

Aleksandra KONKOL¹, Izabela KRUPIŃSKA²,
Zofia SADECKA³

ABSOLWENTKA UNIWERSYTETU ZIELONOGÓRSKIEGO
INSTYTUT INŻYNIERII ŚRODOWISKA¹

INSTYTUT INŻYNIERII ŚRODOWISKA
UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI^{2,3}

WPŁYW RODZAJU I DAWKI UTLENIACZA CHEMICZNEGO NA SKUTECZNOŚĆ USUWANIA POŁĄCZEŃ ŻELAZOORGANICZNYCH Z WODY PODZIEMNEJ

THE INFLUENCE OF TYPE AND DOSE OF CHEMICAL
OXIDANT ON THE EFFECTIVENESS OF REMOVAL FERRO-
ORGANIC COMPOUNDS FROM GROUNDWATER

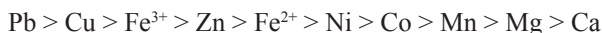
The Article shows and discusses the results of research concerning the influence of different types and doses of a chemical oxidant (potassium manganite (VII), hydrogen peroxide and chlorine water) on the effectiveness of removal of ferro-organic compounds from groundwater. The analysis of results showed that, independently from the dose of the oxidant in use, the $KMnO_4$ oxidant had the best efficacy in the treatment of groundwater from ferro-organic compounds, while the least effective was hydrogen peroxide oxidant. Increasing the dose of an oxidant, independently from the type of the oxidant in use, didn't contribute directly to increasing the efficiency of pollution removal. Application of chemical oxidation and sedimentation process didn't provide the appropriate parameters for water intended for human consumption due to the total amount of iron, manganese and turbidity.

Keywords: groundwater, ferro-organic compounds, chemical oxidation

1. Wprowadzenie

W wodach podziemnych, w których występują substancje organiczne i jony metali, w tym przede wszystkim żelazo, mogą się tworzyć połączenia żelazoorganiczne. Podstawowe znaczenie podczas tworzenia kompleksów żelazoorganicznych mają kwasy humusowe, które łatwo reagują z jonami żelaza, a także ich akwakompleksami, tworząc stabilne barwne połączenia [1,22].

Na podstawie szeregu podatności metali do tworzenia połączeń z kwasami humusowymi [15]:



można stwierdzić, że zarówno jony Fe^{3+} jak i jony Fe^{2+} tworzą stosunkowo trwałe kompleksy [8,10,15,25]. Stopień dyspersji połączeń żelaza z substancjami organicznymi i ich stabilność w wodzie zależą od wartości ilorazu stężeń ligandu organicznego do metalu w kompleksie. Wraz ze wzrostem stężenia substancji organicznych zwiększa się stabilność oraz stopień dyspersji połączeń żelazoorganicznych, a tym samym zmniejsza się możliwość ich usuwania w konwencjonalnym układzie technologicznym oczyszczania wody podziemnej: napowietrzanie, sedymentacja i filtracja [7,8,10,11,15,19,27]. Dane literaturowe [9,24] podają, że wzrost wartości OWO z 2,9 do 8,9 mgC/dm³ powoduje wydłużenie czasu utleniania Fe^{2+} do Fe^{3+} z 5 do 45 minut. Zdaniem Krupińskiej oraz Świdzkiej Bróz [10-12,26,27] 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. W związku z tym podejmowane są różne próby intensyfikacji procesu usuwania żelaza występującego w wodach podziemnych w połączeniach z ligandami organicznymi.

Jedną z metod poprawy efektywności usuwania połączeń żelazoorganicznych z wody jest zastosowanie, zamiast procesu napowietrzania, utleniaczy chemicznych [8,12] lub wspomaganie nimi procesu koagulacji [4,14,26].

Celem zastosowania utleniania przed procesem koagulacji, w przypadku gdy połączenia żelazoorganiczne występują w postaci koloidów ochronnych, jest zniszczenie ich otoczki hydrofilowej w celu zwiększenia podatności tych połączeń na usuwanie w procesie koagulacji [4,16].

Wybór rodzaju utleniacza w układzie technologicznym oczyszczania wód podziemnych zależy od formy występowania związków żelaza w wodzie [3]. Należy także uwzględnić wpływ innych parametrów, w tym przede wszystkim temperatury i pH. [16]. Praktyczne zastosowanie procesu utleniania w przypadku oczyszczania wód podziemnych wymaga także oprócz doboru odpowiedniego utleniacza, określenia jego dawki oraz sposobu prowadzenia procesu w warunkach technologicznych [2,13].

W technologii oczyszczania wód podziemnych zawierających substancje organiczne wykorzystuje się szereg utleniaczy chemicznych [15-17], takich jak: manganian(VII) potasu, tlenek chloru(IV) oraz nadtlenek wodoru czy ozon wspomagany promieniowaniem UV.

W przypadku oczyszczania wód podziemnych zawierających substancje organiczne i związki żelaza, jako utleniacze nie powinny być stosowane związki chloru z uwagi na powstawanie bardzo trudno sedymentujących produktów utleniania o charakterze koloidalnym oraz na niebezpieczeństwo powstawania chlorowanych związków organicznych, w tym THM. W przypadku oczyszczania wód podziemnych zawierających substancje organiczne nieefektywny jest również nadtlenek wodoru w głównej mierze ze względu na pH wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi oraz stosunek molowy reagentów biorących udział w reakcji. Stwierdzono, że optymalny zakres pH do przebiegu reakcji Fentona mieści się w zakresie pH 2-4, natomiast ilości poszczególnych reagentów zależą od rodzaju rozkładanego związku organicznego [13,21,18].

Mimo wysokiej skuteczności w usuwaniu substancji organicznych, metoda ta nie jest stosowana w oczyszczaniu wody przeznaczonej do spożycia. Przyczyną jest wymagane zakwaszanie wody, a także konieczność usuwania jonów Fe^{3+} [8]. Utlenianie domieszek wód zawierających połączenia żelazoorganiczne za pomocą H_2O_2 jest również dyskusyjne, ponieważ mechanizm utleniania polega na rozfrakcjonowaniu dużych cząstek organicznych (najczęściej substancji humusowych) na mniejsze [25]. Nadtlenek wodoru powoduje zniszczenie wiązań sprzężonych warunkujących barwę kwasów humusowych, ale nie jest to jednoznaczne z rozbiem kompleksów i uwolnieniem do roztworu jonów Fe^{2+} , a przede wszystkim usunięciem ligandów organicznych z wody.

Do utleniania jonów Fe^{2+} występujących w połączeniach żelazoorganicznych zalecane jest stosowanie manganianu(VII) potasu [8,11,27]. Dawkowanie KMnO_4 zapewnia znacznie lepsze efekty sedymentacji powstających w wyniku utleniania aglomeratów żelazoorganicznych [11,16,27] w porównaniu z zastosowaniem nadtlenu wodoru i utleniaczy chlorowych. W badaniach przeprowadzonych przez Knocke [4,5] wykazano, że podczas utleniania KMnO_4 powstający tlenek manganu (IV) nie przyczynia się do obniżenia zawartości kwasów humusowych (wyrażonych jako RWO). Kwasy te, zdaniem Knocke [4,5], usuwane są w procesach sorpcji na koloidalnym wodorotlenku żelaza (III). Zdaniem wielu autorów [8,11,26,27], manganian(VII) potasu zwiększa skuteczność usuwania żelaza, manganu i substancji organicznych z wód podziemnych, ze względu na właściwości sorpcyjne i katalityczne wytrącającego się MnO_2 .

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych dotyczące wpływu dawki i rodzaju utleniacza chemicznego na skuteczność usuwania połączeń żelazoorganicznych z wody podziemnej, a tym samym na efektywność jej oczyszczania.

2. Cel i metodyka badań

Celem badań było określenie wpływu rodzaju i dawki utleniacza chemicznego na skuteczność usuwania związków żelazoorganicznych z wody podziemnej w procesach utleniania i sedymentacji. W badaniach jako utleniacze stosowano: nadtlenek wodoru, wodę chlorową i KMnO_4 . Związki te dawkowano w postaci wodnych roztworów, a ich dawki wyrażono w mg/dm^3 i zmieniano w przedziale od dawki stechiometrycznej D_{stech} do $2D_{\text{stech}}$. Dawkę stechiometryczną określano w stosunku do stężenia Fe^{2+} w wodzie surowej. Proces utleniania chemicznego prowadzono w próbkach wody podziemnej o objętości 1 dm^3 . Po dodaniu utleniaczy próbki wody poddawano 25 min. procesowi flokulacji (przy prędkości obrotowej mieszadeł 30 obr/min), a następnie 1h sedymentacji. Substratem do badań była woda podziemna o podwyższonej zawartości substancji organicznych (OWO od 3,82 do 4,80 mgC/dm^3 , RWO od 3,40 do 4,15 mgC/dm^3). Stężenie żelaza ogólnego wynosiło od 2,59 do 4,22 mgFe/dm^3 , związków manganu od 0,10 do 0,34 mgMn/dm^3 , a żelaza występującego w postaci połączeń żelazoorganicznych od 0,27 do 1,69 mgFe/dm^3 . próbki wody podziemnej charakteryzowały się także podwyższoną barwą (Bp do 28 mgPt/dm^3 , Brz do 11 mgPt/dm^3) i mętnością (do 14,80 NTU). Zakresy wartości wybranych wskaźników fizyczno-chemicznych w wodzie surowej przedstawiono w tabeli 1.

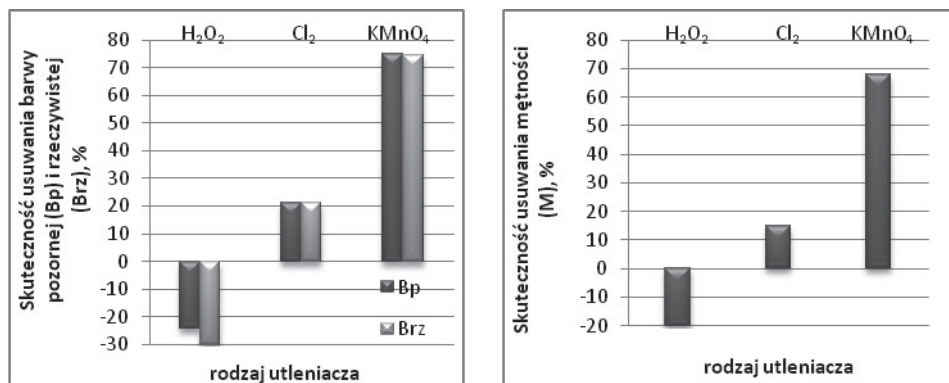
Tab 1. Skład fizyczno-chemiczny wody podziemnej
 Tab 1. Physicochemical parameters of the groundwater

Wskaźnik	Jednostka	Wartość		
		Minimalna	Średnia	Maksymalna
Temperatura	°C	12,50	14,97	18,10
pH	-	7,23	-	7,53
Tlen rozpuszczony	mgO ₂ /dm ³	0,98	1,34	2,40
Barwa pozorna	mgPt/dm ³	4	17	28
Barwa rzeczywista	mgPt/dm ³	2	8	11
Mętność	NTU	2,00	7,14	14,80
Żelazo ogólne	mgFe/dm ³	2,59	3,18	4,22
Żelazo(II)	mgFe/dm ³	1,21	2,57	3,91
Żelazo(III)	mgFe/dm ³	0,05	0,61	2,35
Żelazo ogólne po mineralizacji	mgFe/dm ³	3,21	4,08	5,64
Żelazo ogólne w połączeniach żelazoorganicznych	mgFe/dm ³	0,27	0,90	1,69
Mangan	mgMn/dm ³	0,10	0,22	0,34
Zasadowość M	mval/dm ³	3,20	3,39	3,80
OWO	mgC/dm ³	3,82	4,24	4,80
RWO	mgC/dm ³	3,40	3,77	4,15

Jako kryterium skutecznego oczyszczania wody, przyjęto obniżenie wartości wskaźników jakości wody w procesach utleniania i sedymentacji, do wartości dopuszczalnych, określonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [23]. W wodzie surowej oraz oczyszczonej wykonywano oznaczenia wskaźników fizyczno-chemicznych przedstawione w tabeli 1. Barwę rzeczywistą oraz RWO oznaczano w próbkach wody po filtracji przez sącdek o średnicy porów 0,45 μm. Stężenie żelaza (III) obliczano jako różnicę między stężeniem żelaza ogólnego, a stężeniem żelaza(II). Żelazo ogólne występujące w połączeniach żelazoorganicznych obliczano jako różnicę pomiędzy stężeniem żelaza ogólnego w próbkach po mineralizacji, a stężeniem żelaza ogólnego w próbkach bez mineralizacji.

3. Omówienie wyników badań

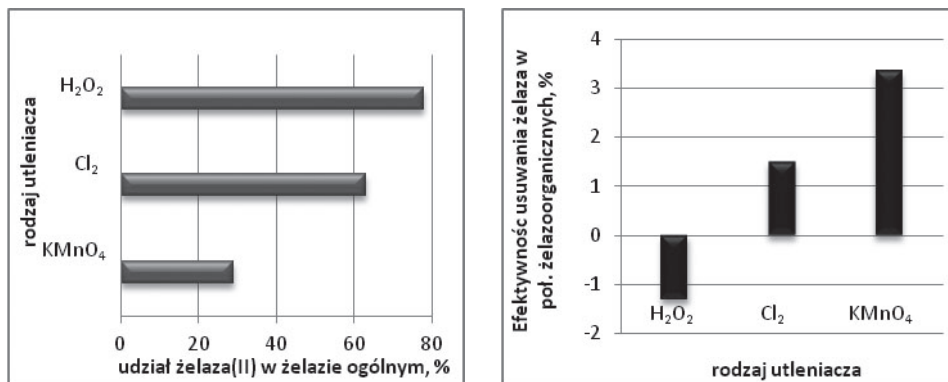
O usuwaniu z wody połączeń żelazoorganicznych oraz pozostałych zanieczyszczeń w głównej mierze decydował rodzaj stosowanego utleniacza. Niezależnie od rodzaju utleniacza nie udało się uzyskać odpowiedniej dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi mętności. W przypadku barwy rzeczywistej i pozornej (Brz, Bp), jedynie po zastosowania KMnO₄ uzyskano w wodzie barwę akceptowalną [23]. Zastosowanie jako utleniacza nadtlenu wodoru spowodowało natomiast zwiększenie tych parametrów (Bp, Brz i M) w porównaniu z wodą surową (1a,b).



Rys 1. Wpływ rodzaju utleniacza chemicznego (D_{stoch}) na skuteczność usuwania barwy pozornej i rzeczywistej (a) oraz mętności (b) z wody podziemnej

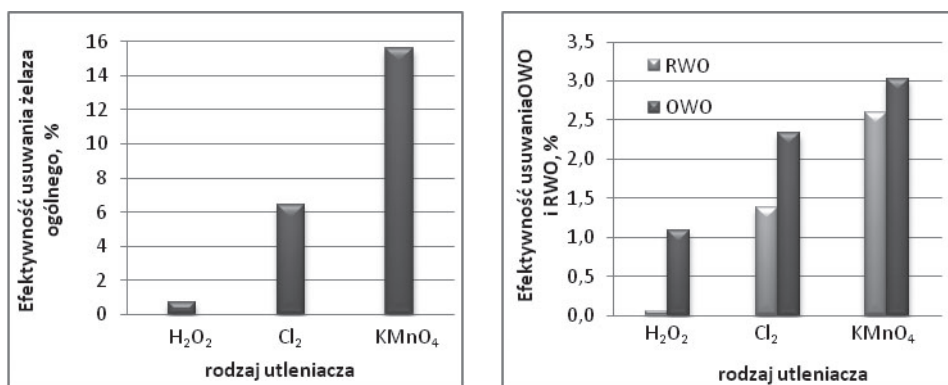
Fig 1. The influence of type of chemical oxidant (D_{stoch}) on the effectiveness of removal color of actual and apparent (a) and also turbidity (b) from groundwater

Wzrost intensywności barwy i mętności w wodzie, tylko po utlenianiu H₂O₂ może świadczyć o powstawaniu dodatkowych, drobno zdyspergowanych barwnych aglomeratów żelazoorganicznych (rys. 1a,b). W wyniku zastosowania utleniania H₂O₂ uzyskano także najmniejszą skuteczność obniżenia stężenia żelaza ogólnego ($\eta=0,7\%$) (rys.3a) oraz związków organicznych ($\eta_{OWO}=1,1\%$) (rys.3b). Potwierdzają to doniesienia literaturowe [20,24], które podają, że zastosowanie H₂O₂ jako utleniacza powoduje najmniejszą skuteczność obniżenia barwy, mętności oraz usuwania związków żelaza, w tym żelaza ogólnego występującego w połączeniach żelazoorganicznych. Przedstawione na rys. 1-3 wyniki badań wykazują, że najlepsze efekty usuwania zanieczyszczeń uzyskano po zastosowaniu manganianu(VII) potasu, który zapewnił prawie 75% skuteczność obniżenia barwy (Brz, Bp). Podobnie jak w przypadku barwy, największą skuteczność usuwania żelaza ogólnego występującego w połączeniach żelazoorganicznych ($\eta=3,3\%$) (rys.2b), a także żelaza ogólnego ($\eta=15,6\%$) oraz OWO ($\eta=3,0\%$) i RWO ($\eta=2,6\%$) (rys.3b) stwierdzono po zastosowaniu KMnO₄.



Rys 2. Wpływ rodzaju utleniacza chemicznego (D_{stech}) na udział procentowy jonów Fe^{2+} w końcowym stężeniu żelaza ogólnego w wodzie (a) oraz na skuteczność usuwania z wody żelaza w połączeniach żelazoorganicznych (b)

Fig 2. The influence of type of chemical oxidant ($D_{stoich.}$) on the percentage of Fe^{2+} at a final concentration of iron in groundwater general (a) and also the effectiveness of removal from groundwater ferro-organic compound (b)



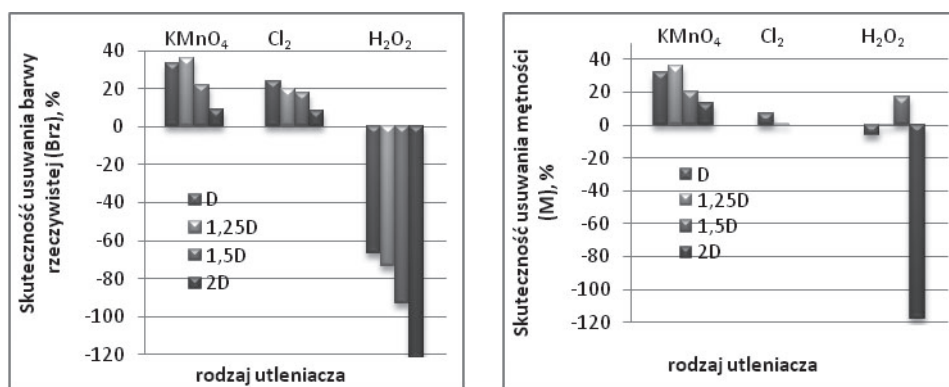
Rys 3. Wpływ rodzaju utleniacza chemicznego (D_{stech}) na skuteczność usuwania żelaza ogólnego (a) oraz związków organicznych (b) z wody podziemnej

Fig 3. The influence of type of chemical oxidant ($D_{stoich.}$) on the effectiveness of removal total iron (a) and also organic compounds (b) from groundwater

Analiza uzyskanych wyników badań wykazała również, że największa skuteczność usuwania OWO (rys.3b) po utlenianiu KMnO₄ mogła być spowodowana brakiem wzrostu pH oraz wytrącającym się tlenkiem manganu(IV). Wzrost pH ≥ 8 zwiększa bowiem stopień dysocjacji substancji organicznych i zmniejsza tym samym skuteczność usuwania substancji organicznych w procesie sedymentacji [10,11,27].

Pomimo lepszych efektów oczyszczania wody po utlenianiu wodą chlorową ($\eta_{\text{Fe}_{\text{og}}} = 6,4\%$, $\eta_{\text{OWO}} = 2,3\%$, $\eta_{\text{RWO}} = 1,4\%$) niż po utlenianiu nadtlenkiem wodoru (rys.1-3), zastosowanie wody chlorowej nie zapewniło parametrów odpowiednich dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi ze względu na żelazo ogólne ($0,2 \text{ mgFe/dm}^3$), mangan ($0,05 \text{ mgMn/dm}^3$) i mętność (1NTU) [23]. Mimo stosunkowo dużej efektywności utleniania Fe^{2+} do Fe^{3+} wodą chlorową (ok. 65%), proces 1-godzinnej sedymentacji nie zapewnił wystarczającego usuwania związków żelaza z wody podziemnej, a obniżenie stężenia substancji organicznych było bardzo małe (rys.3b). Produkty utleniania były drobno zdyspergowane, a w wodzie po sedymentacji pozostały głównie związki żelaza(III) tworzące z pozostałymi w wodzie substancjami organicznymi, połączenia żelazoorganiczne (rys.2b). Niezależnie od rodzaju stosowanego utleniacza chemicznego, z wyjątkiem KMnO_4 , nie stwierdzono usuwania manganu z wody. W próbkach wody po utlenianiu manganianem(VII) potasu i 1 h sedymentacji stopień usuwania manganu wynosił zaledwie 12%.

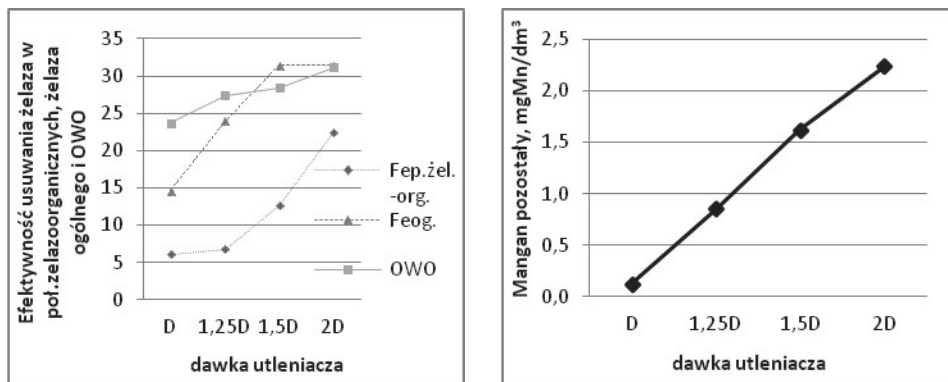
W badaniach nie wykazano jednoznacznego wpływu zwiększonej dawki stosowanych utleniaczy na skuteczność usuwanych zanieczyszczeń.



Rys 4. Wpływ rodzaju i dawki (D_{stech} - $2D_{\text{stech}}$) utleniacza na skuteczność usuwania barwy rzeczywistej (a) i mętności (b) w procesie utleniania i sedymentacji

Fig 4. The influence of type and dose (D_{stoch} - $2D_{\text{stoch}}$) on the effectiveness of removal actual color (a) and turbidity (b) after oxidation and sedimentation

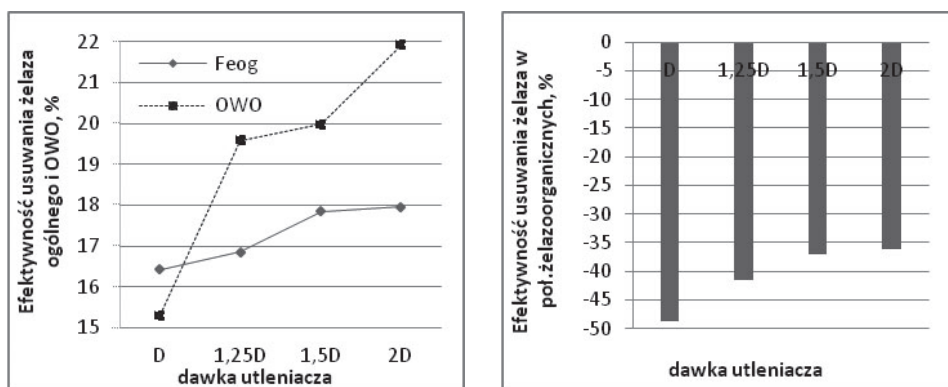
W przypadku manganianu(VII) potasu najniższą barwę (Brz, Bp) oraz mętność uzyskano stosując dawkę równą 1,25 dawki stechiometrycznej (rys.4a,b). Jednak największą skuteczność usuwania związków organicznych ($\eta_{\text{OWO}} = 31,1\%$), żelaza ogólnego ($\eta = 31,4\%$) oraz kompleksów żelazoorganicznych ($\eta = 22,5\%$) uzyskano w próbkach wody z podwójną dawką stechiometryczną KMnO_4 (rys.5a). Mogło to być spowodowane powstawaniem coraz większej ilości MnO_2 działającego jako adsorbent i obciążnik dla powstałych w wyniku utleniania trudno sedymentujących aglomeratów [3,8,11,15,16,20,26,27]. Efektywność utleniania żelaza(II) do żelaza(III) w zakresie dawek 1,25-2,0 D_{stech} była taka sama i wynosiła 78%. Zastosowanie stechiometrycznej dawki KMnO_4 spowodowało obniżenie stężenia manganu w oczyszczanej wodzie o ok. 14%. Wyniki badań wykazały, że wraz ze wzrostem dawki manganianu(VII) potasu, powyżej dawki stechiometrycznej, zwiększało się stężenie manganu pozostałego w oczyszczonej wodzie (rys.5b). Podobną prawidłowość stwierdzono w badaniach przeprowadzonych przez Krupińską na wodzie podziemnej z tego samego ujęcia [11].



Rys 5. Wpływ dawki ($D_{stoch.} - 2D_{stoch.}$) $KMnO_4$ na skuteczność usuwania żelaza w połączeniach żelazoorganicznych, żelaza ogólnego i OWO (a) oraz na końcowe stężenie manganu w wodzie (b) po procesie utleniania i sedymentacji

Fig 5. The influence of dose ($D_{stoch.} - 2 D_{Stoich.}$) of $KMnO_4$ on the effectiveness of removal from groundwater ferro-organic compound (a) and final concentration of manganese (b) after oxidation and sedimentation

Analiza wyników badań uzyskanych po utlenianiu wodą chlorową wykazała, że największą skuteczność usuwania większości zanieczyszczeń (z wyjątkiem barwy rzeczywistej i mętności) stwierdzono dla największej dawki utleniacza. Po zastosowaniu wody chlorowej w ilości odpowiadającej $2D_{stoch.}$ stwierdzono najniższą barwę pozorną, oraz stężenie żelaza ogólnego, a także RWO i OWO w wodzie (rys.6a).

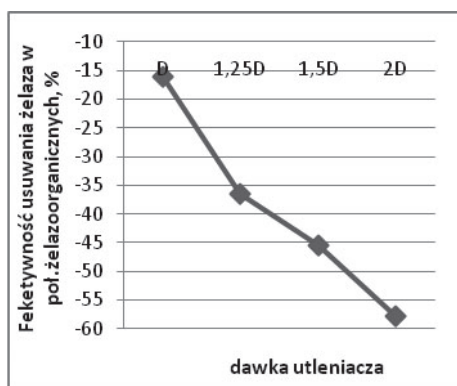


Rys 6. Wpływ dawki Cl_2 na skuteczność usuwania żelaza ogólnego i OWO (a) oraz żelaza ogólnego w połączeniach żelazoorganicznych (b) w procesie utleniania i sedymentacji

Fig 6. The influence of dose of Cl_2 on the effectiveness of removal from groundwater ferro-organic compound (a) and total iron and TOC (b) after oxidation and sedimentation

Zastosowanie wody chlorowej jako utleniacza powodowało wzrost stężenia kompleksów żelazoorganicznych (rys.6b), w odniesieniu do wody surowej. Wraz ze wzrostem dawki Cl_2 z $D_{\text{stech.}}$ do $2D_{\text{stech.}}$ zmniejszała się barwa pozorna oczyszczonej wody (rys.4b) oraz zwiększała się skuteczność usuwania OWO (rys.6a).

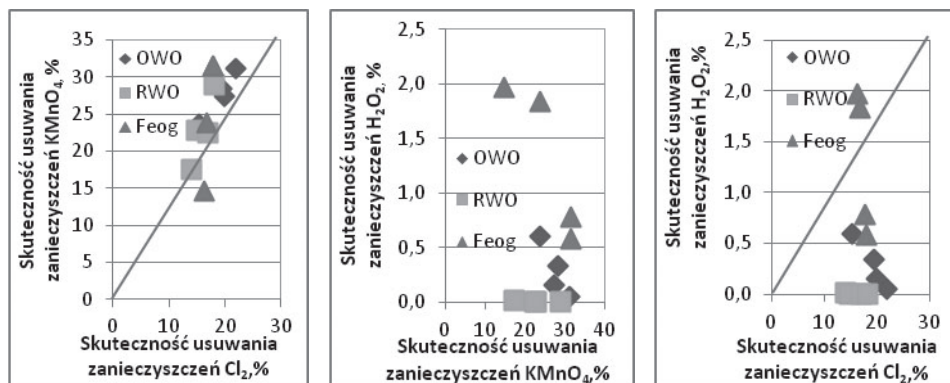
Zastosowanie nadtlenu wodoru w ilości stechiometrycznej w stosunku do Fe^{2+} spowodowało uzyskanie najniższej barwy rzeczywistej (rys.4a), najniższego stężenia żelaza ogólnego, żelaza ogólnego występującego w połączeniach żelazoorganicznych (rys.7), żelaza(II) oraz OWO. Zwiększanie dawki nadtlenu wodoru do $2D_{\text{stech.}}$ wpływało na obniżenie skuteczności usuwania zanieczyszczeń. Mogło to być spowodowane rozfrakcjonowaniem większych aglomeratów na mniejsze, gorzej sedymentujące. Hipotezę potwierdzał wzrost stężenia kompleksów żelazoorganicznych (rys.7) oraz RWO w oczyszczonej wodzie wraz ze wzrostem dawki H_2O_2 .



Rys 7. Wpływ dawki ($D_{\text{stech.}}$ - $2D_{\text{stech.}}$) H_2O_2 na skuteczność usuwania żelaza ogólnego w połączeniach żelazoorganicznych w procesie utleniania i sedymentacji

Fig 7. The influence of dose ($D_{\text{stoch.}}$ - $2D_{\text{Stoch.}}$) of H_2O_2 on the effectiveness of removal ferro-organic compound after oxidation and sedimentation

Analiza skuteczności usuwania zanieczyszczeń z wody po utlenianiu H_2O_2 , Cl_2 i KMnO_4 wykazała, że największą skuteczność uzyskano po zastosowaniu manganianu (VII) potasu bez względu na dawkę utleniacza (rys. 8a,b,c). Najniższą skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody, niezależnie od dawki, uzyskano w przypadku gdy jako utleniacz stosowano nadtlenek wodoru (rys.8a,b,c).



Rys 8. Porównanie przydatności utleniaczy chemicznych: KMnO_4 i Cl_2 (a), H_2O_2 i KMnO_4 (b) oraz H_2O_2 i Cl_2 (c) w usuwaniu zanieczyszczeń
 Fig 8. The influence of chemical oxidant: KMnO_4 and Cl_2 (a), H_2O_2 and KMnO_4 (b) and H_2O_2 and Cl_2 (c) of pollution removal

4. Wnioski

- Skuteczność usuwania żelaza i związków organicznych z wody podziemnej w procesach utleniania i sedymentacji zależała od rodzaju i dawki stosowanego utleniacza.
- Spośród testowanych utleniaczy najefektywniejszy był manganian(VII) potasu, a najmniej skuteczny nadtlenek wodoru.
- Największa skuteczność usuwania zanieczyszczeń po zastosowaniu KMnO_4 była prawdopodobnie spowodowana powstawaniem MnO_2 , który działając jako obciążnik i adsorbent poprawiał właściwości sedymentacyjne aglomeratów żelazoorganicznych.
- Wraz ze wzrostem dawki nadtlenu wodoru zmniejszała się efektywność usuwania OWO, żelaza oraz barwy, a także stwierdzono wzrost stężenia kompleksów żelazoorganicznych, co prawdopodobnie było spowodowane rozfrakcjonowaniem dużych cząstek organicznych na mniejsze, o czym świadczył również wzrost stężenia RWO w wodzie po utlenianiu H_2O_2 .
- Niezależnie od rodzaju i dawki stosowanego utleniacza nie uzyskano wymaganego dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi stężenia związków żelaza, manganu oraz mętności.

Bibliografia

- 1) Anielak A. M. Examples of the application of electrokinetic potential in environmental engineering. *Environmental Engineering Studies, Polish Research on the way to the EU, Kluwer Academic/Plenum Publishers*, New York, 2003, 421-431
- 2) Ciupa R., Dzienis L. Zastosowanie KMnO_4 i ClO_2 do usuwania organicznych form żelaza i manganu z wód podziemnych. *Ochrona Środowiska*, 1996, 66, 25-26
- 3) Chang Ch.Y. i in. The organic precursors affecting the formation of disinfection by products with chlorine dioxide, *Chemosphere*, 2001, 44, 1153
- 4) Gumińska J. Zastosowanie wstępnego utleniania i korekty pH do usuwania substancji organicznych z wód miękkich. *Ochrona Środowiska*, 2004, 26 (4) 9-13
- 5) Knocke W. R. et. al. Kinetics of manganese and Iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide. *Journal AWWA*, 1991, 6, 80-87
- 6) Knocke W. R., Shorney H. L., Bellay J. D. Examining the reactions between soluble iron, DOC and alternative oxidants during conventional treatment. *Journal AWWA*, 1994, 1, 117-127
- 7) Konkol A. Wpływ wybranych parametrów technologicznych na przebieg i skuteczność procesu koagulacji w oczyszczaniu wód. *Praca dyplomowa inżynierska*, Uniwersytet Zielonogórski, 2014
- 8) Kowal A. L., Świdarska-Bróż M. Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. *PWN*, Wrocław, 2007
- 9) Kowalski T. Zastosowanie aktywnych złóż dolomitowych do oczyszczania wód powierzchniowych. *Ochrona Środowiska*, 1992, 1(45) 21-25
- 10) Krupińska I. Formy połączeń żelazoorganicznych w wodach podziemnych. Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych. T. 3. / red. Z. Sadecka i in. *Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Zielonogórskiego*, Zielona Góra, 2009, 219-226
- 11) Krupińska I. Potassium permanganate as an oxidizing and flocculating agent in groundwater treatment. *Civil and environment al engineering reports*, 2011, 6 75-88
- 12) Krupińska I. Przydatność koagulacji w oczyszczaniu wody podziemnej. *Annual Set the Environmental Protection*, 2012, 14 491-501
- 13) Lewkiewicz - Małysa A., Winid B. Redukcja zanieczyszczeń węglowodorowych przy zastosowaniu metod chemicznych. *Nafta Gaz*, 2010, 27 (1-2) 241-250
- 14) 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.
- 15) Nawrocki J. Uzdatnianie wody Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne Część 1. *PWN*, Warszawa, 2002
- 16) Nawrocki J., Biłozor S. Uzdatnianie wody, Procesy chemiczne i biologiczne. *PWN*, Warszawa-Poznań, 2000
- 17) Nawrocki J., Biłozor S., Kalkowska I. Uboczne produkty utleniania domieszek wód, *Ochrona Środowiska*, 50 (1993) 37-40
- 18) Nowicki L., Godola M. Zaawansowane techniki utleniania w ochronie środowiska. Pod redakcją Larzyckiego R., Polska Akademia Nauk, Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź, 2002
- 19) Perchuć M. Współdziałanie żelaza i kwasów humusowych w kształtowaniu sposobu uzdatniania barwnych wód podziemnych. *Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej*, Warszawa, 2004

- 20) Rak M., Świdarska-Bróż M. Możliwość minimalizacji niepożądanych skutków procesu koagulacji siarczanem glinu. *Ochrona Środowiska*, 2001, 3(82) 13-16
- 21) Rarata G., Surmacz Paweł: Nadtlenek wodoru klasy HTP jako uniwersalne medium napędowe oraz utleniacz. *Prace instytutu lotnictwa*, 2009, 202 125-158
- 22) Rosińska A., Rokocz K. Rola biodegradowalnej materii organicznej w procesie dezynfekcji wody. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2013, 16 (4) 511-521
- 23) Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi
- 24) Singer P.C., Borchardt J.H. i in. The effects of permanganate pretreatment on thirhalomethane formation in drinking water. *Journal AWWA*, 1980, 72 (10) 573-578
- 25) Stępnia L., Kępa U., Stańczyk - Mazanek E. The research on the possibility of ultrasound fi eld application in iron removal of water. *Desalination*, 2008, 223, 180-186
- 26) Świdarska-Bróż M., Krupińska I. Wpływ napowietrzania i chemicznego utleniania na skuteczność koagulacji w usuwaniu zanieczyszczeń z wody podziemnej. *Ekotechnika*, 2006, 2 6—11
- 27) Świdarska-Bróż M., Krupińska I. Wpływ substancji organicznych na usuwanie związków żelaza z wody w procesach utleniania i sedymentacji. *Ochrona Środowiska*, 2008, 30(1) 3-8