije na aktivnom ugljenu u granulama AS 2000 8x30* 76
Slika 62. *Freundlichova adsorpcijska izoterma za aktivni ugljen u granulama AS 2000* 77
Slika 63. *Freundlichova adsorpcijska izoterma za aktivni ugljen u granulama AS 2000 prikazana u log-log dijagramu* 77
Slika 64. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm organskih tvari u filtriranoj osječkoj vodi tijekom adsorpcije na četiri aktivna ugljena u granulama jednake koncentracije 2 g/l* 78
Slika 65. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm organskih tvari u filtriranoj osječkoj vodi tijekom adsorpcije na četiri aktivna ugljena u granulama jednake koncentracije 0,1 g/l* 78
Slika 66. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm organskih tvari u filtriranoj osječkoj vodi tijekom adsorpcije na četiri aktivna ugljena u granulama jednake koncentracije 0,05 g/l* 79
Slika 67. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm organskih tvari u filtriranoj osječkoj vodi tijekom adsorpcije na četiri aktivna ugljena u granulama jednake koncentracije 0,02 g/l* 79
Slika 68. *Freundlichove adsorpcijske izoterme za četiri aktivna ugljena u granulama prikazana u zajedničkom log-log dijagramu* 80
Slika 69. *Utjecaj ozonizacije na pad apsorbancije kod 254 nm* 81
Slika 70. *Utjecaj ozonizacije na pad sadržaja otopljenog organskog ugljika (DOC)* 81
Slika 71. *Utjecaj ozonizacije na smanjenje utroška $KMnO_4$* 82

Slika 72. *Utjecaj ozonizacije na smanjenje utroška $KMnO_4$, DOC-a i A_{254} linije L1* 82
Slika 73. *Utjecaj ozonizacije na smanjenje utroška $KMnO_4$, DOC-a i A_{254} linije L2* 83
Slika 74. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm mjerene na četiri karakteristična mjesta pilot uređaja tijekom tromjesečnog pilotiranja* 83
Slika 75. *Promjena utroška $KMnO_4$ mjerenog na četiri karakteristična mjesta pilot uređaja tijekom tromjesečnog pilotiranja* 84
Slika 76. *Promjena otopljenog organskog ugljika (DOC) mjerenog na četiri karakteristična mjesta pilot uređaja tijekom tromjesečnog pilotiranja* 84
Slika 77. *Utjecaj ozonizacije na uklanjanje arsena iz vode* 85
Slika 78. *Promjena sadržaja arsena mjerenog na četiri karakteristična mjesta pilot uređaja tijekom tromjesečnog pilotiranja* 85
Slika 79. *Sadržaj arsena u efluentu filtra F1 nakon 6,5 sati* 86
Slika 80. *Sadržaj arsena i željeza u efluentu filtra F1* 86
Slika 81. *Sadržaj arsena, utrošak $KMnO_4$ i apsorbancija kod 254 nm* 87
Slika 82. *Sadržaj željeza u efluentu filtra F1* 87

POPIS TABLICA

Tablica 1. *Standardni potencijali dopuštenih oksidacijskih/dezinfekcijskih sredstava u obradi vode – prikaz važnijih polureakcija i odgovarajućih standardnih potencijala* [1] 3
Tablica 2. *Osnovne vrste ionskih reakcija u pitkoj vodi* [1] 7
Tablica 3. *Osnovne vrste radikalskih reakcija u pitkoj vodi* [1] 8
Tablica 4. *Potrebne doze pojedinih oksidanata za oksidaciju željeza i mangana* [4] 10
Tablica 5. *Elementni sastav referentnih huminskih tvari* 14
Tablica 6. *Topivost nekih plinova u vodi kod normalnog stanja* [40] 30
Tablica 7. *Klasifikacija pora prema njihovoj širini* 39
Tablica 8. *Raspon vrijednosti važnijih parametara kvalitete sirove bunarske vode* 60
Tablica 9. *Raspon vrijednosti važnijih parametara kvalitete filtrirane vode* 60

PREDGOVOR

Vjerojatno niti jedna tvar u prirodi nije toliko spominjana kao voda – kroz stoljeća, voda je zbog svojih izvanrednih svojstava i povezanosti sa životnim procesima neprekidno inspirirala umjetnike, znanstvenike i filozofe. Helenski filozof Tales iz Mileta (~625.-547. pr. Kr.) vjerovao da je voda prapočelo i temelj svega što postoji, a Empedoklo (490.-430. pr. Kr.) je vodu uvrstio među četiri osnovna elementa.
Leonardo da Vinci (1452.-1519.) opisuje vodu kao "vozilo prirode" (*tal. vetturale di natura*) aludirajući na njen hidrološki ciklus. Voda se kao simbol nalazi u samom središtu kršćanstva na kojem je utemeljena cijela zapadnoeuropska civilizacija.

Iako voda prekriva približno 70% Zemljine površine, samo je njezin mali dio raspoloživ za manje-više izravnu upotrebu – preko 97% ukupne količine vode otpada na slane oceane i mora, a od preostale količine slatke vode samo se 30% nalazi u tekućem stanju s dominantnim udjelom podzemnih voda od preko 98%. U vodoopskrbi stanovništva Republike Hrvatske iz javnih sustava, udio podzemne vode iznosi 90%.

Sve do početka intenzivnog industrijskog i urbanog razvoja ljudskog društva onečišćenju voda se nije pridavao veći značaj jer se smatralo da su izvori pitke vode neiscrpni.
U današnjem postindustrijskom dobu, u kojem se znanje i tehnologija utemeljena na znanju smatraju iznimnim društvenim vrijednostima, neprekidno se ulažu napori u pronalaženju novih pristupa razvoju koji su u skladu sa zaštitom okoliša.
Hrvatska u usporedbi sa razvijenim zapadnoeuropskim zemljama još uvijek ima dostatne količine kvalitetne vode sačuvane od onečišćenja, ali je za očuvanje tog prirodnog bogatstva potrebno neprekidno ustrajati na poboljšanju postojećih kao i na razvoju novih, čistih tehnologija.

Ovim radom nastojalo se istražiti mogućnosti primjene ozona u obradi osječke bunarske vode i time pridonijeti dugoročnom unaprjeđenju kvalitete pitke vode u Osječko-baranjskoj županiji.

Zahvaljujem se mom mentoru, prof. dr. Nikoli Ružinskom na beskrajnom razumijevanju i strpljenju te velikoj pomoći prilikom izrade ovog rada.

Ugodna mi je dužnost zahvaliti se kolegicama i kolegama s Katedre za ekološku zaštitu, vodu, gorivo i mazivo koji su me nadahnjivali svojom brižnošću, pomagali kad je bilo najpotrebnije i poticali na pisanje ovog rada. Sandra, Nives, Slavene, Davore i Ivice – velika hvala.

Pravo je zadovoljstvo raditi s osobljem Vodovoda Osijek. Takav entuzijazam ne susreće se često. Zahvaljujem se gospodinu Miji Birčiću, direktoru proizvodnje, zaslužnom što je uvijek sve savršeno funkcioniralo. Dobar dio analitičkih ispitivanja odradila je gospođa mr.sc. Željka Romić, dok je za svakodnevno bdjenje nad pilot uređajem zaslužna gospođa Marica Šimić. Iskreno im se zahvaljujem.

Ovaj rad posvećujem supruzi Anamariji – ona zna zašto.

SAŽETAK

Cilj ovog rada je istraživanje primjenjivosti ozona u obradi bunarskih voda s povišenim sadržajem prirodnih organskih tvari (POT), što je između ostalog, zajednička karakteristika podzemnih voda istočne Slavonije. Za potrebe ispitivanja koristila se bunarska voda koja se u svrhu pripreme pitke vode grada Osijeka crpi s izvorišta Vinogradi.
U suvremenim tehnološkim procesima pripreme pitke vode ozon se primjenjuje za dezinfekciju vode, uklanjanje anorganskih tvari, razgradnju organskih tvari i za poboljšanje procesa koagulacije i flokulacije.

U ovom radu naglasak je stavljen na istraživanje utjecaja ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari, stabilnost i taloženje koloidnih čestica, porast biorazgradivosti te na uklanjanje arsena iz vode. U tu svrhu izrađen je laboratorijski eksperimentalni sustav koji se sastoji od generatora ozona, reaktora za ozonizaciju, termostatirajuće kupke i mjerne opreme za praćenje sadržaja ozona. Rezultati laboratorijskih ispitivanja su pokazali malo smanjenje sadržaja otopljenog organskog ugljika, značajno smanjenje UV apsorbancije kod 254 nm te porast biorazgradivosti produkata ozonizacije.
Kao indeks biorazgradivosti izabran je BPK/KPK omjer. Porast biokemijske potrošnje kisika (BPK) nakon ozonizacije upućuje na veću sklonost produkata prema biorazgradivosti. Prema tome, porast BPK/KPK omjera nakon ozonizacije ukazuje na poboljšanu biorazgradivost zbog formiranja razmjerno lako biorazgradivih niskomolekularnih organskih spojeva – aldehida, karboksilnih kiselina i ketokiselina.
Povrh toga, u laboratorijskim uvjetima su određivane adsorpcijske izoterme za četiri različite vrste aktivnog ugljena u granulama (AUG). Izabran je *Freundlichov* model za opisivanje adsorpcije prirodnih organskih tvari na AUG-u i procjenu efikasnosti njihovog uklanjanja u realnim postrojenjima.

S ciljem potvrđivanja preliminarnih rezultata dobivenih u laboratorijskim uvjetima, izrađen je pilot uređaj u Vodovodu Osijek koji se sastoji od generatora ozona, reaktora za ozonizaciju i dva tlačna filtra u paralelnom radu – sa i bez prethodne ozonizacije, ispunjena s istom vrstom aktivnog ugljena. Istraživanje na pilot uređaju je pokazalo da ozonizacija prirodnih organskih tvari utječe na porast njihove biorazgradivosti te da se mogu naknadnom biološkom filtracijom ukloniti iz vode.

S obzirom da postoji velika vjerojatnost da će se u bliskoj budućnosti maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) ukupnog arsena u pitkoj vodi značajno smanjiti, posebna pozornost je posvećena uklanjanju arsena iz vode. Rezultati pilot ispitivanja su pokazali da učinkovitost uklanjanja arsena ovisi o sadržaju željeza u vodi. Da bi se potaknuli procesi adsorpcije arsena i koprecipitacije sa željezovim hidroksidom, dozirao se željezov klorid. Za koncentraciju arsena u vodi od približno 50 μg/l, doziranjem 1 mg Fe(III)/l postiglo se uklanjanje arsena do koncentracije ispod 10 μg/l.

SUMMARY

The general objective of this work was to examine the applicability of ozone for treating groundwater containing significant amounts of natural organic matter (NOM). The water, used in this work, is taken from the eastern Slavonijan region, and is originally used for preparation of drinking water for the city of Osijek.
Ozonation is used in drinking water treatment to accomplish numerous treatment goals, including disinfection, removal of inorganic species, degradation of organic matter and as an aid to the coagulation-flocculation process.

The emphasis of this work was to study the influence of ozonation on the degradation of natural organic matter, particle destabilization, and increase in the biodegradability of ozonation products as well as arsenic removal from water.
For this purpose, an experimental set up was designed for laboratory experiments. It consisted of an ozone generator, contacting tank, thermostat and ozone measuring device.
The results of the laboratory experiments have shown a small decrease in dissolved organic carbon and a substantial decrease in UV absorbance at 254 nm as well as an increase in biodegradability of ozonation products.
BOD to COD ratio has been chosen as a biodegradability index. An increase of the BOD value due to the pretreatment with the ozone indicates greater tendency to biodegradation. Therefore, an increase in the BOD to COD ratio after ozonation indicates improved biodegradability due to an increase of lower molecular weight organic compounds such as aldehydes, carboxylic acids and keto acids that are more easily biodegradable.
In addition, adsorption capacities of four different granular activated carbon (GAC) types were determined from isotherm experiments. The *Freundlich* model was selected to describe the adsorption of natural organic matter onto GAC and the prediction of their removal in larger-scale GAC applications.

In order to confirm preliminary results obtained from laboratory experiments and to make a general conclusion, a pilot plant was designed. It consisted of an ozone generator, ozone contact column and two GAC filters. Through one of the GAC filters passed ozonated water and through another passed directly nonozonated water.
The pilot study showed that ozonation of natural organic matter prior to adsorption onto GAC is beneficial because of the formation of biodegradable organic compounds that can be easily removed by biologically activated carbon filtration.

Regarding the possibility that the maximum contaminant level (MCL) for total arsenic in drinking water will be substantially reduced in the near future, special attention has been devoted to arsenic removal from water.
The results obtained from the pilot study indicate that arsenic removal efficiency depends on the amount of iron content in water. In order to encourage the adsorption and co-precipitation of arsenic with iron hydroxide precipitates, ferric chloride was added.
For an arsenic concentration of approximately 50 μg/L, 1 mg/L Fe(III) was required to reduce arsenic concentration to less than 10 μg/L.

1. UVOD

Cilj svakog vodoopskrbnog sustava je svakodnevno osiguravanje dovoljne količine zdravstveno ispravne vode za piće. O kvaliteti raspoložive sirove vode ovisi složenost tehnološkog procesa pripreme pitke vode. U istočnoj Slavoniji, kao i na području gotovo cijele Republike Hrvatske, bunarske vode služe kao glavni izvor sirove vode. Zajedničko obilježje sirovih bunarskih voda istočne Slavonije je povišeni sadržaj organskih tvari, željeza, mangana, arsena i amonijaka. U slučaju osječke sirove bunarske vode, huminske tvari sudjeluju velikim dijelom u ukupnom sadržaju otopljene organske tvari. Njihova prisutnost u vodi povezana je s brojnim neželjenim pojavama u procesu pripreme pitke vode – uzrokuju obojenje vode, otežavaju procese koagulacije i flokulacije, kvare mikrobiološka svojstva vode jer služe kao izvor hrane za razvoj nepoželjnih bakterija u distribucijskom sustavu, rado stvaraju komplekse s metalima i toksičnim spojevima te su odgovorne za formiranje dezinfekcijskih nusprodukata.

Postojeći tehnološki postupak pripreme pitke vode u Vodovodu Osijek sastoji se od ejektorski izvedene aeracije, kemijske oksidacije kalij-permanganatom, koagulacije i flokulacije, taloženja i filtracije na višeslojnim gravitacijskim filtrima.
Voda nakon ovakve obrade sadrži i dalje izvjesnu količinu prirodnih organskih tvari, uglavnom huminskog karaktera jer se konvencionalnim tehnološkim postupcima – aeracijom, kemijskom oksidacijom i taloženjem, ne ostvaruje zadovoljavajući stupanj njihovog uklanjanja (tablica 9.).

U svjetlu promjena koje su nastale donošenjem nove Smjernice za pitku vodu *98/83/EC*, koja donosi strože propise o maksimalnim dopuštenim koncentracijama (MDK) pojedinih parametara pitke vode, može se uskoro očekivati i usklađivanje trenutno važećeg Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. To se poglavito odnosi na arsen čija se maksimalno dozvoljena koncentracija ograničila na svega 10 μg/l.

Ovim radom prikazuje se moguće tehnološko rješenje za djelotvornije uklanjanje arsena i organskih tvari iz osječke sirove vode, koje uključuje modifikaciju i adaptaciju postojećih konvencionalnih uređaja. Uvođenjem ozona i filtracije na aktivnom ugljenu, kao primarnih mjera razmatrani u ovom radu, očekuju se sljedeći učinci:

- djelotvornija razgradnja organskih tvari;
- poboljšanje procesa koagulacije i flokulacije;
- porast biorazgradivosti produkata ozonizacije;
- višestruko smanjenje sadržaja arsena u vodi.

2. TEORIJSKA OSNOVA

2.1 ANALIZA PRIMJENJIVOSTI OKSIDACIJSKIH POSTUPAKA

Redoks-reakcije

Oksidacija je u užem smislu reakcija spajanja s kisikom. Prilikom oksidacije oksidacijski se broj atoma uvijek povećava, stoga se općenito reakcija oksidacije može razmatrati kao oduzimanje elektrona nekoj jedinki (atom, ion, molekula). Nasuprot tome, redukcija podrazumijeva davanje elektrona nekoj jedinki. Primijene li se ove definicije na sve ostale reakcije kod kojih se mijenja oksidacijski broj reaktanata, reakcije oksidacije i redukcije više nisu vezane za reakcije s kisikom, što se može ilustrirati jednostavnim primjerom:

$$2\,\overset{(0)}{\mathrm{Na}} + \overset{(0)}{\mathrm{Cl}_2} \rightarrow 2\,\overset{(+1)}{\mathrm{Na}}\,\overset{(-1)}{\mathrm{Cl}}\,.$$

U skladu s prethodnim definicijama, natrijev se atom oksidirao otpuštanjem jednog elektrona, dok se istovremeno klorov atom reducirao primanjem tog elektrona. Prema tome, svaki proces oksidacije prati proces redukcije, stoga se takve reakcije nazivaju *redoks-reakcijama*. U redoks-reakcijama kemijska vrsta koja prima elektrone i time se reducira naziva se oksidacijskim sredstvom, a kemijska vrsta koja otpušta elektrone i time se oksidira naziva se redukcijskim sredstvom. Svaka redoks-reakcija može se prikazati pomoću dvije polureakcije:

$$\begin{array}{ll} 2\mathrm{Na} \rightarrow 2\mathrm{Na}^{+} + 2\mathrm{e}^{-} & \textit{(oksidacija)} \\ \mathrm{Cl}_2 + 2\mathrm{e}^{-} \rightarrow 2\mathrm{Cl}^{-} & \textit{(redukcija)} \\ \hline 2\mathrm{Na} + \mathrm{Cl}_2 \rightarrow 2\mathrm{Na}^{+}\mathrm{Cl}^{-} & \textit{(sumarna reakcija)} \end{array}$$

S obzirom da je niži stupanj oksidacije reducirani oblik, a viši stupanj oksidacije oksidirani oblik sudionika u redoks-reakciji, za svaku redoks-reakciju općenito vrijedi:

$$\text{reducirani oblik} \leftrightarrows \text{oksidirani oblik} + \mathrm{e}^{-},$$

a takav niži i viši stupanj oksidacije sudionika redoks-reakcije tvori *redoks-par* ili *redoks-sustav*. Za svaki redoks-sustav postoji točno određeni *redoks-potencijal* koji opisuje njegovu oksidacijsku, odnosno redukcijsku sposobnost.
Standardni potencijal nekog redoks-sustava ili elektrode je potencijal pri standardnim uvjetima, tj. pri tlaku od 101325 Pa i temperaturi 298,15 K, a određuje se kao razlika potencijala između dotičnog sustava, odnosno elektrode i standardne vodikove elektrode (*engl. SHE – Standard Hydrogen Electrode*). Prema dogovoru, potencijal standardne (normalne) vodikove elektrode iznosi $E^{Y} = 0{,}00$ V.
U skladu s IUPAC-ovom preporukom iz 1957. godine, standardni elektrodni potencijal (ili redoks potencijal) odnosi se isključivo na polureakcije napisane kao redukcije. Predznak elektrodnog potencijala određuje se predznakom pojedinog polučlanka spojenog kao katoda

sa standardnom vodikovom elektrodom (anoda). Pozitivan predznak elektrodnog potencijala ukazuje na spontanu reakciju u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu, tj. ispitivani polučlanak se ponaša kao katoda.

Tablica 1. prikazuje oksidacijska/dezinfekcijska sredstva koja se najčešće primjenjuju u obradi vode, značajnije redukcijske polureakcije i pripadajuće standardne potencijale.

Oksidant	**Redukcijske polureakcije**	E^{Y}_{red}, **V**
Ozon	$\frac{1}{2} O_{3(aq)} + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} O_{2(aq)} + \frac{1}{2} H_2O$	2,08
Hidroksilni radikal	$HO^{\bullet} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,85
Vodikov peroksid	$\frac{1}{2} H_2O_2 + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	1,78
Permanganat	$\frac{1}{3} MnO_4^- + 4/3\ H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{3} MnO_{2(s)} + \frac{2}{3} H_2O$	1,68
Klor	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
Klor-dioksid	$ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^-$	0,95
Hipokloritna kiselina	$\frac{1}{2} HClO + \frac{1}{2} H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl^- + \frac{1}{2} H_2O$	1,48
Hipokloritni ion	$\frac{1}{2} ClO^- + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl^- + \frac{1}{2} H_2O$	1,64
Hipobromitna kiselina	$\frac{1}{2} HBrO\ \frac{1}{2} H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} Br^- + \frac{1}{2} H_2O$	1,33
Monokloramin	$\frac{1}{2} NH_2Cl + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl^- + \frac{1}{2} NH_4^+$	1,40
Dikloramin	$\frac{1}{2} NHCl_2 + \frac{3}{4} H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl^- + \frac{1}{4} NH_4^+$	1,34
Kisik	$\frac{1}{4} O_{2(aq)} + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2O$	1,23

Tablica 1. *Standardni potencijali dopuštenih oksidacijskih/dezinfekcijskih sredstava u obradi vode – prikaz važnijih polureakcija i odgovarajućih standardnih potencijala* [1]

Promjena slobodne Gibbsove energije ($\Delta_r G$) određuje smjer kemijske reakcije – spontano se zbivaju samo one kemijske reakcije kod kojih se smanjuje Gibbsova energija, tj. kod kojih je Gibbsova energija reaktanata veća od Gibbsove energije produkata reakcije [2].
Elektrokemijska energija je također jedan oblik slobodne energije i može se dovesti u vezu s reakcijskom Gibbsovom energijom prema izrazu:

$$\Delta_r G = -zFE, \tag{2.1}$$

odnosno prikaže li se preko standardne reakcijske Gibbsove energije dobiva se:

$$\Delta_r G^Y = -zFE^Y, \tag{2.2}$$

gdje je z broj elektrona koji se izmjenjuju u redoks-reakciji, F Faradayeva konstanta (96485 $A \cdot s$), a E^Y standardni elektrodni potencijal. Gibbsova energija je logaritamska funkcija aktiviteta a i vrijedi:

$$G = G^Y + RT\ln a, \tag{2.3}$$

gdje je R opća plinska konstanta, T termodinamička temperatura, i G^Y standardna molarna Gibbsova energija. Gornja jednadžba može se primijeniti na sve tvari u kemijskoj reakciji. Za kemijsku reakciju u kojoj nastaju produkti D i E iz reaktanata A i B, tj.:

$$\mathbf{A + B \leftrightarrows D + E}$$

vrijedi:

$$G_A = G_A^Y + RT\ln a_A$$

$$G_B = G_B^Y + RT\ln a_B$$

$$G_D = G_D^Y + RT\ln a_D$$

$$G_E = G_E^Y + RT\ln a_E\,.$$

Kako je

$$\Delta_r G = (G_D + G_E) - (G_A + G_B)$$

dobiva se

$$\Delta_r G = (G_D^Y + G_E^Y) - (G_A^Y + G_B^Y) + RT\ln\frac{a_D \cdot a_E}{a_A \cdot a_B},$$

odnosno:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^Y + RT\ln\frac{a_D \cdot a_E}{a_A \cdot a_B}, \tag{2.4}$$

jer je

$$\Delta_r G^Y = (G_D^Y + G_E^Y) - (G_A^Y + G_B^Y).$$

Uvrste li se izrazi (2.1) i (2.2) u (2.4), nakon sređivanja dobiva se *Nernstova jednadžba* za elektrodni potencijal:

$$E = E^Y - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_D \cdot a_E}{a_A \cdot a_B}, \tag{2.5}$$

koja pri temperaturi 298,15 K i tlaku 101325 Pa poprima oblik:

$$E = E^Y - \frac{0{,}0592}{z}\log\frac{a_D \cdot a_E}{a_A \cdot a_B}. \tag{2.6}$$

U postignutom ravnotežnom stanju $\Delta_r G = 0$ i $K^Y = \frac{a_D \cdot a_E}{a_A \cdot a_B}$, stoga izraz (2.4) postaje:

$$\Delta_r G^Y = -\,RT\ln K^Y. \tag{2.7}$$

Usporedbom izraza (2.2) i (2.7) dobiva se jednadžba koja povezuje standardni redoks potencijal E^Y i standardnu konstantu ravnoteže K^Y:

$$E^Y = \frac{RT}{zF} \ln K^Y. \qquad (2.8)$$

Prema tome, pomoću jednadžbe (2.8) može se izračunati standardna konstanta ravnoteže redoks–reakcije ako je poznat standardni redoks potencijal i obrnuto, za poznatu konstantu ravnoteže redoks-reakcije može se izračunati standardni potencijal.

Kinetika kemijske reakcije i reakcijski mehanizam

Prethodna termodinamička razmatranja korisna su za predviđanje smjera odvijanja reakcije, ali ne govore ništa o brzini odvijanja kemijske reakcije, vremenu koje je potrebno da se uspostavi ravnoteža i samom mehanizmu kemijske reakcije.
Molekule, atomi i ioni mogu međusobno reagirati samo ako se sudare. Međutim, ne dovode svi sudari do reakcije. Da bi čestice međusobnim sudarom proreagirale, moraju posjedovati energiju jednaku ili veću od energije aktiviranja E_a.
Brzina kemijske reakcije ovisi o broju uspješnih sudara čestica – molekula, atoma ili iona. Stoga se može zaključiti da brzina reakcije ovisi o broju čestica u jedinici volumena, tj. o koncentraciji reaktanata. Prema zakonu o djelovanju masa (*C. M. Guldberg i P Waage*) brzina kemijske reakcije proporcionalna je aktivnim masama reagirajućih tvari. Pod aktivnom masom podrazumijeva se koncentracija reaktanata koji određuju brzinu reakcije. Za kemijsku reakciju

$$a\mathbf{A} + b\mathbf{B} \leftrightarrows d\mathbf{D} + e\mathbf{E}$$

brzina reakcije prema zakonu o djelovanju masa glasi:

$$v = k[A]^a [B]^b, \qquad (2.9)$$

pri čemu su *[A]* i *[B]* koncentracije reaktanata izražene u mol/l, *a* i *b* koeficijenti u stehiometrijskoj jednadžbi, odnosno odgovarajući eksponenti u izrazu za brzinu reakcije (2.9), a *k* konstanta brzine reakcije karakteristična za dotičnu reakciju pri određenoj temperaturi. Reakcija je reda *a* s obzirom na *A*, reda *b* s obzirom na *B*, dok suma eksponenata *a*+*b* daje red ukupne reakcije. Kemijske reakcije mogu biti *elementarne* i *složene*. Elementarne (osnovne) reakcije su one kemijske reakcije koje se odvijaju upravo u skladu s prikazanim kemijskim jednadžbama, dok se složene reakcije sastoje od niza jednostavnih elementarnih reakcija. Stehiometrijska jednadžba najčešće ne pruža informacije o mehanizmu reakcije, jer opisuje direktan put od reaktanata prema produktima reakcije. Zbog toga se i brzina reakcije ne može predvidjeti promatranjem jednadžbe kemijske reakcije. Brzina reakcije mora se odrediti eksperimentalno te se tek nakon toga može zaključivati o mogućem mehanizmu reakcije. Brzina složene reakcije ovisi o najsporijem koraku te složene reakcije, tj. red složene reakcije ovisi o redu najsporije međureakcije.

Utjecaj temperature

Eksperimentalno je utvrđeno da s porastom temperature raste brzina reakcije. Naime, s porastom temperature raste brzina molekula i zbog toga raste i broj sudara između molekula, no porastu brzine reakcije najviše pridonosi rast udjela aktiviranih molekula koje zbog dovođenja energije (i rasta temperature) posjeduju energiju aktiviranja – minimalnu energiju potrebnu za uspješni sudar. Ovu temperaturnu ovisnost prvi je eksperimentalno utvrdio *Arrhenius* 1889. godine, našavši da konstanta brzine reakcije, a time i brzina reakcije, eksponencijalno raste s porastom temperature prema izrazu:

$$k = Ae^{-E_a/RT}, \qquad (2.10)$$

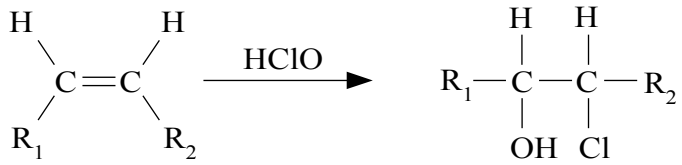
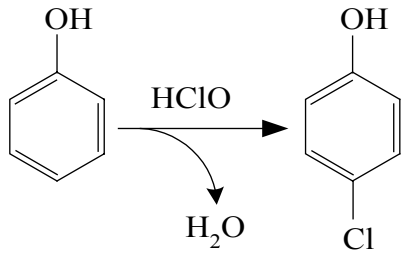
gdje je A predeksponencijalni faktor, E_a energija aktiviranja, R opća plinska konstanta i T termodinamička temperatura.

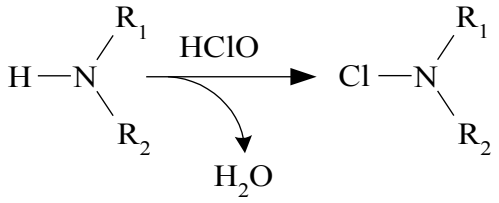
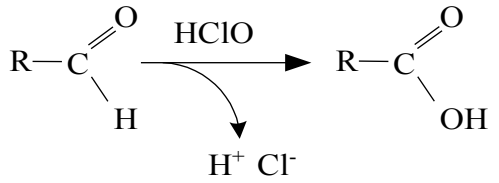
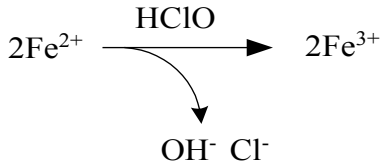
Izraz (2.10), odnosno preuređen izraz koji se dobije logaritmiranjem obiju strana jednadžbe, često se primjenjuje za određivanje energije aktiviranja grafičkom metodom.
Pri nekoliko različitih temperatura izmjeri se konstanta brzine reakcije te se ucrta u *1/T, ln k,* -dijagram pravac nagiba $-E_a/R$ i grafički odredi iznos energije aktiviranja.

Vrste reakcije

Oksidacijske reakcije mogu se općenito podijeliti na one koje uključuju prijenos elektrona i na reakcije koje uključuju prijenos atoma i atomskih skupina. Nadalje, oksidacijske reakcije mogu se podijeliti na reakcije koje uključuju vrste sa sparenim elektronima (ionske reakcije) i na one u kojima sudjeluju vrste koje imaju jedan ili više nesparenih elektrona (reakcije slobodnih radikala).

Sljedeća tablica prikazuje na primjeru hipokloritne kiseline (HClO) osnovne tipove ionskih reakcija u pitkoj vodi.

Reakcija	**Primjer**
1. Elektrofilna adicija na dvostruku vezu ugljik-ugljik	
2. Supstitucija na aromatskim spojevima	

3. Supstitucija na dušikovom atomu	
4. Oksidacija s prijenosom kisika	
5. Oksidacija s prijenosom elektrona	

Tablica 2. *Osnovne vrste ionskih reakcija u pitkoj vodi* [1]

Prvi tip reakcije je elektrofilna adicija na dvostruku vezu ugljik-ugljik koja je inicirana elektrofilnim napadom klora na π-elektrone dvostruke veze. U ovom slučaju klor je elektrofil jer je manje elektronegativan u dipolnoj molekuli HClO ($H\overset{\delta-}{\underset{3,44}{O}}-\overset{\delta+}{\underset{3,16}{Cl}}$). U skladu s *Markovnikovljevim* pravilom klor se adira na ugljikov atom na koji je vezan veći broj vodikovih atoma tako da daje stabilniji karbokation, a na nastali intermedijarni karbokation veže se nukleofilna vrsta (hidroksidni ioni, voda) i nastaje produkt. U ovom slučaju radi se o formiranju *klorhidrina*. Općenito, adicija komponenata *hipohalogenitne kiseline* (HOX) je regiospecifična i započinje uvijek elektrofilnom adicijom halogenovog atoma X^+, dok se hidroksilna skupina adira na drugi ugljikov atom povezan dvostrukom vezom. Produkt koji nastaje naziva se *halogenhidrinom* [3].

Supstitucijske reakcije također vode k formiranju organohalogenih spojeva. Prisutnost elektron-donorskog supstituenta (hidroksilna skupina, amino-skupina) prilikom elektrofilne supstitucije na aromatskim spojevima usmjerava u orto-položaj i para-položaj aromatske jezgre jer se na tim položajima delokalizira pozitivan naboj između aktivirajuće skupine (npr. hidroksi-skupina) i prstena što doprinosi stabiliziranju prijelaznih stanja i međuprodukata. Dio HOX molekule na kojoj se nalazi halogenov atom napada ugljik na jednom od ta dva položaja (orto, para). Zatim dolazi do gubitka OH dijela HOX molekule i odcjepljenja protona (H^+) s napadnutog ugljika.

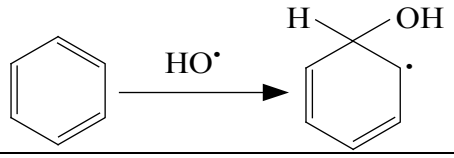
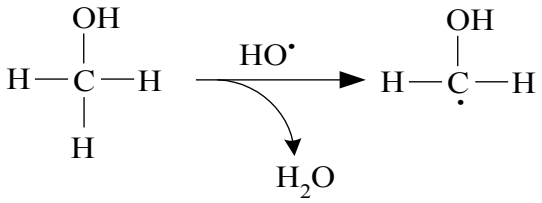
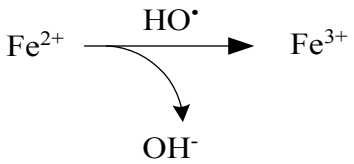
Prilikom supstitucije halogenovog atoma na dušikov atom, nastaju razmjerno reaktivni dušikovi organohalogeni spojevi. Ti spojevi donekle zadržavaju oksidacijska svojstva hipohalogenitnih kiselina te se, prema tome, ne smatra da reakcije uzrokuju potrošnju kisika (dodatnu potrebu za kisikom).

Za oksidacijske reakcije s halogenim elementima karakteristično je formiranje halogenidnog iona (X^-) i oksidiranog oblika reagirajućeg spoja. U slučaju organskih spojeva, uobičajeno je oksidacijsku reakciju promatrati kao adiciju kisikova atoma. Na primjer, oksidacijske reakcije pretvaraju nezasićene ugljikovodike u alkohole, zatim u aldehide i ketone te konačno u

karboksilne kiseline. U nekim oksidacijskim reakcijama ne dolazi do prijenosa atoma, već se odvija prijenos elektrona (kao npr. kod oksidacije Fe^{2+} u Fe^{3+}).
U reakcijama koje uključuju prijenos elektrona gotovo redovito nastaju slobodni radikali – međuprodukti koji mogu potaknuti lančanu reakciju.

Pored ovih ionskih reakcija postoje i reakcije koje uključuju slobodne radikale, a često se susreću u oksidacijskim postupcima obrade sirove vode primjenom ozona, klor-dioksida i naprednih oksidacijskih procesa (*engl. AOP – Advanced Oxidation Processes*). Na primjer, ozonizacijom vode uvijek dolazi do raspada ozona i nastajanja visoko reaktivnih hidroksilnih radikala, koji najčešće dalje sudjeluju u reakcijama u kojima nastaju novi slobodni radikali.

Tablica 3. prikazuje tipične slobodnoradikalske reakcije – adiciju, odcjepljenje vodikova atoma i prijenos elektrona.

Reakcija	**Primjer**
1. Adicija slobodnog radikala	
2. Odcjepljenje vodikova atoma	
3. Slobodnoradikalska reakcija koja uključuje prijenos elektrona	

Tablica 3. *Osnovne vrste radikalskih reakcija u pitkoj vodi* [1]

Analiza primjenjivosti oksidacijskih postupaka u procesu pripreme pitke vode

Oksidacijski postupci u tehnologiji obrade voda primjenjuju se za:

- dezinfekciju;
- uklanjanje anorganski tvari, npr. željeza, mangana, amonijaka i arsena;
- degradaciju i uklanjanje organskih tvari (kontrola nastajanja dezinfekcijskih nusprodukata, oksidacija opasnih sintetskih organskih spojeva);
- uklanjanje spojeva koji uzrokuju nepoželjan miris i okus;
- uklanjanje boje;
- poboljšanje učinkovitosti procesa koagulacije/flokulacije i filtracije;
- sprječavanje mikrobiološkog rasta u distribucijskim sustavima i održavanje biološke stabilnosti.

a) Dezinfekcija

Dezinfekcija je postupak kojim se postiže smanjenje velikog broja patogenih mikroorganizama. Iako se i drugim postupcima, kao npr. koagulacijom/flokulacijom, taloženjem i filtracijom, može ostvariti izvjesno uklanjanje patogenih mikroorganizama, oni se prvenstveno ne koriste u tu svrhu. U svim prirodnim vodama nalaze se brojne mikrobne zajednice, stoga je potrebno učestalo pratiti mikrobiološku ispravnost pitke vode kako bi se spriječilo eventualno širenje hidričnih bolesti kao što su kolera, bacilarna dizenterija, virusni hepatitis, trbušni tifus i dr. *Bakterije, virusi i protozoe* (praživotinje) najčešće se kontroliraju u procesu pripreme pitke vode. Prema obliku, razlikuju se četiri osnovne grupe bakterija: *koki*, *bacili*, *spirili* i *vibrio*. Virusi su mikroorganizmi građeni od proteinskog zaštitnog omotača koji se naziva *kapsida* i nukleinske kiseline kao nasljedne tvari. Prema nukleinskoj kiselini koju sadrže, dijelimo ih na DNA i RNA viruse. Svi virusi su paraziti, nemaju staničnu građu niti svoj metabolizam, nego žive i razmnožavaju se u stanici koju su inficirali. Protozoe su jednostanični eukariotski mikroorganizmi. Neke vrste protozoa kao npr. *Cryptosporidium parvum* i *Giardia lamblia* dospijevaju u organizam čovjeka konzumiranjem onečišćene vode i nastavljaju parazitirati u njemu [4].

b) Oksidacija željeza i mangana

Bunarske vode općenito su bogate željezom i manganom. Iako prisutnost željeza i mangana u pravilu ne uzrokuje zdravstvene smetnje pri uobičajenim koncentracijama u vodi, njihovi spojevi bitno kvare organoleptička svojstva vode. Gotovo sva poznata oksidacijska sredstva, izuzev kloramina, oksidiraju Fe^{2+} u Fe^{3+} i Mn^{2+} u Mn^{4+} te se u formi željeznog hidroksida, odnosno manganovog dioksida naknadno istalože. Točan kemijski sastav taloga ovisi o sastavu vode, temperaturi i pH-vrijednosti. Tablica 4. prikazuje potrebne doze nekih oksidanata za oksidaciju željeza i mangana. Osim što su doze relativno male, reakcije oksidacije traju svega nekoliko sekundi, dok je na primjer, za nastajanje dezinfekcijskih nusprodukata potrebno nekoliko sati.

Zbog toga se prikladnim doziranjem klora u svrhu oksidacije željeza i mangana, sadržaj rezidualnog klora održava razmjerno malim, što umanjuje potencijal za formiranje dezinfekcijskih nusprodukata.

Oksidant	**Fe(II) (mg/mgFe)**	**Mn(II) (mg/mgMn)**
Klor	0,62	0,77
Klor-dioksid	1,21	2,45
Ozon	0,43	0,88
Kisik	0,14	0,29
Kalij-permanganat	0,94	1,92

Tablica 4. *Potrebne doze pojedinih oksidanata za oksidaciju željeza i mangana* [4]

c) Kontrola formiranja dezinfekcijskih nusprodukata

Postoje tri osnovna pristupa u kontroli sadržaja dezinfekcijskih nusprodukata:

- smanjenje organskih prekursora;
- preinaka procesa dezinfekcije;
- uklanjanje nastalih nusprodukta.

Prvi pristup temelji se na smanjenju sadržaja i reaktivnosti organskih prekursora prije procesa dezinfekcije. To se može ostvariti reduciranjem sadržaja prekursora u sirovoj vodi, poboljšanim uklanjanjem prekursora u postrojenju (na primjer postupkom "*enhanced coagulation*") i pomicanjem mjesta dezinfekcije prema kraju tehnološkog procesa obrade vode. Modifikacija dezinfekcijskog procesa uključuje promjenu doze, primjenu alternativnog dezinfekcijskog sredstva i optimiranje uvjeta u kojima se odvija dezinfekcija (na primjer podešavanjem pH-vrijednosti). Uklanjanje nastalih nusprodukata je najprikladnije za kontrolu biorazgradivih nusprodukata ozonizacije. Tipični ozonizacijski organski nusprodukti razmjerno su biorazgradivi (aldehidi, karboksilne kiseline, ketokiseline) i mogu se ukloniti biološkom filtracijom.
Jaki oksidanti poput kalijevog permanganata i ozona mogu poslužiti u procesu pripreme pitke vode za kontrolu nastajanja dezinfekcijskih nusprodukata. Kalij-permanganat dozira se u svrhu oksidacije prekursora dezinfekcijskih nusprodukata na početku procesa obrade vode, umanjujući na taj način formiranje nusprodukata u naknadnoj dezinfekciji.
Istraživanja primjene ozona u oksidaciji prekursora dezinfekcijskih nusprodukata pokazala su da je učinak predozonizacije prilično nepredvidljiv i u velikoj mjeri ovisan o lokaciji uzimanja uzoraka vode. Izgleda da su ključni parametri koji određuju utjecaj ozona na kontrolu nastajanja dezinfekcijskih nusprodukata doza ozona, pH-vrijednost, alkalitet i karakter prirodnih organskih tvari. Pri nižim pH-vrijednostima razaranje prekursora ozonom je prilično učinkovito, ali do neke kritične pH-vrijednosti, kad se primjećuje zaustavljanje tog trenda. Ta kritična vrijednost ovisi o karakteru prirodnih organskih tvari i alkalitetu vode, a za većinu huminskih tvari se nalazi ispod pH 7,5.

d) Oksidacija sintetskih organskih spojeva

Jaki oksidanti također se primjenjuju za oksidaciju sintetskih organskih spojeva kao što su pesticidi i klorirana otapala, a učinkovitost reakcije ovisi u velikoj mjeri o karakteru organskih spojeva, vrsti i dozi primijenjenog oksidacijskog sredstva, drugim konstituentima u vodi, pH-vrijednosti i temperaturi.

e) Uklanjanje okusa i mirisa kemijskom oksidacijom

Oksidacija je postupak koji se redovito koristi za uklanjanje spojeva koji vodi daju okus i miris. Okus i miris vode potječe od algi, truljenja vegetacije, organskih i anorganskih sulfida (npr. merkaptani, odnosno sumporovodik) i od pojedinih spojeva komunalnog, industrijskog i poljoprivrednog porijekla. Početkom šezdesetih godina prošlog stoljeća izolirana su dva spoja (produkti metabolizma modro-zelene alge) koji najznačajnije pridonose neugodnom mirisu vode: *geosmin* i *MIB* (*2-metilizoborneol*). Oba spoja su zasićeni ciklički tercijarni alkoholi i zbog toga su vrlo otporni prema konvencionalnim oksidacijskim postupcima [5, 6]. Ozon je najdjelotvorniji oksidant za uklanjanje ovih spojeva, pogotovo ako se koristi u okviru tzv. naprednih oksidacijskih postupaka u sprezi s vodikovim peroksidom i UV zračenjem. Zadovoljavajući stupanj uklanjanja okusa i mirisa iz vode postiže se također i filtracijom na aktivnom ugljenu. Druga oksidacijska sredstva koja se koriste za uklanjanje mirisa i okusa su klor, klor-dioksid i kalij-permanganat, no njihova primjena je ograničena na uklanjanje spojeva koji su manje otporni na oksidaciju.
Zbog intenzivnog razvoja kemijske industrije razmjerno velike količine fenola dospijevaju u vode. Kloriranje s ciljem uklanjanja mirisa iz takve vode se ne preporučuje, jer klor u reakcijama supstitucije tvori klorofenole od kojih neki imaju neugodniji miris nego izvorni fenolni spojevi [1].

f) Uklanjanje boje

Boja u vodi upućuje na prisustvo poliaromatskih spojeva koji nastaju prirodnim procesima truljenja vegetacije. Ti spojevi se u literaturi često dovode u vezu s huminskim tvarima. Zbog njihove prisutnosti voda poprima žućkastu boju koja se može kvantitativno odrediti mjerenjem apsorbancije na 430 nm ili uspoređivanjem sa standardnim Pt-Co otopinama. Boja se može dovesti i u vezu s apsorbancijom UV zračenja na 254 nm, parametrom koji se često koristi za izražavanje prirodnih organskih tvari.
Za uklanjanje boje najčešće se primjenjuje kemijska oksidacija i koagulacija. Oksidacijsko sredstvo napada fotoaktivni dio molekule – *kromofor*, razara dvostruke veze kromofornih skupina te konačno dovodi do dekoloracije. Kloriranje vode s ciljem uklanjanja boje treba izbjegavati, jer u reakciji s organskim tvarima koje uzrokuju obojenje vode nastaju opasni halogenirani organski spojevi. Ozon i klor-dioksid također učinkovito uklanjaju boju, ali također stvaraju problematične nusprodukte, kao npr. biorazgradive organske tvari, odgovorne za mikrobiološki rast u distribucijskim sustavima. Prema tome, poželjno je najprije procesom koagulacije ukloniti organske tvari i time umanjiti potrošnju sredstava za oksidaciju, a kemijskom oksidacijom ukloniti rezidualnu boju koja može eventualno zaostati nakon bistrenja i filtracije.

g) Poboljšanje učinkovitosti procesa koagulacije/flokulacije i filtracije

Separacija čestica u tehnologiji obrade voda može se unaprijediti predoksidacijskim postupcima s ozonom, klorom, klor-dioksidom i kalij-permanganatom. Najveći dio istraživanja utjecaja predoksidacije na procese koagulacije i flokulacije proveden je s ozonom, jer se primjenom klora i klor-dioksida nije postiglo značajnije poboljšanje tih procesa. Razmjerno malim dozama moguće je ostvariti koristan učinak i time smanjiti potrošnju kemikalija za koagulaciju (aluminijeve i željezove soli). Vrlo često se primijenjene doze nalaze ispod 1 mg/l i rijetko prelaze vrijednost od 2 mg/l [7]. Primjenom viših doza povoljan učinak predoksidacije se smanjuje i nakon nekog vremena nestaje, a daljnja oksidacija štetno djeluje na ukupni proces koagulacije i flokulacije.

U literaturi se koriste različiti nazivi koji opisuju koristan učinak predozonizacije kao npr. micelizacija/demicelizacija (*engl. micellization/demicellization*), efekt mikroflokulacije (*engl. microflocculation effect*), ozonom potaknuta destabilizacija čestica (*engl. OIPD – Ozone Induced Particle Destabilization*) i dr., a predloženi su i brojni mehanistički modeli kojima se pokušalo protumačiti utjecaj predozonizacije na procese koagulacije/flokulacije i filtracije.

Spominjani mehanizmi uključuju:

- oksidaciju adsorbiranih prirodnih organskih tvari, pri čemu zbog porasta njihove polarnosti dolazi do desorpcije s površine čestica. Čestice postaju nestabilnije i sklonije agregaciji;
- promjenu strukture adsorbiranih organskih tvari čime se postiže učinkovitije vezanje koagulanata na površini čestica;
- taloženje organskih tvari koje nastaje kao posljedica oksidacije organskih tvari u otopini i nastajanja karboksilnih kiselina, koje u reakciji s metalima (npr. kalcij) tvore netopive soli;
- oksidaciju organometalnih spojeva uzrokujući oslobađanje vezanih metala, npr. Fe(III), koji zatim potiču koagulaciju čestica.

Budući da ovi mehanizmi nisu u cijelosti razjašnjeni, postoji mnoštvo pokušaja predozonizacije vode u kojima je izostao koristan efekt poboljšane koagulacije.

h) Sprječavanje mikrobiološkog rasta u distribucijskim sustavima i održavanje biološke stabilnosti

Klor je oksidacijsko sredstvo koje se najčešće primjenjuje za sprječavanje mikrobiološkog rasta u distribucijskim sustavima. Biološka stabilnost odnosi se na stanje u distribucijskom sustavu u kojem kvaliteta obrađene vode ne pospješuje mikrobiološki rast. Ozon, klor-dioksid i kalij-permanganat također posjeduju biocidna svojstva, ali zbog doza koje se uglavnom primjenjuju i relativne nestabilnosti, njihova primjena nije uobičajena za održavanje biološke stabilnosti. Naime, ozon i klor-dioksid a djelomično i permanganat oksidiraju organske tvari te nastaju niskomolekularni biorazgradivi organski spojevi koji služe kao hrana za mikroorganizme.

Biološka stabilnost može se ostvariti na nekoliko načina:

- uklanjanjem nutrijenata iz vode prije distribucije;

- održavanjem potrebne količine rezidualnog dezinfekcijskog sredstva u obrađenoj vodi;
- kombiniranjem uklanjanja nutrijenata i osiguravanja rezidualnog djelovanja dezinfekcijskog sredstva.

Klor, klor-dioksid i monokloramin u pravilu se koriste za osiguravanje rezidualnog djelovanja u distribucijskom sustavu. Ponekad se za poboljšanje biološke stabilnosti primjenjuje filtracija radi smanjenja količine nutrijenata u obrađenoj vodi.

2.2 PRIRODNE ORGANSKE TVARI

Prirodne organske tvari (*engl. NOM – Natural Organic Matter*) u otopljenoj, koloidnoj i suspendiranoj formi općenito su prisutne u svim bunarskim i površinskim vodama. S obzirom na tehnološki proces pripreme pitke vode, otopljene organske tvari (*engl. DOM – Dissolved Organic Matter*) kao i njihova koloidna forma, najnepoželjniji su oblik prirodnih organskih tvari. Njihova prisutnost u vodi djeluje štetno na kvalitetu pitkih i tehnoloških voda na različite načine – uzrokuju obojenje, odgovorne su za nastajanje dezinfekcijskih nusprodukata, sklone su kompleksaciji s metalima i toksičnim spojevima, ometaju uklanjanje organskih mikropolutanta kao što su fenoli, pesticidi, policiklički aromatski ugljikovodici (*engl. PAH – Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*), poliklorirani bifenili (*engl. PCB – Polychlorinated Biphenyl*), halogenirani organski spojevi (*engl. AOX – Adsorbable Organic Halogen*), talože se u distribucijskim sustavima te pospješuju mikrobiološki rast [8, 9].

Pojmom prirodne organske tvari opisuje se ukupnost organskih tvari vrlo složenog sastava u prirodnim vodama koje nisu nastale antropogenim utjecajem. Prirodne organske tvari mogu se podijeliti na huminske i nehuminske frakcije. Huminska frakcija je hidrofobnija i uglavnom se sastoji od huminskih i fulvinskih kiselina, a manje hidrofobna nehuminska frakcija obuhvaća bjelančevine, aminokiseline i ugljikohidrate.
Prirodne organske tvari nastaju ispiranjem tla i kao posljedica bioloških, kemijskih i fotokemijskih reakcija u vodi koje se zbivaju zbog prisutnosti algi te biljnih i životinjskih nusprodukata. Najvažniji organski konstituenti u prirodnim vodama su skupina polimeriziranih organskih kiselina nazvana huminske tvari (*engl. humic substances*).

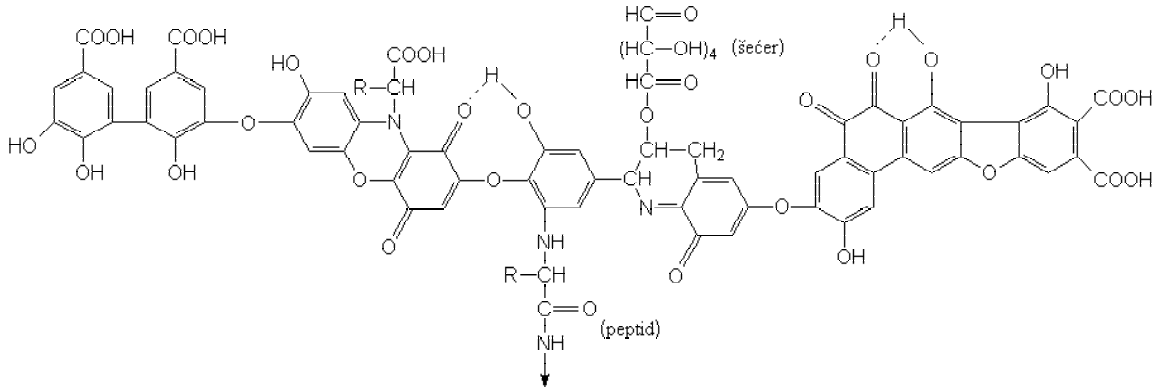
Sastav i glavne karakteristike huminskih tvari

Postoje brojne tehnike za ekstrakciju huminskih tvari (HT) iz vode, ali mnoštvo metoda koje se u tu svrhu primjenjuju otežavaju usporedbe dobivenih rezultata. Zbog toga je na inicijativu Međunarodnog društva za huminske tvari (*IHSS – International Humic Substance Society*) uveden referentni sastav huminskih tvari i predložena metoda izolacije.
Sljedeća tablica prikazuje referentni sastav huminskih tvari prema IHSS.

Referente huminske tvari	%C	%H	%O	%N	%S	%P	Ukupno	Pepeo
Fulvinska kiselina	53,75	4,29	40,48	0,68	0,50	0,01	99,71	0,82
Huminska kiselina	54,22	4,14	39,00	1,21	0,82	0,01	99,40	3,19

Tablica 5. *Elementni sastav referentnih huminskih tvari*

Huminske tvari u vodi uobičajeno se dijele na huminske kiseline (*engl. HA – Humic Acids*), fulvinske kiseline (*engl. FA – Fulvic Acids*) i humus (*engl. humin*).
Huminske kiseline su dio huminskih tvari koji je netopiv u vodi pri niskim pH-vrijednostima (uobičajeno pri pH < 2), ali je topiv na višim pH-vrijednostima. *Fulvinske kiseline* su dio huminskih tvari topiv u vodi pri svim pH-vrijednostima, dok je *humus* dio huminskih tvari netopiv pri svim pH-vrijednostima.
Ovakva podjela huminskih tvari posljedica je dugogodišnjeg napora u pronalaženju metoda izolacije različitih frakcija huminskih tvari. Iako su razvijene brojne metode izolacije huminskih tvari iz vode, u praksi se najčešće primjenjuje procedura za izolaciju huminskih tvari koju je adaptirao *Aiken*. Prema [10] voda se najprije profiltrira na membrani promjera pora 0,45 μm i zakiseli na približno pH 2 s kloridnom kiselinom. Nakon toga se odvodi na kolonu s hidrofobnom neionskom markroporoznom smolom (npr. Amberlite™ XAD-8 smola ili u novije vrijeme Supelite™ DAX-8). Huminske tvari se adsorbiraju na masi, a hidrofilnija nehuminska frakcija napušta kolonu. Elucijom s 0,1 M NaOH postiže se desorpcija huminske i fulvinske kiseline, a eluat se odmah zakiseli s HCl kako bi se izbjegla oksidacija huminskih tvari. Dobiveni eluat se još jednom uvodi u manju kolonu s XAD-8 smolom radi postizanja veće koncentracije te se ponovo eluira s NaOH i zakiseli. Tako dobiveni eluat mora sadržavati otopljeni organski ugljik (DOC) u koncentraciji većoj od 500mg C/l.
Nakon podešavanja kiselosti na pH 1 centrifugiranjem se separira huminska kiselina od fulvinske.
Huminske i fulvinske kiseline se dalje prevode u H-formu u jako kiselom kationskom izmjenjivaču, a humus se prethodno uklanja iz vode filtracijom [11, 12].



Slika 1. *Stevensonova hipotetička struktura huminske kiseline* [13]

Zbog izrazite heterogene strukture i poteškoća u karakterizaciji huminskih tvari, ustalila se u praksi upotreba surogatnih parametara. Iako posjeduju izvjesna ograničenja, često se primjenjuju u procjeni sastava i koncentracije huminskih tvari zbog brzog, efikasnog i jeftinog načina određivanja.

Najčešće korišteni parametri su:

- ukupni i otopljeni organski ugljik (*engl. TOC – Total Organic Carbon; DOC – Dissolved Organic Carbon*);
- UV apsorbancija mjerena na 254 nm;
- specifična UV apsorbancija na 254 nm – $SUVA_{254}$;
- boja;
- potencijal za formiranje trihalometana (*engl. THMFP – Trihalomethane Formation Potential*).

Osim ovih parametara, često se primjenjuju i drugi parametri, najčešće u kombinaciji s navedenima. To su:

- KPK – kemijska potrošnja kisika (*engl. COD – Chemical Oxygen Demand*);
- BPK_5 – biokemijska potrošnja kisika (*engl. BOD – Biochemical Oxygen Demand*);
- potrošak $KMnO_4$.

Ukupnim organskim ugljikom (TOC) obuhvaćene su sve organske tvari u vodi, a sastoji se od dvije glavne komponente – DOC-a i POC-a (*engl. Particulate Organic Carbon*).
Otopljeni organski ugljik (DOC) je organski ugljik koji ostaje u vodi nakon filtracije na filtar membrani promjera pora 0,45 μm. *Suspendirani organski ugljik* (POC) je dio TOC-a koji ostaje na filtar membrani promjera pora 0,45 μm. Za većinu slatkih voda udio DOC-a u TOC-u kreće se između 83-98%.
Apsorbancija UV zračenja kod 254 nm je prikladna metoda praćenja koncentracije otopljene organske tvari u prirodnim vodama. Organske tvari sadržane u vodi apsorbiraju UV zračenje razmjerno s njihovom koncentracijom. Općenito je prihvaćeno mišljenje da je apsorbancija prirodnih voda kod valnih duljina oko 250 nm prouzročena uglavnom postojanjem aromatskih struktura [14]. Glavne smetnje u mjerenju UV apsorbancije nastaju zbog prisutnosti koloidnih čestica, organskih tvari koje apsorbiraju UV zračenje a nisu od interesa i nekih anorganskih tvari koje apsorbiraju UV zračenje (nitrati, nitriti, bromidi itd.). Neki oksidansi i reducensi kao na primjer ozon, kloramini i tiosulfati također mogu apsorbirati UV zračenje kod $\lambda = 254$ nm, ali kod većine prirodnih voda ovakve interferencije nisu primijećene.

$SUVA_{\lambda}$ je omjer UV apsorbancije na nekoj valnoj duljini λ (obično 254 nm) i sadržaja DOC-a u vodi. Parametar SUVA omogućuje uvid u narav otopljene organske tvari – procjenjuje sadržaj aromata po jedinici koncentracije organskog ugljika.
Prirodne vode s visokom vrijednošću $SUVA_{254} \geq 4$ l/mg·m imaju relativno visoki sadržaj hidrofobnih visokomolekularnih organskih tvari aromatske strukture (huminske tvari), dok vode s vrijednošću $SUVA_{254} \leq 3$ l/mg·m sadrže u velikoj mjeri nehuminske, hidrofilne niskomolekularne organske tvari.
Osim toga, parametar SUVA upućuje na razinu uklanjanja DOC-a u procesima koagulacije i

flokulacije. Kod prirodnih voda s visokom vrijednošću $SUVA_{254} \geq 4$ l/mg·m, postiže se 80%-tno uklanjanje otopljenog organskog ugljika procesima koagulacije i flokulacije, dok se kod voda s nižim vrijednostima $SUVA_{254} \leq 3$ l/mg·m ostvaruje redukcija DOC-a manja od 30% [15].

Trihalometani (THM) – dezinfekcijski nusprodukti, mogu nastati u procesu kloriranja vode koja sadrži otopljene organske tvari. Pojmom ukupni trihalometani ($TTHM_t$) definira se zbroj koncentracija četiriju spojeva u vodi – kloroforma ($CHCl_3$), bromdiklormetana ($CHBrCl_2$), dibromklormetana ($CHBr_2Cl$) i bromoforma ($CHBr_3$), nastalih u nekom vremenu *t*.
Potencijal za formiranje trihalometana (THMFP) je razlika između koncentracije ukupnih trihalometana ($TTHM_t$) nastalih u vremenu *t* (obično 7 dana) i početne koncentracije trihalometana ($TTHM_0$). Ako uzorak vode ne sadrži klor, što se redovito postiže uzimanjem uzoraka prije završne dezinfekcije, onda je inicijalna koncentracija $TTHM_0$ približno jednaka nuli i potencijal za formiranje trihalometana (THMFP) se izjednačava s koncentracijom ukupnih trihalometana ($TTHM_t$).
Uzorku se pod standardnim uvjetima prema [16] dodaje klor u suvišku tako da je na kraju sedmodnevne reakcije koncentracija rezidualnog slobodnog klora između 3 i 5 $mgCl_2$/l. Uzorak se ekstrahira s pentanom, a koncentracija nastalih trihalometana određuje se plinskom kromatografijom (*engl. GC – Gas Chromatography*).
THMFP je izravno povezan s ukupnim sadržajem DOC-a u vodi, ali i s karakterom te pojedinim kemijskim funkcionalnim skupinama otopljenih organskih tvari (COOH, fenolna hidroksilna skupina, organski dušik). Pokazalo se da hidrofobna huminska frakcija ima značajno veći potencijal za formiranje trihalometana u usporedbi s hidrofilnom nehuminskom frakcijom organskih tvari [17]. Isti autori su naknadno istraživanjem utjecaja ozonizacije na transformaciju otopljenih organskih tvari (DOM) doveli u vezu smanjenje potencijala za formiranje trihalometana s transformacijom reaktivnijeg hidrofobnog DOC-a u manje reaktivan hidrofilni DOC (manja koncentracija nastalih THM po miligramu organskog ugljika) [18].

Kemijska potrošnja kisika (KPK) koristi se za procjenu sadržaja organskih tvari u vodi. Iskazuje se kao ekvivalentna količina kisika u mgO_2/l, potrebna za oksidaciju organskih tvari u uvjetima jake kemijske oksidacije u kiseloj sredini. Prema ovoj metodi, uzorak vode se tretira poznatom količinom jakog oksidirajućeg kemijskog sredstva kao što je kalijev dikromat ($K_2Cr_2O_7$) koji brzo oksidira najveći dio organskih tvari (95-100%). Uzorak vode se zagrijava u digestoru na temperaturi 150°C dva sata, te se nakon ohlađivanja do sobne temperature posredno određuje količina kisika titracijom ili kolorimetrijski.
Interferencije zbog postojanja klorida u uzorku vode, uklanjaju se dodavanjem $HgSO_4$ prije pokretanja procedure [16].

Biokemijska potrošnja kisika (BPK) je količina kisika, izražena u mg/l, koja se potroši u procesima degradacije organskih tvari u vodi mikroorganizmima. Za potpunu biološku oksidaciju potrebno je najčešće 21 do 28 dana, no uvriježilo se mjerenje BPK_5, tj. biokemijske potrošnje kisika nakon pet dana. U tom vremenu uzorak vode mora biti inkubiran na temperaturi 20°C, u mraku uz neprekidno miješanje. Mikroorganizmi koriste organske tvari kao izvor hrane, ali isto tako konzumiraju otopljeni kisik u metaboličkim procesima. Mjerenje potroška kisika u procesima mikrobiološke razgradnje organskih tvari počiva na mjerenju tlaka nastalog CO_2. Naime, nastali ugljični dioksid kemijski reagira s natrijevom lužinom koja se nalazi u grlu boce prema reakciji:

$$CO_{2(g)} + 2\,NaOH \rightarrow Na_2CO_{3(s)} + H_2O\,, \qquad (2.11)$$

pri čemu nastaje natrijev karbonat, a nestaje CO_2 te se kisik potrošen u oksidaciji organskih tvari izračunava preko pada tlaka ugljičnog dioksida.
Posebna se pozornost treba pokloniti uzimanju i pohranjivanju uzoraka. Uzorci za BPK analizu mogu značajno degradirati ako između uzimanja uzoraka i početka analize prođe dosta vremena. Ako analiza uzoraka ne započne unutar dva sata od njihova prikupljanja, uzorke je potrebno čuvati na temperaturi ispod 4°C. Zbog vjerodostojne interpretacije rezultata, analizu treba započeti što je moguće prije (barem unutar 6 sati od uzimanja uzorka), bez obzira na temperaturu na kojoj se čuva uzorak.

Sprezanjem ova dva parametra dobiva se novi – *BPK/KPK omjer*, parametar koristan za izvođenje zaključka o biorazgradivosti. Ovim omjerom se procjenjuje utjecaj pojedinih tretmana na poboljšanje ukupne biorazgradivosti nastalih produkata u vodi. Ako je *indeks biorazgradivosti* [19], tj. omjer BPK/KPK ≥ 0,5 ostvareni su uvjeti za ekonomičnu biološku filtraciju tretirane vode [20].

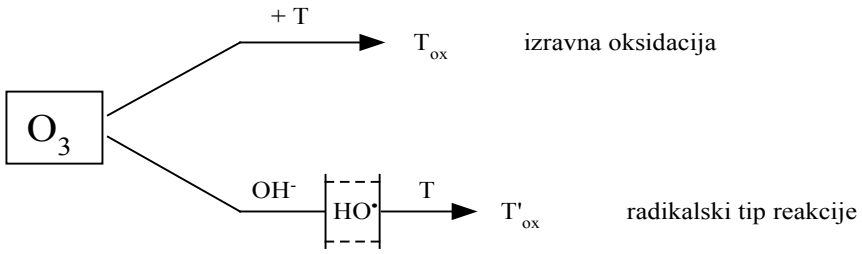
Metodom utroška $KMnO_4$ određuje se sadržaj organskih tvari u vodi. Uzorak se kuha s prethodno priređenom otopinom $KMnO_4$, a rezidualni permanganat se određuje titracijom s oksalnom kiselinom.
U novije vrijeme sve više se primjenjuje metoda utroška $KMnO_4$ koja počiva na mjerenju apsorbancije rezidualnog permanganata kod 522 nm u prethodno skuhanom i profiltriranom uzorku [21].
Detaljan opis metode nalazi se u poglavlju **Eksperimentalni dio**.

2.3 OZON

Glavni razlozi učestale primjene ozona u procesima pripreme pitke vode su njegovo dezinfekcijsko i oksidirajuće svojstvo. Ozon je snažan oksidans i kadar je oksidirati veliki broj organskih i anorganskih spojeva u vodi. Na sobnoj temperaturi i okolišnjem tlaku, ozon je modrikast plin oštra mirisa i lako se detektira već pri niskim koncentracijama od 0,04-0,11 μg/l. U obradi voda, ozon se najčešće pripravlja iz kisika električnim pražnjenjem. Izrazito je korozivan i toksičan plin.

U vodenim otopinama ozon može reagirati s različitim tvarima (T) i to na dva načina [22]:

- izravnom oksidacijom u reakciji s molekulskim ozonom $O_{3(aq)}$;
- indirektnom oksidacijom u reakciji s hidroksilnim radikalima ($HO^{\bullet}$) nastalim dekompozicijom ozona.

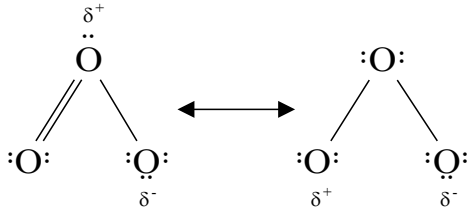


Slika 2. *Reaktivnost ozona u vodenim otopinama*

Dezinfekcija se odvija pretežno reakcijama s molekulskim ozonom, dok su u procesima oksidacije zastupljene obje specije – ozon i hidroksilni radikali. Izravna oksidacija s molekulskim ozonom je relativno spora u usporedbi s radikalskim tipom reakcije, ali je koncentracija ozona pri normalnim uvjetima ozonizacije prilično visoka. S druge strane, radikalski tip reakcije karakterizira velika brzina i relativno niska koncentracija slobodnih radikala.

Reaktivnost molekulskog ozona

Ekstremne forme rezonancijske strukture ozona prikazane su na sljedećoj slici:

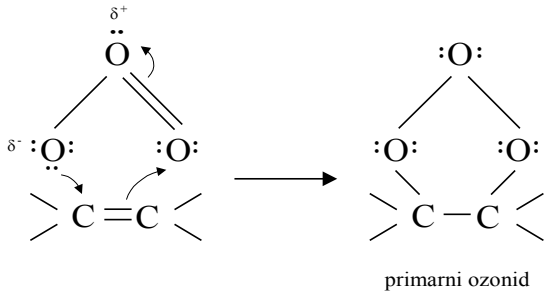


Slika 3. *Rezonancijske strukture ozona*

Zbog takve strukture, molekula ozona može djelovati kao dipol, elektrofil i nukleofil.

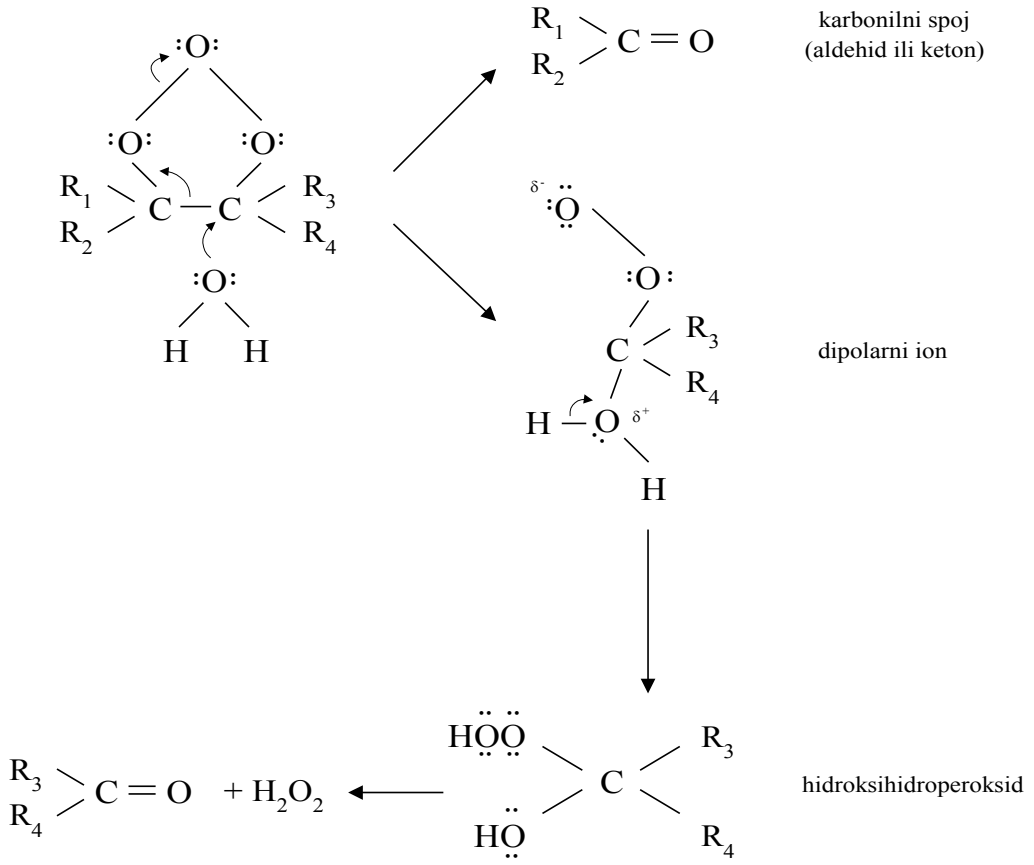
<u>Cikoladicija – Criegeeov mehanizam</u>

Ozon može razgraditi, temeljem svoje dipolarne strukture, nezasićene ugljikovodike reakcijom 1,3-dipolarne cikloadicije, tvoreći pritom primarne ozonide.



Slika 4. *Nastajanje ozonida adicijom ozona na alkene – inicijacija ozonolize*

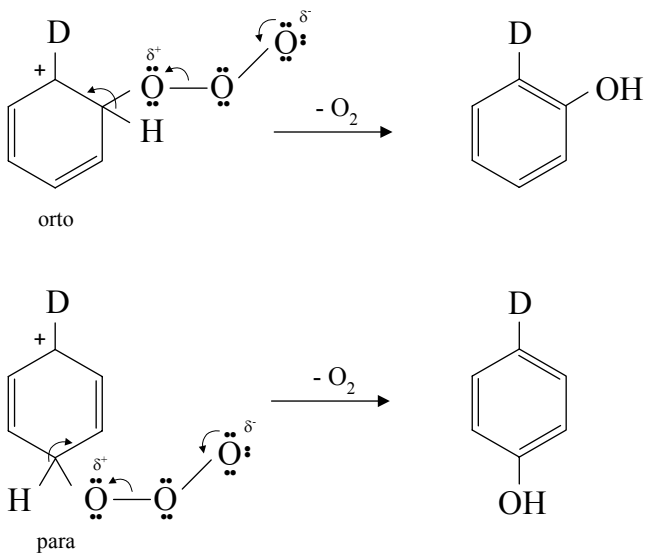
U protonskim otapalima, kao što je na primjer voda, dolazi do cijepanja ozonida na karbonilni spoj (aldehid ili keton) i dipolarni ion koji brzo prelazi u intermedijarni hidroksihidroperoksid koji se konačno dekomponira na vodikov peroksid i karbonilni spoj.



Slika 5. *Nastavak reakcijskog niza ozonolize*

Elektrofilna reakcija

Elektrofilna reakcija ograničena je na molekulska područja s visokom elektronskom gustoćom. Naime, elektroni π-veza aromatskih prstena zaslužni su za potencijalnu reaktivnost kao i kod alkena, stoga je elektrofilna reakcija karakteristična za mnoge aromatske spojeve.
Aromati supstituirani s elektron-donorskim skupinama (hidroksi-skupina, amino skupina) pokazuju visoku elektronsku gustoću na ugljikovim atomima u orto- i para-položaju aromatske jezgre te su zbog toga na tim položajima vrlo skloni reakciji s ozonom (elektrofil).
Naprotiv, aromati s prisutnim elektron-akceptorskim supstituentom kao što je karbonilna skupina i nitro-skupina, slabo reagiraju s ozonom.



Slika 6. *Orto- i para-usmjerenje prilikom elektrofilne reakcije*

Početni napad molekule ozona dovodi prvo do formiranja orto- i para-hidroksiliranih produkata koji su izuzetno osjetljivi na daljnju ozonizaciju. Naime, daljnjom oksidacijom dolazi do otvaranja aromatskog prstena i do formiranja alifatskih produkata s karbonilnom i karboksilnom skupinom.

Nukleofilna reakcija

Nukleofilna reakcija odvija se lokalno na molekulskim područjima s manjkom elektrona i često na ugljikovim atomima koji nose skupine s elektron-akceptorskim karakterom.

Zaključno, reakcije s molekulskim ozonom vrlo su selektivne – ograničene su na nezasićene aromatske i alifatske spojeve kao i na određene funkcionalne skupine.

Raspad ozona

Ozon je nestabilan u vodi. Ovisno o kvaliteti vode, vrijeme poluraspada (poluživot) ozona u vodi može iznositi od nekoliko sekundi do nekoliko sati. Postojanost otopljenog ozona u velikoj mjeri ovisi o sastavu vode, naročito o njenoj pH-vrijednosti te sadržaju i vrsti organskih tvari kao i o UV zračenju i koncentraciji hvatača radikala (*engl. radical scavengers*).
Raspad ozona slijedi kinetiku pseudo prvog reda prema sljedećim izrazima:

$$-\left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{pH} = k'[O_3] \tag{2.12}$$

$$\left(\ln\frac{[O_3]}{[O_3]_0}\right)_{pH} = -k't\,, \tag{2.13}$$

gdje je k' konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda za zadanu pH-vrijednost. Kako je konstanta brzine reakcije k' linearna funkcija od pH [23], brzina reakcije raspada ozona je prvog reda u odnosu na ozon i prvog reda u odnosu na OH^- ione, tj.:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k[O_3][OH^-], \tag{2.14}$$

uz $k = \frac{k'}{[OH^-]}$.

<u>Hoigné, Staehelin i Baderov mehanizam (HSB model)</u>

Prema HSB modelu, raspad ozona zbiva se u lančanoj reakciji koja se može prikazati sljedećim reakcijskim stupnjevima:

$$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-} \qquad k = 70\ \mathrm{l\,mol^{-1}s^{-1}} \tag{2.15}$$

$$HO_2^\bullet \leftrightarrows O_2^{\bullet-} + H^+ \qquad k = 10^{-4,8} \tag{2.16}$$

$$O_3 + O_2^{\bullet-} \rightarrow O_3^{\bullet-} + O_2 \qquad k = 1{,}6\cdot 10^9\ \mathrm{l\,mol^{-1}s^{-1}} \tag{2.17}$$

$$O_3^{\bullet-} + H^+ \leftrightarrows HO_3^\bullet \qquad k_+ = 5\cdot 10^{10}\ \mathrm{l\,mol^{-1}s^{-1}}, \quad k_- = 3{,}3\cdot 10^2\ \mathrm{s^{-1}} \tag{2.18}$$

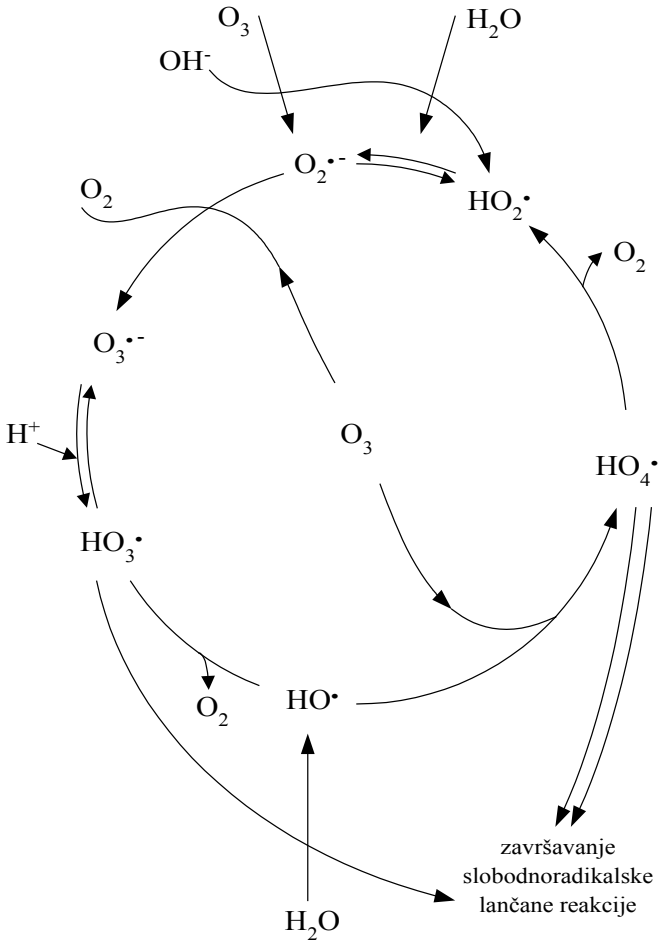
$$HO_3^\bullet \rightarrow {}^\bullet OH + O_2 \qquad k = 1{,}4\cdot 10^5\ \mathrm{s^{-1}} \tag{2.19}$$

$${}^\bullet OH + O_3 \rightarrow HO_4^\bullet \qquad k = 2\cdot 10^9\ \mathrm{l\,mol^{-1}s^{-1}} \tag{2.20}$$

$$HO_4^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2 \qquad k = 2{,}8 \cdot 10^4 \ s^{-1} \tag{2.21}$$

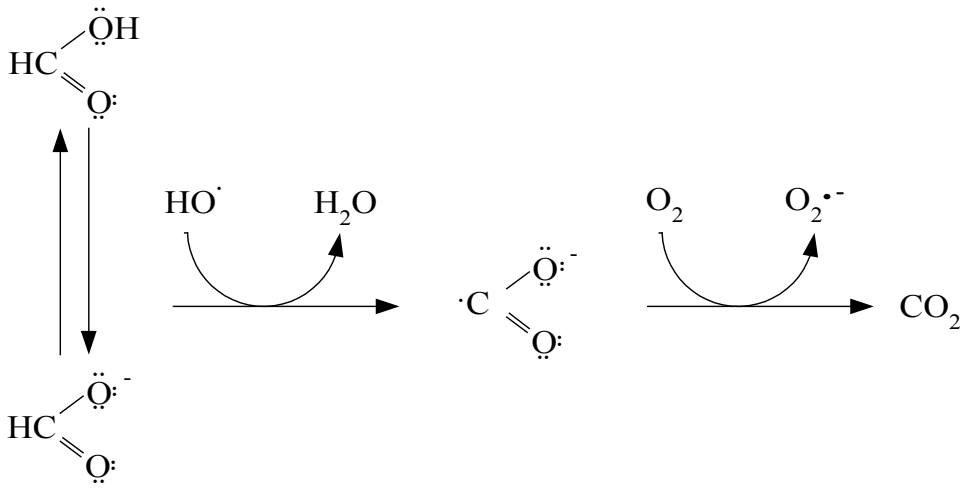
$$HO_4^{\bullet} + HO_4^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + 2O_3 \tag{2.22}$$

$$HO_4^{\bullet} + HO_3^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_3 + O_2 \tag{2.23}$$



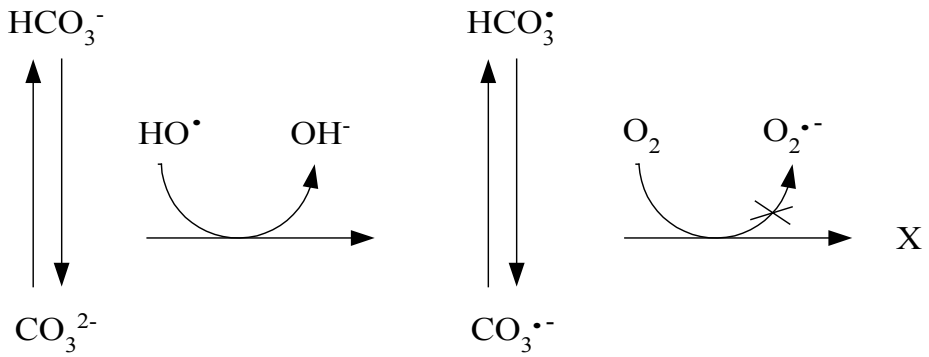
Slika 7. *Shematski prikaz reakcijskog mehanizma raspada ozona*

Inicijatori slobodnoradikalske lančane reakcije su spojevi koji omogućuju nastajanje superoksidnog radikala aniona ($O_2^{\bullet -}$) iz molekulskog ozona. Inicijaciju mogu izazvati neki anorganski spojevi kao npr. hidroksidni ioni (OH^-), hidroperoksidni ioni (HO_2^-) kao i neki kationi (Fe^{2+}), ali i organski spojevi kao npr. mravlja kiselina i huminske tvari. Ultraljubičasto zračenje kod 254 nm također može inicirati slobodnoradikalsku lančanu reakciju.
Za reakciju napredovanja lančane reakcije zaslužni su tzv. *promotori*. To su svi anorganski i organski spojevi koji u reakciji s OH radikalima omogućuju ponovno nastajanje superoksidnog radikala aniona ($O_2^{\bullet -}$). Na primjeru mravlje kiseline (HCOOH) – promotora lančane reakcije – regeneracija superoksidnog slobodnog radikala može se prikazati na sljedeći način:



Slika 8. *Shematski prikaz propagacije lančane reakcije u procesu dekompozicije ozona*

Reakcijom mravlje kiseline s OH radikalima nastaju slobodni radikali s nesparenim elektronom na ugljikovom atomu (*engl. carbon centered radicals*) koji zatim brzo reagiraju s kisikom i tako pridonose stvaranju superoksidnih radikal aniona ($O_2^{\bullet -}$).
Nastali superoksidni radikal anioni ($O_2^{\bullet -}$) reagiraju s ozonom, tvoreći pritom ponovno OH radikale (jednadžbe (2.17), (2.18) i (2.19)). Bez prisutnosti *inhibitora* u vodi, ova lančana reakcija vodila bi k ubrzanoj potrošnji ozona. Inhibitori slobodnoradikalske lančane reakcije su kemijske vrste koje ne oslobađaju superoksidni radikal nakon reakcije s OH radikalima. U prirodnim vodama uobičajeni inhibitori su bikarbonatni i karbonatni ioni te huminske tvari. Zaustavljanje (inhibicija) slobodnoradikalske lančane reakcije zbog prisutnosti bikarbonatnih i karbonatnih iona u vodi prikazana je sljedećom slikom:



Slika 9. *Shematski prikaz inhibicije lančane reakcije u procesu dekompozicije ozona*

Zanimljivo je uočiti višeznačnu ulogu huminskih tvari u radikalskoj lančanoj reakciji ozona u vodi. Huminske tvari mogu djelovati kao inicijatori, promotori ili čak inhibitori slobodnoradikalske lančane reakcije.
Iako su poznate konstante brzine reakcije za gotovo sve anorganske spojeve, prilično je teško predvidjeti postojanost ozona u prirodnim vodama zbog nepoznatog utjecaja huminskih tvari [24].

Reakcije ozona s anorganskim spojevima u vodi

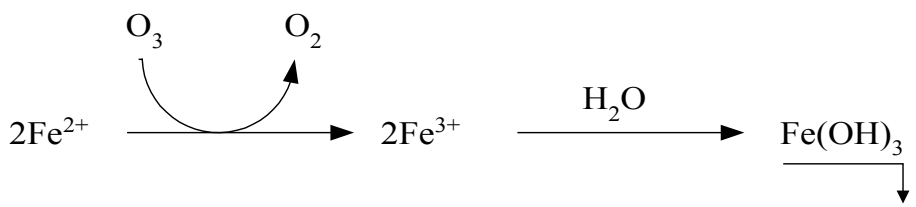
Reakcije ozona s anorganskim spojevima u vodi općenito slijede kinetiku prvog reda u odnosu na ozon i prvog reda u odnosu na oksidirajuću tvar (T). Brzina nestajanja ozona može se opisati jednadžbom sljedećeg oblika:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_{O_3}[O_3][T], \tag{2.24}$$

gdje je k_{O_3} konstanta brzine reakcije, a T tvar koja se oksidira.

Uklanjanje željeza i mangana

Gotovo sve prirodne bunarske vode imaju povišeni sadržaj željeza i mangana. Njihova prisutnost u pitkoj vodi uzrokuje neželjene pojave kao što su žutosmeđe obojenje i taloženje, stoga se tehnološki procesi pripreme pitke vode iz bunarskih voda, između ostalog, sastoje od deferizacije i demanganizacije. Kako se u bunarskim vodama redovito nalaze velike količine ugljičnog dioksida, najveći dio otopljenog željeza i mangana nalazi se u formi bikarbonata – $Fe(HCO_3)_2$ i $Mn(HCO_3)_2$.
Uklanjanje željeza i mangana iz vode temelji se na procesima oksidacije dvovalentnog otopljenog željeza u trovalentno željezo i dvovalentnog otopljenog mangana u četverovalentni, nakon čega se njihove netopive oksidirane forme izdvajaju iz vode filtracijom na pješčanim filtrima.
Proces pretvorbe dvovalentnog željeza u trovalentno oksidacijom s ozonom može se prikazati sljedećim reakcijama:



Slika 10. *Shematski prikaz oksidacije Fe^{2+} u Fe^{3+} djelovanjem ozona*

Iz stehiometrijskih odnosa slijedi da je za ovu reakciju potrebno 0,43 $mgO_3/mgFe^{2+}$.
Budući da je Fe^{2+} inicijator dekompozicije ozona, nakon nastajanja OH radikala, oksidacija dvovalentnog željeza odvija se vjerojatno prijelazom elektrona sa željeza na OH radikal.
Predloženi reakcijski mehanizam može se opisati sljedećim reakcijama:

$$Fe^{2+} + O_3 \rightarrow Fe^{3+} + O_3^{\bullet -} \tag{2.25}$$

$$O_3^{\bullet -} \leftrightarrows O^{\bullet -} + O_2 \tag{2.26}$$

$$O^{\bullet -} + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + OH^- \tag{2.27}$$

$$HO^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow OH^- + Fe^{3+} \tag{2.28}$$

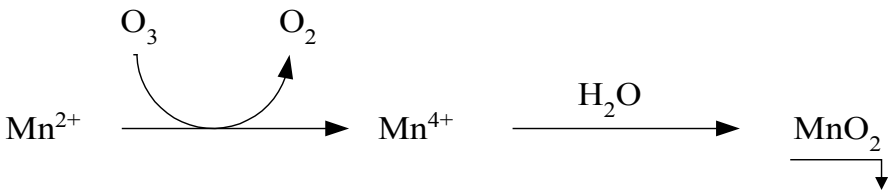
$$HO^{\bullet} + O_3 \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2 \qquad (2.29)$$

Međutim, reakcija (2.26) nije uvijek dominantna, stoga je moguća izravna oksidacija Fe^{2+} s ozonid radikal anionom ($O_3^{\bullet-}$):

$$O_3^{\bullet-} + Fe^{2+} + H_2O \rightarrow O_2 + Fe^{3+} + 2OH^- \qquad (2.30)$$

Pretvorba dvovalentnog mangana u četverovalentni zahtjeva više energije nego što se troši za oksidaciju dvovalentnog u trovalentno željezo, tj. $Fe(HCO_3)_2$ u $Fe(OH)_3$.

Reakcija oksidacije mangana ozonom odvija se prema sljedećem prikazu:



Slika 11. *Shematski prikaz oksidacije Mn^{2+} u Mn^{4+} djelovanjem ozona*

Teoretska doza ozona za oksidaciju Mn^{2+} u Mn^{4+} iznosi 0,88 $mgO_3/mgMn^{2+}$.
Općenito, mangan se teže uklanja iz vode u usporedbi sa željezom, pogotovo ako je voda bogata huminskim tvarima jer se u tom slučaju ozon radije troši na razgradnju huminskih tvari. Ako se dakle želi postići zadovoljavajući stupanj uklanjanja mangana iz vode, korisnije je prije primjene ozona ukloniti organske tvari, nego primjenjivati pretjerane doze ozona jer u tom slučaju može doći do stvaranja permanganata koji vodi daje ružičasto obojenje.
Važno je napomenuti da se procesi deferizacije i demanganizacije provode iz estetskih razloga, te da povišeni sadržaj obiju vrsta u vodi nije povezan s određenim zdravstvenim problemima.

Uklanjanje amonijaka

Oksidacija amonijaka ozonom odvija se prema sljedećoj reakciji:

$$4O_3 + NH_3 \rightarrow NO_3^- + 4O_2 + H_3O^+ \qquad (2.31)$$

s brzinom reakcije

$$-\frac{d[NH_3]}{dt} = k[NH_3][O_3] \qquad (2.32)$$

Brzina reakcije oksidacije amonijaka ozonom je prilično spora, pogotovo pri pH-vrijednostima ispod 9 [25].
Prisutnost bromida u vodi može ubrzati oksidaciju amonijaka. Naime, oksidacijom bromida nastaje hipobromitna kiselina (HBrO) koja u reakciji s amonijakom daje monobromamin (NH_2Br) te se daljnjom oksidacijom monobromamina s ozonom oslobađa nitrat i bromid. Gornja reakcija oksidacije amonijaka s ozonom je zapravo ukupna reakcija koja se može rastaviti na sljedeće stupnjeve:

$$Br^- + O_3 \rightarrow BrO^- + O_2 \qquad k = 160\ l\,mol^{-1}s^{-1} \qquad (2.33)$$

$$BrO^- + H_3O^+ \leftrightarrows HBrO + H_2O \qquad k = 2 \cdot 10^{-9}\ l\,mol^{-1}s^{-1} \qquad (2.34)$$

$$HBrO + NH_3 \rightarrow NH_2Br + H_2O \qquad k = 7{,}5 \cdot 10^{7}\ l\,mol^{-1}s^{-1} \qquad (2.35)$$

$$NH_2Br + 3O_3 + 2H_2O \rightarrow NO_3^- + Br^- + 2H_3O^+ + 3O_2 \qquad k = 40\ l\,mol^{-1}s^{-1} \qquad (2.36)$$

Reakcije ozona s prirodnim organskim tvarima u vodi

U svim prirodnim vodama nalaze se prirodne organske tvari (POT) u različitim koncentracijama čiji glavni udio čine huminske tvari – skupina polimeriziranih organskih kiselina. Prirodne organske tvari na izravan način nepovoljno utječu na kvalitetu vode narušavanjem organoleptičkih svojstava – njihova prisutnost u vodi uzrokuje karakteristično žućkasto obojenje i nepoželjan miris.
Pored ovih estetskih problema, daleko je važniji neizravni štetni utjecaj POT-a na kvalitetu vode, jer u reakciji s dezinfekcijskim sredstvima stvaraju dezinfekcijske nusprodukte (*engl. DBP - disinfection by-product*), potiču bakteriološki rast u distribucijskim sustavima te povećavaju potrebu za sredstvima za koagulaciju i oksidaciju. Prema tome, da bi se postigla zadovoljavajuća kvaliteta pitke vode, potrebno je u okviru tehnološkog procesa obrade vode ukloniti prirodne organske tvari.
U posljednjih nekoliko desetljeća sve je učestalija primjena ozona u tehnologiji obrade prirodnih voda zbog izrazito visokog oksidacijskog potencijala ozona u odnosu na druga sredstva za oksidaciju.
Oksidacijom prirodnih organskih tvari postiže se [26]:

- uklanjanje boje i smanjenje UV apsorbancije;
- smanjenje TOC-a, odnosno DOC-a;
- porast biorazgradivosti;
- smanjenje potencijala za nastajanje trihalometana (*THMFP*).

Ozonizacijom huminskih tvari postiže se brzo uklanjanje boje i smanjenje UV apsorbancije uz razmjerno malu specifičnu potrošnju ozona (približno 1 gO_3/gDOC). Ostvarena redukcija boje je iznad 90%, a apsorbancija kod 254 nm (A_{254}) se obično smanjuje 20-50% u odnosu na početnu vrijednost, što se može dovesti u vezu s depolimerizacijom huminskih tvari zbog ozonizacije [8, 26].
Smanjenje boje i UV apsorbancije kod 254 nm ostvaruje se prvenstveno napadom ozona na ugljikove dvostruke veze u aromatskim i kromofornim molekulama.

Oksidacija ozonom uzrokuje razgradnju huminskih makromolekula, ali primjena praktičnih doza ozona (do 5 mgO_3/l) ne vodi k potpunoj mineralizaciji. Tipična redukcija DOC-a u konvencionalnim postrojenjima za pripremu pitke vode s dozama ozona od 2 do 5 mg/l kreće se između 10 i 20% [27]. Potpuna mineralizacija – oksidacija do konačnih razgradnih produkata CO_2 i H_2O – suviše je spora da bi se primjenjivala u realnim postrojenjima.

Značajnije uklanjanje TOC-a (90%) može se postići primjenom naprednih oksidacijskih postupaka (*engl. AOP – Advanced Oxidation Processes*) kao npr. postupkom *O_3/ultrazvuk* u literaturi poznatim kao "*Sonozone process*" [26].
Međutim, bez obzira koji se stupanj uklanjanja TOC-a, odnosno DOC-a postiže, ozonizacija huminskih tvari vodi k nastajanju malih molekula, uglavnom aldehida (formaldehid, acetaldehid, glioksal) i karboksilnih kiselina (mravlja, octena, oksalna) koje se nakupljaju u vodi zbog velike otpornosti prema ozonu [26, 27, 28]. Općenito, ukupna koncentracija produkata ozonizacije, posebno aldehida, raste s porastom doze ozona i vremena ozonizacije [29].

Ozonizacijom nastali niskomolekularni spojevi su općenito polarniji, hidrofilniji i manje skloni formiranju dezinfekcijskih nusprodukata od njihovih prekursora [29, 30]. Međutim, porast polarnosti niskomolekularnih spojeva zbog ozonizacije, utječe na smanjenje njihove adsorpcije na aktivnom ugljenu u granulama (*engl. GAC – Granular Activated Carbon*).
Iako ozonizacijom nastali spojevi imaju smanjenu sklonost prema adsorpciji (*engl. adsorbability*), uobičajeno je u tehnologiji obrade vode nakon ozonizacije pristupiti filtraciji na aktivnom ugljenu. Naime, filtracija se odvija na mediju koji dopušta razvoj biološke aktivnosti, pa se smanjena sklonost produkata ozonizacije prema adsorpciji na aktivnom ugljenu u velikoj mjeri kompenzira porastom biorazgradivosti.
Istraživanja su pokazala da se biorazgradive organske tvari (*engl. BOM – Biodegradable Organic Matter*) najefikasnije uklanjaju na aktivnom ugljenu u granulama (AUG) [31].
Takva premoć AUG-a u odnosu na pijesak i hidroantracit može se objasniti karakterističnom površinom aktivnog ugljena na kojoj se najbolje razvija bakterijski biofilm, ali i sposobnošću da adsorbira izvjesnu količinu ulaznih biorazgradivih organskih tvari i organskih tvari nastalih mikrobiološkom aktivnošću [31].
Zaključno, proces s biološki aktiviranim ugljenom, tj. O_3/GAC proces (*engl. biological activated carbon process*) značajno doprinosi biološkoj stabilnosti vode.

Završni tehnološki korak u procesu pripreme pitke vode je dezinfekcija.
Iako se primjenom dezinfekcijskih sredstava postiže uklanjanje patogenih mikroorganizama – uzročnika različitih bolesti (bakterije, virusi, ciste), dezinfekcijski postupci odgovorni su za nastajanje neželjenih dezinfekcijskih nusprodukata. Na temelju velikog broja istraživanja dokazana su izrazita karcinogena i mutagena svojstva dezinfekcijskih nusprodukata [32, 33, 34].
Kloriranjem nastaju brojni klorirani organski spojevi kao što su trihalometani (THM) i halogenirane octene kiseline (*engl. HAA – Haloacetic Acid*), dok ozonizacija vode koja sadrži bromide (Br^-) vodi k nastajanju bromata (BrO_3^-) za kojeg se smatra da posjeduje karcinogena svojstva (dokazani uzročnik tumora bubrežnih stanica kod štakora). Jednom nastali trihalometani ne mogu se daljnjom oksidacijom ukloniti iz vode, stoga se njihovi prekursori moraju razgraditi prije završne dezinfekcije.
Prema [35] ozonizacijom se smanjuje potencijal za nastajanje trihalometana (smanjenje THMFP) – ozon oksidira visokomolekularne prekursore trihalometana u niskomolekularne spojeve koji rjeđe stupaju u neželjene reakcije s klorom. Međutim, istovremeno se bromidi prisutni u vodi oksidiraju u hipobromite koji dalje mogu formirati bromirane trihalometane (bromoform, bromdiklormetan, dibromklormetan).
Dakle, ozonizacijom se uspješno uklanjaju prekursori trihalometana, ali se istovremeno formiraju novi prekursori.

Nastajanje bromata ozonizacijom vode koja sadrži bromide

Povišeni sadržaj bromida u vodi može se javiti kao posljedica prirodnih procesa (prodor slane vode, voda iz posebnih geoloških formacija) ili antropogenog djelovanja (proizvodnja kemikalija, iskopavanje ruda, industrijski otpad). Kod prirodnih voda s niskim sadržajem bromida (<20 μg/l) ne postoji opasnost od prekomjernog nastajanja bromata, dok sadržaj bromida u vodi iznad 100 μg/l prilikom ozonizacije može uzrokovati ozbiljne probleme [36]. Američka agencija za zaštitu okoliša (*USEPA – United States Environmental Protection Agency*) procijenila je rizik kojem se izlaže odrasla osoba od 70 kg ako dnevno konzumira 2 litre vode sa sadržajem bromata od 5 μg/l. Prema tom istraživanju, jedna osoba na svakih 10000 može u životnom vijeku oboljeti od raka [37].

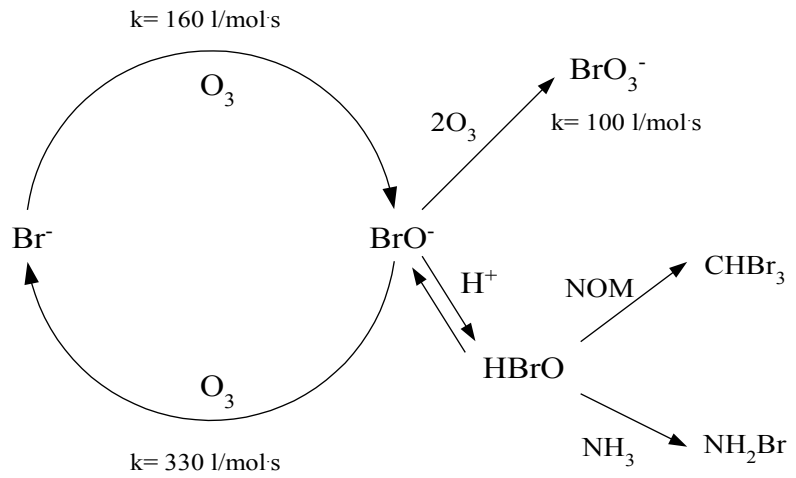
Nastajanje bromatnih iona može se pojednostavljeno prikazati sljedećim reakcijama:

$$Br^- + O_3 \rightarrow BrO^- + O_2 \qquad k = 160\ \mathrm{l\,mol^{-1}s^{-1}} \qquad (2.37)$$

$$BrO^- + O_3 \rightarrow \left(O_2 + BrOO^-\right) \rightarrow Br^- + 2O_2 \qquad k = 330\ \mathrm{l\,mol^{-1}s^{-1}} \qquad (2.38)$$

$$BrO^- + 2O_3 \rightarrow BrO_3^- + 2O_2 \qquad k = 100\ \mathrm{l\,mol^{-1}s^{-1}} \qquad (2.39)$$

Nastali hipobromitni ion (BrO^-) tek se djelomično oksidira (približno 25%) u bromatni ion (BrO_3^-) jer prema jednadžbi (2.38) nastupa regeneracija bromida.
Sljedeća slika prikazuje oksidacijski ciklus bromida.



Slika 12. *Shematski prikaz nastajanja bromata u vodi koja sadrži bromide*

<u>Mjere za smanjenje sadržaja bromata u vodi</u>

Za razliku od mnoštva organskih oksidacijskih/dezinfekcijskih nusprodukata, bromati se ne mogu razgraditi u procesu biološke filtracije koji u tehnologiji pripreme pitke vode redovito

slijedi nakon ozonizacije. Jednom stvoreni, bromati se teško uklanjaju iz vode.
Istraživanjem mehanizama nastajanja bromata u modelnoj vodi (voda bez DOC-a) ustanovljeno je da su za formiranje bromata odgovorne reakcije s molekulskim ozonom, ali i radikalske reakcije s OH radikalima.
Prirodne vode, za razliku od modelnih voda, sadrže mnoštvo anorganskih (HCO_3^-, NH_3, Cl^-) i organskih (POT) spojeva koji u većoj ili manjoj mjeri utječu na nastajanje bromata. Pokazalo se da dodavanje tercijarnog butanola (inhibitor radikalske reakcije) prirodnim vodama koje sadrže prirodne organske tvari rezultira značajnim smanjenjem sadržaja bromata. Za većinu ispitivanih voda koncentracija bromata nakon dodavanja t-butanola bila je ispod granice detekcije [38]. To upućuje na zaključak da radikalski tip reakcije kontrolira nastajanje bromata u prirodnim vodama.
Kao moguće rješenje za kontrolu nastajanja bromata tijekom ozonizacije navodi se u literaturi [36, 38, 39] spuštanje pH-vrijednosti i dodavanje amonijaka.

Dodatak amonijaka ne utječe na stabilnost ozona u vodi, tj. ne mijenja odnos $[HO^\bullet]/[O_3]$. Amonijak u reakciji s hipobromitnom kiselinom (HBrO) tvori monobromamine (reakcija (2.35)), a nastajanje monobromamina izravno utječe na smanjenje sadržaja bromata u vodi jer djeluju kao hvatači bromida (Br^-) i tako smanjuju raspoloživost $HBrO/BrO^-$ da u reakciji s ozonom stvara bromate. Međutim, značajna količina bromata još će uvijek nastajati u radikalskoj reakciji s OH radikalima.
Pri nižim pH-vrijednostima ozon se sporije dekomponira jer je manje hidroksidnih iona koji iniciraju slobodnoradikalsku lančanu reakciju raspada ozona. Zbog toga nastaje manje OH radikala koji imaju dominantnu ulogu u procesu oksidacije $HBrO/BrO^-$, pa spuštanje pH-vrijednosti vodi k smanjenom nastajanju bromata. Međutim, ova metoda kontrole nastajanja bromata nije prikladna za vode s visokim alkalitetom jer se za spuštanje pH-vrijednosti vode mogu trošiti velike količine kiseline. Osim toga, vode s niskom pH-vrijednošću mogu poticati korozijske procese. Dodavanjem amonijaka i razumnim spuštanjem pH-vrijednosti može se postići 50%-tna redukcija bromata kod voda sa sadržajem bromida između 50 i 150 μg/l [36].

Prema [37] prisutnost prirodnih organskih tvari u vodi smanjuje mogućnost redukcije bromata na aktivnom ugljenu u granulama zbog blokiranja aktivnih mjesta. Čak i prethodnom filtracijom ozonizirane vode na biološki aktivnom ugljenu (*engl. BAC – Biologically Active Carbon*) s ciljem smanjenja POT-a, ne postiže se zadovoljavajuća redukcija bromata na svježem nezasićenom aktivnom ugljenu u granulama.

U laboratorijskim uvjetima testirana je mogućnost redukcije bromata u bromide pomoću dvovalentnog željeza. Relativno visoka doza Fe^{2+} (>10 mg/l) je potrebna za postizanje zadovoljavajuće redukcije bromata. Dodavanje Fe^{2+} nakon ozonizacije vode se ne preporuča, ako se ozon proizvodi iz kisika, jer voda sadrži velike količine otopljenog kisika koji kao oksidans dvovalentnog željeza konkurira bromatima.

Prijelaz ozona iz plinske u kapljevitu fazu

Topivost ozona u vodi

Sadržaj otopljenog ozona u vodi pri zasićenju C_s može se iskazati njegovom *topivošću S* (*engl. solubility*), ili *Bunsenovim apsorpcijskim koeficijentom β*.
Pri tome se topivost može izraziti bilo omjerom volumena otopljenog plina i kapljevine (otapala) pri određenom tlaku i temperaturi, bilo tzv. omjerom topivosti (*engl. solubility ratio*) koji se definira kao omjer koncentracija ozona (mg/l) u kapljevitoj i plinskoj fazi koje se nalaze u ravnoteži.
Vezu između količine otopljenog plina i njegova tlaka iznad kapljevine opisuje *Henryjev zakon*, prema kojem je sadržaj plina otopljenog u kapljevini proporcionalan parcijalnom tlaku tog plina iznad kapljevine, tj.:

$$x_i = K_H \cdot p_i, \tag{2.40}$$

gdje je x_i molni sadržaj plina u otopini;
p_i parcijalni tlak plina iznad otopine;
K_H konstanta proporcionalnosti.

Međutim, u literaturi se topivost plinova češće iskazuje *Bunsenovim apsorpcijskim koeficijentom β* koji opisuje volumen plina otopljenog u jedinici volumena otopine pri parcijalnom tlaku tog plina od 101325 Pa u plinskoj fazi i određenoj temperaturi.

Sada se sadržaj plina otopljenog u vodi pri zasićenju C_s može izraziti na sljedeći način:

$$C_s = \beta \cdot \gamma \cdot p_\gamma, \tag{2.41}$$

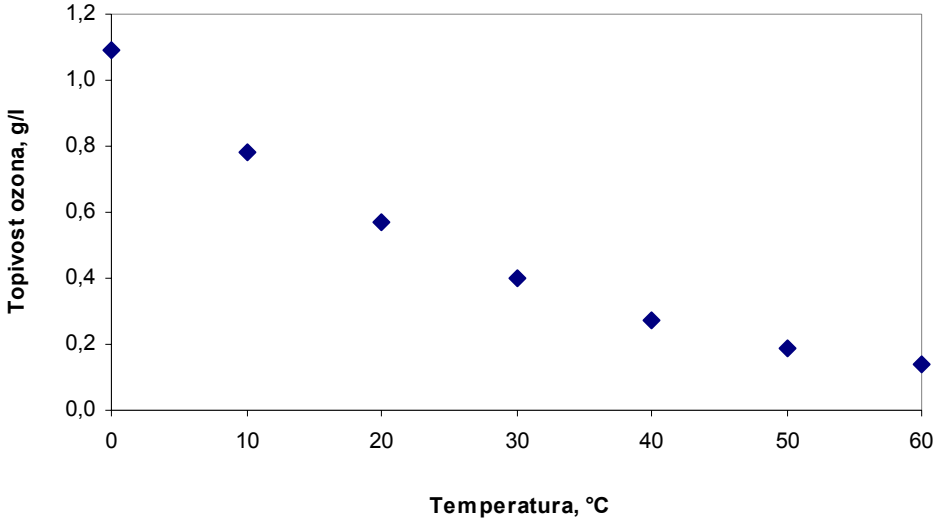
gdje je β Bunsenov apsorpcijski koeficijent;
γ masena koncentracija plina kod normalnog stanja (p = 101325 Pa, T = 273,15 K);
p_γ parcijalni tlak plina u plinskoj fazi.

Iz jednadžbe stanja idealnog plina masena koncentracija ozona kod normalnog stanja iznosi približno 2,14 g/l, te se množenjem s Bunsenovim apsorpcijskim koeficijentom dobiva topivost ozona 1,4 gO_3/l vode.

Topivost plinova	Ozon	Kisik	Dušik	Ugljik-dioksid	Klor	Klor-dioksid
β, l/l	0,64	0,049	0,0235	1,71	4,54	±60
C_s, mg/l za p_γ= 1	1400	70	30	3360	14400	180000
β (O_3)/ β(plin)	1	13,3	27,7	0,38	0,14	±0,01

Tablica 6. *Topivost nekih plinova u vodi kod normalnog stanja* [40]

Prema vrijednostima u tablici, ozon je približno 13 puta topiviji u vodi od kisika, što mu s aspekta primjene u tehnologiji obrade voda ne daje veliku prednost u odnosu na kisik zbog niske koncentracije ozona u plinskoj fazi na izlazu iz generatora ozona (6-12% iz kisika, 4-6% iz zraka). Sljedeća slika prikazuje temperaturno ovisnu topivost ozona u vodi. Naime, otapanje plinova u vodi je egzotermni proces, pa se pri konstantnom tlaku smanjuje topivost plinova porastom temperature [41].



Slika 13. *Topivost ozona u čistoj vodi u ovisnosti o temperaturi* [42]

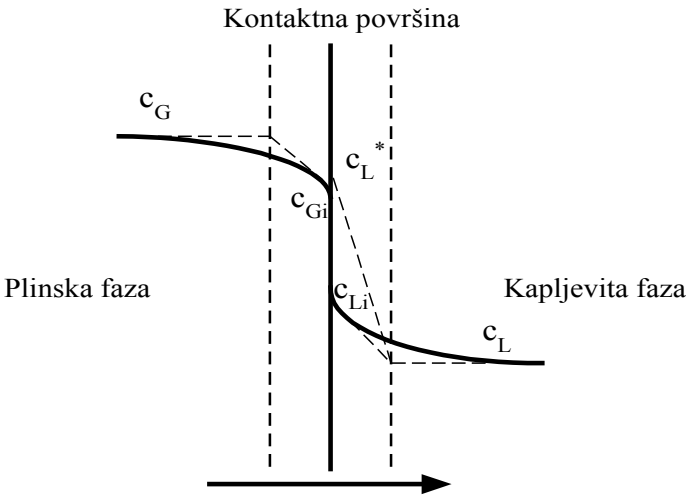
Prijenos mase između dviju faza

Prijenos mase ozona iz plinske faze u kapljevitu odvija se procesom molekulske difuzije. Difuzija ozona u vodi pokorava se *Fickovom* zakonu koji kaže da je tok difundirajuće tvari, za slučaj difuzije u jednom smjeru, proporcionalan gradijentu koncentracije, tj.:

$$\frac{dm}{dt} = -DA\frac{dc}{dx}, \qquad (2.42)$$

gdje je dm/dt brzina difuzije;
D koeficijent difuzije;
A površina okomita na tok difuzije;
dc/dx gradijent koncentracije.

Pri 20ºC koeficijent difuzije ozona u vodi iznosi $D_{O_3} = 1{,}74 \cdot 10^{-9}$ m^2/s [43].
Prijenos ozona iz plinske faze u vodu, pod pretpostavkom da ozon ne reagira sa tvarima u vodi, u literaturi se uobičajeno opisuje modelom dvostrukog filma (*engl. double-film transfer*) koji je prikazan na sljedećoj slici.



Slika 14. *Shematski prikaz prijenosa mase ozona iz plinske u kapljevitu fazu* [44]

Iz bilance mase slijedi da maseni tok *J*, koji je u plinskoj fazi jednak produktu koeficijenta prijelaza mase kroz film k_G i gradijenta koncentracije u filmu Δc_G (pokretačka sila difuzije), mora biti jednak masenom toku u kapljevitoj fazi:

$$J = k_G (c_G - c_{Gi}) = k_L (c_{Li} - c_L) . \qquad (2.43)$$

Specifična brzina prijenosa mase ozona iz plinske u kapljevitu fazu računa se prema izrazu:

$$N = k_L a (c_{Li} - c_L) , \qquad (2.44)$$

gdje je *a* specifična kontaktna površina svedena na jedinicu volumena kapljevine u m^2/m^3, a *N* specifična brzina prijenosa mase u $kg/m^3 \cdot s$. Kontaktna (granična) površina koja nastaje prilikom uvođenja ozona iz plinske faze u kapljevitu najčešće je u formi mjehurića. Kako je mjerenje kontaktne površine mnoštva nepravilnih mjehurića vrlo komplicirano, često se kao jedinstveni parametar izražava produkt koeficijenta prijelaza mase i specifične kontaktne površine tj., $k_L a$ u s^{-1} [44].

Koeficijenti prijelaza mase kroz film k_G i k_L prilično se teško određuju eksperimentalno. Vrijednosti koeficijenta prijelaza mase ozona kroz film na strani kapljevine k_L kreću se između 0,2 i 0,3 cm/s [45].

Generiranje ozona

Ukupna reakcija nastajanja ozona može se prikazati sljedećom endotermnom reakcijom:

$$3O_2 \leftrightarrows 2O_3 \qquad \Delta_r H^Y = 284 \text{ kJ/mol} \qquad (2.45)$$

Kako je navedena ravnoteža endotermna (standardna reakcijska entalpija je pozitivna), moglo bi se očekivati da će se povećanjem temperature stimulirati nastajanje ozona. Međutim, bez obzira na porast temperature tijekom dovođenja topline, količina ozona u ravnoteži ostaje ista. Prema *Hessovu* zakonu ukupna reakcija nastajanja ozona može se formalno rastaviti na sljedeće dvije reakcije, tako da je zbroj reakcijskih entalpija u pojedinačnim stupnjevima reakcije jednak ukupnoj reakcijskoj entalpiji:

$$2O + 2O_2 \leftrightarrows 2O_3 \qquad \Delta_r H^Y = -209 \text{ kJ/mol} \qquad (2.46)$$

$$O_2 \leftrightarrows 2O \qquad \Delta_r H^Y = 494 \text{ kJ/mol} \qquad (2.47)$$

Nastajanje ozona iz atoma i molekule kisika je egzotermna reakcija ($\Delta_r H^Y<0$), stoga se ozon ne može generirati termalnom aktivacijom kisika. Drugi reakcijski stupanj opisuje nastanak atoma iz molekule kisika u izrazito endotermnom procesu zbog kojeg je ukupna reakcija nastajanja ozona endotermna.
Do istog se zaključka moglo doći razmatranjem standarde entropije stvaranja ozona koja je velika i iznosi $\Delta_f S^Y$ = -69,9 J/mol·K, odnosno standardne Gibbsove energije stvaranja ozona koja iznosi $\Delta_f G^Y$ = +161,3 kJ/mol.
Ukratko, ozon se može dovođenjem topline jedino dekomponirati, a nikako proizvesti.

Ozon se ne može ukapljiti. Smjesa tekućeg kisika i otopljenog ozona relativno je sigurna pri masenom udjelu ozona do 30%, dok se u smjesi s više od 72% masenog udjela ozona neizbježno javljaju spontane eksplozije. Zbog svega navedenog, očito je da se ozon u tehnološkim procesima pripreme pitke vode mora generirati in situ.

Von Siemens je 1857. godine razvio prvi industrijski generator ozona, kojim se ozon proizvodio iz zraka električnim pražnjenjem u jakom električnom polju. Uređaj se sastojao od dviju koncentričnih staklenih cijevi pokrivenih slojem kositra, a kroz kružni prostor između cijevi prolazila je struja zraka. Kasnije se ovaj postupak dobivanja ozona unaprijedio uvođenjem hlađenja radi snižavanja temperature generiranja ozona, što je rezultiralo smanjenjem termalne destrukcije ozona.
Generiranje ozona podrazumijeva prethodno nastajanje intermedijarnih kisikovih radikala – atoma u pobuđenom stanju , koji onda mogu reagirati s molekulskim kisikom:

$$O_2 + e^- \text{(viša energija)} \rightarrow 2O^\bullet + e^- \text{(niža energija)} \qquad (2.48)$$

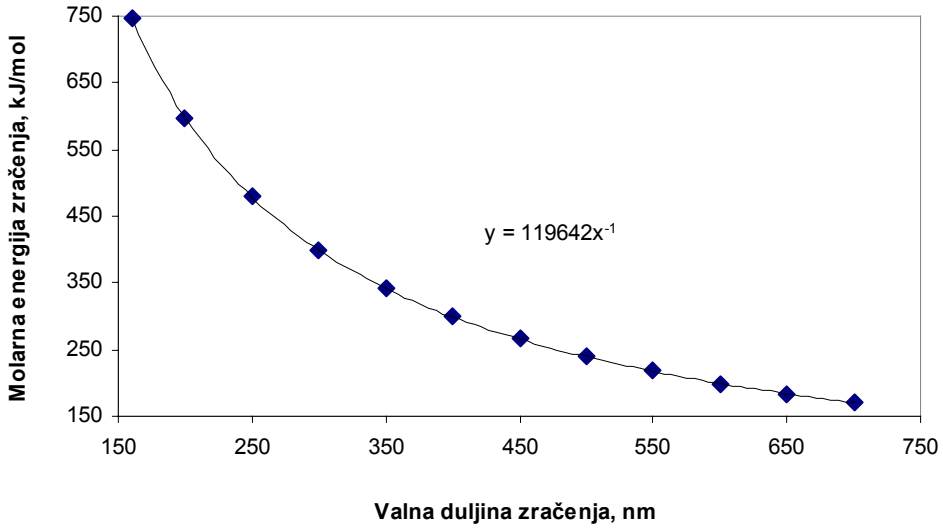
$$O^\bullet + O_2 \rightarrow O_3 \qquad (2.49)$$

Naime, svi procesi u kojima se molekulski kisik može disocirati na kiskove radikale su potencijalne reakcije nastajanja ozona.

Kao energetski izvori za pokretanje tih reakcija mogu poslužiti elektroni ili energija kvanata svjetlosti. Elektropobuda se najčešće ostvaruje uporabom visokonaponskih izvora, dok se za fotopobudu primjenjuje ultraljubičasto svjetlo valnih duljina manjih od 200 nm.
Kisik snažno apsorbira kratkovalnu ultraljubičastu svjetlost u spektralnom području od 160 do 180 nm. Već je prije spomenuto da energija potrebna za disocijaciju 1 mola molekula kisika iznosi 494 kJ (izraz (2.47)). Molarna energija zračenja računa se prema izrazu:

$$E_m = Lh\nu = Lh\frac{c}{\lambda} \qquad (2.50)$$

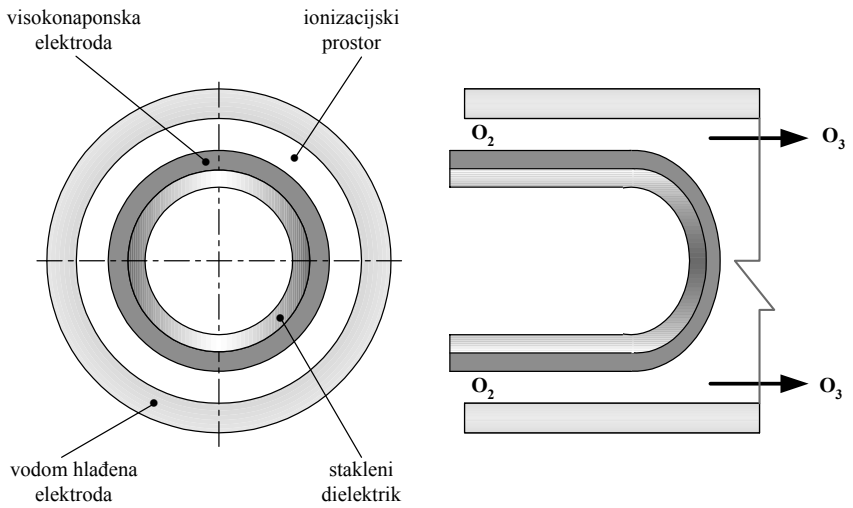
S obzirom da svaka molekula apsorbira jedan foton (*A. Einstein*), molarna energija zračenja je ujedno i molarna apsorbirana energija.
Kvanti svjetlosti valne duljine 240 nm posjeduju energiju zračenja potrebnu za disocijaciju jednog mola molekula kisika. Uvrsti li se u gornji izraz broj molekula sadržanih u jednom molu – *Loschmidtov* broj ($6{,}023 \cdot 10^{23}$ molekula/mol) te vrijednost brzine svjetlosti ($2{,}99792 \cdot 10^{8}$ m/s) i *Planckove* konstante ($6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Js), može se lako izračunati molarna energija zračenja u ovisnosti o valnoj duljini.



Slika 15. *Molarna energija zračenja u ovisnosti o valnoj duljini*

<u>Generiranje ozona električnim pražnjenjem</u>

Pripravljanje ozona iz kisika ili zraka električnim pražnjenjem (*engl. corona discharge*) zasniva se na principu ionizacije molekulskog kisika primjenom visokonaponske izmjenične struje i trenutačno je u tehnologiji obrade voda najrasprostranjeniji način dobivanja ozona.
Ozon se formira spajanjem ioniziranih atoma kisika s neioniziranim molekulskim kisikom. U tom se procesu samo 4-12% dovedene energije iskorištava za stvaranje ozona, a preostali dio energije se pretvara u toplinu [44].
Iako postoje razne izvedbe komora za dobivanje ozona električnim pražnjenjem, najraširenije su one cijevnog tipa, u literaturi često spominjane kao *Van der Madeov*, odnosno, *Welsbachov* tip. Sljedeća slika prikazuje tipičan cijevni generator ozona.



Slika 16. *Princip rada tipičnog cijevnog generatora ozona*

U industrijskoj (full-scale) izvedbi ozon generatora, ozon se proizvodi visokonaponskim sistemima (8,5 do 10 kV) pri frekvencijama od 200 do 650 Hz. Takav generator ozona sadrži nekoliko tisuća paralelno smještenih elektroda s metaliziranim staklom kao dielektrikom te može proizvesti iz čistog kisika do 100 kgO_3/h. Specifična potrošnja energije takvih ozonizatora kreće se u rasponu od 12 do 18 kWh/kgO_3.

Moderni laboratorijski generatori ozona rade na višim frekvencijama (u području kHz), napajaju se izmjeničnom strujom gradske mreže napona 220 (380) V i frekvencije 50 (60) Hz, a sadrže najviše dvije elektrode. Kapacitet laboratorijskih generatora ozona kreće se u rasponu od 1 do 200 gO_3/h, a specifična potrošnja energije od 15 do 18 kWh/kgO_3.

Ako se kao procesni plin za dobivanje ozona koristi okolišni zrak, potrebno je osigurati kvalitetan i pouzdan sustav za pripremu koji obuhvaća kompresiju, hlađenje, filtraciju i sušenje zraka. Sušenje zraka je neophodno da bi se izbjeglo prekomjerno stvaranje nitratne kiseline (HNO_3) te zaštitio reaktor i pripadajući cijevni razvod od korozijskih procesa.
Nastajanje nitratne kiseline u procesu generiranja ozona iz zraka električnim pražnjenjem opisuje se sljedećim reakcijama:

$$O_2 + N_2 \xrightarrow{e} 2NO \tag{2.51}$$

$$2NO + O_3 \rightarrow N_2O_5 \tag{2.52}$$

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 \tag{2.53}$$

Iako je zrak jeftiniji od kisika, u tehno-ekonomskoj analizi potrebno je uzeti u obzir povećanu potrošnju energije zbog pripreme zraka.
Kisik koji se najčešće primjenjuje za dobivanje ozona u laboratorijskim uvjetima također zahtjeva određenu pripremu. Preporučuje se ugradnja sustava za pročišćavanje prije ulaza u generator ozona. Takav sustav za pročišćavanje obično se sastoji od filtra ispunjenog silikagelom koji upija vlagu, mrežice veličine oka 0,4 mm i mikrofiltra (4-7 μm).

Fotokemijsko generiranje ozona

Nastajanje ozona iz kisika izloženog UV zračenju valnih duljina 140-190 nm opisano je još davne 1900. godine. Na isti način ozon nastaje u stratosferi gdje se formira zaštitni ozonski omotač kojim se Zemlja štiti od štetnog djelovanja Sunčeva zračenja.
Fotokemijsko generiranje ozona iz kisika ostvaruje se emisijom kratkovalne ultraljubičaste svjetlosti ($\lambda < 200$ nm) zaslužne za fotokemijsku disocijaciju molekulskog kisika na kisikove radikale/atome (reaktivne međuprodukte u pobuđenom stanju – singlet, triplet) koji, kao i u procesu nastajanja ozona električnim pražnjenjem, iniciraju generiranje ozona.
S tehnološkog aspekta, ovakav način generiranja ozona nije primjenjiv za velika postrojenja jer se njime postižu niske koncentracije ozona – približno 20 gO_3/kWh uz primjenu kisika kao procesnog plina.
Korištenjem živinih svjetiljki niskog tlaka koje emitiraju zračenje na valnoj duljini 254 i 185 nm, simultano se odvija generiranje i fotoliza ozona. Kvanti svjetlosti valne duljine 185 nm posjeduju dovoljnu energiju za generiranje ozona iz kisika, dok nastali ozon apsorbira kvante svjetlosti valne duljine 254 nm te se fotolitički razgrađuje.
Međutim, primjenom tzv. simultanog generiranja ozona u plinskoj fazi i fotolize organske tvari u kapljevitoj fazi u jedinstvenom fotokemijskom reaktoru, može se pospješiti fotoliza organske tvari dodatkom generiranog ozona. Pritom je doprinos fotokemijski nastalog ozona na ubrzanje procesa razgradnje organskih tvari (iz ozona djelovanjem UV zračenja nastaju OH radikali) od daleko većeg značaja nego usporenje procesa razgradnje organskih tvari, koje nastaje zbog trošenja izvjesne količine kvanata na generiranje ozona i apsorpciju UV_{254} zračenja nastalim ozonom [46].

Elektrolitičko generiranje ozona

U elektrolitičkim generatorima ozona, ozon se proizvodi elektrolizom ultračiste vode. Zapravo se radi o elektrokemijskom generiranju ozona koje se može prikazati sljedećim redoks jednadžbama:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \tag{2.54}$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \tag{2.55}$$

$$O_2 + H_2O \rightarrow O_3(aq) + 2H^+ + 2e^- \tag{2.56}$$

Voda se djelovanjem elektrona cijepa na molekulski vodik, kisik i ozon. Voda, kisik i ozon napuštaju elektrolitički članak na strani anode, dok se na katodi izlučuje vodik. Anoda i katoda su u članku odvojene čvrstom membranom. Anoda je napravljena od poroznog, vodopropusnog i vodljivog materijala koji je presvučen aktivnim slojem. Svi materijali koji sačinjavaju članak su elektrokemijski vrlo stabilni i imaju visoku električnu vodljivost.
Kapacitet članka jednog takvog generatora ozona je 1-4 gO_3/h.

Prednosti ovakvog načina generiranja ozona:

- korištenje istosmjerne struje niskog napona
- smanjena veličina uređaja
- isključena priprema procesnog plina
- generiranje ozona u vodi čime se eliminira prijenos mase ozona između dvije faze

Nedostaci koji prate elektrolitičko generiranje ozona:

- korozijski i erozijski procesi na elektrodama
- potreba za specijalnim elektrolitom (voda) visoke čistoće i niske električne vodljivosti

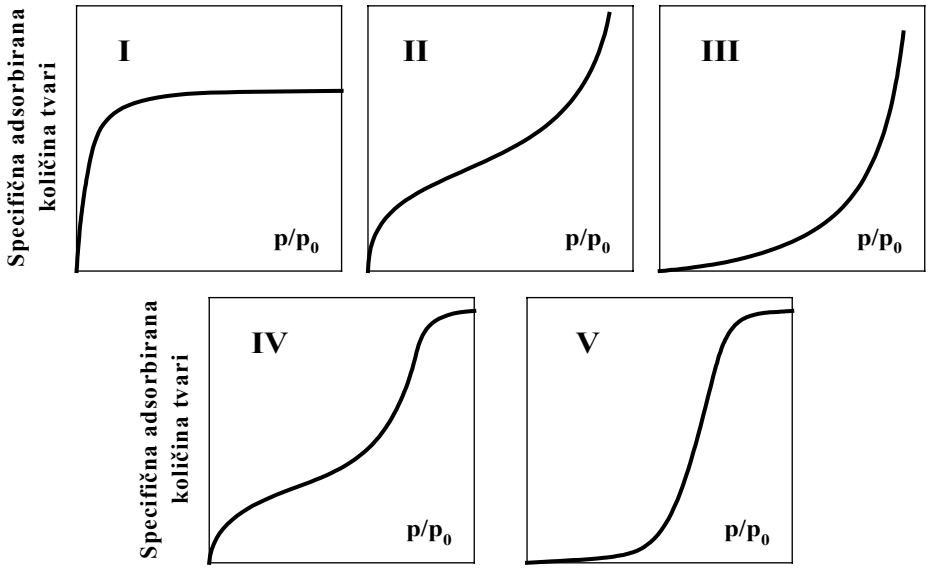
2.4 ADSORPCIJSKI PROCESI NA AKTIVNOM UGLJENU I BIOLOŠKA FILTRACIJA

Adsorpcija označava površinsko nakupljanje (porast koncentracije) tvari na granici između dviju faza. Tvar na površini koje se odvija adsorpcija naziva se *adsorbent*, a tvar koja se adsorbira *adsorbat*. U tehnologiji obrade vode adsorpcijski procesi na aktivnom ugljenu značajno doprinose unaprjeđenju kvalitete vode. Aktivni ugljen se primjenjuje za uklanjanje prirodnih organskih tvari koje pogoršavaju organoleptička svojstva vode i u reakciji s klorom formiraju mutagene i karcinogene dezinfekcijske nusprodukte, sintetskih organskih spojeva (npr. pesticidi) i metala, ponajprije željeza i aluminija koji se kao koagulanti dodaju vodi.
S obzirom na dominantni tip interakcije između adsorbenta i adsorbata, postoje načelno dva oblika adsorpcije – fizikalna i kemijska (kemisorpcija).
Pri fizikalnoj adsorpciji dominiraju relativno slabe van der Waalsove intermolekulske privlačne sile, dok je za kemisorpciju (*engl. chemisorption*) karakteristično stvaranje kemijske veze između molekule adsorbata i površine adsorbenta. Smatra se da kemijska adsorpcija nastaje na onim mjestima na aktivnom ugljenu koja pridonose adsorpciji postojanjem različitih funkcionalnih skupina zaslužnih za reakcije izmjene elektrona.
Fizikalna adsorpcija, naprotiv, nije usmjerena na specifična mjesta već se odvija na cijeloj površini adsorbenta. Većina adsorpcijskih procesa u tehnologiji pripreme pitke vode nisu isključivo fizikalni, odnosno kemijski procesi, već su najčešće njihova kombinacija.

Adsorpcijska ravnoteža

Adsorpcija iz vodenih otopina ostvaruje se nakupljanjem otopljenih tvari na čvrstim površinama. Tijekom napredovanja adsorpcijskog procesa, adsorbirane čestice nastoje se s površine adsorbenta vratiti u otopinu. Naposljetku, jednaka količina otopljenih čestica se istovremeno adsorbira i desorbira i uspostavlja se dinamičko ravnotežno stanje, tzv. *adsorpcijska ravnoteža*. U ravnotežnom stanju ne primjećuje se više promjena u koncentraciji otopljene tvari na čvrstoj površini adsorbenta, kao ni u otopini. Položaj uspostavljene ravnoteže je karakterističan za svaki pojedini sustav – adsorbat, adsorbent, otapalo, a ovisi o temperaturi i pH-vrijednosti.
Postignuta adsorpcijska ravnoteža kvantitativno se iskazuje *adsorpcijskom izotermom*, kojom se prikazuje adsorbirana količina tvari po jediničnoj količini adsorbenta kao funkcija ravnotežne koncentracije otopljene neadsorbirane tvari pri konstantnoj temperaturi.

Oblik adsorpcijske izoterme pruža kvalitativnu informaciju o adsorpcijskom procesu i stupnju zasićenosti površine adsorbenta. Brunauer Deming, Deming i Teler (BDDT) su 1940. godine podijelili adsorpcijske izoterme na pet osnovnih oblika (slika 17).
Izoterma tipa I karakteristična je za sustave u kojima procesom adsorpcije na površini adsorbenta nastaje monomolekulski sloj, tj. sloj debljine jedne molekule. Oblik ove izoterme dobro prati fizikalnu adsorpciju plinova na čvrstim mikroporoznim površinama. Izoterme adsorpcije iz vodenih otopina također slijede tip I, mada se u izvjesnim slučajevima može zamijetiti prekrivanje površine čestica adsorbenta višestrukim slojevima.
Značajka ostalih tipova izotermi je formiranje višestrukih slojeva.



Slika 17. *Pet tipičnih oblika izotermi prema Brunaueru* [47]

Svojstva aktivnog ugljena u granulama

Aktivni ugljen u granulama (AUG) proizvodi se iz tvari koje sadrže ugljik kao što su ugljen, treset, drvo te iz ljuski kokosovog oraha. Proizvodni proces se sastoji iz dviju faza – karbonizacije i aktivacije. Karbonizacija se sastoji od sušenja i grijanja u svrhu separacije nusprodukata iz sirove tvari (katran i drugi ugljikovodici) i uklanjanja nastalih plinova, a proces završava grijanjem na 400-600°C u anoksičnim uvjetima. Karbonizirane čestice se aktiviraju parom na visokoj temperaturi (800-1000°C). Produkti nastali procesom karbonizacije izgaraju u pari i formiraju poroznu trodimenzionalnu grafitnu rešetku. Dimenzije nastalih pora ovise o trajanju procesa aktivacije ugljena parom. Što je dulje vrijeme aktivacije, to nastaju pore većih dimenzija. Osim pare, u procesu aktivacije mogu se primijeniti i drugi plinovi kao što su CO_2 i zrak.

Važnija svojstva granuliranog aktivnog ugljena su:

a) *Raspodjela veličina čestica* – određivanje raspodjele veličina čestica daje informaciju o uniformnosti veličina čestica. Distribucija veličina čestica pojedinih klasa ugljena obično se opisuje *efektivnom veličinom* i *koeficijentom uniformnosti*. Efektivna

veličina odgovara veličini otvora sita kroz koji prolazi 10% prosijavane tvari, a koeficijent uniformnosti je omjer veličine otvora sita kroz koji prolazi 60% tvari i efektivne veličine. Brzina adsorpcije općenito raste sa smanjenjem veličine čestica. Pored veličine čestica aktivnog ugljena, na brzinu adsorpcije utječe i raspodjela veličina pora i razvoj tzv. *transportnih pora* unutar čestica na kojima se ne zbivaju adsorpcijski procesi, već služe kao difuzijski tuneli za transport adsorbata do adsorpcijskih mjesta na aktivnom ugljenu.

b) *Specifična površina* – ukupna površina aktivnog ugljena raspoloživa za adsorpciju, a definira se kao omjer površine i njene mase. Što je veća specifična površina, to je veći adsorpcijski kapacitet. Također je važno da veliki dio te površine bude u formi pora, jer je preko 99% aktivnih mjesta odgovornih za adsorpciju smješteno u porama aktivnog ugljena. Specifična površina aktivnog ugljena, koja se kreće između 500 i 2000 m^2/g, određuje se BET (Brunauer, Emmett i Teller) metodom koja počiva na mjerenju fizikalno adsorbiranog inertnog plina. U većini slučajeva primjenjuje se dušik, dok se pri određivanju vrlo malih specifičnih površina (<1 m^2/g) koristi kripton.

c) *Volumen pora* – mjera ukupnog volumena pora unutar čestice ugljena izraženog u kubičnim centimetrima po gramu (cm^3/g).

d) *Jodni broj* – odnosi na miligrame 0,02 N otopine joda adsorbirane tijekom standardnog testa. Jodni broj je mjera za volumen u porama promjera od 1 do 2,8 nm. Aktivni ugljen s visokim postotkom pora u tom području prikladan je za adsorpciju niskomolekularnih tvari iz vode. Vrijednost jodnog broja svježeg AUG-a koji se primjenjuje za adsorpciju u tekućoj fazi u većini slučajeva iznosi 1000.

e) *Melasni broj* – odnosi se na miligrame melase adsorbirane tijekom standardnog testa. Melasni broj je mjera za volumen u porama promjera većih od 2,8 nm. Aktivni ugljen s velikom zastupljenošću takvih pora prikladan je za adsorpciju visokomolekularnih tvari koje uzrokuju obojenje.

f) *Abrazijski broj* – definira otpornost čestica aktivnog ugljena u granulama prema vanjskim silama koje se javljaju prilikom transporta, punjenja filtara i protustrujnog ispiranja. Ispitivanje abrazijskog broja najčešće se povodi tzv. Ro-Tap testom kojim se određuje otpornost čestica prema degradaciji u kontaktu sa čeličnim kuglicama. Abrazijski broj je omjer prosječne vrijednosti promjera čestica nakon abrazijskog testa i početne prosječne vrijednosti dobivene ispitivanjem na situ. Preporučena minimalna vrijednost abrazijskog broja iznosi 75%.

Tablica 7. prikazuje klasifikaciju pora aktivnog ugljena s obzirom na njihovu veličinu te pripadajući tip adsorpcijske izoterme.

Klasifikacija pora	Širina pora	Tip izoterme
Mikropore	< 2 nm	**I** (aktivni ugljen, zeolit)
Mezopore	2 – 50 nm	**IV** (zeolit) i **V** (drveni ugljen)
Makropore	> 50 nm	**II** (glina, cement) i **III** (silika gel)

Tablica 7. *Klasifikacija pora prema njihovoj širini*

Adsorpcijske izoterme

Langmuirova adsorpcijska izoterma

Osnovne pretpostavke Langmuirovog modela:

1. adsorpcija molekula zbiva se na određenim mjestima na površini adsorbenta;
2. na svakom mjestu može se adsorbirati samo jedna molekula, tj. nastali sloj je debljine jedne molekule (monomolekulski sloj);
3. sva adsorpcijska mjesta posjeduju jednaki afinitet prema molekulama adsorbata i prisutnost adsorbiranih molekula na jednom mjestu ne utječe na adsorpciju molekula na susjednom mjestu.

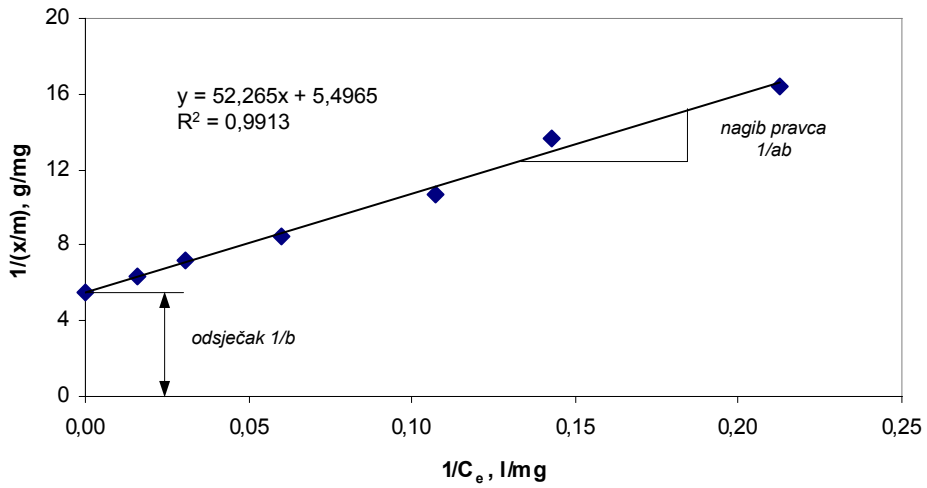
Langmuirova jednadžba može se napisati u sljedećoj formi:

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1 + aC_e}, \tag{2.57}$$

gdje je x količina adsorbirane tvari; m masa adsorbenta; C_e ravnotežna koncentracija otopljene tvari; a i b konstante. Gornja se jednadžba može prikazati u obliku prikladnom za grafičku interpretaciju:

$$\frac{1}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abC_e}. \tag{2.58}$$

Ako adsorpcija slijedi Langmuirov model, izoterma prikazana u dijagramu u kojem se na apscisu nanose vrijednosti $1/C_e$, a na ordinatu $[1/(x/m)]$ je pravac s nagibom $1/ab$ i odsječkom na ordinati $1/b$.



Slika 18. *Grafički prikaz Langmuirove izoterme*

Freundlichova adsorpcijska izoterma

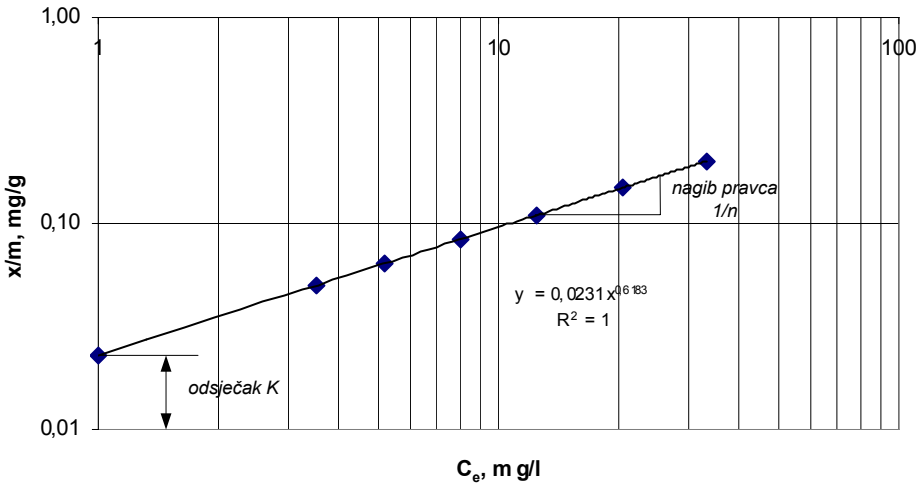
Freundlichova adsorpcijska jednadžba zasigurno je najčešće korišteni matematički opis adsorpcije iz vodenih otopina. Freundlichova jednadžba glasi:

$$\frac{x}{m} = KC_e^{1/n}, \qquad (2.59)$$

gdje je *x* količina adsorbirane tvari; *m* masa adsorbenta; C_e ravnotežna koncentracija otopljene tvari te *K* i *1/n* karakteristične konstante za pojedini sustav. Freundlichova jednadžba je empirijski izraz koji obuhvaća heterogenost površine i eksponencijalnu raspodjelu mjesta i njihovih energija. Konstanta *1/n* je bezdimenzijska, a dimenzija konstante *K* se određuje s obzirom na jedinice od *x/m* i C_e. Parametar *K* u Freundlichovoj jednadžbi prvenstveno se odnosi na kapacitet adsorbenta za pojedini adsorbat, a *1/n* je funkcija adsorpcijske moći. Za fiksne vrijednosti C_e i *1/n* , porastom vrijednosti parametra *K* raste i kapacitet *x/m*. Nadalje, za fiksne vrijednosti *K* i C_e, smanjenjem vrijednosti *1/n* jača adsorpcijska veza. Za adsorpciju većine organskih spojeva na aktivnom ugljenu, vrijednost parametra *1/n* je manja od jedinice. Kada parametar *1/n* teži vrlo malim vrijednostima, adsorpcijski kapacitet *x/m* postaje neovisan o promjeni vrijednosti ravnotežne koncentracije otopljene tvari C_e, dok za velike vrijednosti parametra *1/n* adsorpcijske veze slabe i vrijednost *x/m* se značajno mijenja s malim promjenama ravnotežne koncentracije C_e.
Freundlichova jednadžba ne može se primijeniti za sve vrijednosti C_e. Porastom vrijednosti ravnotežne koncentracije C_e, raste adsorpcijski kapacitet *x/m* sve dok adsorbent ne postigne zasićenje. U zasićenju, *x/m* je konstanta, neovisna o daljnjem porastu C_e i Freundlichova se jednadžba više ne može primjenjivati.
Logaritmiranjem obiju strana Freundlichove jednadžbe, dobiva se koristan izraz za grafički prikaz u log-log dijagramu:

$$\log\frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n}\log C_e . \qquad (2.60)$$

Freundlichova izoterma prikazana u log-log dijagramu je pravac s nagibom *1/n* i odsječkom *logK* na ordinati (vrijednost log(x/m) za $\log C_e=0$, tj za $C_e=1$). Sljedeća slika prikazuje logaritamski oblik Freundlichove jednadžbe s parametrima K= 0,023 i n= 1,618.



Slika 19. *Logaritamski oblik Freundlichove izoterme*

Adsorpcija prirodnih organskih tvari na aktivnom ugljenu u granulama

Većina organskih spojeva u vodi može se ukloniti adsorpcijom na aktivnom ugljenu. Sklonost pojedinih spojeva prema adsorpciji ovisi o njihovoj polarnosti, hidrofilnosti, topivosti, molekulskoj težini, sastavu i pH-vrijednosti. Razmjerno netopivi i nepolarni spojevi općenito se lako adsorbiraju. Prirodne organske tvari su heterogena, složena smjesa organskih spojeva nepoznatog sastava te se za njihovu karakterizaciju uobičajeno primjenjuju surogatni (skupni) parametri kao što su DOC ili UV apsorbancija na 254 nm. Sukladno tome, za predmetnu vodu, sveukupna adsorpcijska izoterma mjerena skupnim parametrima koristi se za usporedbu adsorpcijskog kapaciteta različitih vrsta aktivnog ugljena, kao i za procjenu utjecaja pojedinih tehnoloških predtretmana na adsorpciju prirodnih organskih tvari.
Međutim, Freundlichova jednadžba opisuje adsorpcijsku ravnotežu u slučaju samo jedne otopljene tvari (*engl. single-solute isotherm*), dok za uspješno opisivanje sveukupne adsorpcijske izoterme prirodnih organskih tvari ovakav pristup ponekad nije prikladan [48]. Prirodne organske tvari u vodi su višekomponentni sustav (*engl. multi-solute system*) nepoznatog sastava i sveukupna izoterma koja se dobiva praćenjem skupnih parametara takvog sustava obuhvaća doprinos svakog pojedinog spoja sadržanog u POT-u. Takva izoterma razlikuje se oblikom od one dobivene u prisutnosti samo jedne otopljene tvari u otopini, a ovisi još i o početnoj koncentraciji [49]. Zbog toga se za analizu adsorpcije POT-a na aktivnom ugljenu sve više primjenjuje metoda fiktivnih komponenata koju je prvi detaljno opisao *Sontheimer*. Prema toj metodi, smjesa nepoznatih tvari se zamjenjuje s tri do šest izabranih komponenti različite sklonosti prema adsorpciji. Ako prema pretpostavci adsorpcijska ravnoteža slijedi Freundlichovu jednadžbu:

$$q_i = K_i c_i^{n_i} , \qquad (2.61)$$

tada se koncentracija sveukupne izoterme($C_{T,\ DOC}$), mjerena kao DOC, dobiva zbrajanjem koncentracija pojedinih komponenata (c_i) prema izrazu:

$$C_{T,DOC} = \sum_{i=1}^{N} c_i , \qquad (2.62)$$

gdje je *N*, ukupan broj komponenata [50]. Ekstrapolacijom kod najnižih adsorbiranih koncentracija *x/m* dobiva se neadsorbirani udio koji odgovara Freundlichovom parametru K=0. Primjenom poznatih modela za višekomponentne sustave kao npr. IAST (*engl. Ideal Adsorbed Solution Theory*) ili SCA (*engl. Simplified Competitive Adsorption*), može se izračunati konkurentnost ostalih DOC-spojeva na različitim točkama izoterme. Za zadani broj izabranih komponenata, pojedinačni parametar K_i i koncentracije $c_{0,i}$ se podešavaju tako da odgovaraju izmjerenoj DOC-izotermi. Na taj način moguće je izračunati adsorpcijske izoterme s promjenjivim početnim koncentracijama.

Složena adsorpcijska analiza, kojom se opisuje adsorpcijska ravnoteža za višekomponentni sustav, često se primjenjuje za istraživanje utjecaja prirodnih organskih tvari, prisutnih u svim vodama, na efikasnost adsorpcije ciljanih mikropolutanata.
S obzirom da takvo modeliranje premašuje okvir ovog rada, za opisivanje procesa adsorpcije prirodnih organskih tvari na AUG-u, koristio sam *single-solute model* temeljen na Freundlichovoj jednadžbi (2.59). Detaljan opis eksperimentalne metode za određivanje adsorpcijske izoterme POT-a, nalazi se u poglavlju **Eksperimentalni dio**.
Određivanjem adsorpcijskih izotermi u laboratorijskim uvjetima na različitim vrstama

aktivnog ugljena, ostvareni su preduvjeti za izbor optimalnog AUG-a i daljnje ispitivanje na pilot uređaju.

Biološka filtracija

Ozonizacijom nastaju razgradni produkti koji su općenito manje molekulske težine, polarniji i hidrofilniji nego njihovi prekursori. U efekte ozonizacije također se ubraja formiranje hidroksilne, karbonilne i karboksilne skupine te gubitak dvostrukih veza i aromatičnosti. Može se općenito reći da se ozonizacijom povećava udio prirodnih organskih tvari koje su biorazgradive (*engl. BOM – Biodegradable Organic Matter*). Znatan porast udjela biorazgradivih organskih tvari može potaknuti mikrobiološki rast u distribucijskom sustavu, osobito ako nakon ozonizacije ne slijedi biofiltracija. Biološkom filtracijom uklanjaju se biorazgradivi spojevi koji bi inače poslužili kao izvor hrane za bakterije prisutne u distribucijskoj mreži. Povrh toga, biološki postupci dopuštaju niže doze klora koje se dodaju s ciljem održavanja slobodnog rezidualnog klora duž distribucijske mreže, čime se smanjuje opasnost od formiranja dezinfekcijskih nusprodukata.
Ozonizacijski organski nusprodukti obuhvaćaju razmjerno lako biorazgradive aldehide (formaldehid, acetaldehid, glioksal i metilglioksal), karboksilne kiseline (mravlja, octena i oksalna kiselina) i ketokiseline (glioksilna, ketomalonska i piruvična kiselina) te se filtracijom na biološki aktivnom ugljenu (*engl. BAC – Biological Activated Carbon*) uobičajeno ostvaruje uklanjanje veće od 75% [51, 52]. Heterotrofne bakterije u biološki aktivnim filtrima, vezane za medij u formi biofilma, oksidiraju biorazgradive organske tvari i koriste ih za opskrbu energijom i kao izvor ugljika.
Biorazgradive organske tvari opisuju se surogatnim parametrima – biorazgradivim otopljenim organskim ugljikom (*engl.* BDOC – *Biodegradable Dissolved Organic Carbon*) ili asimiliranim organskim ugljikom (*engl.* AOC – *Assimilable Organic Carbon*), dok se parametri BPK i KPK koriste pretežno za procjenu učinkovitosti bioloških procesa organski jako opterećenih voda (npr. komunalne otpadne vode).
BDOC je udio DOC-a koji se u procesima biorazgradnje heterotrofnim mikroorganizmima uklanja nakon određenog perioda inkubacije (5 – 21 dan), a računa se prema izrazu:

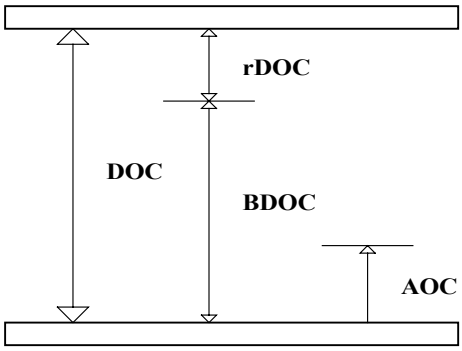
$$\mathrm{BDOC} = (\mathrm{DOC})_0 - (\mathrm{DOC})_n \,, \qquad (2.63)$$

gdje je *n* odabrani broj dana inkubacije. Ova je metoda jednostavna i pouzdana, a kao nedostatak može se navesti prilično dugo vrijeme inkubacije i osjetljivost postupka na male koncentracije BDOC-a. Postoji i drugi način određivanja BDOC-a koji se zasniva na praćenju razvoja bakterijske biomase te nudi dodatne informacije o kinetici biorazgradnje organskih tvari u uzorku.
Metodu za mjerenje AOC-a prvu je predložio *van der Kooij* 1982. godine. Metoda se temelji na praćenju rasta čiste kulture bakterija postupkom brojenja kolonija (*engl. plate count*). Bakterije *Pseudomonas fluorescens* P17 i *Spirillum* NOX se inokuliraju u uzorak vode prethodno zagrijan na 60°C (pasterizacija) u trajanju od 30 minuta, inkubiraju na 15°C i nakon 23 dana analiziraju [53]. *Pseudomonas fluorescens* P17 koriste karboksilne kiseline, aminokiseline, alkohole i ugljikohidrate za svoj rast, dok je rast bakterija *Spirillum* NOX pored karboksilnih kiselina potpomognut oksalatima, formijatima i drugim tvarima koje nastaju u pravilu ozonizacijom vode i koje *P. fluorescens* P17 ne upotrebljavaju za svoj razvoj [54].

Uspoređivanjem nekoliko metoda za određivanje AOC-a i BDOC-a, pokazalo se da su vrijednosti biorazgradivih tvari dobivenih mjerenjem AOC-a značajno niže od onih dobivenih mjerenjem BDOC-a [55]. To se može objasniti činjenicom da čiste kulture mikroorganizama imaju uvijek manju sposobnost biorazgradnje u odnosu na heterogenu populaciju bakterija. AOC-biotest prikladniji je za vode s vrlo niskim sadržajem biorazgradivih organskih tvari zbog granice osjetljivosti većine TOC analizatora koja obično iznosi 0,1 mg/l.

U praksi, obje metode za karakterizaciju biološke raspoloživosti otopljene organske tvari mogu primjenjivati bilo čiste, bilo mješovite kulture bakterija. Metode u kojima se primjenjuju mješovite bakterijske kulture prikladne su za predviđanje biorazgradivosti samo u onim sustavima iz kojih je uzet soj bakterija.

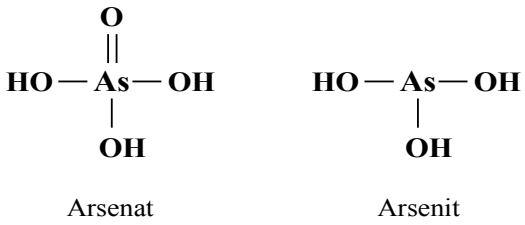
Sljedeća slika prikazuje kvalitativni odnos između DOC-a, BDOC-a, rDOC-a i AOC-a. rDOC (*engl. refractory DOC*) prikazan na slici je udio DOC-a koji nije biorazgradiv.



Slika 20. *Hipotetska podjela DOC-a prema biorazgradivosti*

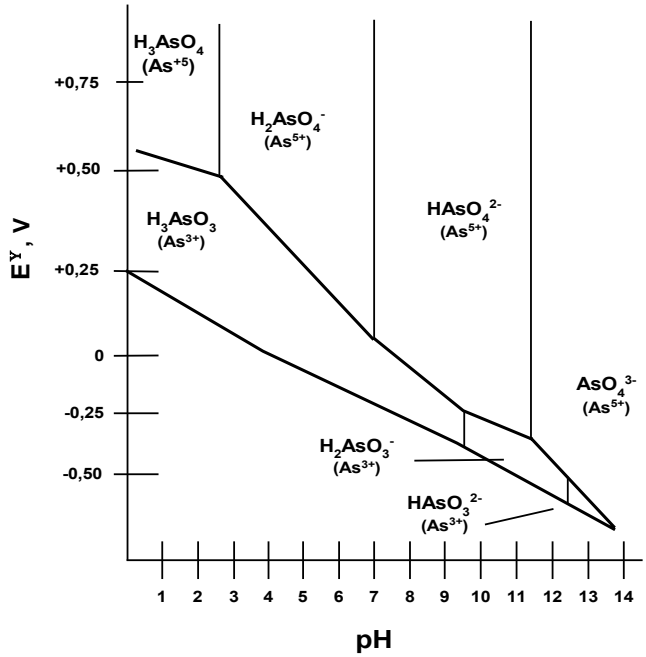
2.5 ARSEN

Povišeni sadržaj arsena u prirodnim vodama javlja se kao posljedica erozije tla i otapanja minerala koji sadrže arsen. Iako u prirodnim vodama arsen formira kako organske tako i anorganske spojeve, anorganski je arsen uglavnom dominantna vrsta. Istraživanja dugoročnog izlaganja arsenu pokazala su da je arsen u pitkoj vodi povezan s nastajanjem raka jetre, pluća, bubrega, mokraćnog mjehura kao i raka kože [56, 57]. Oksidacijski broj (valencija) arsena ovisi o oksidacijsko-redukcijskim uvjetima i pH-vrijednosti vode. Reducirana trovalentna forma arsena [As(III)] uglavnom je karakteristična za bunarske vode zbog anoksičnih uvjeta, dok se oksidirana peterovalentna forma arsena [As(V)] pretežno javlja u površinskim vodama.



Slika 21. *Molekulske forme arsenata i arsenita*

Sljedeća slika prikazuje neke oblike koje arsen može poprimiti u vodi s obzirom na pH-vrijednost i redoks-potencijal. Arsenat se javlja u četiri različita oblika – H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ i AsO_4^{3-}, a arsenit u pet oblika – $H_4AsO_3^+$, H_3AsO_3, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ i AsO_3^{3-}.



Slika 22. *Vrste arsena u prirodnim vodama u ovisnosti o pH-vrijednosti i redoks potencijalu* [58]

Podzemne vode su često zbog anoksičnih uvjeta reducirajuća sredina (negativni redoks-potencijal), stoga se u takvim okolnostima arsen najčešće javlja u trovalentnoj formi. Arsenitna kiselina disocira u dva stupnja:

$$H_3AsO_3 \rightarrow H^+ + H_2AsO_3^- ; \qquad pK_a=9,22 \qquad (2.64)$$

$$H_2AsO_3^- \rightarrow H^+ + HAsO_3^{2-} ; \qquad pK_a=12,3 \qquad (2.65)$$

Peterovalentni arsen redovito se nalazi u vodi u formi arsenatne kiseline koja disocira na sljedeći način:

$$H_3AsO_4 \rightarrow H^+ + H_2AsO_4^- ; \qquad pK_a=2,2 \qquad (2.66)$$

$$H_2AsO_4^- \rightarrow H^+ + HAsO_4^{2-} ; \qquad pK_a=7,08 \qquad (2.67)$$

$$HAsO_4^{2-} \rightarrow H^+ + AsO_4^{3-} ; \qquad pK_a=11,5 \qquad (2.68)$$

Brojnim je istraživanjima utvrđeno da je vrlo teško ukloniti trovalentni arsen klasičnim tehnologijama obrade vode, pa se u svrhu djelotvornijeg uklanjanja arsena iz vode neminovno nameće potreba za oksidacijom inače izrazito toksičnog As(III) u manje toksičan As(V) [59-62].

Za oksidaciju arsenita u arsenat primjenjuje se ozon, kisik, klor, kalij-permanganat i vodikov peroksid.
Među brojnim tehnološkim rješenjima za uklanjanje prethodno oksidiranog arsena iz vode, kao vrlo uspješna, pokazala se adsorpcija na metalne oksihidrokside i susljedna kopreciptacija. Mnogi su autori pokazali djelotvorno uklanjanje peterovalentnog arsena iz vode dodatkom koagulanata kao npr. $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_20$ i dr. U procesima koagulacije i flokulacije u početku se formiraju mikroflokule željezovog ili aluminijevog hidroksida koje se vremenom aglomeriraju u veće, taloživije flokule. Tijekom tog procesa peterovalentni arsen se adsorbira na koagulirane flokule te se naknadnom filtracijom uklanjanja iz vode. Očito je da uklanjanje arsena ovisi o pH-vrijednosti vode. U području pH-vrijednosti između 0 i 9, trovalentni arsen je prisutan u formi neutralne molekule H_3AsO_3, dok je peterovalentni arsen u formi aniona u području pH>2 (slika 22.). S obzirom da se nabijene molekule lakše adsorbiraju na površinama nastalih flokula, ne može se očekivati značajnije uklanjanje As(III) iz vode adsorpcijom i koprecipitacijom.
Prilikom koagulacije s aluminijevim solima optimalni učinci se postižu u području pH-vrijednosti između 7,2 i 7,5, dok se primjenom željezovih soli optimalno uklanjanje arsena ostvaruje u širem rasponu pH-vrijednosti, između 6,0 i 8,5 [63].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. OPIS EKSPERIMENTALNOG RADA

Eksperimentalni rad sastojao se od laboratorijskih ispitivanja na osječkoj sirovoj bunarskoj vodi (crpilište Vinogradi) kao i na filtriranoj vodi iz postrojenja za pripremu pitke vode Vodovoda Osijek te od pilot uređaja postavljenog u Filtrirnici II osječkog vodovoda sa svrhom proširivanja saznanja dobivenih preliminarnim laboratorijskim istraživanjima.

Eksperimentalni rad u laboratorijskim uvjetima obuhvaćao je:

1. uzimanje i dopremu uzoraka u polikarbonatnim spremnicima;
2. čuvanje uzoraka u mraku pri niskim temperaturama;
3. pripremu eksperimentalnog uređaja, prateće opreme i pribora;
4. izvođenje eksperimenata;
5. analitičko praćenje eksperimenata;
6. obradu rezultata.

Eksperimentalni rad na pilot uređaju obuhvaćao je:

1. projektiranje i uhodavanje pilot uređaja;
2. praćenje rada pilot uređaja i periodičko uzimanje uzoraka;
3. analitičko praćenje uzoraka;
4. obradu rezultata.

Laboratorijska ispitivanja utjecaja ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari, poboljšanje učinkovitosti procesa koagulacije/flokulacije i filtracije te uklanjanje arsena, željeza i boje iz osječke sirove bunarske i filtrirane vode, provodila su se u protočnom načinu rada bez recirkulacije na uređaju koji je konstruiran i izveden na Katedri za ekološku zaštitu, vodu, gorivo i mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Za potrebe izvođenja eksperimenta odabrani su sljedeći važniji parametri:

- doza ozona;
- protok vode u sustavu;
- temperatura vode u sustavu.

Učinkovitost razgradnje prirodnih organskih tvari praćena je mjerenjem:

- apsorbancije UV zračenja kod 254 nm;
- utroška $KMnO_4$;
- otopljenog organskog ugljika;
- kemijske potrošnje kisika;
- biokemijske potrošnje kisika.

Osim ovih mjerenja provedena su dodatna mjerenja i to:

- pH-vrijednosti;
- mutnoće;
- boje;
- Fe^{2+} i ukupnog željeza;
- arsena;
- količine generiranog ozona;
- količine neotopljenog ozona;
- koncentracije otopljenog ozona.

Recirkulacijom demineralizirane vode električne vodljivosti < 2μS/cm, protemperirane na 60°C, osigurana je potrebna čistoća eksperimentalnog sustava. Prije svake promjene doze ozona eksperimentalni sustav je također ispiran predmetnom vodom radi izbjegavanja njenog razrjeđivanja zaostalom demineraliziranom vodom u sustavu.

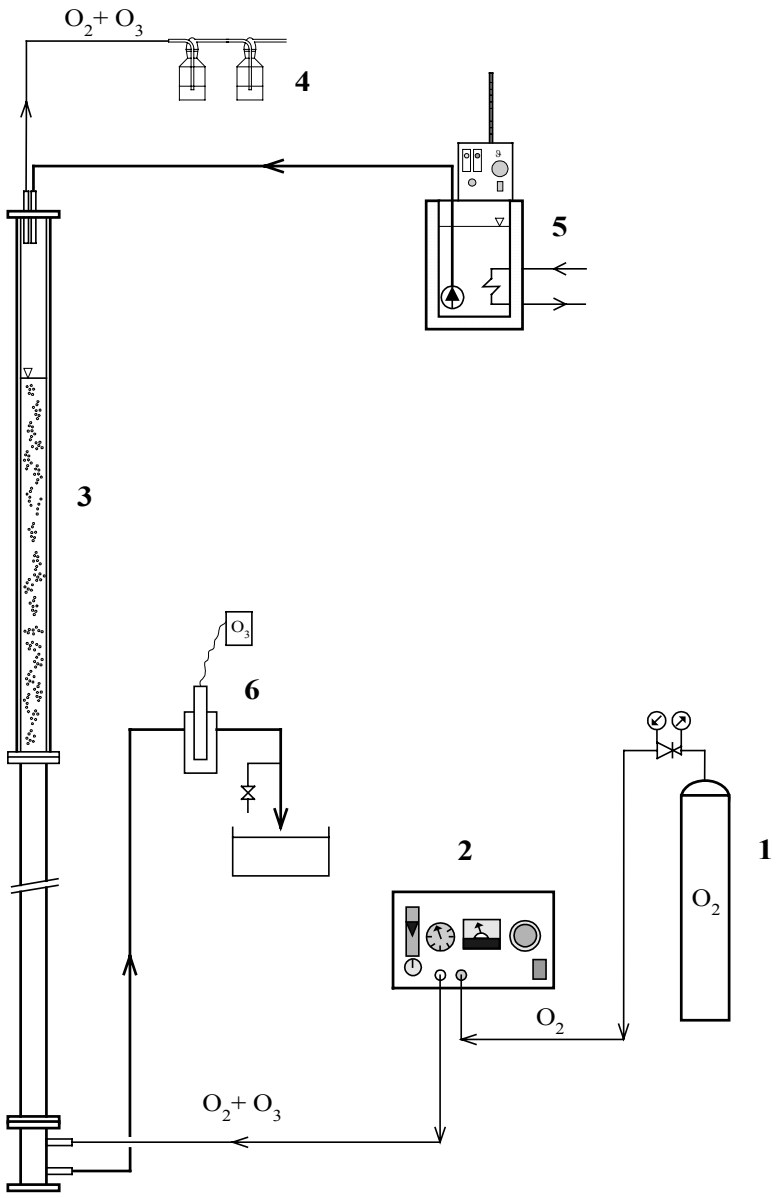
3.2. OPIS EKSPERIMENTALNIH UREĐAJA I METODA

Tijekom eksperimentalnog rada korišteni su slijedeći uređaji:

1. Generator ozona model 500M, proizvođač *Fischer*;
2. Reaktor za ozonizaciju, proizvođač *Ekološki sistemi*;
3. Termostatirajuća kupka, model M3, proizvođač *Lauda*;
4. Sonda za mjerenje otopljenog ozona, tip Dulcotest OZE, proizvođač *Prominent*;
5. UV-VIS spektrofotometar, model 8453, proizvođač *Hewlett Packard*;
6. UV-VIS spektrofotometar, model DR/4000U, proizvođač *Hach*;
7. Turbidimetar, tip 2100AN, proizvođač *Hach*;
8. COD reaktor, proizvođač *Hach*;
9. BOD reaktor, model BODTrak, proizvođač *Hach*;
10. Magnetske miješalice, model IKA MAG i IKA RH basic, proizvođač *IKA*, te model Rotamix 545, proizvođač *Tehtnica*;
11. Digitalni termometar, model 110, proizvođač *Testo*;
12. Laboratorijski pH-metar, model 540 GLP, proizvođač *WTW*;
13. Laboratorijska vaga, mjerne osjetljivosti 0,01 mg, model MC1, proizvođač *Sartorius*;
14. TOC analizator, model multi N/C 3000, proizvođač *Analytik Jena*;
15. Atomski apsorpcijski spektrometar, model 1100B, proizvođač *Perkin Elmer*;
16. Uređaj za voltametrijsko određivanje arsena u vodi, model Computrace 757 VA, proizvođač *Metrohm*.

Opis laboratorijskog eksperimentalnog sustava

Laboratorijski eksperimentalni sustav sastoji se od generatora ozona, reaktora za ozonizaciju, termostatirajuće kupke, sonde za kontinuirano praćenje koncentracije otopljenog ozona i sustava za mjerenje količine neotopljenog (otplinjenog) ozona.



Slika 23. *Laboratorijski eksperimentalni sustav za protočni način rada*

Legenda

1 Boca s kisikom
2 Generator ozona
3 Reaktor za ozonizaciju
4 Sustav za mjerenje količine otplinjenog ozona
5 Termostatirajuća kupka
6 Sonda za kontinuirano praćenje koncentracije otopljenog ozona

Ozon se za potrebe eksperimentalnog rada pripravlja uređajem za generiranje ozona tvrtke *Fischer*, model 500M, iz suhog kisika električnim pražnjenjem. Različite doze ozona potrebne u eksperimentalnom radu ostvaruju se promjenom ulaznog protoka kisika kao i jakosti struje prethodno kalibriranog generatora ozona. Na taj način je moguće postići količinu generiranog ozona do 700 mgO_3/h. Unosom plinske faze – mješavine ozona i kisika – u reaktor za

ozonizaciju započinje proces otapanja ozona i razgradnja organskih tvari.
Reaktor za ozonizaciju se sastoji od:

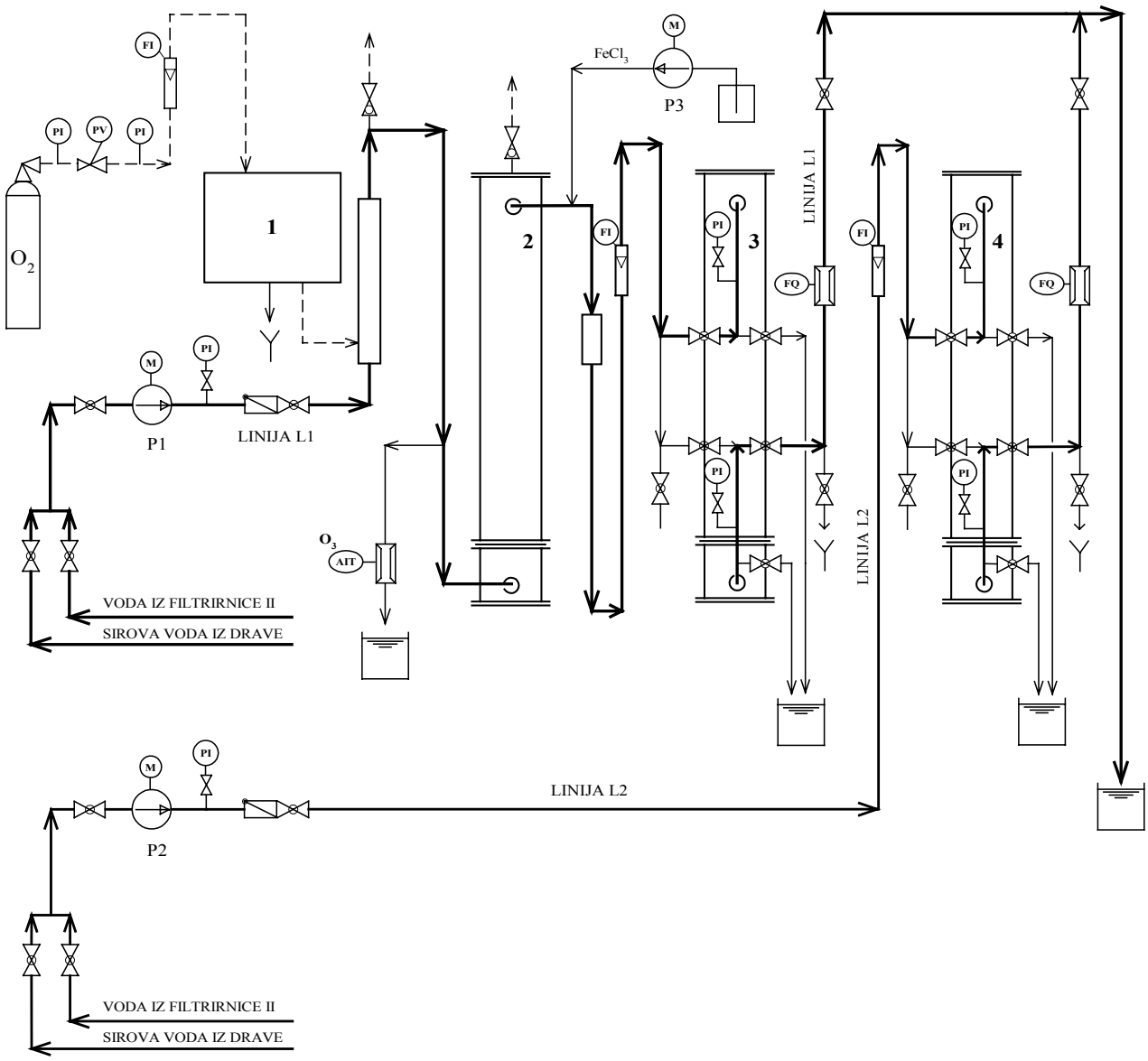
1. temeljnog dijela s priključcima za unos plinske faze i izlaz kapljevite faze, dimenzija ϕ *26,9x1,6 visine 50 mm*;
2. cijevnog nastavka dimenzija ϕ *26x1,6 visine 2000 mm*;
3. staklenog vršnog dijela dimenzija ϕ *50x5,0 visine 715 mm*.

Slika 24. *Fotografija staklenog vršnog dijela reaktora za ozonizaciju*

Reaktor za ozonizaciju je protustrujnog tipa, tj. voda struji odozgo prema dolje, a plinska mješavina ozona i kisika se uvodi u donji, temeljni dio reaktora preko poroznog cijevnog nastavka dužine 30 mm. Neotopljeni dio ozona se preko oduška na vršnom dijelu reaktora uvodi u serijski spojene boce (prema Drexleru) ispunjenje otopinom kalij-jodida. Podešavanje potrebnog protoka vode i održavanje konstantne razine ispunjenosti staklenog dijela reaktora (60 cm) ostvarilo se prigušivanjem ventila na ulazu u reaktor za ozonizaciju i ventila na izlazu iz laboratorijskog eksperimentalnog sustava. Tijekom izvođenja eksperimenata koncentracija otopljenog ozona pratila se priključenom sondom. Svi dijelovi eksperimentalnog uređaja su izrađeni iz nehrđajućeg čelika, odnosno stakla. Spojni elementi, crijeva, i ventili izrađeni su iz polimernih materijala (PTFE, PP, silikon) otpornih na medije s kojima su bili u kontaktu.

Opis pilot uređaja

Slika 25. prikazuje pojednostavljenu tehnološku shemu pilot uređaja koji se sastoji od generatora ozona, reaktora za ozonizaciju i dva tlačna filtra u paralelnom radu istih dimenzija, ispunjena s aktivnim ugljenom u granulama. Osim ovih glavnih dijelova, pilot uređaj je bogato opremljen mjernim instrumentima za praćenje tlaka, temperature, protoka (trenutnog i sumarnog) kao i uređajem za mjerenje sadržaja otopljenog ozona u vodi.



Slika 25. *Pojednostavljeni P&I dijagram pilot uređaja*

Legenda

1	Generator ozona
2	Reaktor za ozonizaciju dimenzija *ϕ300 x 3200 mm*
3	Tlačni filtar s aktivnim ugljenom *ϕ300 x 3200 mm*
4	Tlačni filtar s aktivnim ugljenom *ϕ300 x 3200 mm*

P1	Centrifugalna crpka za povišenje tlaka linije L1
P2	Centrifugalna crpka za povišenje tlaka linije L2
P3	Klipna dozirna crpka za $FeCl_3$
PI	Manometar
PV	Regulator tlaka kisika u boci
FI	Trenutačno brojilo protoka za bistru vodu
FQ	Sumirajuće brojilo protoka za bistru vodu
AIT	Uređaj za mjerenje koncentracije otopljenog ozona u vodi

Uređaj za pilot ispitivanje postavljen je u Filtrirnici II Vodovoda Osijek. Priključivanjem na glavnu kolektorsku cijev osiguran je dovod filtrirane bistre vode potrebne za pilotiranje. Centrifugalnim crpkama za povišenje tlaka P1 i P2 bistra voda se odvodi na liniju L1, odnosno liniju L2. Linija L1 sastoji se od reaktora za ozonizaciju (2) i tlačnog filtra ispunjenog aktivnim ugljenom u granulama (3). Generirani ozon uvodi se u liniju L1 preko vertikalnog *in-line* mješača koji je smješten neposredno iza generatora ozona. Generator ozona opremljen je osjetnikom za kontinuirano praćenje kapaciteta proizvedenog ozona u plinskoj fazi. Koncentracija otopljenog ozona mjeri se uređajem koji je na shemi označen simbolom *AIT*. Nakon tromjesečnog pilotiranja, na liniji L1 iza reaktora za ozonizaciju, ugrađen je dozirni ventil za priključivanje crpke P3 kojom se dozira $FeCl_3$ kao i *in-line* mješač u nastavku.
Tlačni filtar (4) linije L2 (bez prethodne ozonizacije) je istih dimenzija kao i filtar (3), a ispunjen je s jednakom količinom aktivnog ugljena. Ovakav paralelni rad tlačnih filtara osmišljen je radi ispitivanja utjecaja oksidacije prirodnih organskih tvari ozonom na povećanje udjela biorazgradivih prirodnih organskih tvari, odnosno radi ispitivanja mogućnosti razvoja bioloških procesa na filtrima s aktivnim ugljenom u granulama, koji u tom slučaju osiguravaju dugotrajniji rad u pogonu.
Osim toga, ozon se u liniji L1 pilot uređaja djelomično troši na oksidaciju trovalentnog arsena (arsenit) u peterovalentni (arsenat), što pospješuje naknadne adsorpcijske procese koji uključuju kompleksaciju arsena sa željeznim hidroksidom i koprecipitaciju, s ciljem djelotvornijeg uklanjanja arsena iz vode.
Pilot uređaj je izveden na način da je moguće u svakom trenutku obustaviti rad i kao ulaznu vodu za pilotiranje dovesti sirovu vodu iz Drave.
Za potrebe pilot ispitivanja osmišljen je dnevni i tjedni program praćenja pojedinih veličina i stanja. Svakodnevno praćenje rada pilot uređaja obuhvaćalo je mjerenje:

- tlaka vode kod unosa ozona;
- primarnog tlaka kisika u boci;
- trenutnog protoka na liniji L1;
- sumarnog protoka na liniji L1;
- tlaka na ulazu u filtar linije L1;
- tlaka na izlazu iz filtra linije L1;
- trenutnog protoka na liniji L2;
- sumarnog protoka na liniji L2;
- tlaka na ulazu u filtar linije L2;
- tlaka na izlazu iz filtra linije L2;
- kvalitete vode.

Kvaliteta vode ispitivala se mjerenjem temperature, pH-vrijednosti, mutnoće, apsorbancije kod 254 nm, utroška $KMnO_4$ i otopljenog kisika. Uzorci vode su uzimani na četiri mjesta pilot uređaja – ulaz i izlaz iz filtra linije L1 te ulaz i izlaz iz filtra linije L2.

Jednom tjedno pratila se kvaliteta vode mjerenjem otopljenog organskog ugljika (DOC), kemijske potrošnje kisika (KPK), biokemijske potrošnje kisika (BPK_5), arsena, željeza i mangana. Uzorci za te analize uzimani su na istim mjestima u pilot postrojenju kao i kod dnevnog uzorkovanja.

Slika 26. *Fotografija mjesta za uzorkovanje pilot uređaja*

3.3. OPIS ANALITIČKIH METODA

Određivanje sadržaja organskih tvari

Tijekom eksperimentalnog rada sadržaj organskih tvari u vodi se određivao analitičkim metodama koje uključuju mjerenje:

- otopljenog organskog ugljika – DOC;
- apsorbancije UV zračenja kod 254 nm;
- utroška $KMnO_4$;
- kemijske potrošnje kisika – KPK;
- biokemijske potrošnje kisika – BPK_5;

Otopljeni organski ugljik – DOC

Mjerenje otopljenog organskog ugljika izvodi se na TOC analizatoru. Naime, DOC se određuje kao ukupni organski ugljik (TOC) u uzorku koji je prethodno zakiseljen na pH 2 i iz kojeg je eliminiran anorganski ugljik ispuhivanjem s inertnim plinom te profiltriran kroz filtar membranu promjera pora 0,45 μm.
Uređaj koji se koristio za mjerenje vrijednosti otopljenog organskog ugljika je TOC analizator tvrtke *Analytik Jena*, model multi N/C 3000.

Apsorbancija UV zračenja kod 254 nm

Prilikom ozračivanja vode dio ulaznog toka zračenja se apsorbira (P_a), dio reflektira (P_r), a dio transmitira (P_t), tj. vrijedi:

$$P_0 = P_a + P_r + P_t \,. \qquad (3.1)$$

Omjer toka zračenja koji se apsorbirao i ulaznog toka naziva se *faktorom apsorpcije α (apsorbancija A)*:

$$\alpha = \frac{P_a}{P_0}. \tag{3.2}$$

Na sličan način se definira *faktor refleksije ρ* i *faktor transmisije τ (transmitancija T)*:

$$\rho = \frac{P_r}{P_0}, \tag{3.3}$$

odnosno

$$\tau = \frac{P_t}{P_0}. \tag{3.4}$$

Beer-Lambertov zakon opisuje *transmitanciju T* homogenog izotropnog medija, ozračenog s monokromatskom zrakom svjetla, koji sadrži jednu tvar koja apsorbira zračenje pri nekoj valnoj duljini [64]:

$$T = \frac{P_t}{P_0} = 10^{-\varepsilon lc}, \tag{3.5}$$

gdje je:

c – molarna koncentracija tvari ($mol \cdot l^{-1}$);
l – dužina puta kroz apsorbirajući fluid (cm);
ε – molarni apsorpcijski koeficijent ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

Molarni apsorpcijski koeficijent ε čiste tvari je konstantan za zadanu valnu duljinu i povezan je s vjerojatnošću apsorpcije kvanta energije zračenja pri određenoj valnoj duljini.

Nadalje vrijedi:

$$\log\frac{1}{T} = \varepsilon lc = A. \tag{3.6}$$

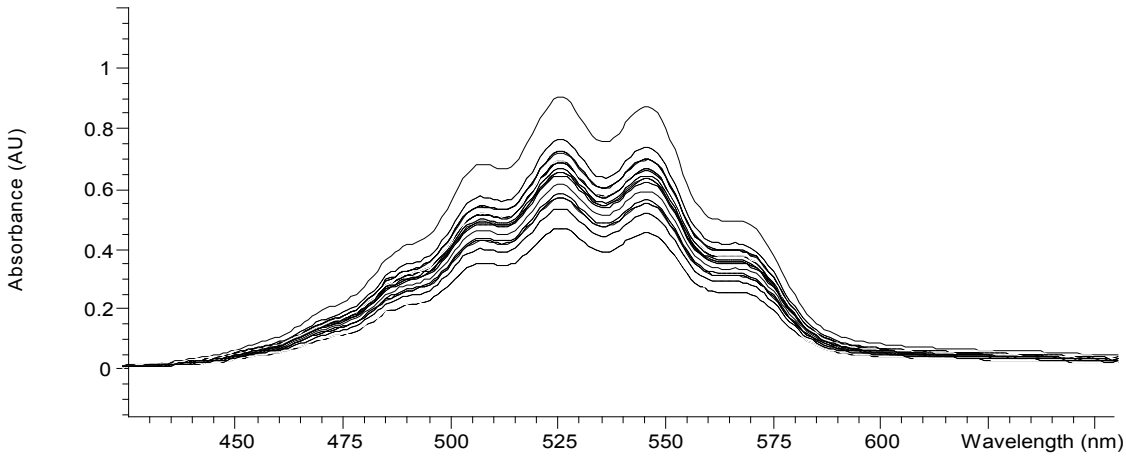
U ovom izrazu bezdimenzionalni produkt εlc je *apsorbancija A*, a njena povezanost s transmitancijom dana je izrazom:

$$A = -\log T. \tag{3.7}$$

Tijekom eksperimentalnog rada apsorbancija je praćena UV-VIS spektrofotometrom tvrtke *Hewlett Packard*, model 8453. Korištene su kivete od kvarcnog stakla (SUPRASIL®) dužine puta svjetlosti 1 cm proizvođača *Hellma*.

Utrošak $KMnO_4$

Utrošak kalij-permanganata određivao se metodom koja počiva na mjerenju apsorbancije rezidualnog permanganata kod 522 nm u prethodno skuhanom i profiltriranom uzorku na filtar membrani promjera pora 0,45 μm. Za potrebe fotometrijskog određivanja utroška $KMnO_4$, uzorku vode volumena 4 ml dodaje se 4 ml pripremljene otopine kalij-permanganata poznate molarne koncentracije. Nakon dodavanja jedne kapi koncentrirane sulfatne kiseline (96%-tna) i zagrijavanja na 80°C tijekom 2 sata u COD reaktoru tvrtke *Hach*, otopina se profiltrira i izmjeri se apsorbancija rezidualnog permanganata ($\varepsilon_{MnO_4^-}$ =2370 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) kod 522 nm u kvarcnoj kiveti dužine puta svjetlosti 1 cm. Zbog prilično malih volumena uzorka (4 ml) koji se gube pri mjerenju utroška $KMnO_4$ ovom metodom, uzimana su po dva ista uzorka, a iskazana apsorbancija dobivena je računanjem njihove aritmetičke sredine. Na taj način se osigurala preciznost analitičke metode. Utrošak kalij-permanganata se dobiva iz izraza (3.6) posredno računanjem molarne koncentracije. Zbog toga se u COD reaktoru nalazi i tzv. *nulti uzorak* – 4 ml destilirane (prethodno demineralizirane) vode s 4 ml iste otopine $KMnO_4$ kao i u ostalim uzorcima. Na slici 26. nultom uzorku odgovara linija s najvišom apsorbancijom u snimljenom spektru jer se podrazumijeva da ta voda ne sadrži organske tvari koje troše permanganat, dok najniža linija u spektru odgovara neobrađenoj sirovoj bunarskoj vodi s najvećim sadržajem organskih tvari. Stvarni utrošak $KMnO_4$ pojedinog uzorka dobiva se računski iz razlike apsorbancije s nultim uzorkom.



Slika 27. *Prikaz pada apsorbancije rezidualnog permanganata s obzirom na različiti utrošak $KMnO_4$ u pojedinim uzorcima*

Kemijska potrošnja kisika - KPK

Mjerenja kemijske potrošnje kisika provodila su se kolorimetrijski na Hachovom spektrofotometru, model DR/4000U. Prema ovoj metodi, uzorak vode se odpipetira u specijalne bočice, za tu namjenu ispunjene jakim oksidirajućim kemijskim sredstvom i drugim kemikalijama (npr. $HgSO_4$) koje sprječavaju interferencije prilikom određivanja KPK vrijednosti. Nakon toga se tako pripremljeni uzorak zagrijava u digestoru (COD reaktoru) na temperaturi 150°C dva sata, te se nakon ohlađivanja do sobne temperature kolorimetrijski na λ = 350 nm određuje ekvivalentna količina kisika potrebna za oksidaciju organskih tvari.

Biokemijska potrošnja kisika – BPK_5

U svrhu određivanja biokemijske potrošnje kisika, uzorci vode su inkubirani mikroorganizmima iz komunalne vode Vodovoda Osijek. Određivala se biološka oksidacija organskih tvari u vodi mikroorganizmima tijekom 5 dana – BPK_5.

Određivanje ukupnog arsena u vodi

Sadržaj ukupnog arsena u vodi određivao se na dva načina:

- atomskom apsorpcijskom spektrometrijom;
- voltametrijski.

Ukupni arsen u vodi određivao se na atomskom apsorpcijskom spektrometru tvrtke *Perkin Elmer*, model 1100B, plamenom i hidridnom tehnikom.
Detekcija ukupnog arsena u vodi voltametrijskom tehnikom sa zlatnom rotirajućom elektrodom izvodila se na uređaju tvrtke *Metrohm*, model Computrace 757 VA.

Mjerenje sadržaja ozona u kapljevitoj fazi

Sadržaj otopljenog ozona u vodi određivao se na dva načina:

- sondom za mjerenje otopljenog ozona;
- indigo metodom (spektrofotometrijski).

Korištena je sonda za mjerno područje 0 do 2 mg/l mjerne osjetljivosti 0,02 mg/l tvrtke *Prominent*, model Dulcotest OZE.

Indigo metoda

Ozon u kiseloj sredini razgrađuje indigo, smanjujući s obzirom na prisutnu koncentraciju karakteristično obojenje. Prati se promjena apsorbancije kod λ = 600 nm uz vrijednost ε = 20000 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.
Za određivanje sadržaja otopljenog ozona indigo metodom koristio se UV-VIS spektrofotometar proizvođača *Hach*, model DR/4000U.

Mjerenje sadržaja ozona u plinskoj fazi

Sadržaj ozona u plinskoj fazi mjeri se uvođenjem plina u vodenu otopinu kalij-jodida. Prema izrazu (3.8), uneseni ozon oksidira jodid te nastaje molekularni jod koji otopinu oboji žuto.

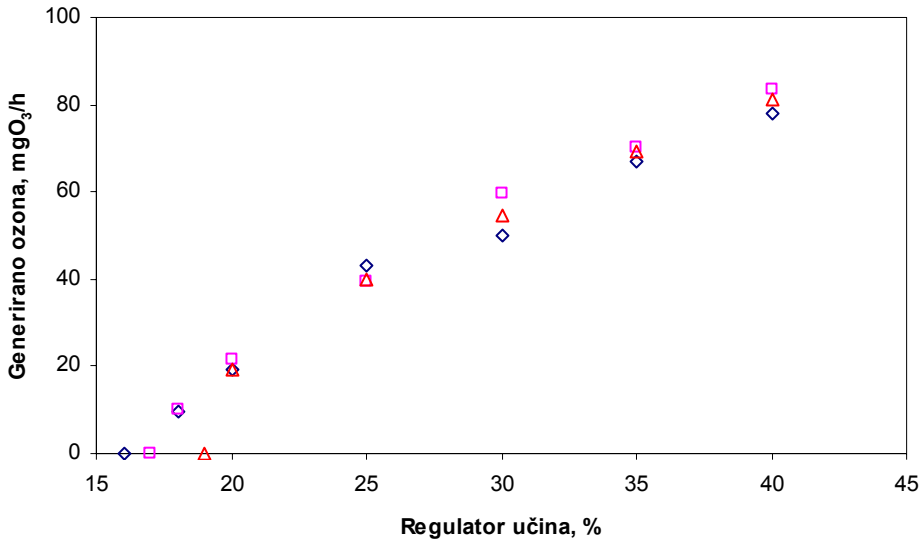
$$O_3 + 2KI + H_2O \rightarrow I_2 + O_2 + 2KOH \qquad (3.8)$$

200 ml otopine kalij-jodida se zatim zakiseli s 5 ml 25%-tne H_2SO_4 i titrira s 0,1 M otopinom $Na_2S_2O_3$ do potpunog gubitka boje. U skladu sa sumarnom redoks reakcijom (3.9) nastaje anion joda i tetrationatni ion:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (3.9)$$

Iz stehiometrijskih koeficijenata sudionika u reakcijama (3.8) i (3.9) može se uočiti da jedan mol ozona oksidira jedan mol molekularnog joda koji troši 2 mola natrij-tiosulfata za redukciju u jodid. Zbog toga utrošak 0,1 M otopine natrij-tiosulfata u mililitrima odgovara količini od 2,4 mg ozona. Na ovaj način se mjeri sadržaj ozona prilikom kalibracije ozon generatora i u otplinjenom plinu iz reaktora za ozonizaciju.

Sljedeća slika prikazuje određivanje krivulje učina generatora ozona koje je prethodilo svakoj seriji eksperimenata u laboratorijskim uvjetima.



Slika 28. *Određivanje učina generatora ozona variranjem jakosti struje regulatorom uz konstantan protok kisika q= 6 Nl/h*

Određivanje pH-vrijednosti

Za određivanje pH-vrijednosti korišten je pH-metar, model 540 GLP, proizvođača *WTW*.

Mjerenje mutnoće

Mjerenje mutnoće uzoraka izvodilo se na laboratorijskom turbidimetru model 2100AN, proizvođača *Hach*, koji mjeri intenzitet raspršenog svjetla na 4 detektora.

Mjerenje boje

Prava boja (*engl. true color*) prethodno profiltriranih uzoraka (0,45 µm membrana) određivala se na UV-VIS spektrofotometru tvrtke *Hach*, model DR/4000U primjenom platina-kobalt metode na 455 nm. Očitane vrijednosti iskazane su jedinicama (stupnjevima) Pt-Co skale.

Mjerenje željeza

Sadržaj Fe^{2+} se određivao za uzorke dobivene laboratorijskim eksperimentiranjem fotometrijski na 510 nm korištenjem fenantrolina koji stvara narančasto obojenje proporcionalno koncentraciji Fe^{2+}. Ukupno se željezo određivalo u uzorcima s pilot uređaja prilikom doziranja $FeCl_3$ s ciljem uklanjanja arsena, također fotometrijski na 510 nm na

Hachovom spektrofotometru prema *Ferro Ver* metodi.

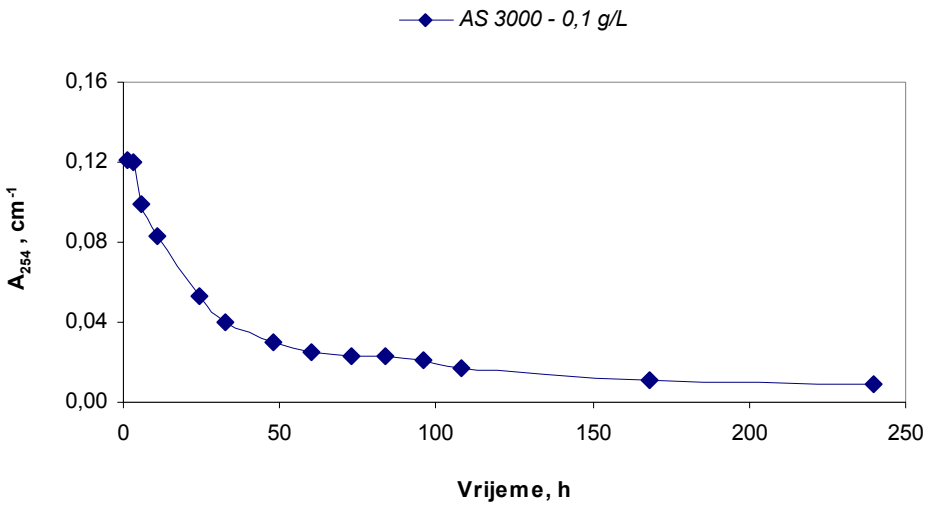
Određivanje adsorpcijskih izotermi

Određivanje adsorpcijskih izotermi s ciljem usporedbe adsorpcijskog kapaciteta različitih vrsta aktivnog ugljena u granulama, provedeno je prema standardu *ASTM D 3860-98*. Ispitivane su četiri vrste aktivnog ugljena u granulama proizvođača *Jacobi Carbons*:

- *AquaSorb 3000*;
- *AquaSorb 2000*;
- *AquaSorb 1000*;
- *AquaSorb CS*.

Sva četiri ugljena imaju oznaku **8 x 30** koja se odnosi na standardizirani raspon veličina čestica ugljena, dobiven prosijavanjem na dva sita standardnog otvora 2,36 mm (br. **8**) i 0,6 mm (br. **30**). U tehnologiji pripreme pitke vode ugljen s oznakom **8 x 30** je vrlo popularan zbog povoljnog odnosa između veličine čestica, specifične površine i hidrauličkih karakteristika.

Proces uklanjanja prirodnih organskih tvari adsorpcijom iz filtrirane osječke vode opisan je Freundlichovom jednadžbom. Postignuta adsorpcijska ravnoteža kvantitativno je iskazana adsorpcijskom izotermom, pravcem u log-log dijagramu u kojem se vrijednosti ravnotežne koncentracije otopljenih prirodnih organskih tvari C_e nanose na apscisu, dok se na ordinatnoj osi nalaze odgovarajući adsorpcijski kapaciteti *x/m*.
Radi postizanja što točnijih rezultata napravljena je serija sorpcijskih eksperimenata s četiri različite koncentracije za svaki aktivni ugljen u granulama. Na taj način je formirano 16 uzoraka, a 17. kontrolni uzorak koji nije sadržavao ugljen, koristio se za praćenje promjene kvalitete ispitivane vode tijekom izvođenja eksperimenta.
Odabrane su koncentracije: *2g AUG/l*, *0,1 gAUG/l*, *0,05 gAUG/l* i *0,02 gAUG/l* – pripremljene u ukupnom volumenu uzorka od 200 ml filtrirane osječke vode. Tijekom izvođenja eksperimenta magnetnim miješalicama je osigurano miješanje svih uzoraka konstantnom brzinom i održavana je konstantna temperatura (25ºC), a staklene boce s uzorcima bile su začepljene staklenim brušenim čepom te zaklonjene od izvora svjetlosti. Periodičkim snimanjem UV apsorbancije kod 254 nm prethodno profiltriranih uzoraka na filtar membrani promjera pora 0,45 µm, pratila se dinamika uklanjanja organskih tvari adsorpcijom na aktivnom ugljenu do postignutog dinamičkog ravnotežnog stanja. S obzirom da su prirodne organske tvari skup organskih spojeva vrlo složenog i često nepoznatog sastava, praćenje sorpcijskih procesa, odnosno količine adsorbiranih tvari surogatnim parametrom kao što je UV u apsorbancija kod 254 nm je u potpunosti opravdano.



Slika 29. *Pad UV apsorbancije kod 254 nm zbog adsorpcije prirodnih organskih tvari na aktivnom ugljenu AS 3000 pri koncentraciji 0,1 g/l*

3.4. PREDMET EKSPERIMENTALNOG RADA

Tablica 8. prikazuje prosječan sastav sirove bunarske vode s izvorišta *Crpilište Vinogradi* kraj Osijeka. Uzorci su uzimani prije aeracije, na ulazu u postrojenje za pripremu pitke vode Vodovoda Osijek.

Parametar	Jedinica	Vrijednost	MDK*
Mutnoća	NTU	4,38 – 6,43	4
Boja	°PtCo skale	41 – 64	20
Miris	-	na H_2S	bez
Arsen	µgAs/l	106 – 264	50
pH-vrijednost	-	7,37 – 7,67	6,5 - 8,5
Amonijak	mgN/l	0,128 – 2,298	0,1
Nitriti	mgN/l	0,002	0,03
Nitrati	mgN/l	0,014 – 0,734	10
Apsorbancija kod 254 nm	cm^{-1}	0,145 – 0,247	-
Utrošak $KMnO_4$	mgO_2/l	3,15 – 4,06	3
DOC	mgC/l	2,98 – 4,75	-
Ukupna tvrdoća	mval/l	5,92 – 6,46	-
Željezo	µgFe/l	983 – 1264	300
Mangan	µgMn/l	93 – 102	50
Kloridi	$mgCl^-/l$	3,6 – 7,1	200
Sulfati	$mgSO_4^{2-}/l$	0,8 – 2,9	250
Bromidi	$\mu gBr^-/l$	10 – 49	-

Temperatura	°C	15,3 – 17,2	25

Tablica 8. *Raspon vrijednosti važnijih parametara kvalitete sirove bunarske vode*
*MDK – maksimalno dopuštena koncentracija prema važećem pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće

Iz tablice 8. se vidi da glavninu poteškoća u zadovoljavanju Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće čine povišeni sadržaj arsena, organskih tvari, željeza i mangana.

Sljedeća tablica prikazuje najvažnije parametre kvalitete filtrirane vode iz postrojenja za pripremu pitke vode Vodovoda Osijek.

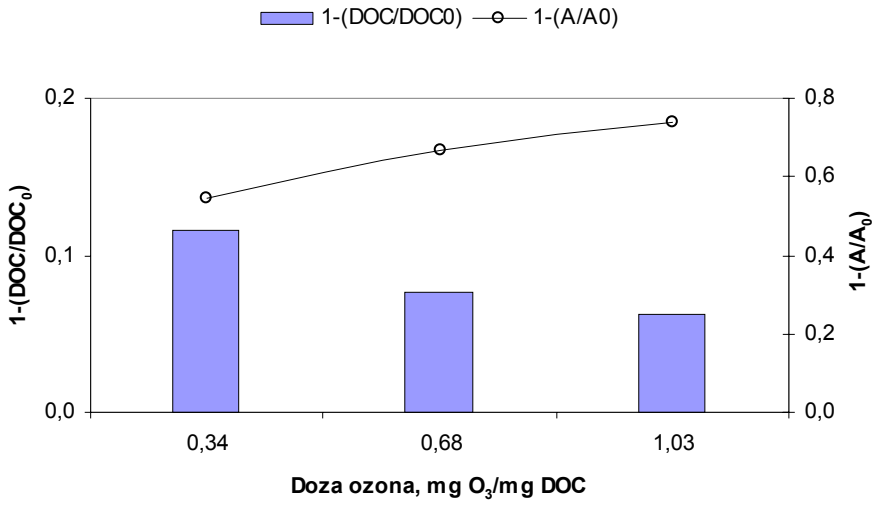
Parametar	**Jedinica**	**Vrijednost**	**MDK***
Mutnoća	NTU	0,25 – 0,46	4
pH-vrijednost	-	7,27 – 7,56	6,5 - 8,5
Apsorbancija kod 254 nm	cm^{-1}	0,097 – 0,224	-
KPK	mgO_2/l	3 – 7,8	-
BPK_5	mgO_2/l	1,3 – 4	-
Utrošak $KMnO_4$	mgO_2/l	2,89 – 3,76	3
DOC	mgC/l	3,28 – 5,37	-
Željezo	μgFe/l	<5	300
Mangan	μgMn/l	19 – 33	50
Arsen	μgAs/l	20 – 54	50
Temperatura	°C	15,8 – 16,8	25

Tablica 9. *Raspon vrijednosti važnijih parametara kvalitete filtrirane vode*
*MDK – maksimalno dopuštena koncentracija prema važećem pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće

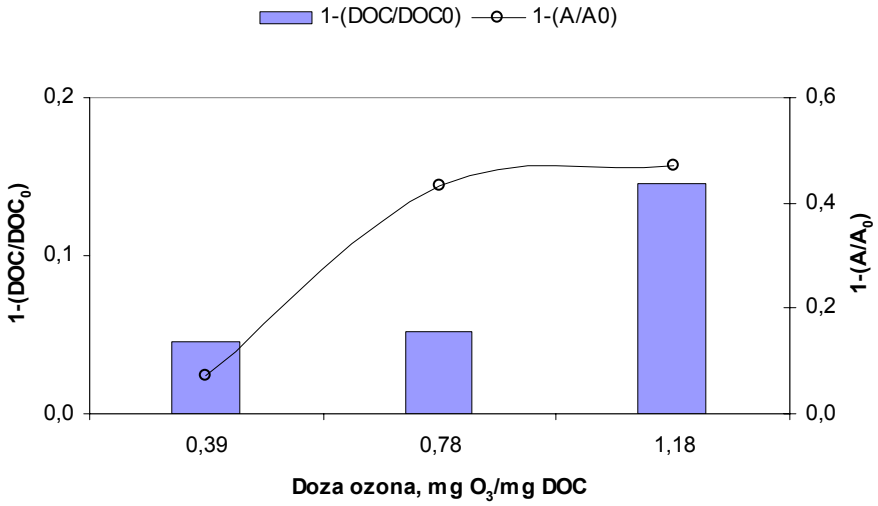
4. REZULTATI

4.1. REZULTATI EKSPERIMENTALNOG RADA U LABORATORIJSKIM UVJETIMA

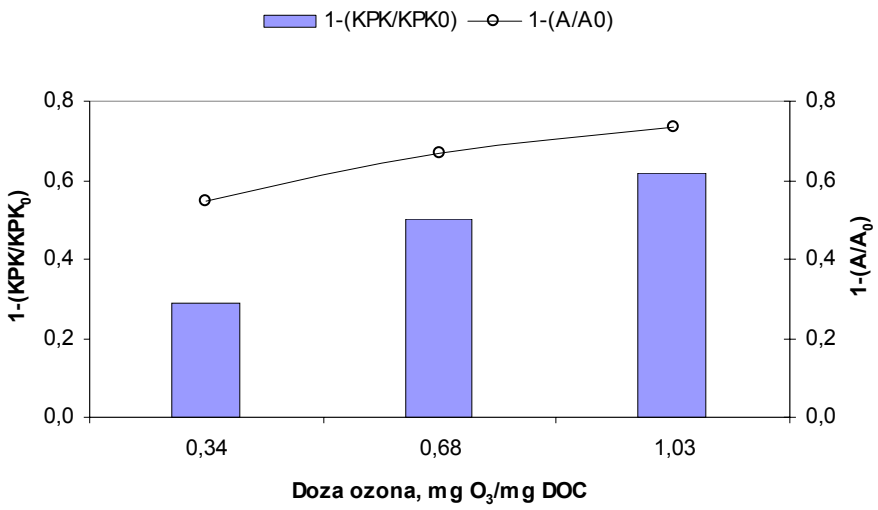
Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u vodi



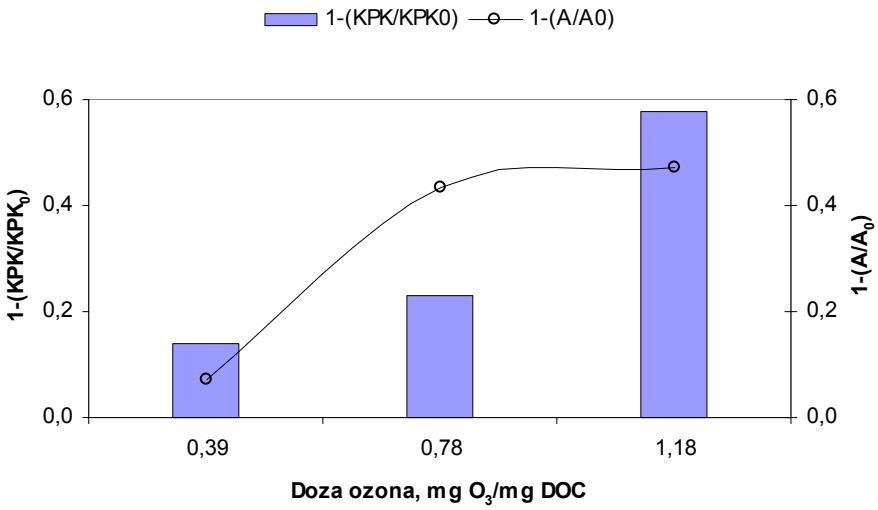
Slika 30. *Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u bunarskoj vodi*
Redukcija A_{254} i sadržaja organske tvari[a], tijekom procesa razgradnje primjenom tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]
[a] Mjereno kao DOC. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h



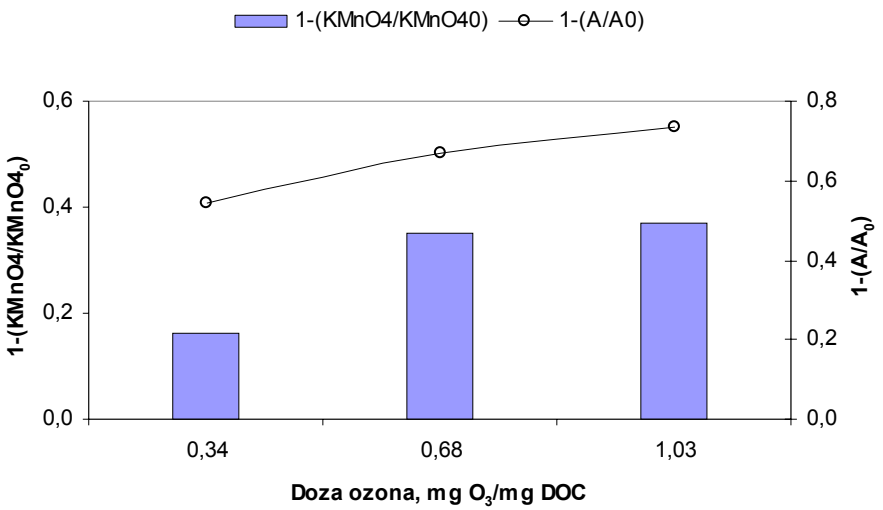
Slika 31. *Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u filtriranoj vodi*
Redukcija A_{254} i sadržaja organske tvari[a], tijekom procesa razgradnje primjenom tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]
[a] Mjereno kao DOC. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h



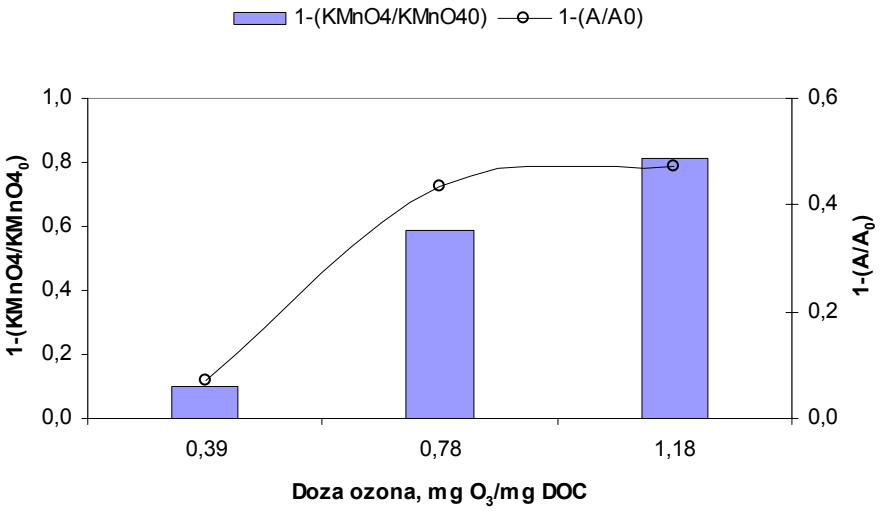
Slika 32. *Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u bunarskoj vodi*
Redukcija A_{254} i sadržaja organske tvari[a], tijekom procesa razgradnje primjenom tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]
[a] Mjereno kao KPK. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h



Slika 33. *Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u filtriranoj vodi*
Redukcija A_{254} i sadržaja organske tvari[a], tijekom procesa razgradnje primjenom tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]
[a] Mjereno kao KPK. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h

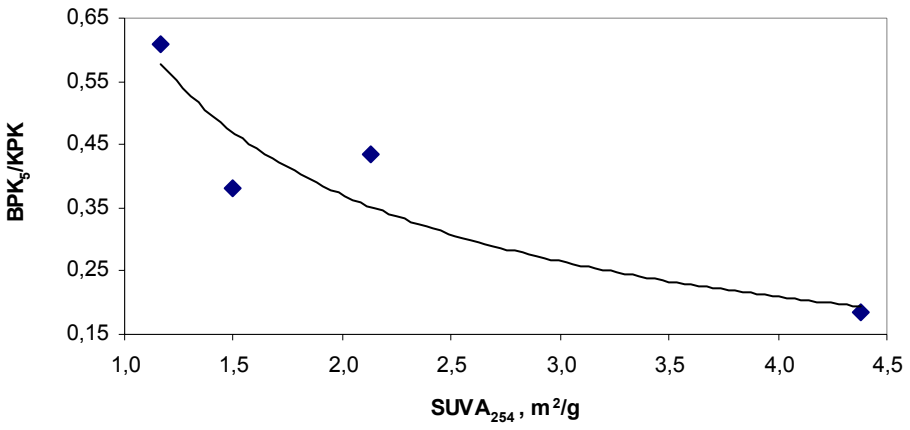


Slika 34. *Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u bunarskoj vodi*
Redukcija A_{254} i sadržaja organske tvari[a], tijekom procesa razgradnje primjenom tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]
[a] Mjereno utroškom $KMnO_4$. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h



Slika 35. *Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u filtriranoj vodi*
Redukcija A_{254} i sadržaja organske tvari[a], tijekom procesa razgradnje primjenom tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]
[a] Mjereno utroškom $KMnO_4$. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h

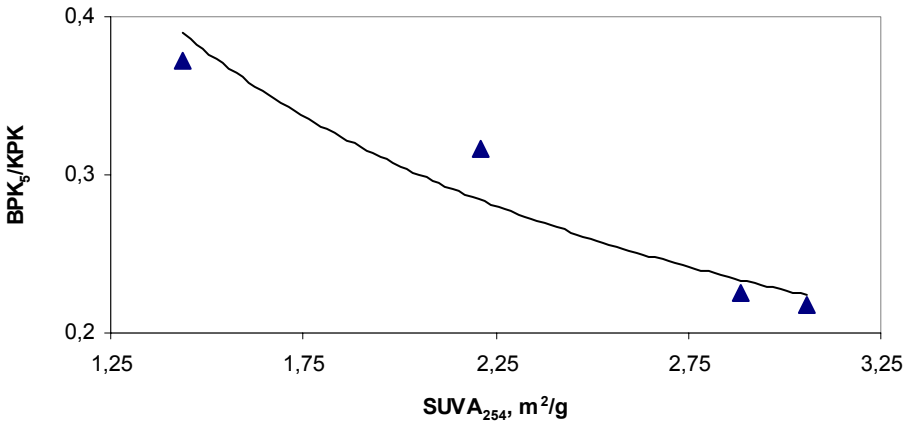
Utjecaj ozonizacije na porast biorazgradivosti nastalih produkata



Slika 36. *Biorazgradivost produkata ozonizacije u sirovoj bunarskoj vodi kao funkcija apsorbancije kod 254 nm*

Biorazgradivost [a] tijekom procesa razgradnje primjenom tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]

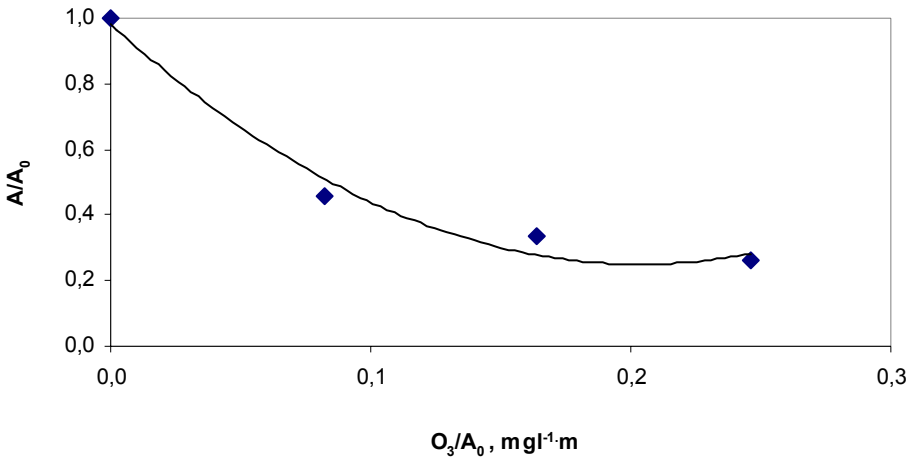
[a] Iskazano indeksom biorazgradivosti BPK_5/KPK. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h



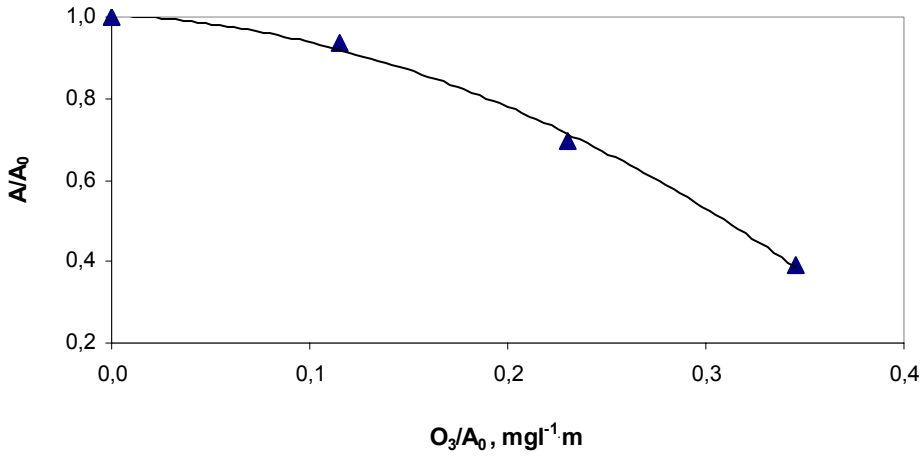
Slika 37. *Biorazgradivost produkata ozonizacije u filtriranoj vodi kao funkcija apsorbancije kod 254 nm*

Biorazgradivost [a] tijekom procesa razgradnje primjenom tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]

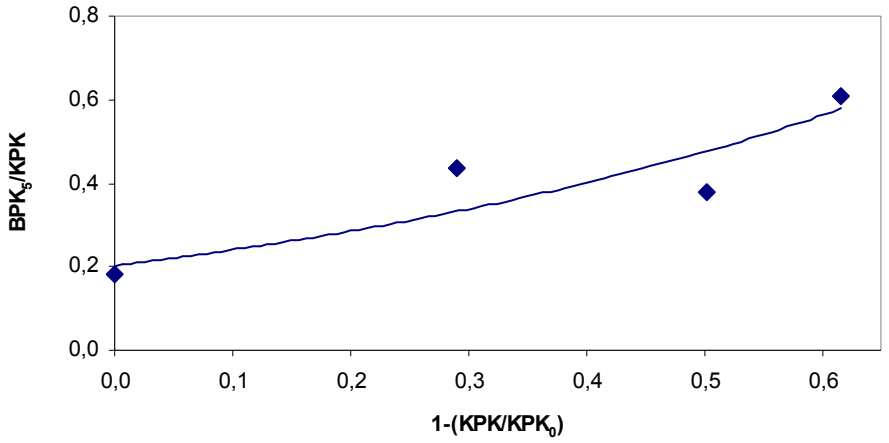
[a] Iskazano indeksom biorazgradivosti BPK_5/KPK. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h



Slika 38. *Utjecaj doze ozona na UV apsorbanciju kod 254 nm sirove bunarske vode*
Apsorbancija A_0 [a] odnosi se na netretiranu sirovu bunarsku vodu. U eksperimentu su primijenjene tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]
[a] Iskazano u m^{-1}. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h



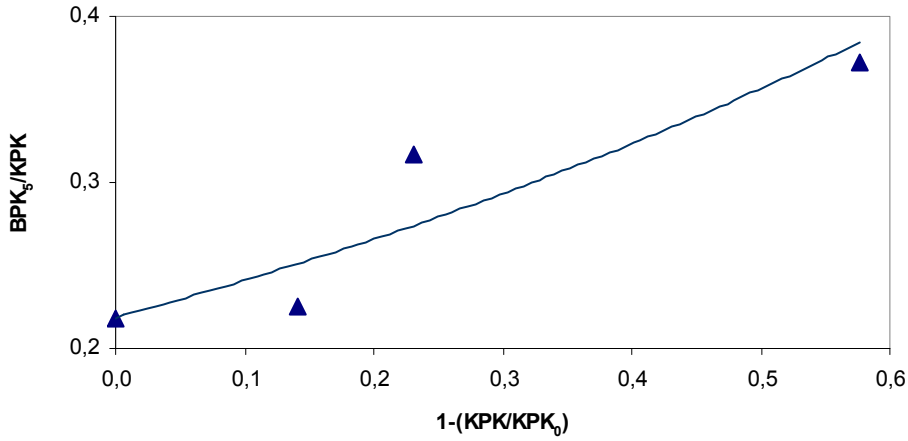
Slika 39. *Utjecaj doze ozona na UV apsorbanciju kod 254 nm filtrirane vode*
Apsorbancija A_0 [a] odnosi se na netretiranu filtriranu vodu. U eksperimentu su primijenjene tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]
[a] Iskazano u m^{-1}. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h



Slika 40. *Biorazgradivost produkata ozonizacije u sirovoj bunarskoj vodi kao funkcija eliminacije KPK-vrijednosti*

Biorazgradivost [a] tijekom procesa razgradnje primjenom tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]

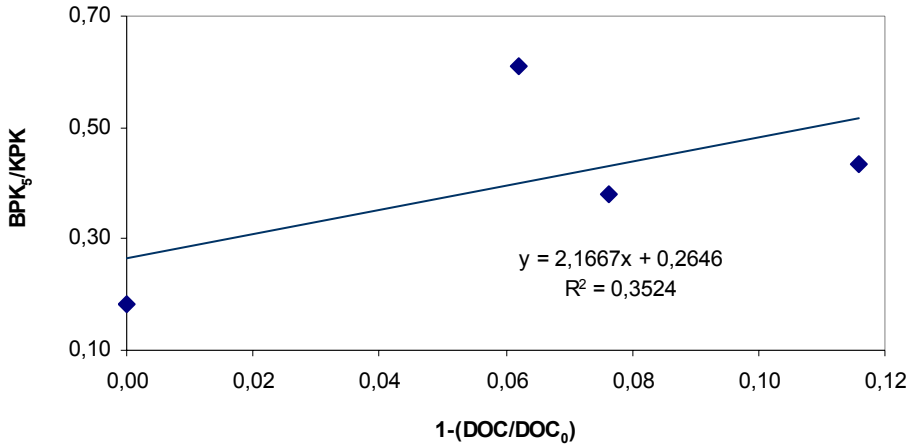
[a] Iskazano indeksom biorazgradivosti BPK_5/KPK. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h



Slika 41. *Biorazgradivost produkata ozonizacije u filtriranoj vodi kao funkcija eliminacije KPK-vrijednosti*

Biorazgradivost [a] tijekom procesa razgradnje primjenom tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]

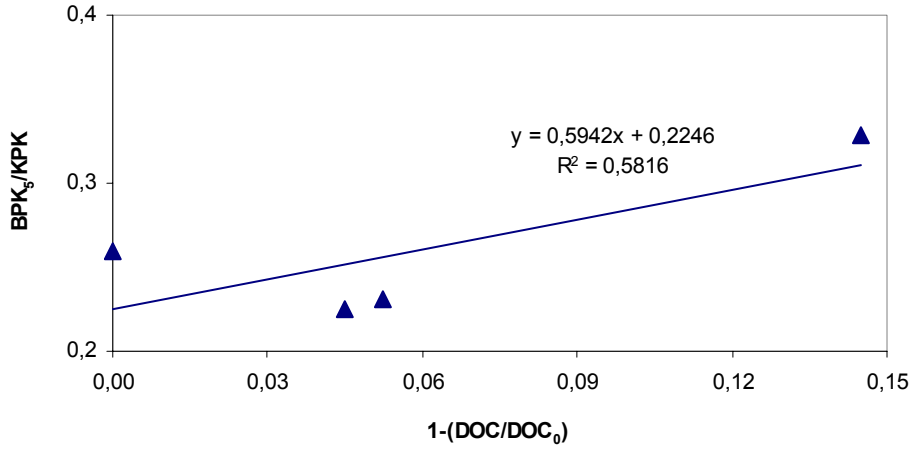
[a] Iskazano indeksom biorazgradivosti BPK_5/KPK. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h



Slika 42. *Biorazgradivost produkata ozonizacije u sirovoj bunarskoj vodi kao funkcija eliminacije DOC-vrijednosti*

Biorazgradivost [a] tijekom procesa razgradnje primjenom tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]

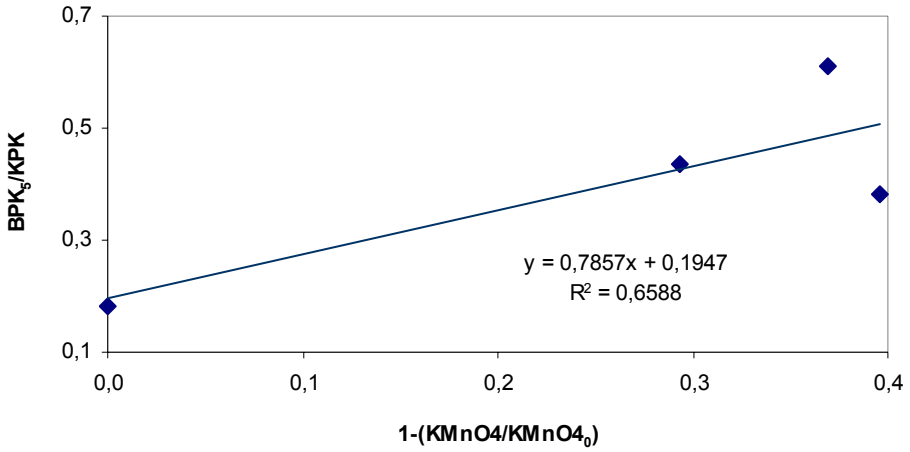
[a] Iskazano indeksom biorazgradivosti BPK_5/KPK. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h



Slika 43. *Biorazgradivost produkata ozonizacije u filtriranoj vodi kao funkcija eliminacije DOC-vrijednosti*

Biorazgradivost [a] tijekom procesa razgradnje primjenom tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]

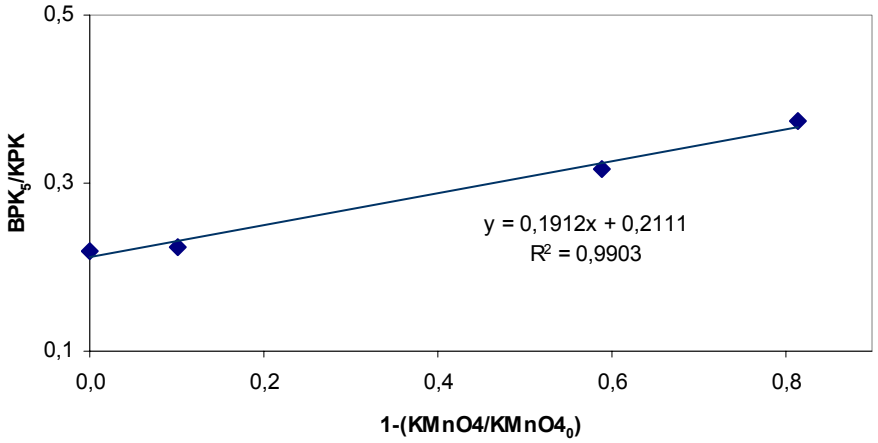
[a] Iskazano indeksom biorazgradivosti BPK_5/KPK. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h



Slika 44. *Biorazgradivost produkata ozonizacije u sirovoj bunarskoj vodi kao funkcija eliminacije utroška $KMnO_4$*

Biorazgradivost [a] tijekom procesa razgradnje primjenom tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]

[a] Iskazano indeksom biorazgradivosti BPK_5/KPK. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h

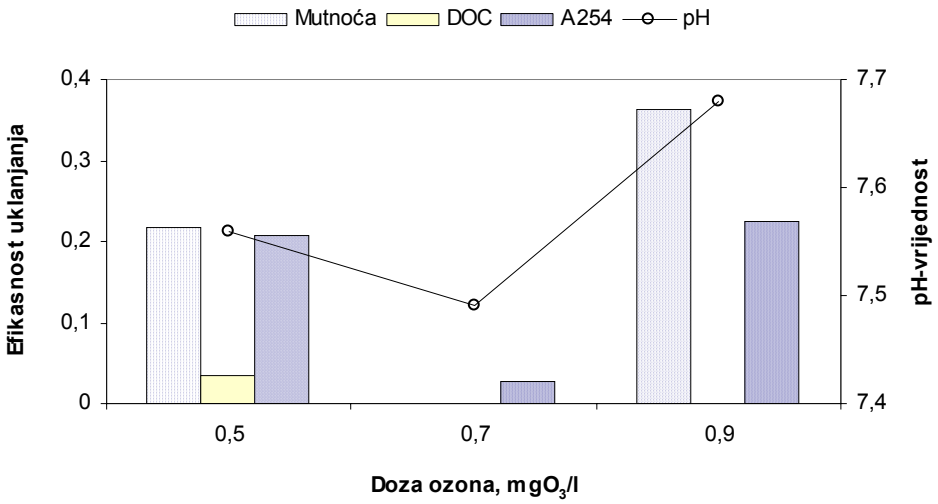


Slika 45. *Biorazgradivost produkata ozonizacije u filtriranoj vodi kao funkcija eliminacije utroška $KMnO_4$*

Biorazgradivost [a] tijekom procesa razgradnje primjenom tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]

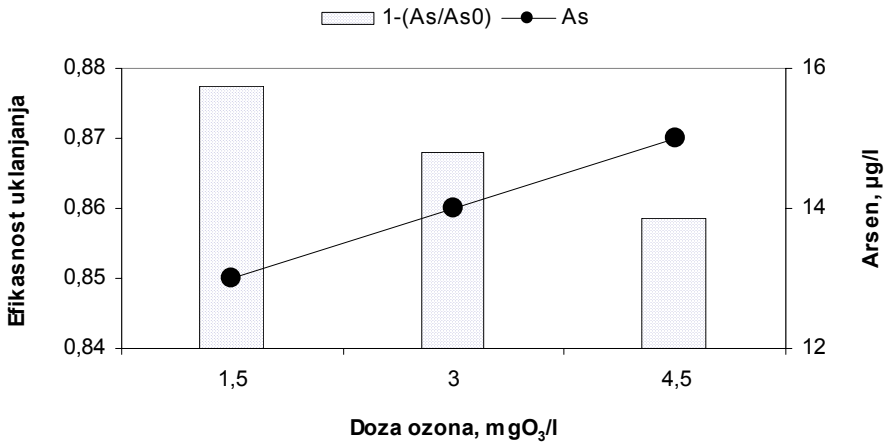
[a] Iskazano indeksom biorazgradivosti BPK_5/KPK. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h

Utjecaj ozonizacije na procese koagulacije i flokulacije

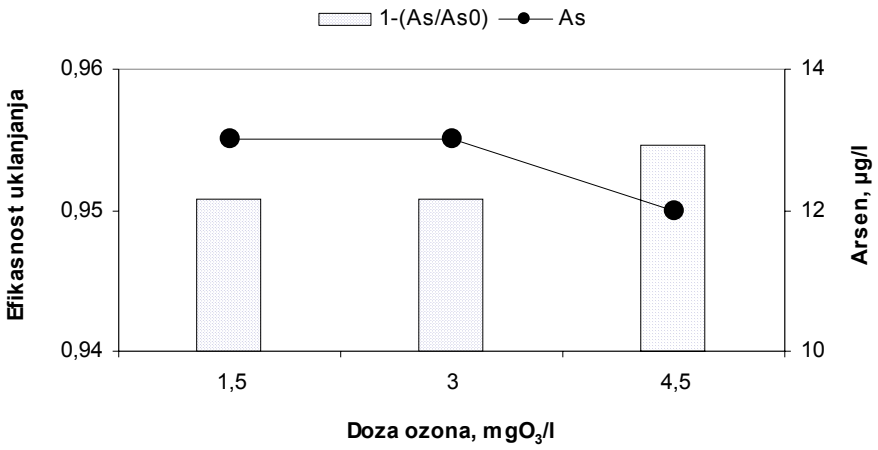


Slika 46. *Prikaz korisnih učinaka predozonizacije sirove bunarske vode*
Mutnoća, DOC i A_{254} [a] nakon oksidacije primjenom tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [b,c,d]
[a] Mjereno nakon JAR testa – $FeCl_3$ doza: 3 mg Fe/l. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:0,5 mg/l; 0,7 mg/l i 0,9 mg/l., [d] Protoci: 38,1 l/h; 27,2 l/h; 21,2 l/h

Utjecaj ozonizacije na uklanjanje arsena iz vode



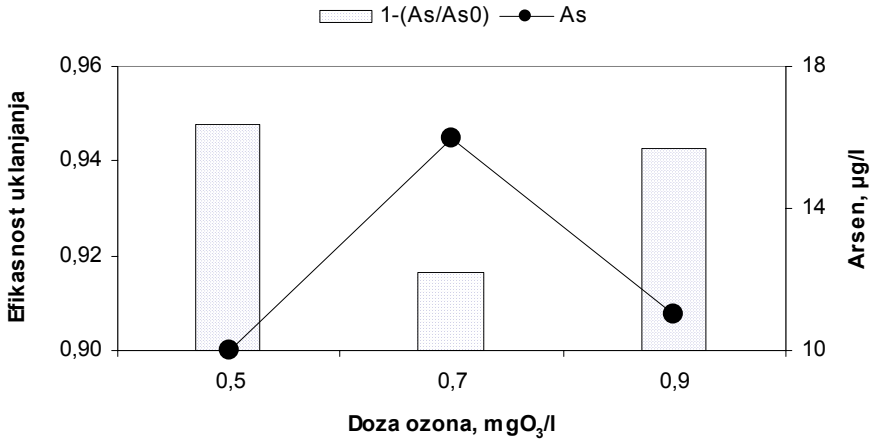
Slika 47. *Efikasnost uklanjanja arsena iz sirove bunarske vode koprecipitacijom sa željezom nakon oksidacije s ozonom*
Uz omjer Fe/As = 28,3 mg/mg i primjenu tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [a,b,c,d,e]
[a] Nakon JAR testa – $FeCl_3$ doza: 3 mg Fe/l. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h, [e] Mjereno 24.07.2003.



Slika 48. *Efikasnost uklanjanja arsena iz sirove bunarske vode koprecipitacijom sa željezom nakon oksidacije s ozonom*

Uz omjer Fe/As = 11,4 mg/mg i primjenu tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [a,b,c,d,e]

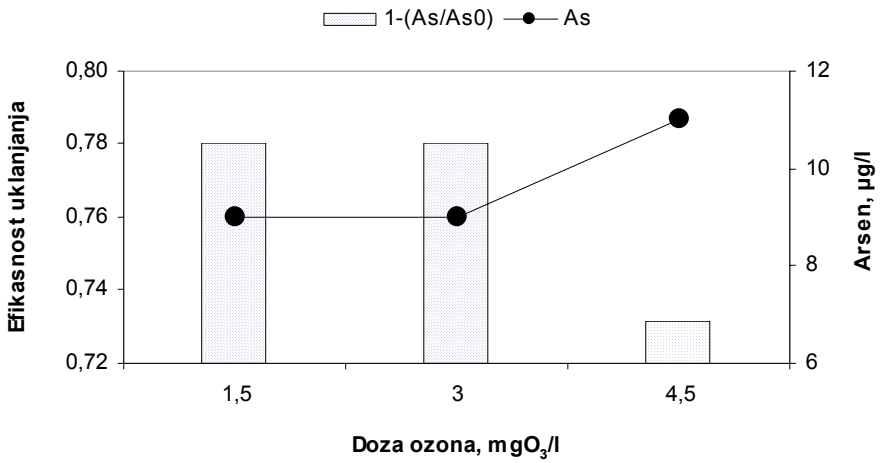
[a] Nakon JAR testa – $FeCl_3$ doza: 3 mg Fe/l. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h, [e] Mjereno 17.09.2003.



Slika 49. *Efikasnost uklanjanja arsena iz sirove bunarske vode koprecipitacijom sa željezom nakon oksidacije s ozonom*

Uz omjer Fe/As = 15,6 mg/mg i primjenu tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [a,b,c,d,e]

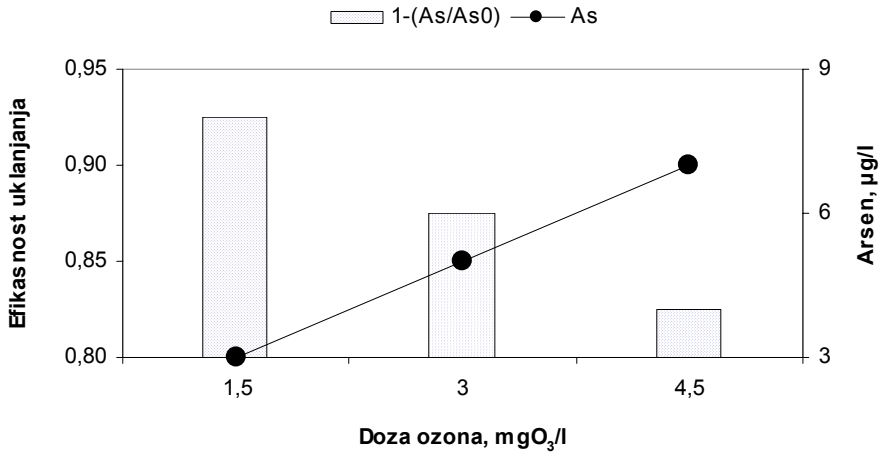
[a] Nakon JAR testa – $FeCl_3$ doza: 3 mg Fe/l. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:0,5 mg/l; 0,7 mg/l i 0,9 mg/l., [d] Protoci: 38,1 l/h; 27,2 l/h; 21,2 l/h, [e] Mjereno 27.09.2003.



Slika 50. *Efikasnost uklanjanja arsena iz filtrirane vode koprecipitacijom sa željezom nakon oksidacije s ozonom*

Uz omjer Fe/As = 36,6 mg/mg i primjenu tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [a,b,c,d,e]

[a] Nakon JAR testa – $FeCl_3$ doza: 1,5 mg Fe/l. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h, [e] Mjereno 24.07.2003.



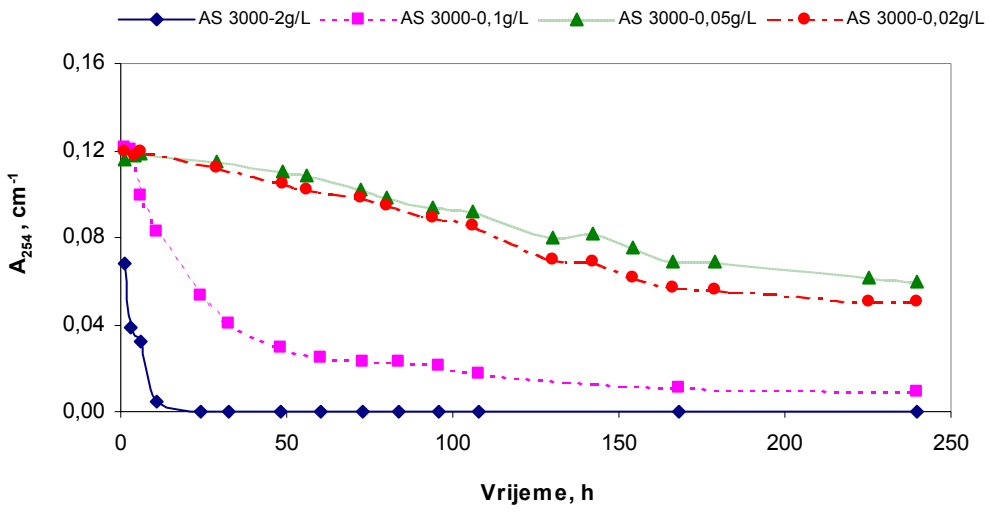
Slika 51. *Efikasnost uklanjanja arsena iz filtrirane vode koprecipitacijom sa željezom nakon oksidacije s ozonom*

Uz omjer Fe/As = 37,5 mg/mg i primjenu tri različite doze ozona u protočnom načinu rada [a,b,c,d,e]

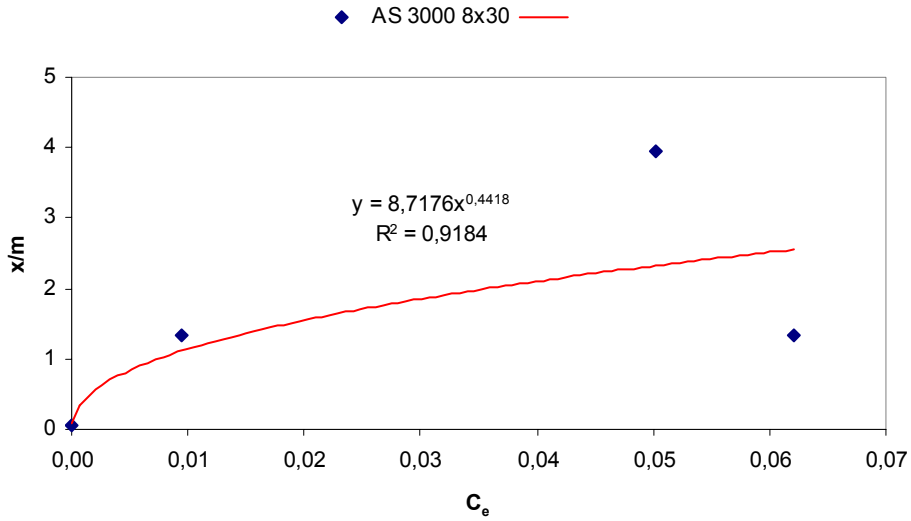
[a] Nakon JAR testa – $FeCl_3$ doza: 1,5 mg Fe/l. [b] Kod 20 °C. [c] Doze:1,5 mg/l; 3 mg/l i 4,5 mg/l., [d] Protok: 8,2 l/h, [e] Mjereno 17.09.2003.

Određivanje adsorpcijskih izotermi

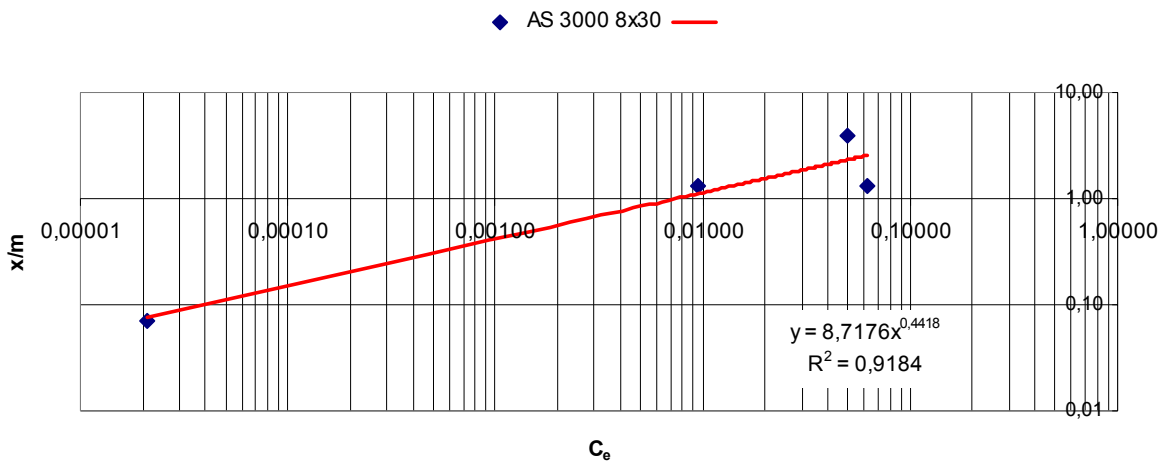
Aktivni ugljen u granulama – AS 3000 8x30



Slika 52. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm organskih tvari u filtriranoj osječkoj vodi tijekom adsorpcije na aktivnom ugljenu u granulama AS 3000 8x30*

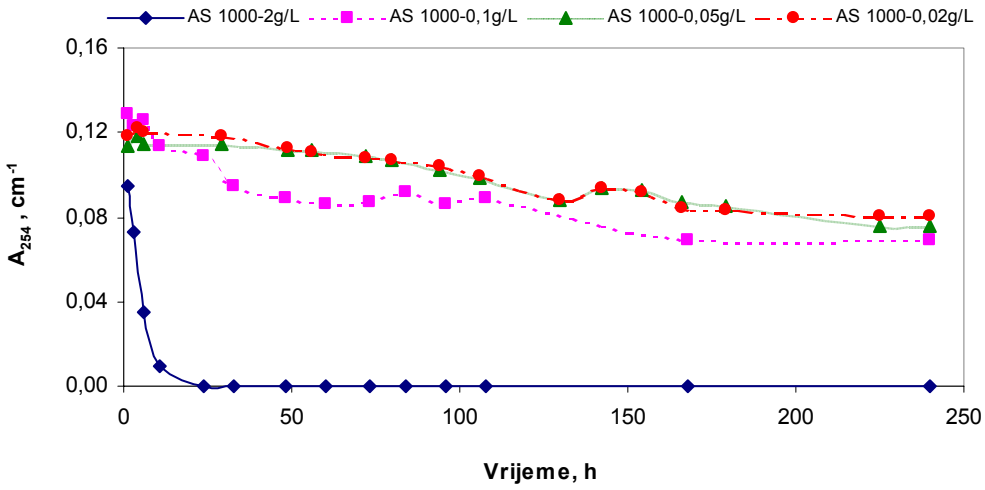


Slika 53. *Freundlichova adsorpcijska izoterma za aktivni ugljen u granulama AS 3000*
Adsorpcijski kapacitet x/m kao i ravnotežna koncentracija organskih tvari C_e određivala se spektrofotometrijski u prethodno profiltriranim uzorcima na filtar membrani promjera pora 0,45µm

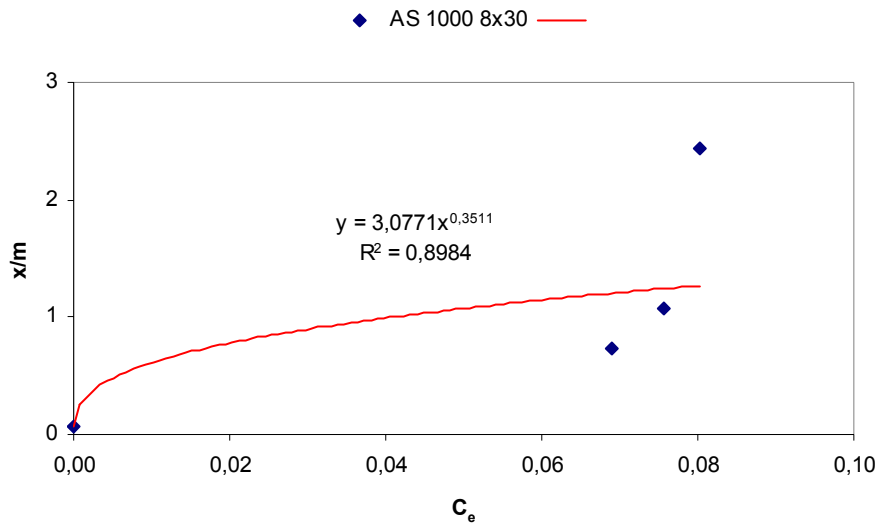


Slika 54. *Freundlichova adsorpcijska izoterma za aktivni ugljen u granulama AS 3000 prikazana u log-log dijagramu*

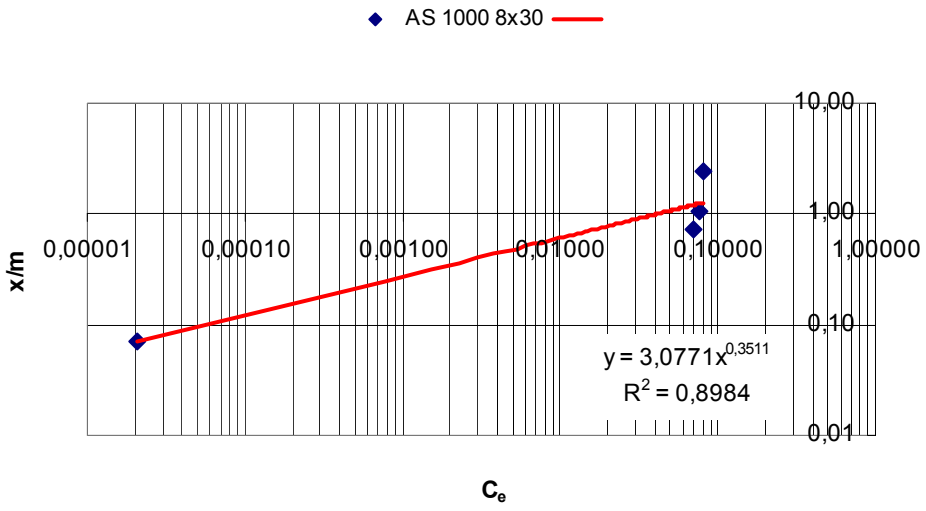
Aktivni ugljen u granulama – AS 1000 8x30



Slika 55. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm organskih tvari u filtriranoj osječkoj vodi tijekom adsorpcije na aktivnom ugljenu u granulama AS 1000 8x30*

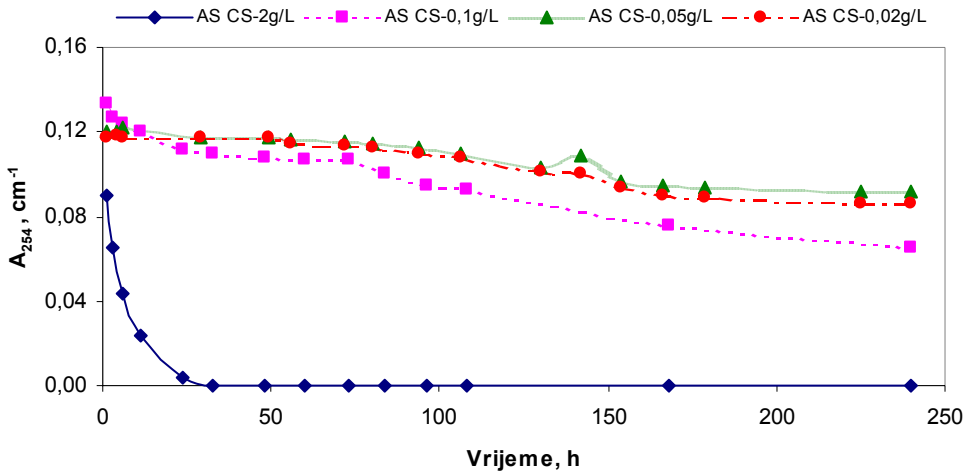


Slika 56. *Freundlichova adsorpcijska izoterma za aktivni ugljen u granulama AS 1000*
Adsorpcijski kapacitet x/m kao i ravnotežna koncentracija organskih tvari C_e određivala se spektrofotometrijski u prethodno profiltriranim uzorcima na filtar membrani promjera pora 0,45µm

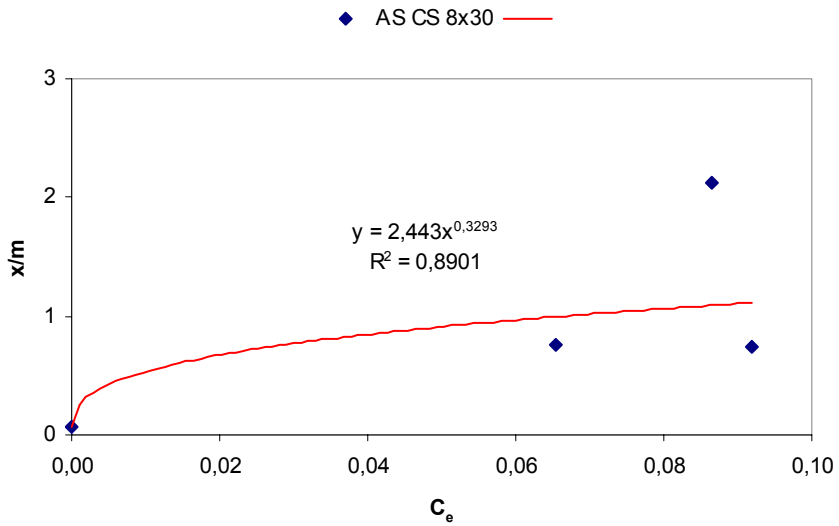


Slika 57. *Freundlichova adsorpcijska izoterma za aktivni ugljen u granulama AS 1000 prikazana u log-log dijagramu*

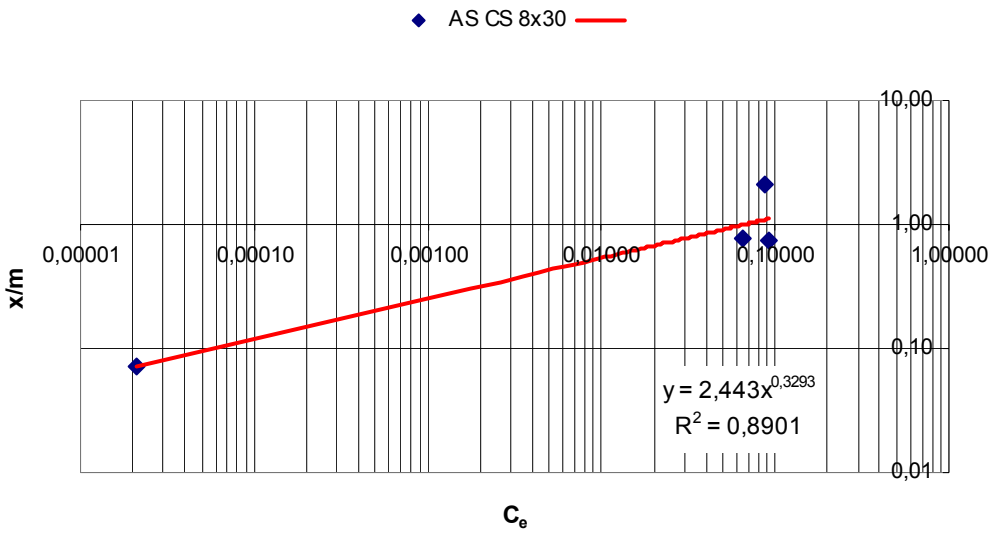
Aktivni ugljen u granulama – AS CS 8x30



Slika 58. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm organskih tvari u filtriranoj osječkoj vodi tijekom adsorpcije na aktivnom ugljenu u granulama AS CS 8x30*

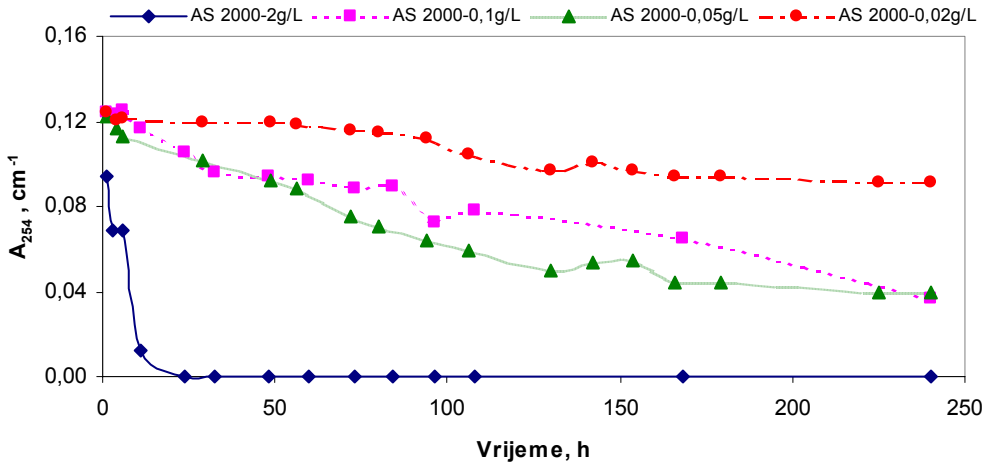


Slika 59. *Freundlichova adsorpcijska izoterma za aktivni ugljen u granulama AS CS*
Adsorpcijski kapacitet x/m kao i ravnotežna koncentracija organskih tvari C_e određivala se spektrofotometrijski u prethodno profiltriranim uzorcima na filtar membrani promjera pora 0,45µm

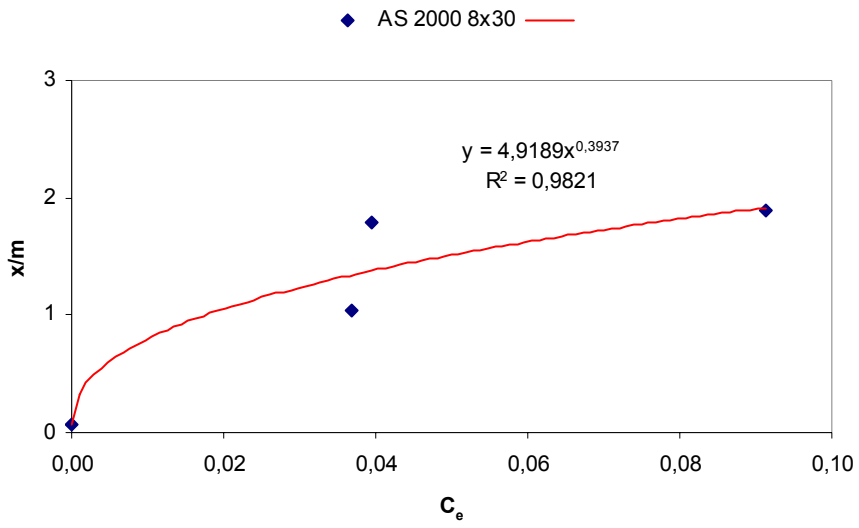


Slika 60. *Freundlichova adsorpcijska izoterma za aktivni ugljen u granulama AS CS prikazana u log-log dijagramu*

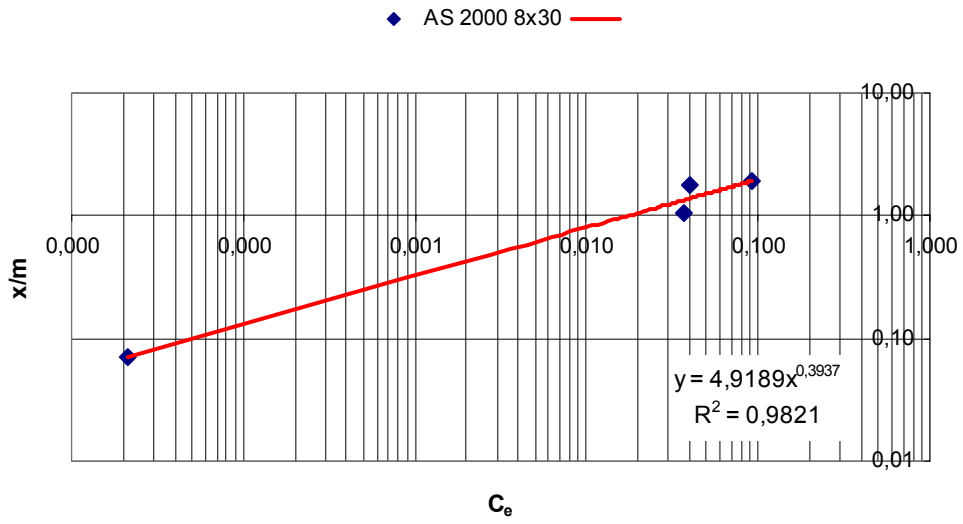
Aktivni ugljen u granulama – AS 2000 8x30



Slika 61. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm organskih tvari u filtriranoj osječkoj vodi tijekom adsorpcije na aktivnom ugljenu u granulama AS 2000 8x30*

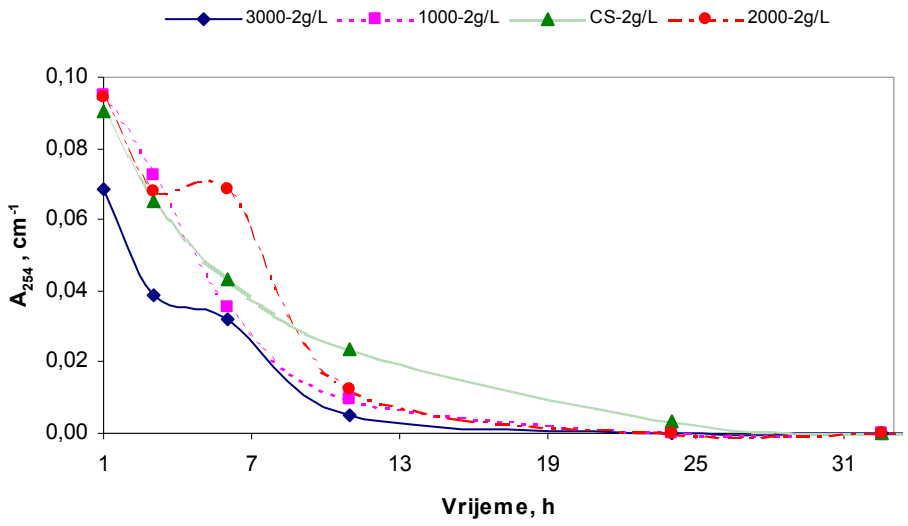


Slika 62. *Freundlichova adsorpcijska izoterma za aktivni ugljen u granulama AS 2000*
Adsorpcijski kapacitet x/m kao i ravnotežna koncentracija organskih tvari C_e određivala se spektrofotometrijski u prethodno profiltriranim uzorcima na filtar membrani promjera pora 0,45µm

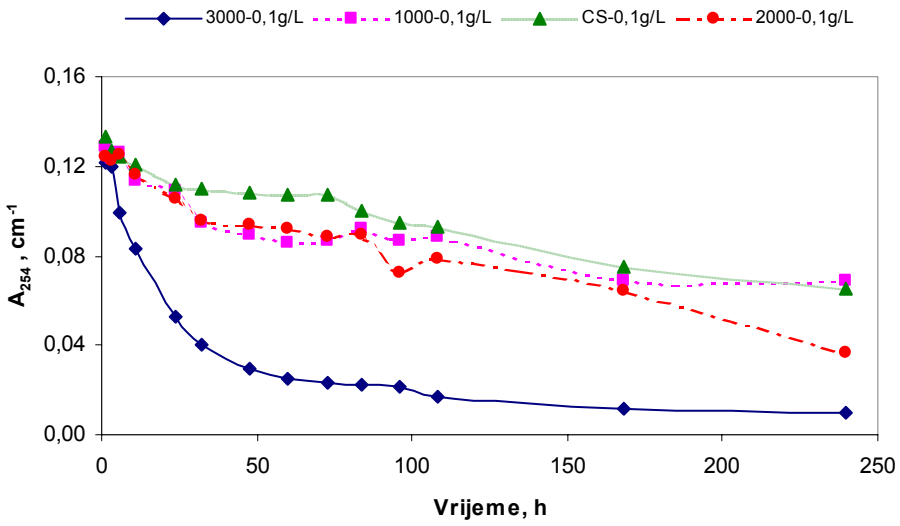


Slika 63. *Freundlichova adsorpcijska izoterma za aktivni ugljen u granulama AS 2000 prikazana u log-log dijagramu*

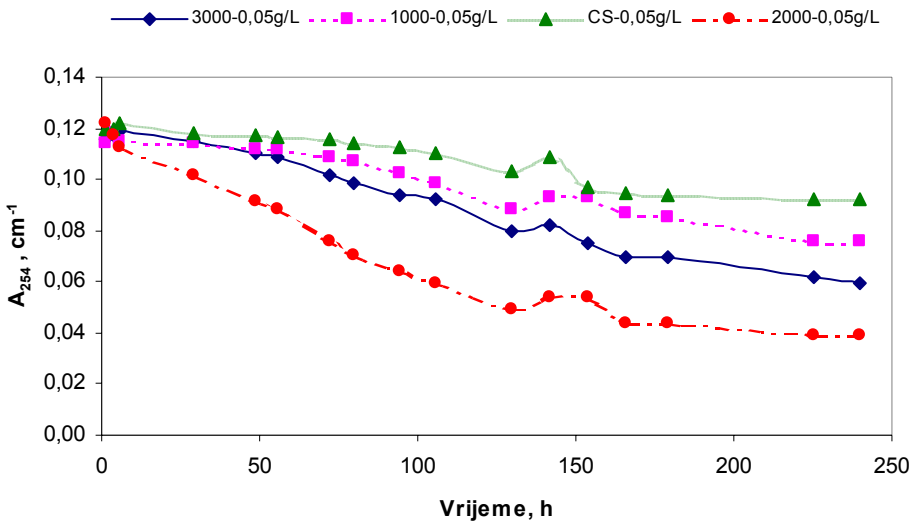
Kinetika adsorpcije POT-a – prikaz u zajedničkim dijagramima



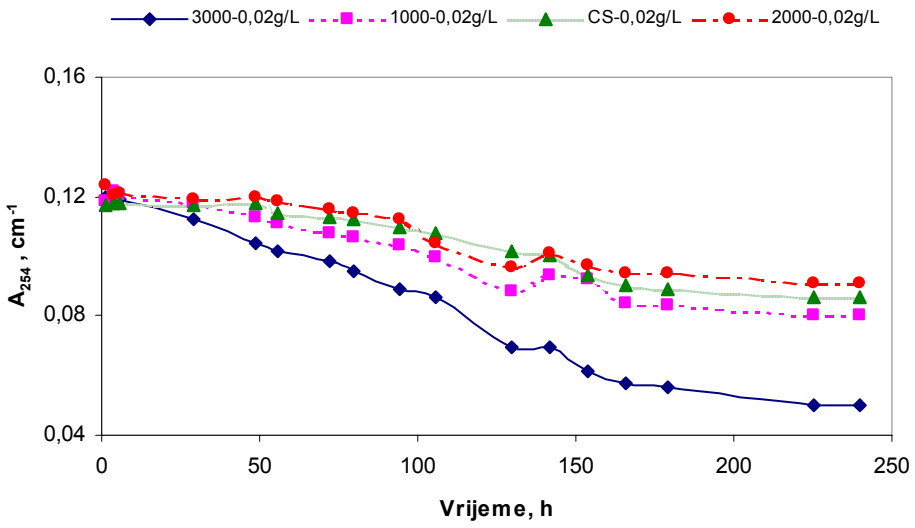
Slika 64. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm organskih tvari u filtriranoj osječkoj vodi tijekom adsorpcije na četiri aktivna ugljena u granulama jednake koncentracije 2 g/l*



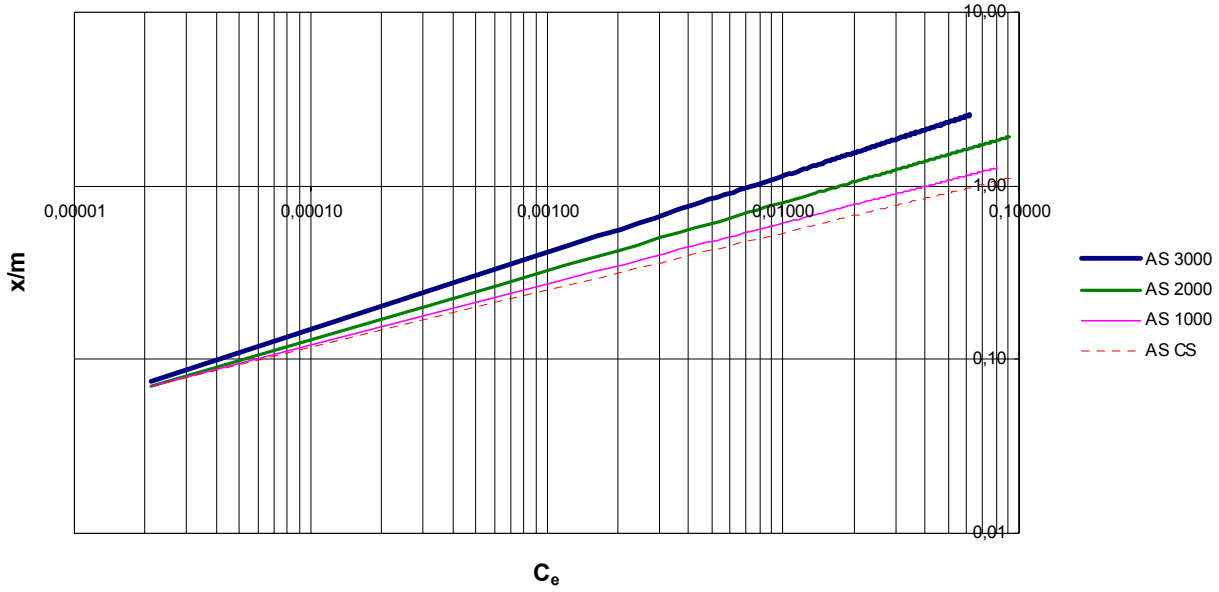
Slika 65. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm organskih tvari u filtriranoj osječkoj vodi tijekom adsorpcije na četiri aktivna ugljena u granulama jednake koncentracije 0,1 g/l*



Slika 66. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm organskih tvari u filtriranoj osječkoj vodi tijekom adsorpcije na četiri aktivna ugljena u granulama jednake koncentracije 0,05 g/l*



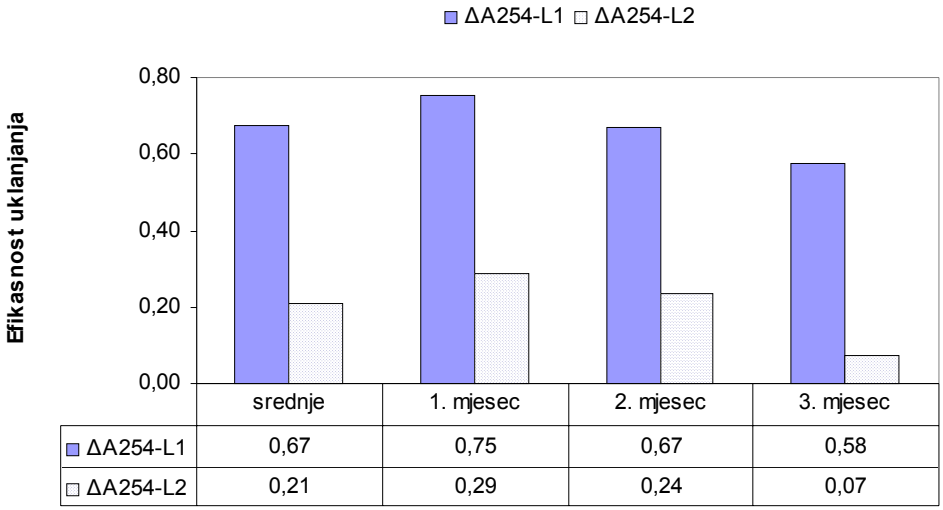
Slika 67. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm organskih tvari u filtriranoj osječkoj vodi tijekom adsorpcije na četiri aktivna ugljena u granulama jednake koncentracije 0,02 g/l*



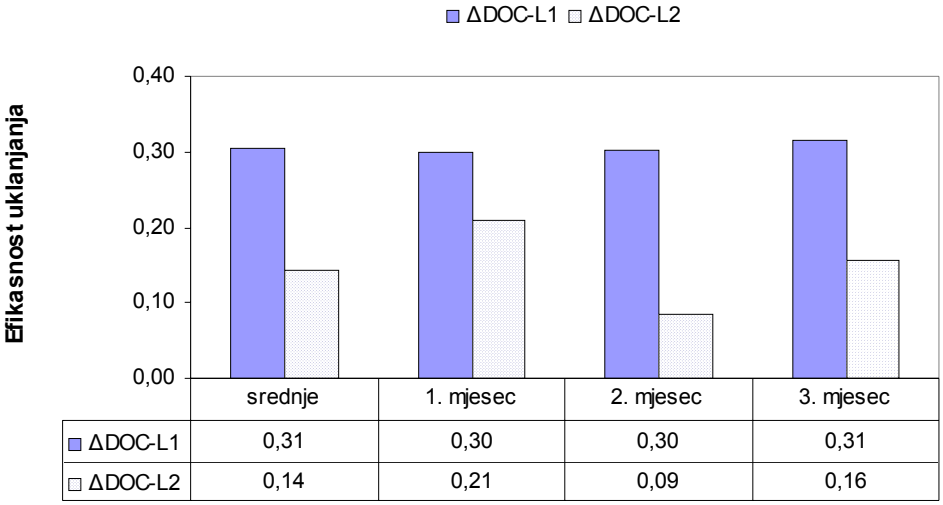
Slika 68. *Freundlichove adsorpcijske izoterme za četiri aktivna ugljena u granulama prikazana u zajedničkom log-log dijagramu*

4.2. REZULTATI EKSPERIMENTALNOG RADA NA PILOT UREĐAJU

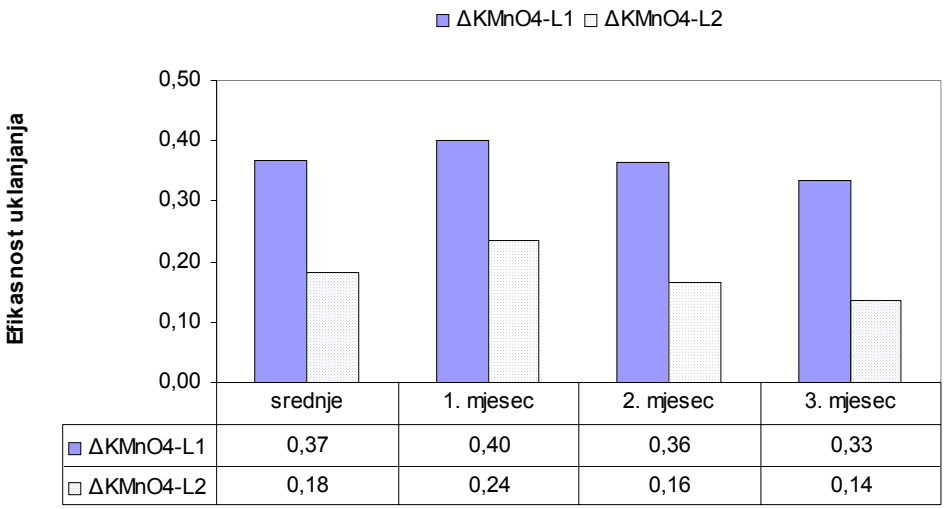
Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u vodi



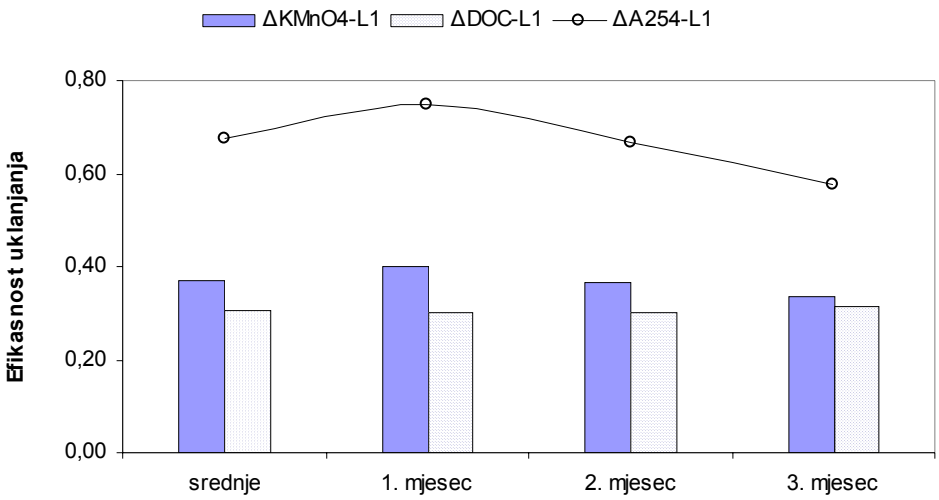
Slika 69. *Utjecaj ozonizacije na pad apsorbancije kod 254 nm*
Redukcija A_{254} mjerena tijekom tri mjeseca na liniji L1 i L2 [a,b,c]
[a] L1 - prethodno ozonizirana voda; L2 - bez ozonizacije. [b] Doze: u 1. mjesecu - 3 mg/l,; u 2. i 3. mjesecu - 2,5 mg/l [c] Protok: 1000 l/h



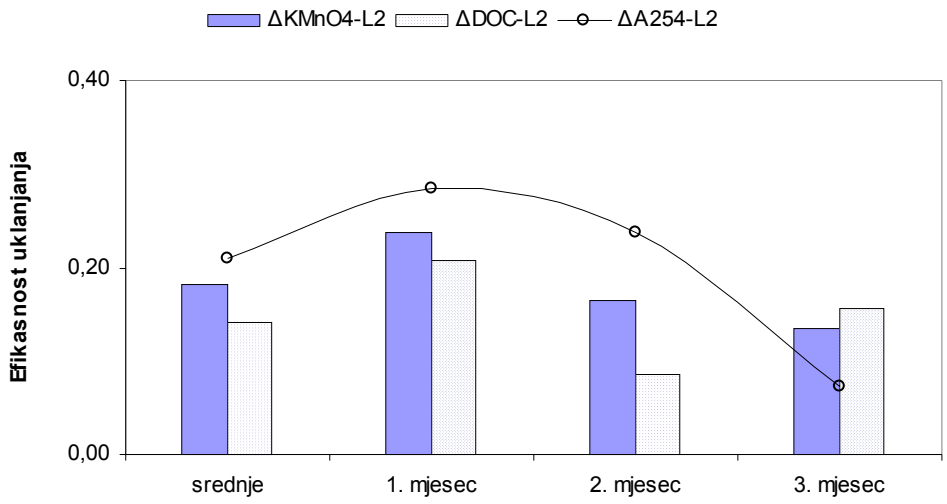
Slika 70. *Utjecaj ozonizacije na pad sadržaja otopljenog organskog ugljika (DOC)*
DOC mjeren tijekom tri mjeseca na liniji L1 i L2 [a,b,c]
[a] L1 - prethodno ozonizirana voda; L2 - bez ozonizacije. [b] Doze: u 1. mjesecu - 3 mg/l; u 2. i 3. mjesecu - 2,5 mg/l, [c] Protok: 1000 l/h



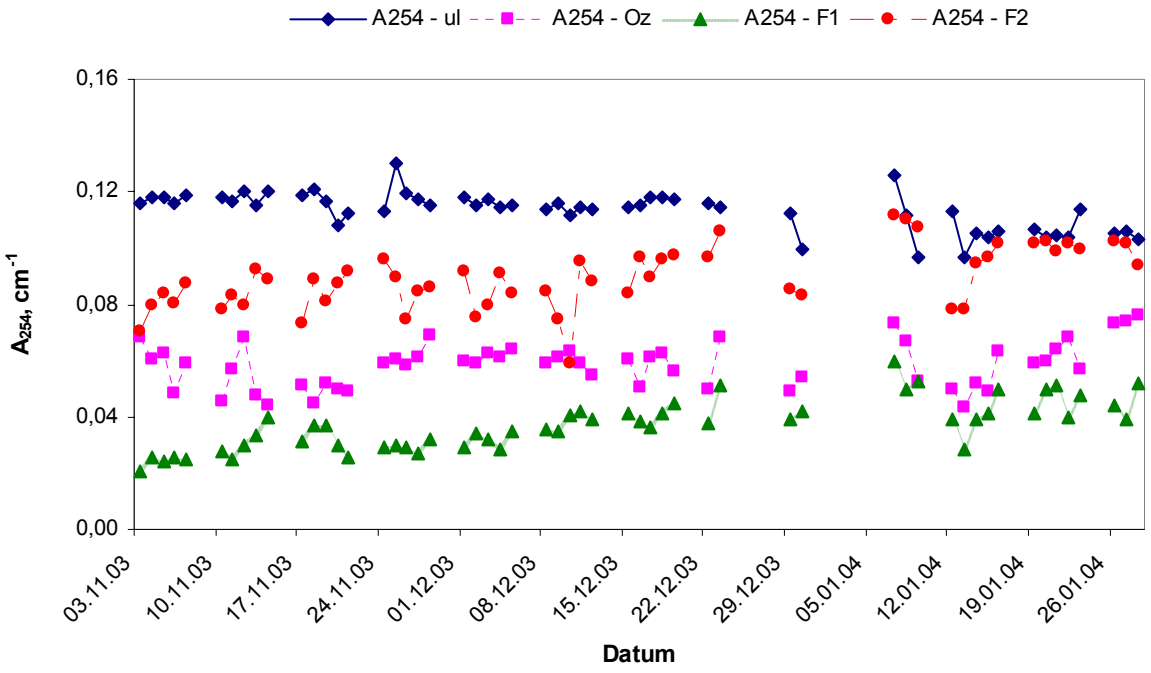
Slika 71. *Utjecaj ozonizacije na smanjenje utroška $KMnO_4$*
$KMnO_4$ mjeren tijekom tri mjeseca na liniji L1 i L2 [a,b,c]
[a] L1 - prethodno ozonizirana voda; L2 - bez ozonizacije. [b] Doze: u 1. mjesecu - 3 mg/l; u 2. i 3. mjesecu - 2,5 mg/l, [c] Protok: 1000 l/h



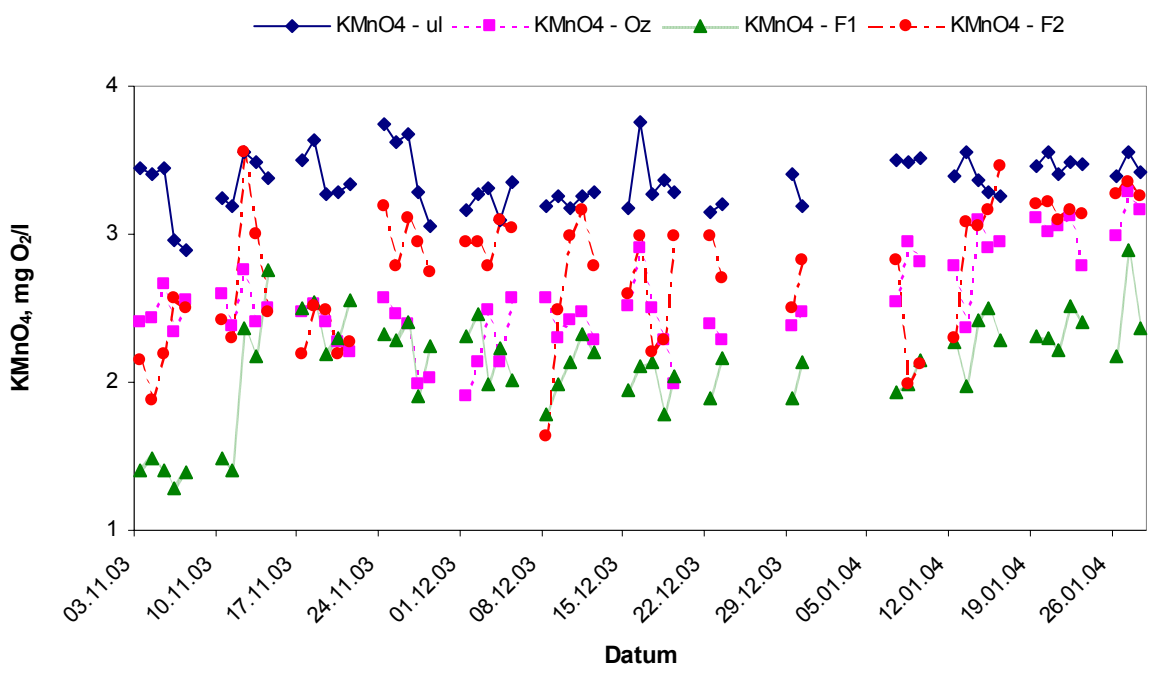
Slika 72. *Utjecaj ozonizacije na smanjenje utroška $KMnO_4$, DOC-a i A_{254} linije L1*
$KMnO_4$, DOC i A254 mjereni tijekom tri mjeseca na liniji L1 [a,b,c]
[a] L1 - ozonizirana voda. [b] Doze: u 1. mjesecu - 3 mg/l; u 2. i 3. mjesecu - 2,5 mg/l, [c] Protok: 1000 l/h



Slika 73. *Utjecaj ozonizacije na smanjenje utroška $KMnO_4$, DOC-a i A_{254} linije L2*
$KMnO_4$, DOC i A_{254} mjereni tijekom tri mjeseca na liniji L2 [a,b]
[a] L2 – bez ozona. [b] Protok: 1000 l/h

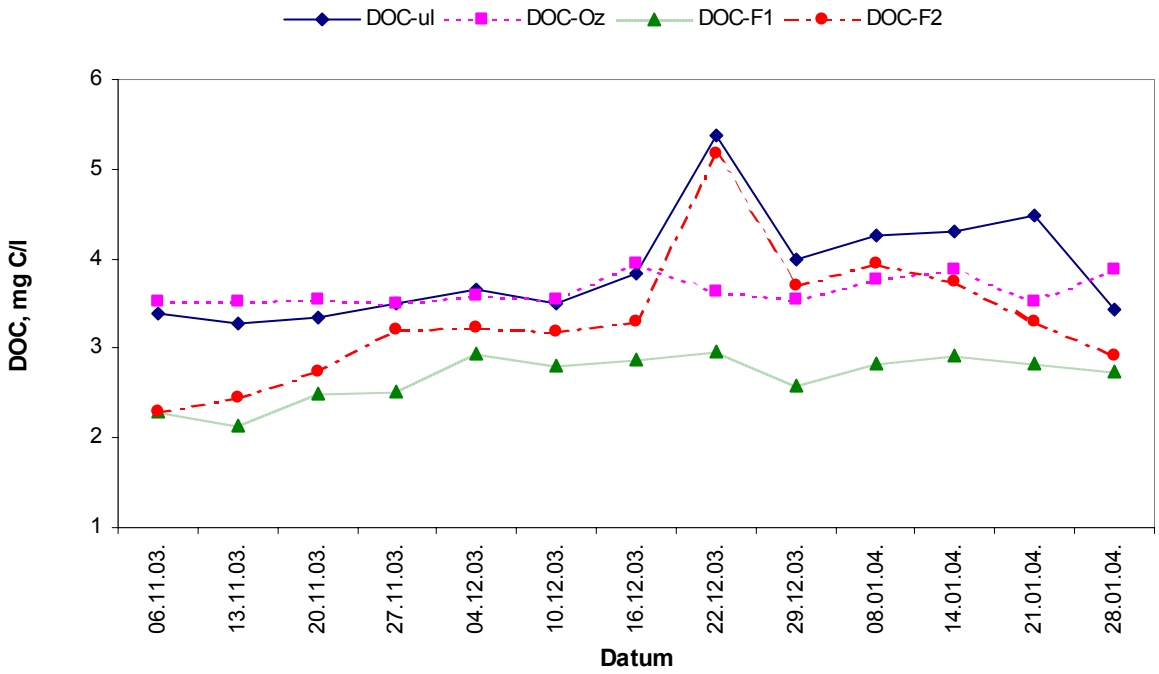


Slika 74. *Promjena UV apsorbancije kod 254 nm mjerene na četiri karakteristična mjesta pilot uređaja tijekom tromjesečnog pilotiranja*
Ul – voda na ulazu u pilot postrojenje (*linija L2*); **Oz** – ozonizirana voda linije L1;
F1 – voda na izlazu iz filtra F1 linije L1; **F2** – voda na izlazu iz filtra F2 linije L2



Slika 75. *Promjena utroška $KMnO_4$ mjerenog na četiri karakteristična mjesta pilot uređaja tijekom tromjesečnog pilotiranja*

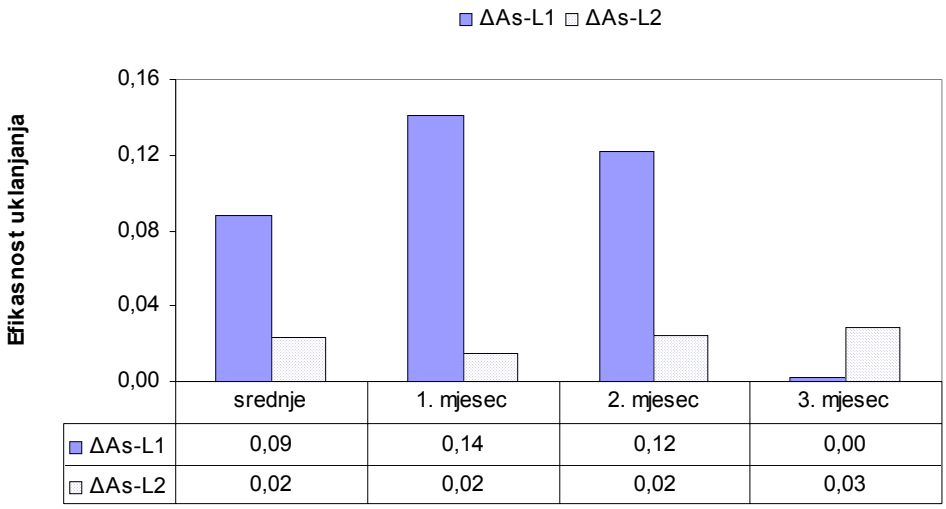
Ul – voda na ulazu u pilot postrojenje (*linija L2*); **Oz** – ozonizirana voda linije L1; **F1** – voda na izlazu iz filtra F1 linije L1; **F2** – voda na izlazu iz filtra F2 linije L2



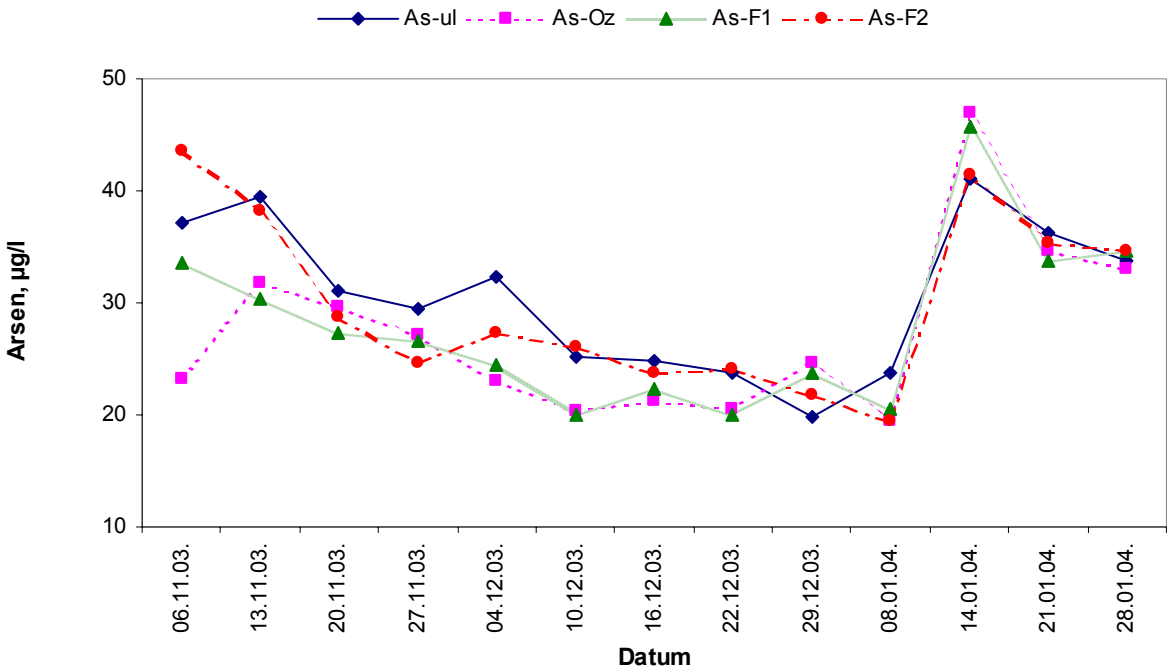
Slika 76. *Promjena otopljenog organskog ugljika (DOC) mjerenog na četiri karakteristična mjesta pilot uređaja tijekom tromjesečnog pilotiranja*

Ul – voda na ulazu u pilot postrojenje (*linija L2*); **Oz** – ozonizirana voda linije L1; **F1** – voda na izlazu iz filtra F1 linije L1; **F2** – voda na izlazu iz filtra F2 linije L2

Utjecaj ozonizacije na uklanjanje arsena iz vode

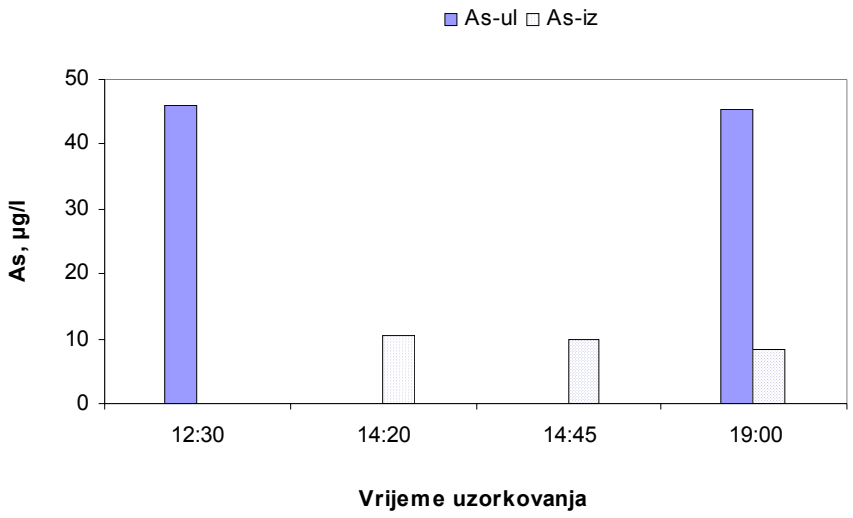


Slika 77. *Utjecaj ozonizacije na uklanjanje arsena iz vode*
Arsen mjeren tijekom tri mjeseca na liniji L1 i L2 [a,b,c]
[a] L1 - prethodno ozonizirana voda; L2 - bez ozonizacije. [b] Doze: u 1. mjesecu - 3 mg/l,; u 2. i 3. mjesecu - 2,5 mg/l [c] Protok: 1000 l/h



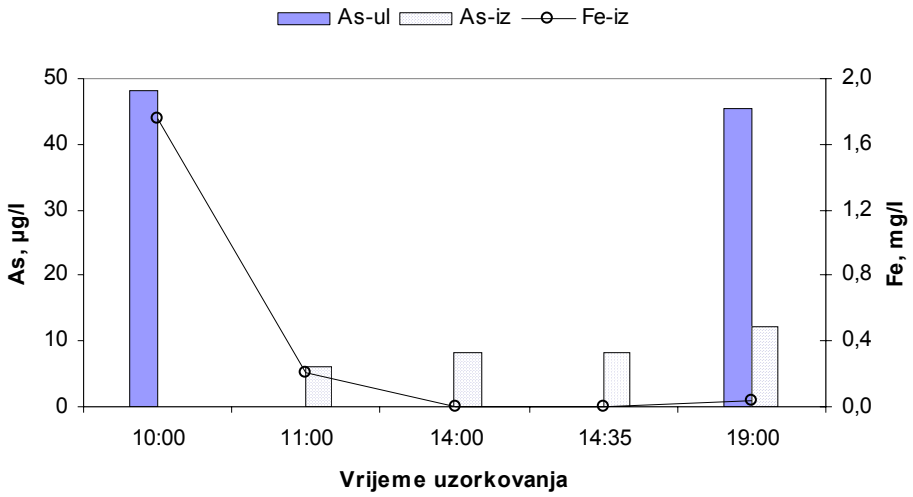
Slika 78. *Promjena sadržaja arsena mjerenog na četiri karakteristična mjesta pilot uređaja tijekom tromjesečnog pilotiranja*
Ul – voda na ulazu u pilot postrojenje (*linija L2*); **Oz** – ozonizirana voda linije L1;
F1 – voda na izlazu iz filtra F1 linije L1; **F2** – voda na izlazu iz filtra F2 linije L2

Uklanjanje arsena iz vode doziranjem $FeCl_3$ nakon ozonizacije



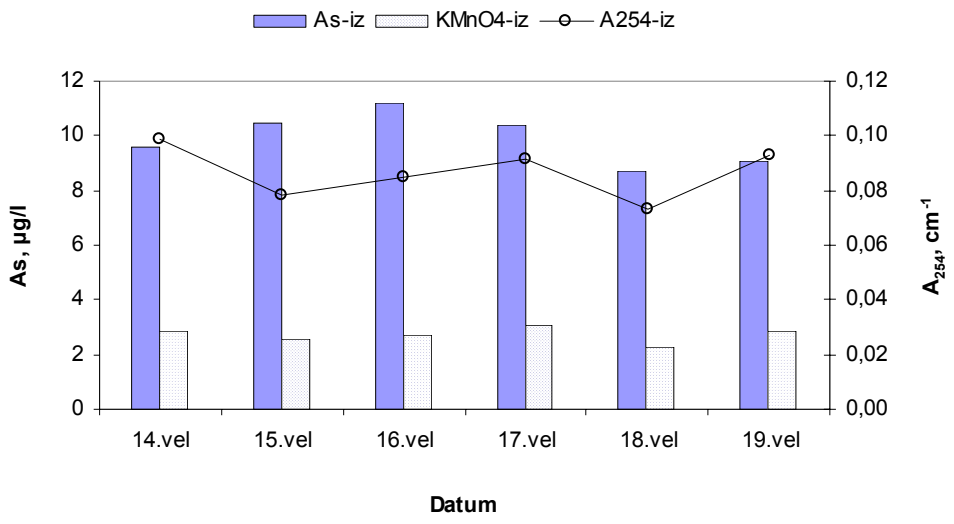
Slika 79. *Sadržaj arsena u efluentu filtra F1 nakon 6,5 sati*
Mjereno 12.02.2004. na liniji L1 [a,b,c]
[a] Doza ozona: 2,3 mg/l. [b] Doza $FeCl_3$: 3 mg/l. [c] Protok: 1000 l/h

As-ul – sadržaj arsena na ulazu u filtar F1 linije L1; **As-iz** – sadržaj arsena na izlazu iz filtra F1 linije L1

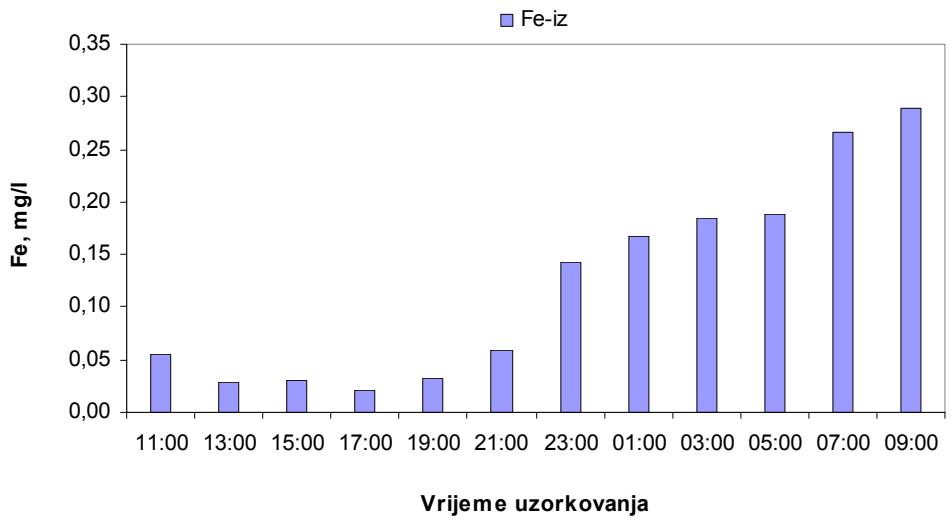


Slika 80. *Sadržaj arsena i željeza u efluentu filtra F1*
Mjereno 13.02.2004. na liniji L1 [a,b,c]
[a] Doza ozona: 2,3 mg/l. [b] Doza $FeCl_3$: 1 mg/l. [c] Protok: 1000 l/h

As-ul – sadržaj arsena na ulazu u filtar F1 linije L1; **As-iz** – sadržaj arsena na izlazu iz filtra F1 linije L1; **Fe-iz** – sadržaj željeza na izlazu iz filtra F1 linije L1



Slika 81. *Sadržaj arsena, utrošak $KMnO_4$ i apsorbancija kod 254 nm*
Mjereno 14. – 19.02.2004. na liniji L1 [a,b,c]
[a] Doza ozona: 2,3 mg/l. [b] Doza $FeCl_3$: 1 mg/l. [c] Protok: 1000 l/h
As-iz – sadržaj arsena na izlazu iz filtra F1 linije L1; **$KMnO_4$-iz** – utrošak kalij-permanganata na izlazu iz filtra F1 linije L1; **A_{254}-iz** – apsorbancija kod 254 nm na izlazu iz filtra F1 linije L1



Slika 82. *Sadržaj željeza u efluentu filtra F1*
Mjereno 17. – 18.02.2004. na liniji L1 [a,b,c]
[a] Doza ozona: 2,3 mg/l. [b] Doza $FeCl_3$: 1 mg/l. [c] Protok: 1000 l/h
Fe-iz – sadržaj željeza na izlazu iz filtra F1 linije L1

5. RASPRAVA

Utjecaj ozonizacije na razgradnju prirodnih organskih tvari u vodi

Razgradnja prirodnih organskih tvari kako u laboratorijskim uvjetima, tako i tijekom pilotiranja, praćena je UV apsorbancijom kod 254 nm, otopljenim organskim ugljikom (DOC), kemijskom potrošnjom kisika (KPK) i utroškom kalij-permanganata.
Ostvareno uklanjanje DOC-a u laboratorijskim eksperimentima sa sirovom bunarskom vodom (SBV) i filtriranom vodom (FV), kreće se između 4,5 i 14,5%. Ove se vrijednosti vrlo dobro slažu s podacima iz literature [8, 18, 27, 65].
Ozonizacijom SBV najbolji učinak u uklanjanju DOC-a (11,6%) postigao se primjenom najmanje doze od 0,34 mgO_3/mgDOC, a daljnjim se porastom doze ozona postiže sve lošiji stupanj uklanjanja organskih tvari iskazanih vrijednošću otopljenog organskog ugljika. Nasuprot tome, kod FV porast doze ozona prati porast učinka uklanjanja DOC-vrijednosti te se za najvišu dozu od 1,18 mgO_3/mgDOC postiže maksimalno 14,5%-tno uklanjanje vrijednosti otopljenog organskog ugljika. Iako se ozonizacijom ostvarila mala redukcija DOC-a, značajni pad UV apsorbancije kod 254 nm (A_{254}) upućuje na oksidativnu destrukciju visokomolekularnih organskih tvari koja se očituje u njihovoj strukturnoj transformaciji.
Za SBV ostvarena maksimalna redukcija UV apsorbancije kod 254 nm iznosi 73,6% pri maksimalnoj dozi ozona od 1,03 mgO_3/mgDOC, dok se primjenom maksimalne doze od 1,18 mgO_3/mgDOC nakon ozonizacije filtrirane vode postigla maksimalna redukcija od 47,1%.
Ovako visoki pad UV apsorbancije kod 254 nm može se pripisati kidanju konjugiranih dvostrukih veza koje vodi k fragmentaciji visokomolekularnih organskih tvari, ali ne i do značajnijeg stupnja mineralizacije. Očito je dakle, da u reakciji prirodnih organskih tvari s ozonom prvo dolazi do oksidacije visokomolekularnih organskih spojeva, a oksidacija manjih molekula nastupa tek kada se postigne razgradnja gotovo svih makromolekula.
Međutim, značajna razlika (26,5%) u postignutoj maksimalnoj redukciji UV apsorbancije kod 254 nm za SBV i FV može se dovesti u vezu s razlikom u inicijalnom sadržaju DOC-a i vrijednosti A_{254} koja je posljedica tretmana sirove bunarske vode u Vodovodu Osijek. Naime, kod filtrirane vode s početnom nižom vrijednošću A_{254} (36,8% u odnosu na SBV) već je ostvareno tretmanom u osječkom vodovodu (oksidacija s $KMnO_4$) izvjesno smanjenje vrijednosti UV apsorbancije kod 254 nm kao posljedica strukturne transformacije organskih tvari, pa se zbog ozonizacije još više nakupljaju u vodi niskomolekularni organski spojevi koji su otporni prema daljnjoj ozonizaciji i postiže konačno niži stupanj redukcije vrijednosti UV apsorbancije u odnosu na SBV (Slika 31.).

Razgradnja prirodnih organskih tvari pratila se također i utroškom kalij-permanganata i kemijskom potrošnjom kisika, iako se mjerenje KPK-vrijednosti izvodilo ponajprije u svrhu formiranja indeksa biorazgradivosti (BPK_5/KPK), tj. za procjenu biorazgradivosti produkata ozonizacije.
Dobivene veće vrijednosti KPK u odnosu na DOC mogu se objasniti oksidacijom anorganskih komponenti prisutnih u vodi (npr. amonijak) prilikom mjerenja kemijske potrošnje kisika, što kod mjerenja DOC-a ne utječe na porast njegove vrijednosti [66].

Rezultati tromjesečnog pilotiranja pokazuju veliku razliku u stupnju uklanjanja DOC-a ostvarenog na liniji L1, odnosno liniji L2. Iz dijagrama prikazanog na slici 70. vidi se da je tijekom tri mjeseca na liniji L1 stupanj redukcije otopljenog organskog ugljika gotovo

konstantan i iznosi približno 30%, dok učinak uklanjanja DOC-a linije L2 (bez prethodne ozonizacije) varira, ali je u prosjeku dvostruko manji u odnosu na liniju s prethodnom ozonizacijom. Kod linije L2 pad učinka uklanjanja vrijednosti otopljenog organskog ugljika može se rastumačiti zasićivanjem adsorpcijskog kapaciteta aktivnog ugljena. Iz literature je poznato da utjecaj ozonizacije na naknadnu adsorpciju ovisi o vrsti i karakteru organskih tvari u vodi. Produkti ozonizacije općenito su manje molekulske mase, polarniji i hidrofilniji te se stoga smatra da su manje skloniji naknadnoj adsorpciji. Jedino je kod prirodnih voda s visokom vrijednošću specifične UV apsorbancije (SUVA > 8 l/mg·m) koje sadrže veliki udio hidrofobnih organskih tvari dokazan povoljan učinak prethodne ozonizacije na adsorpciju [65].
S obzirom da je prosječna vrijednost parametra SUVA za predmetnu vodu (FV) u pilot istraživanju iznosila 2,96 l/mg·m, može se sa sigurnošću utvrditi da je relativno visok stupanj uklanjanja DOC-a na liniji L1 posljedica razvoja biološke aktivnosti na filtracijskoj masi zbog porasta udjela biorazgradivih organskih tvari djelovanjem ozona. To potvrđuje postavljenu hipotezu u uvodnom dijelu ovog rada i rezultate preliminarnih laboratorijskih ispitivanja utjecaja ozonizacije na biorazgradivost nastalih produkata. Biološkom oksidacijom ostvaren je prosječni porast u uklanjanju DOC-a od 17%. Ovaj rezultat odgovara istraživanjima drugih autora koji su iskazali porast uklanjanja DOC-a na račun biološke oksidacije između 15 i 20%, ovisno o primijenjenoj dozi ozona, vrsti adsorbenta i karakteru organskih tvari u vodi [67].
Velika razlika ostvarene redukcije otopljenog organskog ugljika u laboratorijskim uvjetima i na pilot uređaju može se objasniti razvojem biološke aktivnosti na aktivnom ugljenu filtra F1, ali i vremenskom ograničenošću tijekom izvođenja laboratorijskih eksperimenata. S ciljem izvođenja što većeg broja laboratorijskih pokusa, uzorci za određivanje DOC-a pripravljani su tako da se nakon ozonizacije pristupilo taloženju (JAR-test) i filtraciji na filtar membrani GF8 (promjer pora u rasponu od 0,71 do 1,49 μm), a biorazgradivost ozonizacijskih produkata procjenjivala se indeksom biorazgradivosti, tj. omjerom BPK_5/KPK.

Razlozi zbog kojih je izabran AUG kao filtracijski materijal su višestruki. Aktivni ugljen u granulama tradicionalno se koristi u postrojenjima za pripremu pitke vode u kojima se kao tehnološki korak nalazi ozonizacija, jer se na površini aktivnog ugljena vrlo brzo razvija biofilm. Osim toga, AUG putem redoks-reakcija na površini može dekomponirati rezidualni oksidans (klor, ozon, permanganat) u vodi [51]. Iako svježi aktivni ugljen adsorpcijom uklanja prirodne i sintetske organske spojeve iz vode, proces adsorpcije naposljetku zamjenjuje biološka filtracija i zbog toga se produljuje radni vijek filtra s aktivnim ugljenom [68].

Utjecaj ozonizacije na porast biorazgradivosti nastalih produkata

Utjecaj ozonizacije na biorazgradivosti produkata ispitivala se u laboratorijskim pokusima na SBV i FV korištenjem indeksa biorazgradivosti BPK_5/KPK. Opravdanje za izbor ovog parametra za procjenu biorazgradivosti nalazi se u mnogim radovima [20, 69, 70, 71].
Iz slike 36. i 37. mogu se izvući određeni zaključci u svezi s biorazgradivošću. Biorazgradivost produkata ozonizacije je obrnuto proporcionalna specifičnoj UV apsorbanciji (SUVA) što se slaže i s rezultatima drugih istraživanja [72, 73]. Ozonizacijom SBV najbolja biorazgradivost produkata (BPK_5/KPK = 0,61) postiže se kod vrijednosti $SUVA_{254}$ = 1,17 l/mg·m, dok se kod FV vrijednost BPK_5/KPK = 0,37 ostvaruje za specifičnu UV apsorbanciju od 1,44 l/mg·m.

Općenito se smatra da se za vrijednosti $BPK_5/KPK > 0,4$ postiže dobra biorazgradivost organskih tvari [70].
Slika 38. prikazuje smanjenje vrijednosti UV apsorbancije u ovisnosti o specifičnoj dozi ozona. UV apsorbancija gotovo linearno pada do vrijednosti specifičnog utroška ozona 0,16 $mg \cdot l^{-1} \cdot m$, a daljnje povećanje doze ozona uzrokuje malo smanjenje A_{254} i vodi do konačne vrijednosti rezidualne UV apsorbancije od 26,4% od početne vrijednosti. Da bi se ostvarila ova redukcija UV apsorbancije, potrebna je specifična doza ozona od 0,25 $mg \cdot l^{-1} \cdot m$ (s obzirom na UV apsorbanciju netretirane vode) koja pak odgovara dozi od 1,03 $mgO_3/mgDOC$. Vjerojatno se s ovom dozom omogućava cijepanje konjugiranih dvostrukih veza znatnog dijela organskih spojeva i formiranje niskomolekularnih spojeva što je preduvjet za bolju biorazgradivost.

Slike 40. i 41. prikazuju ovisnost biorazgradivosti produkata ozonizacije o stupnju uklanjanja KPK-vrijednosti za obje ispitivane vode. Biorazgradivost reakcijskih produkata u SBV raste brže s porastom uklanjanja KPK-vrijednosti od biorazgradivosti produkata u FV i kod postignutog 60%-tnog uklanjanja kemijske potrošnje kisika u sirovoj bunarskoj vodi ostvarena je viša vrijednost biorazgradivosti ($BPK_5/KPK = 0,61$).

Ako se promatra biorazgradivost u ovisnosti o uklanjanju vrijednosti otopljenog organskog ugljika, očekivana linearna povezanost je vrlo slaba (slika 42. i 43.). Za maksimalnu vrijednost od 11,6% uklonjenog otopljenog organskog ugljika u SBV, biorazgradivost reakcijskih produkata iskazana indeksom biorazgradivosti iznosi 0,44, dok je kod FV za maksimalnu vrijednost uklonjenjog DOC-a (14,5%), indeks biorazgradivosti manji i iznosi 0,33.
Značajnija linearna korelacija uspostavljena je između biorazgradivosti produkata ozonizacije i stupnja uklanjanja utroška $KMnO_4$, osobito kod filtrirane vode (slika 44. i 45.).

Utjecaj ozonizacije na procese koagulacije i flokulacije

Serijom laboratorijskih eksperimenata s nižim dozama ozona ispitivao se utjecaj ozonizacije na poboljšanje procesa koagulacije i flokulacije u SBV. Primijenjene su tri doze ozona – 0,5, 0,7 i 0,9 mgO_3/l u protočnom načinu rada. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 46. Mehanizmi ozonom inducirane destabilizacije čestica nisu do danas u potpunosti razjašnjeni. Provedena brojna istraživanja pokazala su izrazito neslaganje u dobivenim rezultatima. – utjecaj predoksidacije ozonom na destabilizaciju i uklanjanje čestica u nekim istraživanjima je okarakteriziran kao vrlo uspješan dok su rezultati pojedinih istraživanja pokazali nikakav ili čak štetan učinak predozonizacije.
I u okviru ovih eksperimenata djelomično je izostao koristan učinak predozonizacije. Kao parametri od važnosti za ocjenu utjecaja ozonizacije na koagulaciju i flokulaciju odabrani su mutnoća, DOC i UV apsorbancija kod 254 nm. Dozama 0,5 i 0,9 mgO_3/l ostvareno je uklanjanje mutnoće od 21,6%, odnosno 36,3%, dok je nakon ozonizacije sa srednjom dozom (0,7 mgO_3/l) izostao koristan učinak uklanjanja mutnoće – samim taloženjem ostvarilo se bolje uklanjanje mutnoće. Primjenom srednje doze ozona ostvareno je jedino smanjenje vrijednosti UV apsorbancije kod 254 nm i to za samo 2,7% u odnosu na taloženje pri istim uvjetima ($FeCl_3$ i polielektrolit) bez prethodne ozonizacije. Uklanjanje DOC-a od 3,6% u odnosu na taloženu vodu pri istim uvjetima, postiglo se samo s najnižom dozom ozona.
Koagulacijske efekte ozonizacije svakako je potrebno detaljnije istražiti. Nepotpuno

poznavanje kemijskih svojstava otopljenih organskih tvari i njihovog utjecaja na koloidno disperzne sustave, ograničava postizanje boljih učinaka ozonizacije na destabilizaciju čestica. Stoga se za nastavak istraživanja predlaže mjerenje zeta potencijala.

Utjecaj ozonizacije na uklanjanje arsena iz vode

Preliminarna istraživanja mogućnosti uklanjanja arsena iz SBV i FV koprecipitacijom sa željezom prethodno oksidiranog arsena pokazala su visoku učinkovitost odabrane tehnologije koja se kasnije potvrdila i u pilot ispitivanjima. U tri ponovljena laboratorijska pokusa sa SBV ostvarilo se uklanjanje arsena od 86% do 95% s obzirom na početni sadržaj arsena u vodi, a najbolje uklanjanje (najniža rezidualna koncentracija arsena – 10 µg/l) postigla se primjenom najniže doze od 0,5 mgO_3/l uz početni sadržaj arsena u vodi 192 µg/l. Svi ponovljeni pokusi su izvođeni pod istim uvjetima uz jednake doze kemikalija za koagulaciju i flokulaciju te uz kontrolu produkcije ozona jodometrijskom metodom. S filtriranom vodom su u dva ponovljena pokusa ostvareni još bolji rezultati. Iako se učinkovitost uklanjanja arsena s obzirom na primijenjenu dozu ozona kretala između 73% i 93%, ostvareno je značajnije uklanjanje arsena u smislu njegovog rezidualnog sadržaja. Tako je pri dozi ozona od 1,5 mgO_3/l te uz omjer Fe/As = 37,5 mg/mg sadržaj arsena smanjen s 40 µg/l na 3 µg/l.
Očito je da, osim ako se ne radi o iznimno visokim inicijalnim koncentracijama arsena u vodi, doza ozona ne utječe na uspješnost procesa uklanjanja arsena iz vode. Ozon oksidira trovalentni arsen u peterovalentni jer se u toj formi kod uobičajenih pH-vrijednosti lakše asorbira na nastale flokule željezovog hidroksida koji je za potrebe eksperimenta doziran u obliku željezovog klorida (otopina preuzeta iz Vodovoda Osijek). Dakle, pretpostavivši da je primjenom nekog oksidansa sav trovalentni arsen prešao u peterovalentni, uspješnost procesa uklanjanja isključivo ovisi o sadržaju željeza ili aluminija koji se kao kaoagulanti dodaju vodi.

U prvoj fazi ispitivanja na pilot postrojenju nije ostvareno značajnije uklanjanje arsena iz vode (slika 77.). Skroman prosječan učinak u uklanjanju arsena na liniji L2 (2%) i nešto bolji prosječan učinak ostvaren uz prethodnu ozonizaciju (9%) na liniji L1 samo potvrđuju gore navedene tvrdnje.

S ciljem učinkovitijeg uklanjanja arsena iz FV (ciljana vrijednost rezidualnog arsena u vodi <10 µgAs/l), nakon tri mjeseca neprekidnog rada pilot uređaja, izvedena je serija eksperimenata s doziranjem $FeCl_3$ u liniju L1 iza reaktora za ozonizaciju. Tijekom trajanja ove druge faze pilotiranja doza ozona se nije mijenjala i iznosila je 2,3 mgO_3/l. S početnom dozom od 3 mgFe/l i pri konstantnom protoku od 1000 l/h, nakon 6,5 sati učinak smanjenja sadržaja arsena je iznosio 81,5% (slika 79.), sadržaj željeza u efluentu filtra F1 0,11 mgFe/l, a rezidualni sadržaj arsena 8,4 µg/l. Smanjenjem doze željeza na 1mg/l te pri istom protoku i istoj dozi ozona postignuti su izvrsni rezultati u uklanjanju arsena iz vode. Tijekom prva četiri sata sve izmjerene vrijednosti arsena u efluentu filtra F1 bile su ispod 10 µg/l, a u devetom satu je sadržaj arsena na izlazu iz filtra F1 porastao na 12,2 µg/l uz izmjereni sadržaj željeza u efluentu 0,031 mg/l.
Tijekom razdoblja od 14. do 19. veljače pratilo se uz iste uvjete sadržaj arsena, utrošak $KMnO_4$ i UV apsorbancija kod 254 nm na izlazu iz filtra (slika 81.). U tom razdoblju filtar se svakodnevno protustrujno prao vodom u trajanju od 10 minuta. Slika 82. prikazuje porast sadržaja željeza tijekom vremena u efluentu filtra F1.

Adsorpcija prirodnih organskih tvari na aktivnom ugljenu u granulama

Uklanjanje prirodnih organskih tvari iz osječke filtrirane vode adsorpcijom na AUG-u pratilo se periodičkim mjerenjem UV apsorbancije kod 254 nm. Slike 52., 55., 58. i 61. prikazuju pad vrijednosti UV apsorbancije kod 254 nm zbog adsorpcije POT-a na aktivnom ugljenu tijekom 10 dana. Potpuno uklanjanje prirodnih organskih tvari iz vode postiglo se jedino u uzorcima s najvećom koncentracijom od 2g AUG/l i to kod sva četiri ispitivana tipa aktivnog ugljena već pri kraju prvog dana eksperimenta (slika 64.). Kod uzoraka s nižim dozama aktivnog ugljena u granulama potpuna adsorpcijska ravnoteža uspostavljena je unutar 10 dana.
Iz zajedničkih dijagramskih prikaza uklanjanja POT-a iz vode adsorpcijom na četiri različite vrste ugljena istih koncentracija (slika 64.-67.), može se primijetiti da ugljen *AquaSorb 3000* najuspješnije uklanja organske tvari pri gotovo svim koncentracijama AUG-a, osim kod koncentracije od 0,05 g AUG/l, pri kojoj je najveći pad UV apsorbancije izmjeren za ugljen *AquaSorb 2000* (slika 66.).
Freundlichova adsorpcijska izoterma dobivena pri koncentracijama aktivnog ugljena u uzorku vode od 2 g/l, 0,1 g/l, 0,05 g/l i 0,02 g/l prikazuje se pravcem u log(x/m), logC_e-dijagramu (slika 54., 57., 60. i 63.) sukladno Freundlichovoj jednadžbi (izraz (2.60)).
Dobiveni rezultati pokazuju da postoji jaka pozitivna linearna korelacija između ravnotežne koncentracije C_e i adsorpcijskog kapaciteta x/m, tj. adsorpcija dobro slijedi Freundlichov model.
Slika 68. prikazuje Freundlichove adsorpcijske izoterme ispitivanih aktivnih ugljena u zajedničkom dijagramu. Sva četiri aktivna ugljena imaju izvjesnu adsorpcijsku moć, ali je ugljen *AquaSorb 3000* očigledno najbolji jer se njegova izoterma nalazi iznad izotermi ostala tri aktivna ugljena u čitavom području ispitivanih ravnotežnih koncentracija C_e. Prema tome, za bilo koju ravnotežnu koncentraciju C_e, količina adsorbiranih prirodnih organskih tvari po jedinici mase ugljena (x/m) je najveća baš za ugljen *AquaSorb 3000*.

6. ZAKLJUČCI

1. Ozonizacijom osječke sirove bunarske i filtrirane vode postiže se prosječno smanjenje sadržaja otopljenog organskog ugljika između 4,5% i 14,5% s dozama ozona koje se uobičajeno primjenjuju u postrojenjima za pripremu pitke vode.

2. Ozonizacijom nastaju razgradni produkti koji su općenito manje molekulske težine, polarniji i hidrofilniji nego njihovi prekursori te stoga i manje skloniji adsorpciji. U efekte ozonizacije se ubraja i formiranje specifičnih skupina (karboksilna, karbonilna, hidroksilna) te gubitak dvostrukih veza i aromatičnosti kojeg prati značajan pad UV apsorbancije kod 254 nm. Ostvareno uklanjanje vrijednosti UV apsorbancije kod 254 nm u laboratorijskim uvjetima je između 47% i 74%, ovisno ovrsti vode i primjenjenoj dozi. Tijekom tromjesečnog rada pilot uređaja postignuta je maksimalna redukcija vrijednosti UV apsorbancije od 75% na liniji s predozonizacijom (L1), dok je na liniji L2 ostvareno maksimalno uklanjanje od 29%. Razlika se tumači porastom udjela biorazgradivih niskomolekularnih spojeva tijekom ozonizacije na liniji L1.

3. Adsorpcija prirodnih organskih tvari na aktivnom ugljenu i biološka oksidacija značajno doprinose poboljšanju kvalitete osječke vode. Adsorpcijom se uklanjanju prirodne organske tvari iz vode – prekursori dezinfekcijskih nusprodukata, sintetske organske tvari i neki anorganski spojevi od posebnog značaja kao npr. bromati, a razvojem biološke aktivnosti na aktivnom ugljenu osigurava se uklanjanje biorazgradivih organskih tvari nastalih ozonizacijom i dulji radni vijek filtra.

4. Zbog razvoja biološke aktivnosti na aktivnom ugljenu, biološkom se oksidacijom ostvario prosječni porast u uklanjanju DOC-a od 17%.

5. S ciljem poticanja adsorpcije peterovalentog arsena i koprecipitacije sa željezovim hidroksidom dozirao se $FeCl_3$. Primjenom doze od 2,3 mgO_3/l i uz doziranje 1 mg Fe/l prije filtra s aktivnim ugljenom, postigla se koncentracija rezidualnog arsena u filtratu ispod 10 μg/l.

6. Poboljšanje procesa koagulacije i flokulacije postiglo se primjenom doza 0,5 mgO_3/l i 0,9 mgO_3/l uz ostvareno uklanjanje mutnoće od 22%, odnosno 36% u odnosu na neozoniziranu taloženu vodu. Primjenom doze 0,7 mgO_3/l izostao je koagulacijski učinak ozonizacije.

7. Na temelju rezultata dobivenih u ovom istraživanju može se zaključiti da se modifikacijom postojećeg klasičnog tehnološkog procesa pripreme pitke vode uvođenjem ozona i filtracije na aktivnom ugljenu ostvaruje bitno uspješnije uklanjanje prirodnih organskih tvari iz vode. Isto tako, predloženom modifikacijom se omogućuje (uz doziranje željeza) smanjenje sadržaja arsena na vrijednosti ispod trenutno važeće maksimalno dopuštene koncentracije u Europskoj uniji.

POPIS LITERATURE

[1] R. D. Letterman, Water quality and treatment - A handbook of community water supplies, McGraw-Hill, New York, 1999.

[2] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1982.

[3] S. H. Pine, Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1994.

[4] USEPA – Office of Water, Alternative disinfectants and oxidants – Guidance manual, 1999.

[5] G. Izaguirre, C. J. Hwang, S. W. Krasner, M. J. McGuire, Geosmin and 2-methylisoborneol from Cyanobacteria in three water supply systems, Applied and Environmental Microbiology, 43, 3, 708-714, 1982.

[6] L. Ho, G. Newcombe, J-P. Croué, Influence of the character of NOM on the ozonation of MIB and geosmin, Water Research, 36, 3, 511-518, 2002.

[7] M. R. Jekel, Effects and mechanisms involved in preoxidation and particle separation processes, Water Science and Technology, 37, 10, 1-7, 1998.

[8] D. M. Owen, G. L. Amy, Z. K. Chowdhury, R. Paode, G. McCoy, K. Viscosil, NOM - characterization and treatability, Journal AWWA, 87, 1, 46-63, 1995.

[9] Q. Li, V. L. Snoeyink, B. J. Mariñas, C. Campos, Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight, Water Research 37, 20, 4863-4872, 2003.

[10] G. R. Aiken, Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances, Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry and isolation, Wiley-Interscience, New York, 1985.

[11] P. MacCarthy, I. H. Suffet, Aquatic humic substances and their influence on the fate and treatment of pollutants, American Chemical Society, Washington D.C., 1989.

[12] J. Peuravuori, T. Lehtonen, K. Pihlaja, Sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins: Comparative study using pyrolysis gas chromatography, Analytica Chimica Acta, 471, 2, 2002.

[13] W. M. White, Geochemistry, On-Line Textbook (http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/geo455/Chapters.html), 2003.

[14] G. V. Korshin, C. Li, M. M. Benjamin, Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory, Water Research, 31, 7, 1787-1795, 1997.

[15] T. Karanfil, M. A. Schlautman, I. Erdogan, Survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination, Journal AWWA, 94, 12, 2002.

[16] A. D. Eaton, L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, Washington, 1995.

[17] R. P. Galapate, A. U. Baes, K. Ito, K. Iwase, M. Okada, Trihalomethane formation potential prediction using some chemical functional groups and bulk parameters, Water Research, 33, 11, 2555-2560, 1999.

[18] R. P. Galapate, A. U. Baes, M. Okada, Transformation of dissolved organic matter during ozonation: effects on trihalomethane formation potential, Water Research, 35, 9, 2201-2206, 2001.

[19] F. J. Beltrán, J. F. García-Araya, P. M. Álvarez, pH sequential ozonation of domestic and wine-distillery wastewaters, Water Research, 35, 4, 929-936, 2001.

[20] A. Lopez, M. Pagano, A. Volpe, A. C. Di Pinto, Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate, Chemosphere, 54, 7, 1005-1010, 2003.

[21] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, R. Sanchirico, Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters, Water Research, 34, 2, 620-628, 2000.

[22] J. Hoigné, H. Bader, The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, Water Research, 10, 5, 377-386, 1976.

[23] J. Staehelin, J. Hoigné, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, Environmental Science & Technology, 16, 676-681, 1982.

[24] U. von Gunten, Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, Water Research, 37, 7, 1443-1467, 2003.

[25] P. C. Singer, W. B. Zilli, Ozonation of ammonia in wastewater, Water Research, 9, 2, 127-134, 1975.

[26] V. Camel, A. Bermond, The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment, Water Research, 32, 11, 3208-3222, 1998.

[27] Z. S. Can, M. Gurol, Formaldehyde formation during ozonation of drinking water, Ozone Science & Engineering, 25, 1, 41-51, 2003.

[28] J. Nawrocki, J. Świetlik, U. Raczyk-Stanisławiak, A. Dąbrowska, S. Biłozor, W. Ilecki, Influence of ozonation conditions on aldehyde and carboxylic acid formation, Ozone Science & Engineering, 25, 1, 53-62, 2003.

[29] E. E. Chang, Chung-Huei Liang, Ya-Wen Ko, Pen-Chi Chiang, Effect of ozone dosage for removal of model compounds by ozone/GAC treatment, Ozone Science & Engineering, 24, 5, 357-367, 2002.

[30] E. Kaastrup, T. Halmo, Removal of aquatic humus by ozonation and activated-carbon adsorption, Aquatic Humic Substances, American Chemical Society, 697-726, 1989.

[31] B. E. Rittmann, D. Stilwell, J. C. Garside, G. L. Amy, C. Spangenberg, A. Kalinsky, E. Akiyoshi, Treatment of a colored groundwater by ozone-biofiltration: pilot studies and modeling interpretation, Water Research, 36, 13, 3387-3397, 2002.

[32] K. L. Simpson, K. P. Hayes, Drinking water disinfection by-products: An Australian perspective, Water Research, 32, 5, 1522-1528, 1998.

[33] U. von Gunten, A. Driedger, H. Gallard, E. Salhi, By-products formation during drinking water disinfection: A tool to assess disinfection efficiency?, Water Research, 35, 8, 2095-2099, 2001.

[34] P. C. Singer, Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products, Water Science & Technology, 40, 9, 25-30, 1999.

[35] G. L. Amy, L. Tan, M. K. Davis, The effects of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation, Water Research, 25, 2, 191-202, 1991.

[36] U. von Gunten, Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, Water Research, 37, 7, 1469-1487, 2003.

[37] M. J. Kirisits, V. L. Snoeyink, J. C. Kruithof, The reduction of bromate by granular activated carbon, Water Research, 34, 17, 4250-4260, 2000.

[38] K. Ozekin, P. Westerhoff, G. L. Amy, M. Siddiqui, Molecular ozone and radical pathways of bromate formation during ozonation, Journal of Environmental Engineering, 124, 5, 456-462, 1998.

[39] G. Gordon, R. D. Gauw, G. L. Emmert, B. D. Walters, B. Bubins, Chemical reduction methods for bromate ion removal, Journal AWWA, 94, 2, 91-98, 2002.

[40] R. G. Rice, A. Netzer, Handbook of ozone technology and applications, Ann Arbor Science, Michigan, 1982.

[41] E. Levačić, Osnove geokemije vode: za geotehničare, Geotehnički fakultet Varaždin, Varaždin, 1997.

[42] Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 1991.

[43] H. Zhou, D. W. Smith, Ozone mass transfer in water and wastewater treatment: experimental observations using a 2D laser particle dynamics analyzer, Water Research, 34, 3, 909-921, 2000.

[44] C. Gottschalk, J. A. Libra, A. Saupe, Ozonation of Water and Wastewater, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2000.

[45] B. Langlais, D. A. Reckhow, D. R. Brink, Ozone in water treatment: application and engineering, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 1991.

[46] S. Dobrović, Analiza postupaka razgradnje organskih tvari u vodi primjenom UV zračenja, doktorska disertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2002.

[47] S. D. Faust, O. M. Aly, Adsorption processes for water treatment, Butterworth Publishers, Stoneham, 1987.

[48] Y. Matsui, A. Yuasa, F.-S. Li, Pretreatment effects on activated carbon adsorption of humic substances: distributed fictive component analysis**,** Water Science and Technology, 40, 9, 223-230, 1999.

[49] J. Fettig, Removal of humic substances by adsorption/ion exchange, Water Science and Technology, 40, 9, 173-182, 1999.

[50] G. Zimmer, H.-J. Brauch, H. Sontheimer, Activated carbon adsorption of organic pollutants, Aquatic Humic Substances, American Chemical Society, 579-596, 1989.

[51] D. Urfer, P. M. Huck, S. D. J. Booth, B. M. Coffey, Biological filtration for BOM and particle removal: a critical review, Journal AWWA, 89, 12, 83-98, 1997.

[52] K. H. Carlson, G. L. Amy, BOM removal during biofiltration. Journal AWWA, 90, 12, 42–52, 1998.

[53] M. S. Siddiqui, G. L. Amy, B. D. Murphy, Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources, Water Research, 31, 12, 3098-3106, 1997.

[54] W. Uhl, Biofiltration processes for organic matter removal, Biotechnology, Vol. 11c, Environmental Processes III, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

[55] F. Ribas, J. Frías, J. M. Huguet, F. Lucena, Efficiency of various water treatment processes in the removal of biodegradable and refractory organic matter, Water Research, 31, 3, 639-649, 1997.

[56] X. Meng, S. Bang, G. P. Korfiatis, Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride, Water Research, 34, 4, 1255-1261, 2000.

[57] K. Fields, A. Chen, L. Wang, Arsenic removal from drinking water by iron removal plants, National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, 2000.

[58] E. O. Kartinen, Jr., C. J. Martin, An overview of arsenic removal processes, Desalination, 103, 79-88, 1995.

[59] M-J. Kim, J. Nriagu, Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen, The Science of the Total Environment, 247, 71-79, 1999.

[60] X. Meng, G. P. Korfiatis, Removal of arsenic from Bangladesh well water using a household filtration system, BUET-UNU International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water, 5-7 May 2001, Dhaka, Bangladesh.

[61] USEPA, Mine Waste Technology – Annual Report 1998, Activity III, Project 7: Arsenic Oxidation.

[62] J. A. Lackovic, N. P. Nikolaidis, G. M. Dobbs, Inorganic arsenic removal by zero-valent iron, Environmental Engineering Science, 17, 1, 29-39, 2000.

[63] M. F. Ahmed, An overview of arsenic removal technologies in Bangladesh and India, BUET-UNU International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water, 5-7 May 2001, Dhaka, Bangladesh.

[64] A. M. Braun, M-T Maurette, E. Oliveros, Photochemical Technology, John Wiley & Sons, Chichester, 1991.

[65] S. D. Lambert, N. J. D. Graham, Removal of non-specific dissolved organic matter from upland potable water supplies – II. Ozonation and adsorption, Water Research, 29, 10, 2427-2433, 1995.

[66] G. W. VanLoon, S. T. Duffy, Environmental chemistry – a global perspective, Oxford University Press, New York, 2000.

[67] P. C. Singer, Assessing ozonation research needs in water treatment, Journal AWWA, 82, 10, 78-88, 1990.

[68] M. Scholz, R. J. Martin, Ecological equilibrium on biological activated carbon, Water Research, 31, 12, 2959-2968, 1997.

[69] E. Gilbert, Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by the example of humic acids, Water Research, 22, 1, 123-126, 1988.

[70] S. Contreras, M. Rodríguez, F. Al Momani, C. Sans, S. Esplugas, Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol, Water Research, 37, 13, 3164-3171, 2003.

[71] K. Mochidzuki,Y. Takeuchi, The effects of some inhibitory components on biological activated carbon processes, Water Research, 33, 11, 2609-2616, 1999.

[72] R. M. Hozalski, E. J. Bouwer, S. Goel, Removal of natural organic matter (NOM) from drinking water supplies by ozone-biofiltration, Water Science and Technology, 40, 9, 157-163, 1999.

[73] D. M. Quanrud, R. G. Arnold, K. E. Lansey, C. Begay, W. Ela, A. J. Gandolfi, Fate of effluent organic matter during soil aquifer treatment: biodegradability, chlorine reactivity and genotoxicity, Journal of Water and Health, 01, 1, 33-44, 2003.

KRATKI ŽIVOTOPIS

Hrvoje Juretić rođen je 29. siječnja 1971. godine u Zagrebu. Osnovnu školu je pohađao u Zagrebu, a maturirao je 1989. godine na V. gimnaziji, također u Zagrebu.

Na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu diplomirao je 1999. godine, na procesno – energetskom smjeru s temom *Projekt uređaja za pripremu pitke vode kapaciteta 120 l/s*.

Od prosinca 1999. godine zaposlen je kao znanstveni novak na Katedri za ekološku zaštitu, vodu, gorivo mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu na znanstvenom projektu *Predfiltracijski i filltracijski procesi u obradi voda* do 2002. godine, a zatim i na projektu *Istraživanje procesa tehnološke obrade voda*.

Kao koautor objavio je dva znanstvena, tri pregledna i nekoliko stručnih radova te je sudjelovao u izradi više studija, elaborata i tehnoloških rješenja.

Govori engleski i njemački jezik.

Oženjen je.

SHORT BIOGRAPHY

Hrvoje Juretić was born in Zagreb, on January 29th 1971. He attended primary school in Zagreb and completed his secondary school education at the 5th Gymnasium in Zagreb in 1989.

He graduated from the University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in 1999 where his final project, *Design of the treatment plant for drinking water with flow rate 120 L/s*, was written.

Since December 1999 he has been employed as a research assistant at the Chair of Environmental Protection, Water, Fuel and Lubricant at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, working on the scientific research projects: "*Pre-filtration and filtration processes at water treatment*" (1999 - 2002) and "*Research of water treatment technology processes*" (2002 – present) funded by the Croatian Ministry of Science and Technology.

He has published as coauthor 2 scientific papers, 3 reviews and several technical papers as well as expert analyses, ranging from drinking water to wastewater treatment.

He speaks English and German.

He is married.