

## UTILIZAREA PRE-OXIDĂRII AVANSATE ÎN PROCESUL DE OBȚINERE A APEI POTABILE ÎN SCOPUL OBȚINERII UNEI BARIERE MULTIPLE DE REDUCERE A POLUANȚILOR

Dumitru VÂJU<sup>1</sup>, Iosif BALINT<sup>2</sup>, Sorin Claudiu ULINICI<sup>1</sup>, Sever VARVARI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>S.C. ICPE-Bistrița S.A., <sup>2</sup>I.S.P.E. - Filiala Timișoara

**Abstract:** The usage of advanced pre-oxidation in the process of drinkable water making in order to obtain a bariere of pollutants reduction. The present article presents the advanced pre-oxidation water treatment stage using multiple oxidants, as a component of drinking water treatment process. The purpose of using multi-oxidants-multi-barrier at this stage is to increase the effectiveness of water depolluting chemical reactions. By this, the iron ions, the manganese, ammonia, arsenic, humic acids, pesticides, herbicides, petroleum products, waste from drugs and cosmetics can be oxidized and the reaction products will be retained in the other water treatment process stages (like filtering and clarifying). At this pre-oxidation stage, the oxygen-generated ozone is mixed into the process water, and the other oxidants, like active oxygen, hydroxyl radicals, hydrogen peroxide, chlorine ions, are electrochemically generated by medium frequency pulsed electrolysis. The multi-oxidants advanced oxidation process involves smaller doses and a reaction time interval compared to the classic ozone pre-oxidation and improves the coagulation-flocculation and water filtering process.

**Key words:** ozone, advanced oxidation, multiple oxidants, hidroxil radicals, drinking water.

### Introducere

Opțiunile de pre-tratare a apei cuprind o serie destul de diversificată de procedee începând cu simpla aerare a apei și sfârșind cu osmoza inversă. Procedeele alese trebuie să fie fiabile, să nu impună cheltuieli de investiție și exploatare exagerate și să rezolve problemele impuse de sursa de apă utilizată [1]:

- reducerea și pregătirea pentru extracție a substanțelor organice greu procesabile în procesul de potabilizare a apei (ierbicide, pesticide, acizi humici, fenoli, substanțe rezultate din consumul de medicamente);

- reducerea ionilor metalici dizolvați în sursa de apă;

- reducerea germenilor biologici și bacteriologici.

Treapta cea mai uzuală de pre-tratare a apei în vederea potabilizării acesteia, este treapta de pre-oxidare, care se face utilizând următorii oxidanți [2]:

- clorul gazos;

- aer sau oxigen cu puritatea de 80-90%, provenit de la concentratoare de oxigen din aer;

- dioxidul de clor;

- ozonul;

- oxidarea avansată (o metodă nouă recomandată pentru obținere a apei potabile dată de Asociația Internațională a Apei - IWA).

### Prezentarea proceselor din treapta de pre-oxidare avansată cu bariera multiplă

Potențialul de oxidare exprimat în electroni-volți al substanțelor utilizate în procesul de pre-tratare a apei în scopul obținerii apei potabile este redat în tabelul 1.

Termenul de oxidare avansată a poluanților din apă (AOP-inițialele în limba engleză), se atribuie acelor tipuri de reacții în care se implică specii cu un potențial ridicat de oxidare, a cărei valoare depășește potențialul de oxidare al ozonului (2.07 eV). Pentru obținerea acestui lucru se apelează la tehnicile combinate de oxidare a poluanților apei cum ar fi ozon + lumină ultravioletă sau ozon + apă oxigenată.

**Tabelul 1**

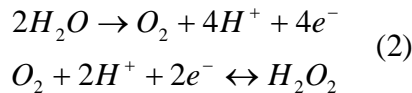
Potențialul de oxidare (eV) al substanțelor utilizate în procesul de pre-tratare a apei

Oxidant	Potențialul de oxidare (eV)
Radiații ultraviolete	3...8
Fluor	3.0
Radical hidroxilic	2.8
Oxigen atomic	2.42
Ozon	2.07
Peroxid de hidrogen (apă oxigenată)	1.78
Permanganat de potasiu	1.7
Hipoclorit de sodiu	1.49
Clor gazos	1.36
Dioxid de clor	1.27
Oxigen molecular	0.48

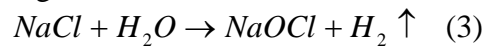
În cadrul treptei de pre-oxidare, utilizarea ozonului și a luminii ultraviolete nu se poate aplica datorită suspensiilor din apă, care împiedică propagarea radiației ultraviolete. Din această cauză singura metodă aplicabilă de pre-oxidare avansată este ozon și apă oxigenată, care prezintă dezavantajul că aceasta trebuie aprovizionată periodic. Apa oxigenată poate fi preparată la fața locului, chiar în procesul de tratare a apei, utilizând electroliza în impulsuri de medie frecvență, producându-se totodată și radicali hidroxil, așa cum este redat în relația 1:



Utilizând electroliza pulsatorie, din punct de vedere teoretic, oricare din combinațiile chimice a cărei energie de legătură este mai mică decât tensiunea aplicată între electrozi, se poate scinda și apoi oxida în prezența oxigenului dizolvat în apă. Efectul ozonului și a electronilor liberi din apă este același cu a radicalilor hidroxil din apă în prezența oxigenului dizolvat, reacția fiind reversibilă (2) [3].



În cadrul acestui proces apar, de fapt, mai multe specii intermediare, cum ar fi:  $OH^-$ ,  $OH^0$ ,  $HO_2^-$ ,  $HO_2$ , etc. Sărurile prezente în apă suferă fenomenul de electroliză rezultând în cazul clorurii de sodiu, fără diafragmă:



Ca o primă concluzie rezultă că, aplicând electroliza pulsatorie în faza de ozonizare, rezultă un complex de oxidanți, cu diferite potențiale de oxidare, care participă la reacțiile de depoluare. În treapta de ozonizare clasică, rata de consum a ozonului în apă este dată de o ecuație de gradul 1, dar utilizând un complex de oxidanți, gradul acestor reacții crește:

$$\frac{dC_{OZON}(\vec{r}, t)}{dt} = -w_{TEMP} \cdot w_{CHIMIC} \cdot C^k_{OZON}(\vec{r}, t) \quad (4)$$

unde  $k = 1$  pentru treapta de ozonizare și  $k = 2$ , pentru oxidare avansată.

Soluția ecuației definite mai sus este de forma

$$C_{OZON}(\vec{r}, t) = \frac{1}{K_0 + w \cdot t} \quad (5)$$

pentru  $k = 2$  și

$$C_{OZON}(\vec{r}, t) = C_{OZON}(r_0, 0) \exp(-w \cdot t) \quad (6)$$

pentru  $k = 1$ .

Concentrația ozonului dizolvat în apă este dată de relația 5 descrește mult mai repede decât concentrația ozonului reprezentată de relația 6, adică în prezența oxidanților multipli, ozonul se consumă mai repede la concentrații mari (mg/l), iar la concentrații mici (μg/l), mai încet. De asemenea, treapta de pre-oxidare cu ozon sau clor favorizează decantarea suspensiilor din apă și treapta de filtrare a acesteia.

### Modelarea treptei de pre-oxidare avansată

Modelarea treptei de preoxidare s-a făcut pentru stația de apă din comuna Varsolt, județul Sălaj, care alimentează orașul Zalău, la un debit de 1000 m<sup>3</sup>/h.

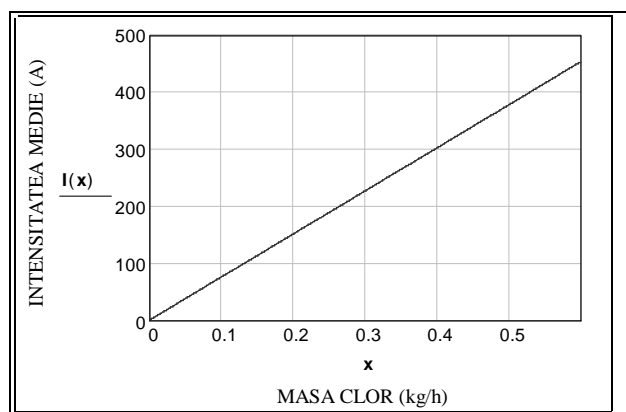
Pentru proiectarea unei trepte de ozonizare, pre-ozonizare, se pleacă de la recomandarea Agenției de Mediu din SUA-EPA, că pentru ca o treaptă de ozonizare să fie eficientă, în condiții variabile, utilizând ca sursă de apă pentru obținerea apei potabile, apa de suprafață, concentrația ozonului dizolvat în apă în punctul de injecție să fie de 1,5 mg/l și timpul de trecere a acesteia prin treapta de tratare să fie de 5 minute. Alegând acești parametri se asigură un coeficient CT de 7,5 mg\*min/l, valoare de 3,75 ori mai mare decât valoarea de dezinfecție a ozonului redată în tabelul 2. Se definește coeficientul de dezinfecție a unei substanțe utilizate în procesul de potabilizare a apei, prin concentrația biocidului dizolvat în apă înmulțită cu timpul de reacție, astfel că numărul de germeni bacteriologici să scadă cu cel puțin un ordin de mărime. Acest coeficient depinde de caracteristicile apei, dar valorile relative medii obținute în decursul exploatării unor uzine de apă din SUA și publicate de EPA, sunt redată în tabelul 2. Un biocid (dezinfectant) al apei este mai eficient cu cât coeficientul acestuia este mai mic, astfel coeficientul de dezinfecție al clorului gazos este de 60 de ori mai slab decât al ozonului.

**Tabelul 2**  
Eficiența unor substanțe biocide

Biocidul	CT
Clor gazos	122
Cloramine	2200
Dioxidul de clor	26
Ozonul	2

Astfel, în loc să utilizăm o pre-oxidare cu ozon a apei la o doză maximă de 1,5 mg O<sub>3</sub>/l, propunem o pre-oxidare avansată cu ozon și electroliză pulsatorie, la o doză de ozon maximă de 1 mg O<sub>3</sub>/l și maxim 0,4 mg/l clor generat electrochimic, la același consum energetic. Treapta de tratare a apei de electroliză pulsatorie, se dimensionează pentru a genera echivalent 0,4 kg/ora clor generat electrochimic (această cantitate este teoretică și devine reală, în cazul în care electroliza se produce în soluție de saramură, rezultă această cantitate de clor).

În fig. 1 este redată dependența teoretică a intensității medii a curentului electric prin camera de generare în funcție de masă orară a clorului generat electrochimic.



**Fig. 1.** Intensitatea medie a curentului în funcție de cantitatea de clor generată.

Utilizând împreună treapta de ozonizare cu treapta de generare a radicalilor hidroxil obținuți prin electroliză pulsatorie la medie frecvență, doza de ozon se poate reduce de la 1,5 mg/l la 1 mg/l, fiind suplinită de ceilalți oxidanți generați în apă pe cale electrochimică. În acest fel viteza de reacție a ozonului cu poluanții apei se mărește. Alte avantaje ale utilizării treptei de oxidare avansată-AOP, sunt:

- producția de microfloculanți și coagulanți care favorizează procesele ulterioare de decantare și filtrare, rezultând doze mai mici de coagulanți și floculanți (10-20%);
- rămânerea în apă în cantități mici a combinațiilor chimice active dintre oxigen și clor care au un caracter dezinfectant și nu permit dezvoltarea ulterioară a germenilor în apă;
- reduce probabilitatea de apariție a biofilmelor în conductele de distribuția apei;
- concentrația mare de ozon dizolvat în apă este între punctul de injecție a acestuia și până în camera de generare a radicalilor hidroxil, restul reacțiilor desfășurându-se pe trasee obișnuite de apă.

În figura 2 este prezentată schema de principiu pentru treapta de pre-oxidare avansată în procesul de obținere a apei potabile în scopul obținerii unei bariere multiple de reducere a poluanților.

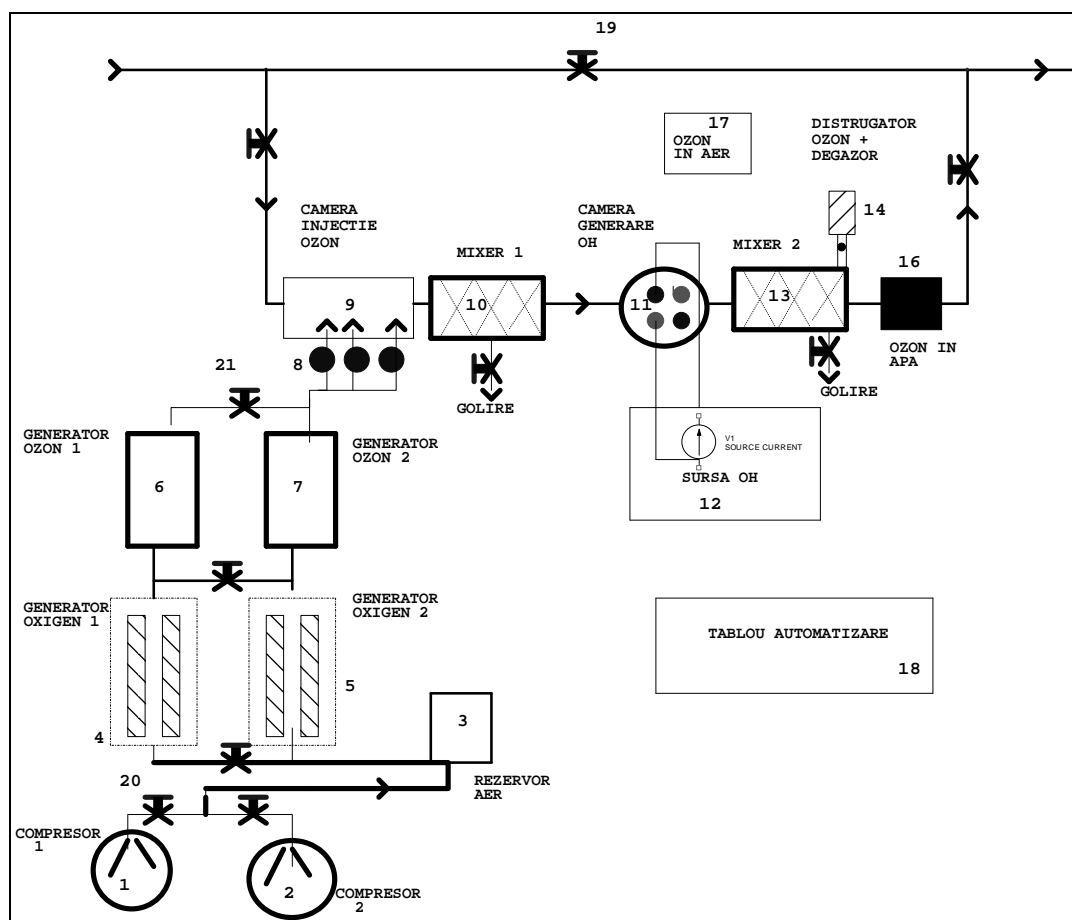
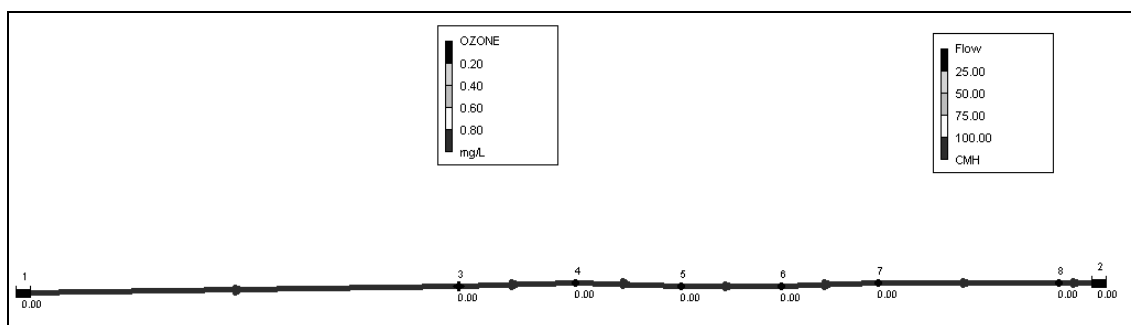


Fig. 2. Schema de principiu a treptei de pre-oxidare avansată.

În această schemă linia de producere a ozonului este dublată, în sensul că una din ele este în funcțiune, iar cealaltă este rezerva, linie ce are în componență un compresor de aer pentru alimentarea unui concentrator de oxigen, un generator de ozon și o cameră de injecție a ozonului în apă, urmată de un mixer static pentru dispersie. După acest mixer static urmează o cameră de electroliză pulsatorie la medie frecvență în care se intensifică reacțiile dintre ozon și poluanții apei și în același timp se generează oxidanți multipli (radicali hidroxil, apă oxigenată, ioni ai sărurilor din apă) și al doilea mixer static, reacțiile de oxidare continuând pe conducta de transport a apei către treapta de decantare.

Pentru modelarea procesului de oxidare avansată în cadrul treptei de pre-oxidare s-a apelat la softul EPANET 2 la care s-a inclus extensia pentru mai multi oxidanți [4]. Modelul rezultat este redat în figura 3.



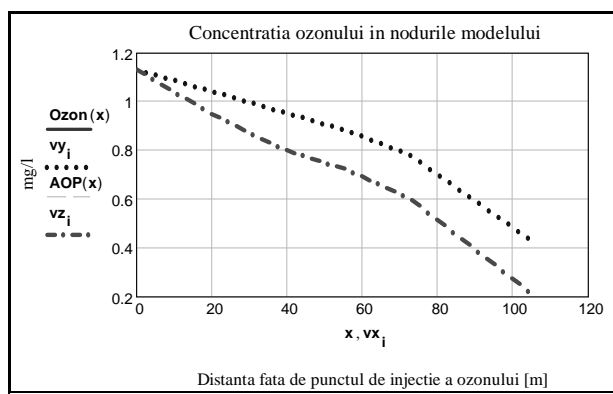
**Fig. 3.** Modelul treptei de preoxidare avansată făcut cu ajutorul programului EPANET.

Modelul utilizat în cadrul programului se compune din următoarele componente:

- rezervor apă intrare (bazin de captare);
- rezervor apă ieșire (treapta de decantare);
- nod între bazinul de captare și punctul de injecție a ozonului în apă, între ele este o conductă cu diametrul de 800 mm și lungimea de 500 m;
- nod între punctul de injecție a ozonului și mixerul acestuia (diametrul de 2000 mm și lungimea de 3 m din oțel inoxidabil);
- nod după mixerul static de ozon (diametrul de 2000 mm și lungimea de 3 m din oțel inoxidabil, prevăzut cu șicane);
- nod după camera de generare a radicalilor activi (oxigen atomic, radicali hidroxil, apă oxigenată și compuși ai clorului proveniți din electroliza clorurilor dizolvate în apă, cameră paralelipipedică cu dimensiunile exterioare de 2x2x3 m, din oțel inoxidabil);
- nod după al doilea mixer static (diametrul de 2000 mm și lungimea de 3 m din oțel inoxidabil, prevăzut cu șicane);
- nod după al doilea mixer static și treapta de decantare a apei, între ele este o conductă cu diametrul de 1200 mm și lungimea de 100 m, astfel încât apa în această conductă trece într-un timp de 450 secunde (volum echivalent - apa o străbate în 5 minute la un debit de 900 m<sup>3</sup>/h). În această conductă se termină reacțiile dintre ozon și poluanții apei începute în camera de injecție a ozonului. Aceasta este în mod normal o conductă din PVC sau polietilenă.

### Rularea modelului

Modelul a fost rulat pentru șase cazuri: treapta de preoxidare cu ozon la valori diferite ale coeficientului de reacție (Bulk Coeff. = -116, -125.5 și -135); treapta de preoxidare avansată cu ozon la valori diferite ale coeficientului de reacție (Bulk Coeff. = -150, -163 și -175). Valorile medii obținute pentru cele două variante sunt prezentate în figura 4.



**Fig. 4.** Concentrația ozonului dizolvat în apă obținută prin rularea modelului: ozon; -ozon si electroliza pulsatorie.

## **Concluzii**

Așa cum rezultă din rularea modelului, pentru pre-oxidarea apei cu ozon și pre-oxidarea avansate cu oxidanți multipli, viteza de reacție a ozonului cu poluanții apei este mai mare în cazul oxidării avansate. Aceasta duce la volume mai mici ale camerelor de reacție. Utilizând oxidanți multipli cu potențiale de oxidare diferite, se asigură o barieră eficientă de oxidare a diferiților poluanți, care sunt reținuți ulterior în treptele de decantare sau filtrare, fără a mări consumurile energetice specifice.

## **Bibliografie**

1. \*\*\* Spartan Environmental Technologies, LLC 2000 Auburn Drive One Chagrin Highlands Building Suite 200 Beachwood, OH 44122. Time Live of Ozone Use In Drinking Water (Potable Water) Treatment
2. Drogui P., Elmaleh S., Rumeau M., Bernard C., Rambaud A., 2001 - *Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell*, Wat. Res., 35(13): 3235-3241
3. Mizuno T., Tsuno H., Yamada H., 2007 - *Development of ozone self-descomposition model for engineering desing*, Ozone Science and Engineering, 29:55-63
4. \*\*\* EPANET multi-species extension user's manual, EPA /600/S-07/021, Revised January, 2008

## **Date de contact**

Dumitru VÂJU: S.C. ICPE Bistrița S.A., str. Parcului, nr. 7, Bistrița, cod poștal 420035, e-mail: icpe@icpebn.ro