

Izabela KRUPIŃSKA<sup>1</sup>, Zofia SADECKA<sup>2</sup>,  
Aleksandra KONKOL<sup>3</sup>

INSTYTUT INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
UNIwersytet Zielonogórski<sup>1,2</sup>

ABSOLWENTKA UNIWERSYTETU ZIELONOGÓRSKIEGO  
INSTYTUT INŻYNIERII ŚRODOWISKA<sup>3</sup>

## WPŁYW SUBSTANCJI ORGANICZNYCH ORAZ RODZAJU UTLENIACZA NA SKUTECZNOŚĆ OCZYSZCZANIA WODY PODZIEMNEJ

### THE IMPACT OF ORGANIC SUBSTANCES AND OXIDISING AGENT ON THE EFFECTIVENESS OF TREATMENT GROUNDWATER

*The experiments involved groundwater samples from quaternary formations with a raised content of iron and organic substances. The water intake is located 3-4 km away from the river bank, in the area of the Oder River oxbow lake. Depending on the content of organic substances, iron compounds together with organic ligands can form colloidal compounds and iron-organic compounds with different solubility in water; which are difficult to remove in the conventional groundwater treatment system. The goal of the research was to determine the influence of the kind of oxidising agent and concentration of organic substances in groundwater on the effectiveness of its treatment. The research included the determination of the influence of the concentration of organic substances in groundwater on the effectiveness of oxidation of Fe(II) to Fe(III) with dissolved oxygen or chemical oxidising agents (e.g.  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , chlorine oxidising agents) and on the effectiveness of removing pollution from groundwater in a technological system consisting in oxidation (aeration, chemical oxidation) and sedimentation. It was concluded that with increase in the coexistence ratio of organic substances and total iron in water ( $D=\text{TOC}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ) efficacy of Fe(II) to Fe(III) oxidation with dissolved oxygen,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and chlorine oxidising agents decreased. This rule was not demonstrated for  $\text{KMnO}_4$  when used as an oxidising agent. The application of potassium manganate (VII) for oxidation of Fe(II) ions produced the best results in terms of reduction in colour, turbidity and concentration of total iron and organic substances. Hydrogen peroxide was the least useful oxidising agent.*

## 1. Wprowadzenie

Wody podziemne ujmowane na cele wodociągowe, mogą być zanieczyszczone substancjami organicznymi zarówno pochodzenia naturalnego jak i antropogenicznego, a ilość tych substancji zmieniać się może od ilości śladowych do kilkuset  $\text{mgC/dm}^3$  [12]. Substancje organiczne pochodzenia antropogenicznego stanowią niewielką część ogólnej materii organicznej obecnej w wodach podziemnych [9]. Zdaniem Macioszczyk [19] średnia zawartość substancji organicznych w wodach podziemnych słabo zmineralizowanych wynosi około  $8 \text{ mgC/dm}^3$ , a w wodach na terenach bagiennych wartość ta może przekraczać nawet  $20 \text{ mgC/dm}^3$  [14]. Substancje organiczne naturalnie występujące w wodach podziemnych są mieszaniną różnych związków organicznych, w tym przede wszystkim związków humusowych, które stanowią od 60 do 80% substancji organicznych obecnych w wodach podziemnych [1,7]. Substancje humusowe, jako formy czyste nie są szkodliwe dla zdrowia ludzi i zwierząt. Związki te powinny być jednak usunięte z wody ze względu na zdolność do sorbowania innych często toksycznych domieszek wód oraz znaczne pogarszanie właściwości organoleptycznych wody takich jak: smak, zapach i barwa [14, 22, 27]. Podczas napowietrzania wody podziemnej zawierającej żelazo oraz substancje organiczne, głównie substancje humusowe, nie wytrącają się łatwo sedymentujące aglomeraty wodorotlenku żelaza (III), lecz powstają koloidalne oraz rozpuszczone w wodzie barwne połączenia żelazoorganiczne. Do usuwania tych połączeń nie wystarczy zastosowanie tylko procesów sedymentacji i filtracji [12-18, 23, 25]. W związku z tym podejmowane są różne próby intensyfikacji oczyszczania wód podziemnych o podwyższonej zawartości substancji organicznych. Jednym z zalecanych sposobów jest stosowanie silnych utleniaczy [12-14, 16]. Włączenie procesu utleniania do układu technologicznego oczyszczania wody jest uzasadnione tylko wówczas, gdy stosowane utleniacze chemiczne nie powodują powstawania szkodliwych dla zdrowia ludzi nieorganicznych i organicznych ubocznych produktów utleniania (UPU), a produkty niepełnego utleniania substancji organicznych zostaną usunięte z wody [3,5,6,13,20,21]. W praktyce często jest jednak inaczej ponieważ powstające produkty utleniania zanieczyszczeń organicznych chlorem czy dwutlenkiem chloru są bardziej szkodliwe niż utleniane substraty. Jako najskuteczniejszy i najbardziej przydatny utleniacz chemiczny uważany jest ozon zwłaszcza w środowisku alkalicznym zapewniający wolnorodnikowe utlenianie. Ograniczenie ilości powstających UPU i zwiększenie efektów utleniania można uzyskać stosując procesy zaawansowanego utleniania, ponieważ powstają wówczas duże ilości rodników  $\text{OH}^\cdot$ , które zapewniają znacznie większą szybkość utleniania, niż ozon cząsteczkowy [26]. W przypadku oczyszczania wód podziemnych zawierających substancje organiczne i związki żelaza, jako utleniacze nie powinny być stosowane związki chloru z uwagi na niebezpieczeństwo powstawania chlorowanych związków organicznych, w tym THM [4,10]. Ponadto jak wykazał Sawiniak [14, 17], w wyniku stosowania chloru powstają związki żelaza o charakterze koloidalnym, które nie są zatrzymywane na złożach filtrów. Celowość stosowania innych utleniaczy takich jak np. ozon, nadtlenek wodoru jest również dyskusyjna. Według Grahama [12,14], mechanizm utleniania ozonem polega na przekształceniu struktury substancji humusowych w wyniku rozerwania dużych cząsteczek na mniejsze, co powoduje zniszczenie wiązań sprzężonych decydujących o barwie, ale powoduje również powstanie ubocznych produktów ozonowania takich jak: aldehydy, ketony oraz kwasy karboksylowe [9].

Skuteczność utleniania jest więc tylko pozorna, ponieważ obniżeniu barwy nie zawsze towarzyszy uwolnienie jonów żelaza z kompleksów oraz ich utlenienie, a także zmniejszenie stężenia RWO w oczyszczanej wodzie. Wyniki badań wielu autorów [2, 3, 8, 11, 13, 20, 21] wykazały, że do utleniania Fe(II) występującego w połączeniach z substancjami organicznymi, korzystne jest stosowanie manganianu (VII) potasu, ponieważ proces utleniania wspomagany jest dodatkowo przez właściwości sorpcyjne i katalityczne wytrącającego się tlenku manganu (IV). Celem pracy było określenie wpływu obecności substancji organicznych w wodzie podziemnej na skuteczność jej oczyszczania w procesach utleniania i sedymentacji.

## 2. Metodyka i zakres badań

Substratem do badań były trzy rodzaje wód podziemnych z utworów czwartorzędowych znacznie różniące się poziomem zanieczyszczeń organicznych mierzonego jako OWO (3,50 mgC/dm<sup>3</sup>; 5,90 mgC/dm<sup>3</sup>; 10,80 mgC/dm<sup>3</sup>) i RWO (3,40 mgC/dm<sup>3</sup>; 5,75 mgC/dm<sup>3</sup>; 10,60 mgC/dm<sup>3</sup>) oraz charakteryzujące się podwyższonym stężeniem żelaza ogólnego (3,50 mgFe/dm<sup>3</sup>) i manganu (0,30 mgMn/dm<sup>3</sup>; 0,14 mgMn/dm<sup>3</sup>; 0,10 mgMn/dm<sup>3</sup>). Zakresy wartości wybranych wskaźników składu fizyczno-chemicznego badanych wód podziemnych podano w tabeli 1.

Tablica 1. Schemat zastosowanej ekstrakcji sekwencyjnej BCR

Table 1. BCR sequential extraction scheme

Wskaźnik, jednostka	Woda 1	Woda 2	Woda 3
Temperatura, °C	15,0	15,0	15,0
pH	7,27	7,25	7,18
Tlen rozpuszczony, mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	0,84	0,85	0,83
Barwa rzeczywista, mgPt/dm <sup>3</sup>	4	7	9
Barwa pozorna, mgPt/dm <sup>3</sup>	10	15	19
Mętność, NTU	4,00	6,40	10,50
Żelazo ogólne, mgFe/dm <sup>3</sup>	3,50	3,50	3,50
Żelazo (II), mgFe/dm <sup>3</sup>	1,60	3,20	3,35
Żelazo(III), mgFe/dm <sup>3</sup>	1,90	0,30	0,15
Zasadowość M, mval/dm <sup>3</sup>	3,60	3,50	3,40
Mangan, mgMn/dm <sup>3</sup>	0,30	0,14	0,10
OWO, mgC/dm <sup>3</sup>	3,50	5,90	10,80
RWO, mgC/dm <sup>3</sup>	3,40	5,75	10,60
D=OWO/Feog, mgC/mgFe	1,0	1,7	3,0

Zakres badań obejmował określenie skuteczności usuwania zanieczyszczeń z wód podziemnych w następujących układach technologicznych:

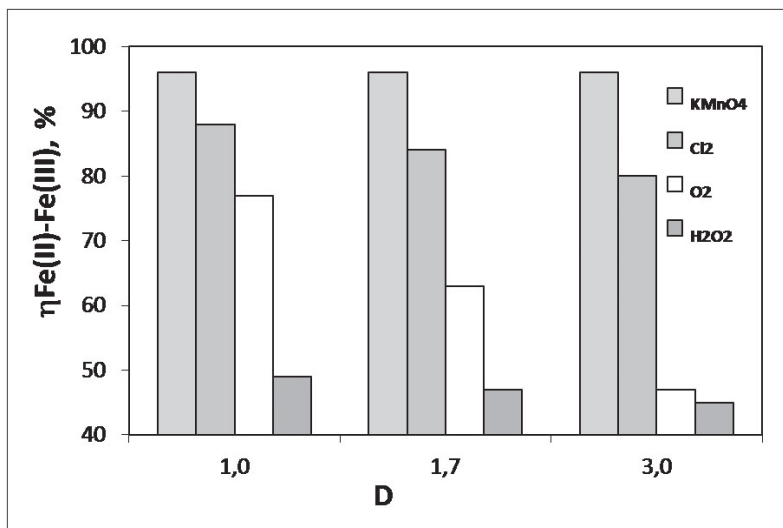
- napowietrzanie, flokulacja i sedymentacja;
- utlenianie chemiczne ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ), flokulacja i sedymentacja.

W celu utlenienia jonów Fe(II) wodę poddawano 15 min napowietrzaniu lub dawkowano utleniacze chemiczne: manganian (VII) potasu, nadtlenek wodoru oraz wodę chlorową. W badaniach z uwagi na utlenienie Fe(II) do Fe(III) stosowano stechiometryczną dawkę utleniaczy chemicznych, a założony czas utleniania wynosił 5 min. Po napowietrzaniu, bądź utlenianiu chemicznym stosowano 25 minut flokulacji (przy prędkości obrotowej mieszadeł 30 obr/min) oraz 1 godziną sedymentację. Jako kryterium skutecznego oczyszczenia wody przyjęto zmniejszenie wartości badanych wskaźników jakości wody do wartości dopuszczalnych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, określonych w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. [24]. Do oceny stopnia zanieczyszczenia organicznego próbek wody oraz jego wpływu na przebieg i skuteczność badanych procesów zastosowano współczynnik współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego, obliczany jako  $D = \text{OWO}/\text{Fe}_{\text{og}}$  (mgC/mgFe).

### 3. Dyskusja wyników badań

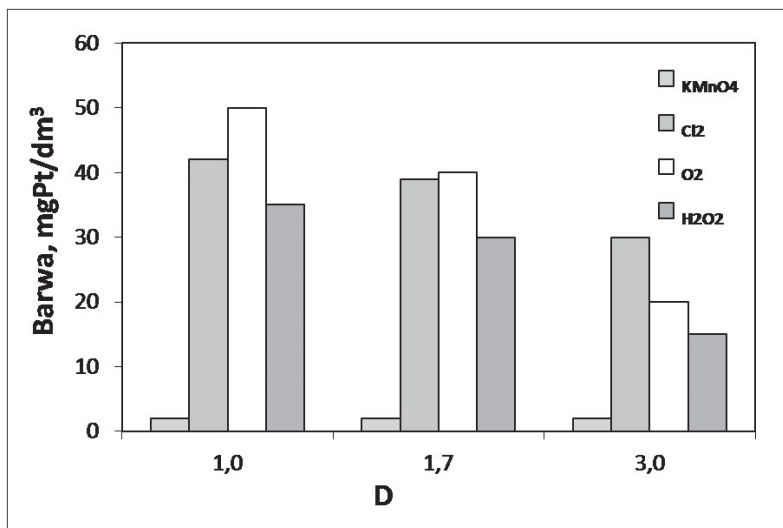
#### 3.1 Utlenianie Fe(II) do Fe(III)

Analiza uzyskanych wyników badań wykazała, że o skuteczności utleniania Fe(II) do Fe(III) w wodzie podziemnej decydował rodzaj stosowanego utleniacza, a w przypadku napowietrzania oraz utleniania nadtlenkiem wodoru i utleniaczem chlorowym współdecydowała również wartość współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego w wodzie surowej  $D$  ( $\text{OWO}/\text{Fe}_{\text{og}}$ ). Ze wzrostem jego wartości zmniejszała się skuteczność utleniania Fe(II) do Fe(III) w wodzie, co było szczególnie widoczne w przypadku próbek wody po napowietrzaniu (rys. 1). W próbkach wody w których do utleniania Fe(II) stosowano  $\text{KMnO}_4$  nie stwierdzono wpływu wartości współczynnika  $D$ , zmieniającego się w zakresie od 1,0 do 3,0 na skuteczność utleniania Fe(II) do Fe(III) (rys. 1). Podobne zależności stwierdzono również we wcześniejszych badaniach przeprowadzonych przez Krupińską i Świdorską z użyciem wody z tego samego ujęcia [12-18].



Rys 1. Wpływ wartości współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego ( $D$ ) oraz rodzaju utleniacza na skuteczność utlenienia Fe(II) do Fe(III)  
 Fig 1. Influence of the value of the ratio of coexistence of organic substances and total iron  $D$  and the kind of oxidising agent on the rate of oxidisation of Fe(II) to Fe(III)

W próbkach wody charakteryzujących się największą wartością współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego ( $D=3,0$ ), największą skuteczność utlenienia Fe(II) do Fe(III) ( $\eta=96\%$ , przy  $\text{pH}=7,18$ ) uzyskano stosując manganian(VII) potasu, a najmniejszą po utlenianiu nadtlakiem wodoru ( $\eta=43\%$ , przy  $\text{pH}=7,11$ ). Zastosowanie  $\text{KMnO}_4$  do utleniania Fe(II) spowodowało znaczne obniżenie barwy pozornej wody, natomiast utlenianie tlenem oraz pozostałymi utleniaczami chemicznymi (nadtlenkiem wodoru oraz wodą chlorową) powodowało wyraźny wzrost barwy pozornej wody w odniesieniu do wody surowej. Analiza uzyskanych wyników badań wykazała również, że intensywność barwy pozornej oraz mętność wody po procesie napowietrzania lub utleniania utleniaczami chemicznymi (z wyjątkiem manganianu(VII) potasu) zmniejszała się wraz z rosnącą wartością współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego  $D$ . Wyniki badań dotyczące zmian barwy pozornej w wodzie przedstawiono na rys. 2

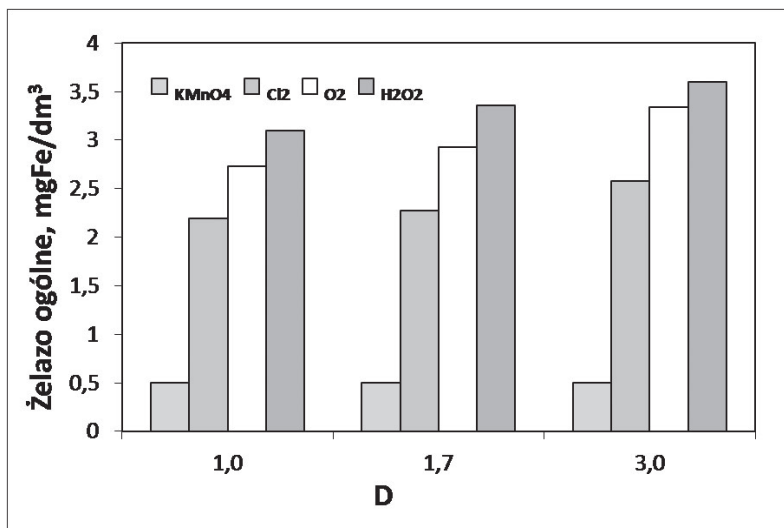


Rys 2. Wpływ wartości współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego ( $D$ ) oraz rodzaju utleniacza na barwę pozorną wody  
 Fig 2. Influence of the value of the ratio of coexistence of organic substances and total iron ( $D$ ) and the kind of oxidising agent on the colour of water

Przedstawione wyniki wskazują na hamowanie utleniania jonów Fe(II) do Fe(III) przez związki organiczne obecne w wodzie w przypadku stosowania napowietrzania, nadtlenu wodoru i wody chlorowej.

### 3.2 Skuteczność utleniania i sedymentacji

Analizauzyskanych wyników badań wykazała, że nawet w próbkach wody charakteryzujących się najmniejszą wartością współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego  $D=1$ , mimo wysokiej skuteczności utleniania Fe(II) do Fe(III) wynoszącej: ok. 96% (dla  $\text{KMnO}_4$ ), ok. 88% ( $\text{Cl}_2$ ), ok. 77% ( $\text{O}_2$ ) oraz 49% (dla  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 1 godzinna sedymentacja nie zapewniła wymaganego dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi usunięcia związków żelaza. Najniższe stężenia żelaza ogólnego w próbkach wody po utlenianiu i sedymentacji uzyskano po zastosowaniu manganianu (VII) potasu, a największe po utlenianiu nadtlakiem wodoru (rys.3).



Rys 3. Wpływ wartości współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego ( $D$ ) oraz rodzaju utleniacza na stężenie żelaza ogólnego w wodzie po sedymentacji

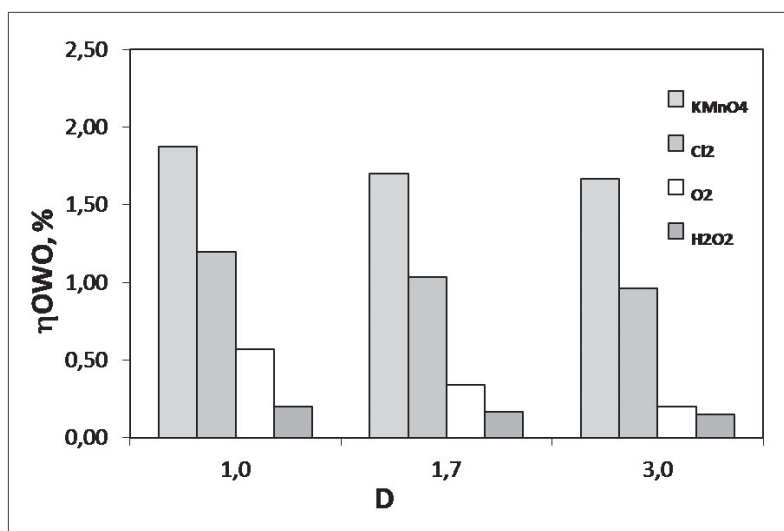
Fig 3. Influence of the value of the ratio of coexistence of organic substances and total iron ( $D$ ) and the kind of oxidising agent on the concentration of total iron in water after sedimentation

Wpływ wartości współczynnika  $D$  na stopień usuwania żelaza ogólnego był jednoznaczny tylko w przypadku zastosowania napowietrzania oraz utleniania nadtlenkiem wodoru i wodą chlorową. Wraz ze wzrostem wartości współczynnika  $D$  zmniejszała się skuteczność usuwania związków żelaza z wody (tab.2).

Tabela 2. Wpływ rodzaju utleniacza oraz wartości współczynnika  $D$  ( $OWO/Fe_{og}$ ) na skuteczność usuwania żelaza ogólnego z wody podziemnej w procesach utleniania i sedymentacji  
Table 2. Effect of the kinde of oxidising agent and coexistence ratio ( $D=TOC/Fe_{tot}$ ) on efficacy of total iron removal from groundwater after oxidisation and sedimentation

Współczynnik $D=[OWO]/[Fe_{og}]$	Skuteczność usuwania żelaza ogólnego, %			
	Rodzaj utleniacza			
	O <sub>2</sub>	KMnO <sub>4</sub>	Woda chlorowa	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1	23	86	38	12
1,7	18	86	30	6
3,0	4	86	26	3

W próbkach wody po utlenianiu manganianem (VII) potasu stwierdzono największą, 86% skuteczność usuwania związków żelaza. W przypadku stosowania tego utleniacza nie stwierdzono wpływu wartości współczynnika  $D$  na stopień usuwania żelaza ogólnego (tab.2). Potwierdzają to wcześniejsze badania Krupińskiej i Świdorskiej z użyciem wody z tego samego ujęcia [12-18]. Wszystkie próbki wody po utlenianiu i sedymentacji z wyjątkiem próbek po utlenianiu manganianem (VII) potasu charakteryzowały się większą intensywnością barwy rzeczywistej i mętnością niż woda surowa. Tylko w próbkach wody charakteryzujących się największą wartością współczynnika  $D=3$  po napowietrzaniu oraz utlenianiu nadtlenkiem wodoru barwa rzeczywista przekraczała  $15 \text{ mgPt/dm}^3$  i wynosiła  $23 \text{ mgPt/dm}^3$  (po napowietrzaniu) oraz  $27 \text{ mgPt/dm}^3$  (po utlenianiu  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Niezależnie od rodzaju stosowanego utleniacza we wszystkich próbkach wody po utlenianiu i sedymentacji mętność przekraczała 1NTU. Najmniejszą mętność 1,40 NTU stwierdzono w wodzie po utlenianiu  $\text{KMnO}_4$  charakteryzującej się najmniejszą wartością współczynnika  $D=1$ , a największą 21 NTU w wodzie po utlenianiu  $\text{H}_2\text{O}_2$  przy  $D=3$ . Analiza wyników badań wykazała również, że zmiany zawartości substancji organicznych w próbkach wody po utlenianiu i sedymentacji były minimalne, co wskazuje, że sedymentowały głównie nieorganiczne związki żelaza, a w wodzie pozostawały niepodatne na sedymentację drobno zdyspergowane barwne połączenia żelazoorganiczne. Największą skuteczność usuwania OWO wynoszącą zaledwie 1,90 % stwierdzono w wodzie o wartości współczynnika  $D=1$  po utlenianiu manganianem (VII) potasu, a najmniejszą skuteczność usuwania OWO, mieszczącą się w granicach błędów analizy, po utlenianiu nadtlenkiem wodoru dla wody o  $D=3$  (rys.4)



Rys 4. Wpływ wartości współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego ( $D$ ) oraz rodzaju utleniacza na skuteczność usuwania OWO z wody w procesie sedymentacji

Fig 4. Influence of the value of the ratio of coexistence of organic substances and total iron ( $D$ ) and the kind of oxidising agent on the efficiency of removing TOC in the sedimentation



Największa efektywność oczyszczania wody po zastosowaniu  $\text{KMnO}_4$  była prawdopodobnie spowodowana właściwościami adsorpcyjnymi wytracającego się  $\text{MnO}_2$  w stosunku do żelaza i substancji organicznych, a także poprawiającego właściwości sedymentacyjne powstałych produktów utleniania. Usuwanie związków manganu z wody (na poziomie ok. 15%) w procesach utleniania i sedymentacji stwierdzono tylko w wodzie po utlenianiu  $\text{KMnO}_4$  charakteryzującej się najmniejszą wartością współczynnika  $D=1$ . W próbkach wody o  $D=1,7$  i  $D=3,0$  po utlenianiu manganianem (VII) potasu stwierdzono wzrost stężenia manganu od 6 do 65% w stosunku do stężenia manganu w wodzie surowej. Wzrost stężenia manganu prawdopodobnie był efektem wprowadzaniego manganu wraz  $\text{KMnO}_4$ . W pozostałych próbkach wody po napowietrzaniu oraz utlenianiu pozostałymi testowanymi utleniaczami chemicznymi niezależnie od wartości współczynnika  $D$  w wodzie surowej nie stwierdzono usuwania manganu z wody. W technologii oczyszczania wód nie wyodrębnia się jednak zagadnienia usuwania manganu występującego w połączeniach ze związkami organicznymi, a informacje na temat wiązania jonów manganu z ligandami organicznymi nie są jednoznaczne [9-11]. Pogorszenie efektów utleniania manganu w wodach zawierających substancje organiczne zdaniem wielu autorów [10] jest spowodowane zużyciem odpowiedniej ilości utleniaczy przez związki organiczne, a więc pogorszeniem warunków utleniających, a nie tworzeniem połączeń manganooorganicznych. Zakres przeprowadzonych badań, nie wykazał wpływu stężenia substancji organicznych w wodzie surowej na skuteczności usuwania związków manganu z wody w procesach utleniania i sedymentacji z wyjątkiem próbek wody w których do utleniania stosowano manganian(VII) potasu.

#### 4. Wnioski

Analiza uzyskanych wyników badań wykazała, że:

- Skuteczność utleniania  $\text{Fe(II)}$  do  $\text{Fe(III)}$  zależała od rodzaju stosowanego utleniacza, a przydatność badanych utleniaczy zmniejszała się zgodnie z szeregiem: manganian(VII) potasu > woda chlorowa > tlen rozpuszczony > nadtlenek wodoru.
- Wraz ze zwiększającą się wartością współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego  $D$  zmniejszała się skuteczność utleniania  $\text{Fe(II)}$  do  $\text{Fe(III)}$ , co było szczególnie widoczne po procesie napowietrzania. Prawidłowości takiej nie stwierdzono stosując do utleniania manganian(VII) potasu.
- W próbkach wody po utlenianiu manganianem (VII) potasu i sedymentacji stwierdzono największą skuteczność usuwania związków żelaza z wody. Jednak tylko po napowietrzaniu oraz utlenianiu nadtlakiem wodoru i wodą chlorową wraz ze wzrostem wartości ilorazu  $\text{OWO/Feog}$  w wodzie surowej zmniejszała się skuteczność usuwania związków żelaza.
- Niezależnie od rodzaju stosowanego utleniacza zmiany zawartości substancji organicznych w próbkach wody po utlenianiu i sedymentacji były minimalne, co wskazuje, że sedymentowały głównie nieorganiczne związki żelaza, a w wodzie pozostawały niepodatne na sedymentację drobno zdyspergowane barwne połączenia żelazoorganiczne.

- Największa, ale niewystarczająca skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody po utlenianiu manganianem(VII) potasu była prawdopodobnie spowodowana właściwościami adsorpcyjnymi wytrącającego się  $MnO_2$  w stosunku do żelaza i substancji organicznych, a także poprawiającego właściwości sedymentacyjne powstałych produktów utleniania.
- Niezależnie od rodzaju stosowanego utleniacza oraz wartości ilorazu OWO/Feog w wodzie surowej nie uzyskano wymaganej dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi skuteczności usuwania związków żelaza i manganu.

## Bibliografia

- 1) Albrektiene, R., Rimeika, M., Grazeniene R. 2014. Organic fractions and metal organic complexes in the groundwater. 22–23 May 2014. Vilnius, Lithuania Selected Papers. Article number: enviro.2014.070 (Conference proceedings; 9)
- 2) Ficek, K., Vella P. *Potassium permanganate the oxidation solution to many water treatment problems.* 11-13 September 2000. Kraków, Poland (Conference proceedings)
- 3) Chang, C.Y., Hsieh, Y.H., Lin, Y.M, et al. 2001. The organic precursors affecting the formation of disinfection by-products with chlorine dioxide. *Chemosphere*, 2001, 44, 1153-1158
- 4) Ciupa R., Dzienis L. Zastosowanie  $KMnO_4$  i  $ClO_2$  do usuwania organicznych form żelaza i manganu z wód podziemnych, *Ochrona Środowiska* 1996, 1(60) 25-26
- 5) Dąbrowska, A., Świetlik, J., Nawrocki, J. Formation of aldehydes upon  $ClO_2$  disinfection. *Water Research* 2003, 37(5) 1161-1169
- 6) Dojlido, J., Dmitruk, U., Żmigrodzka, M., Zaleska, B. Występowanie kwasów halogenooctowych (HAA) podczas uzdatniania wody w Wodociągu Centralnym w Warszawie. *Ochrona Środowiska* 2004, 26(1) 9-12.
- 7) Frimmel, F. H. Untersuchungen zur Komplexbildung des Eisens mit Humin stoffen eines Gewässers. *Vom Wasser*, 1979, 53, 243-247
- 8) Knocke, W.R. i inni. Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide, *JAWWA*, 1991, 6 80-87
- 9) Knocke, R.W., Conley, L., Van Benschoten, J.E. Impact of dissolved organic carbon on the removal of iron during water treatment. *Water Research*, 1992, 26 (11) 1515-1522
- 10) Kowal A.L., Świdzka-Bróż, M. Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe: PWN, 2007
- 11) Kowalski T. Nadmanganian potasu jako utleniacz i flokulant w oczyszczaniu wody. *Ochrona Środowiska*, 1994, 3-4(54-55) 29-32
- 12) Krupińska, I. Swidzka-Bróż, M. Wpływ substancji organicznych na usuwanie związków żelaza z wody w procesach utleniania i sedymentacji. *Ochrona Środowiska*, 2008, 30(1) 3-7
- 13) Krupińska, I. Potassium permanganate as an oxidizing and flocculating agent in groundwater treatment. *Civil and Environmental Engineering Reports*, 2011, 6, 75-88
- 14) Krupińska, I. Problemy związane z występowaniem substancji humusowych w wodach podziemnych. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego seria Inżynieria Środowiska*, 2012, 148(28) 55-67

- 15) Krupińska, I. Przydatność koagulacji w oczyszczaniu wody podziemnej. *Annual Set the Environmental Protection*, 2012, 491-501
- 16) Krupińska, I., Kowalczyk, W., Szczepaniak, G. Wpływ wartości współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego w wodzie podziemnej na skuteczność jej oczyszczania. *Ochrona Środowiska*, 2013, 35(3) 27-34
- 17) Krupińska, I. *Effect of the type of aluminium coagulant on effectiveness at removing pollutants from groundwater in the process of coagulation*. 22–23 May 2014. Vilnius, Lithuania Selected Papers. Article number: enviro. 2014.082 (Conference proceedings; 9)
- 18) Krupińska, I. Wpływ temperatury i pH na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej w procesie koagulacji. *Ochrona Środowiska*, 2015, 37(3) 35-42
- 19) Macioszczyk, A., Dobrzyński, D. Hydrogeochemia strefy aktywnej wód podziemnych. Wydawnictwo Naukowe: PWN, 2002
- 20) Nawrocki, J., Biłozor S., Kalkowska, I. Uboczne produkty utleniania domieszek wód. *Ochrona Środowiska*, 1993, 3(50) 37-40
- 21) [21] Nawrocki, J., Biłozor S. Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne. Wydawnictwo Naukowe: PWN, 2010
- 22) Pandey, A.K., Pandey, S.D., Mstra, V. Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000, 47, 195-200
- 23) Lytle, D.A., Magnuson, M., Snoeyink, V.L. Effect of oxidants on the properties of Fe(III) particles and suspensions formed from the oxidation of Fe(II). *Journal American Water Works Association*, 2004, 96( 8) 112–124
- 24) Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [Dz.U. z dn. 27 listopada 2015r. poz. 1989]
- 25) Stępnia, L., Kępa, U., Stańczyk-Mazanek, E. The research on the possibility of ultrasound field application in iron removal of water. *Desalination*, 2008, 223, 180–186
- 26) Świdarska-Bróż, M. Wybrane problemy w oczyszczaniu wody do picia i na potrzeby gospodarcze. *Ochrona Środowiska*, 1999, 3(74) 7-12
- 27) Świdarska-Bróż, M., Wolska, M. Zmiany zawartości substancji organicznych w wodzie w procesie utleniania chemicznego. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2011, 14(2) 111-120

