

URSZULA OLSIŃSKA

**Modelowanie procesu ozonowania
w aspekcie tworzenia się bromianów(V)
oraz trihalometanów zawierających atomy bromu**

Streszczenie

Proces ozonowania jest wykorzystywany w technologii wody zarówno do jej dezynfekcji, jak i utleniania zawartych w niej domieszek. Pożądaný efekt technologiczny ozonowania wody musi być jednak konfrontowany z tworzeniem się ubocznych produktów tego procesu, do których należą między innymi bromiany(V) i bromopochodne metanu: tribromometan czy dibromochlorometan. Zainteresowanie powstawaniem bromianów(V) podczas ozonowania wód zawierających bromki wiąże się z zaliczeniem ich do potencjalnych czynników kancerogennych i ustaleniem w wielu krajach wartości ich dopuszczalnej zawartości w wodzie przeznaczonej do spożycia na poziomie $10 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$.

W prezentowanej monografii skoncentrowano się na modelowaniu powstawania bromianów(V) i THM-Br w procesie konwencjonalnego ozonowania wód naturalnych zawierających bromki, proponując dwa różne podejścia do procedury modelowania. W pierwszym oparto się wyłącznie na teoretycznej analizie systemu reakcyjnego i zjawisk towarzyszących, traktując proces jako całość hierarchicznie złożoną z powiązanych ze sobą i wzajemnie na siebie oddziałujących elementów. W drugim natomiast przyjęto podejście fenomenologiczne, wykorzystując do ścisłego opisu powstawania jonów BrO_3^- i THM-Br doświadczalnie udokumentowane zależności między ilością tworzących się rozpatrywanych UPU a najistotniejszymi parametrami procesowymi.

We wcześniej prezentowanych modelach matematycznych powstawania bromianów(V) podczas ozonowania wody w kolumnach z drobnopęcherzykowym doprowadzeniem gazu zakładano model przepływu tłokowego lub przepływu z idealnym mieszaniem. W niniejszej pracy wykorzystano bardziej realistyczny model przepływu dyspersyjnego w celu zintegrowania przepływu rzeczywistego oraz transportu masy w wyniku dyfuzji i konwekcji z modelem uwzględniającym rozpad ozonu w środowisku wodnym zgodnie z założeniami modelu GTF, reakcje utleniania bromków, utleniania naturalnych związków organicznych oraz ich reakcje z wolnym bromem. W przypadku ozonowania wód zawierających amoniak lub ozonowania poprzedzonego jego dawkowaniem zaproponowano rozszerzenie modelu kinetycznego o reakcje prowadzące do wytworzenia bromoamin oraz reakcje ich utleniania i dysproporcjonowania.

Na podstawie wyników badań nad powstawaniem bromianów(V) i bromopochodnych metanu opracowano również zależności korelacyjne wiążące stężenie rozpatrywanych ubocznych produktów ozonowania z parametrami procesowymi. W korelacjach, w których zmienną objaśnianą jest stężenie bromianów(V), uwzględniono wpływ na ich tworzenie się zarówno warunków hydrodynamicznych opisanych za pomocą liczby dyspersji, stopnia kaskady zastępczej lub zamiennie liczby Campa, jak i stężenia rozpuszczonego węgla organicznego (alternatywnie absorbancji właściwej w nadfiolecie), początkowego stężenia bromków, pH, temperatury i zasadowości wody, dawki ozonu oraz średniego rzeczywistego czasu przebywania elementów fazy ciekłej w reaktorze. Analogiczne zależności wyprowadzono dla THM-Br, z pominięciem zasadowości wody jako zmiennej objaśniającej.

Opracowane modele matematyczne zostały pozytywnie zweryfikowane jako narzędzie do predykcji tworzenia się bromianów(V) i THM-Br. Dużą zgodność między wartościami stężeń przewidywanych i zmierzonych potwierdzono zarówno w weryfikacji wewnętrznej przeprowadzonej z wykorzystaniem wyników badań własnych zrealizowanych w skali laboratoryjnej, jak i na podstawie walidacji wynikami uzyskanymi w obiektach rzeczywistych.

Zaproponowane modele empiryczne stanowią proste narzędzie umożliwiające uzyskanie odpowiedzi na dwa podstawowe pragmatyczne pytania: jakie parametry decydują o powstaniu ponadnormatywnej ilości bromianów(V) i w jakim stopniu optymalizacja parametrów procesowych pozwala na obniżenie ich zawartości w oczyszczonej wodzie poniżej wartości stężenia dopuszczalnego.

URSZULA OLSIŃSKA

Modelling of ozonation process in respect of bromate(V) and brominated trihalomethanes formation

Summary

Ozone based water treatment technologies are used for disinfection and oxidation processes. The desired effects of ozonation must be confronted by the formation of undesired by-products and among others bromate(V) formation. Bromate(V) formation during ozonation of bromide-containing waters became an issue for drinking water production ever since it was declared as a potential carcinogen, and in many countries drinking water standards for bromate have been set to $10 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$. In the presence of bromide ions, apart from bromate(V), many bromoorganic ozonation by-products such as tribromomethane and dibromochloromethane have been identified.

The monograph focusses on the modeling of bromate(V) and THM-Br formation. Two different modeling approaches were adapted: theoretical analysis of the bromide-containing natural water ozonation and empirical determination of the relationships between the formation of these by-products and basic process parameters.

Mathematical models previously employed to predict bromate(V) formation in bubble-column contactors assumed either plug flow or complete mixing. In this monograph a more realistic model, the axial dispersion model was proposed to integrate the non-ideal mixing, mass-transfer (due to diffusion and convection) and a kinetic model that links ozone decomposition reactions from the TGF ozone decay model with bromide oxidation reactions, oxidation of natural organic matter and its reactions with aqueous bromine. To elucidate the role of ammonia an additional set of reactions leading to bromamines formation, their oxidation and disproportionation was included in the kinetic model. An initial verification of the kinetic model was carried out by sensitivity analysis of the rate constants and optimization of the most sensitive rate constants using the method of least squares.

On the other hand, empirical models for bromate(V) and brominated THMs prediction were developed. Several parameters influencing the formation of BrO_3^- ions and THM-Br were studied and finally incorporated in the development of the predictive models. They include parameters describing hydraulic behavior of the liquid phase in a contact chamber (dispersion number or tanks-in-series number or Camp number),

initial bromide ion concentrations, dissolved organic carbon (alternatively specific ultraviolet absorbance), pH, temperature, alkalinity, ozone dose and mean residence time.

All proposed models were positively verified as promising tools for prediction of both bromate(V) and brominated THMs formation. Their predictive abilities were proved by internal validation carried out with the experimental results obtained in laboratory tests. The validity of the models was confirmed by full-scale experiments as well. Very good conformity between the predicted bromate(V) concentrations and observations was demonstrated.

The empirical models can be employed to identify factors influencing bromate(V) and brominated THMs formation. The relative contributions of water quality and operational parameters to the formation of these DBPs can also be determined using the derived models. Based on their analyses, different water quality (e.g. pH, bromide and ammonia concentration) and/or operational parameters (e.g. ozone dose, reaction time) can be adjusted to control BrO_3^- and THM-Br formation in drinking waters. Thus, the predictive models can be used as a decision-making tool to achieve better operational control during the treatment process and/or to estimate the needs for upgrading of water supply systems.