

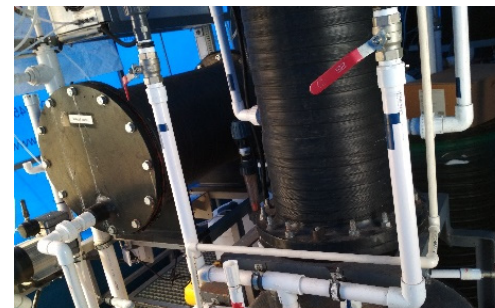
Malcolm Watson

malcolm.watson@dh.uns.ac.rs



## Primena ozonizacije za uklanjanje prirodnih organskih materija i mikropolutanata iz podzemne vode - značaj pilot ispitivanja

Univerzitet u Novom Sadu  
Prirodno-matematički fakultet  
Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine  
Udruženje za unapređenje zaštite životne sredine „Novi Sad“  
Fondacija "Docent dr Milena Dalmacija"



## Izazovi optimizacije efikasne primene ozonizacije u tretmanima vode za piće

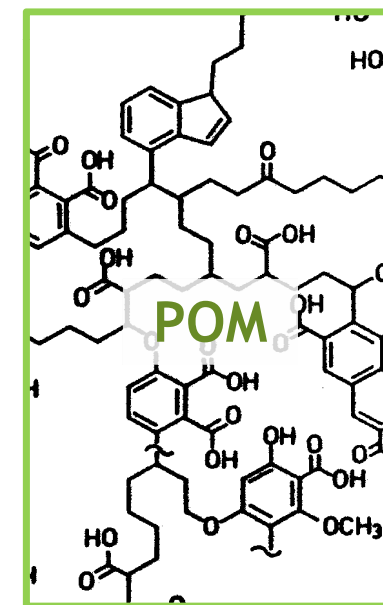
- Ozonizacija kao i njoj srodni AOPs nisu selektivni - pored prirodne organske materije (POM) i mikropolutante mogu oksidovati i ostale komponente vode
- Fizičko-hemijske karakteristike POM variraju u zavisnosti njihovog porekla
- Različita kinetika reakcije između ozona, različitih POM frakcija i organskih mikropolutanata koja zavisi od različitih parametara koji ukazuju na kvalitet vode (npr. pH, prisustvo inhibitora radicala, itd)
- Ozon takođe oksiduje i druge konstituente vode kao što su Mn, Fe, As
- Ozon se najčešće primenjuje kao jednostepeni ili dvostepeni tretman u složenim tehnološkim procesima prerade

➤ Teško je predvideti optimalnu dozu ozona za određenu primenu



# Kvalitet vode na izvorištu - primer Vojvodina

Parametar	Jedinica mere	Srednja vrednost $\pm$ sd	Opseg merenja	MDK prema Pravilniku
Mutnoća	NTU	0,51 $\pm$ 0,33	0,13-1,28	do 1 NTU
pH	-	8,04 $\pm$ 0,13	7,80-8,30	6,5-8,5
Provodljivost	$\mu$ S/cm na 20 °C	1043 $\pm$ 43	952-1150	2500
Tvrdoća	mg CaCO <sub>3</sub> /l	87,6 $\pm$ 3,02	85,5-89,4	-
m-alkalitet	mmol/l	10,8 $\pm$ 0,36	10,6-11,1	-
Sulfati	mg/l	22,1	-	250
Sulfidi	mg S <sup>2-</sup> /l	<0,5	-	bez
	mg/l	0,486 $\pm$ 0,003	0,441-0,530	-
Oksidabilnost	mg KMnO <sub>4</sub> /l	30,5 $\pm$ 2,5	27,5-36,3	12
TOC	mg C/l	6,88 $\pm$ 1,04	5,63-8,69	-
DOC	mg C/l	6,74 $\pm$ 0,65	5,65-8,41	-
UV <sub>254</sub>	cm <sup>-1</sup>	0,331 $\pm$ 0,040	0,281-0,420	-
UV <sub>278</sub>	cm <sup>-1</sup>	0,255 $\pm$ 0,030	0,217-0,327	-
SUVA	lmg <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>	5,05 $\pm$ 0,75	3,93-6,37	-



# Kvalitet vode na izvorištu - primer Vojvodina

Parametar	Jedinica mere	Srednja vrednost $\pm$ sd	Opseg merenja	MDK prema Pravilniku
Ukupan arsen	$\mu\text{g/l}$	223 $\pm$ 27	167-272	10
Bakar	mg/l	0,0243	-	2
Bor	mg/l	0,529 $\pm$ 0,099	0,376-0,684	1
Mangan	mg/l	0,017 $\pm$ 0,001	0,017-0,018	0,05 <sup>3</sup>
Gvožđe	mg/l	0,114 $\pm$ 0,072	<0,1-0,208	0,3
Aluminijum	mg/l	0,0102	-	0,2
Natrijum	mg/l	262 $\pm$ 55	204-350	200,0
Amonijak	mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /l	0,516 $\pm$ 0,016	0,504-0,527	0,5 <sup>4</sup>
Nitrati	mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l	2,36	-	50,0
Nitriti	mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /l	<0,016	-	0,03 <sup>3</sup>
Hloridi	mg/l	<12	-	250
Bromidi	$\mu\text{g/l}$	77,8 $\pm$ 1,1	-	-
Ortofosfati	mg PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /l	1,54 $\pm$ 0,34	1,21-2,52	-

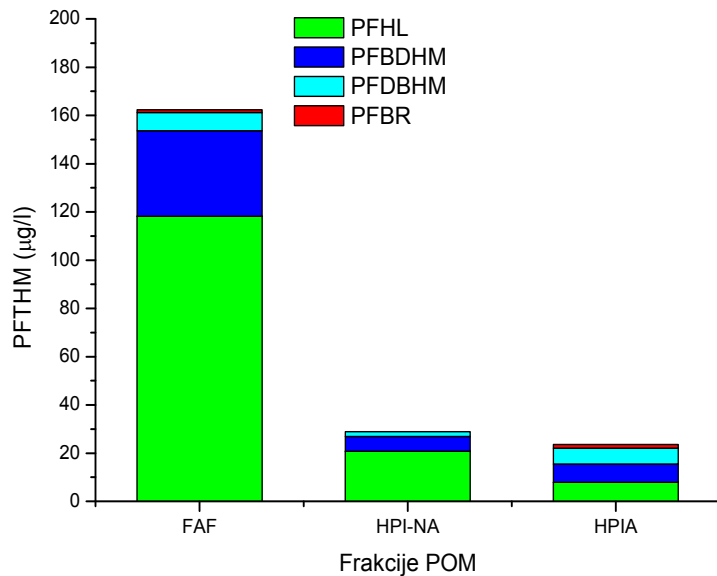




# Karakterizacija prirodnih organskih materija

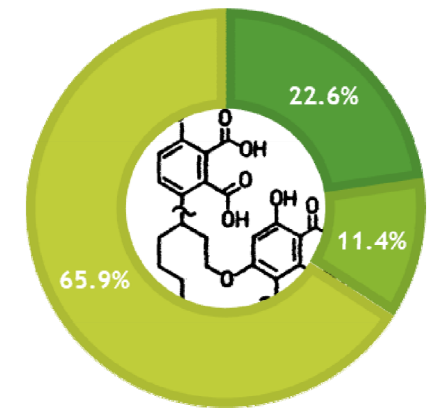
## ➤ Procentualna distribucija frakcija POM:

- HPI-NA - hidrofilna ne-kisela frakcija: 1,35 mg C/l
- HPIA - hidrofilna kisela frakcija: 0,68 mg C/l
- FAF - frakcija fulvinskih kiselina: 3,92 mg C/l



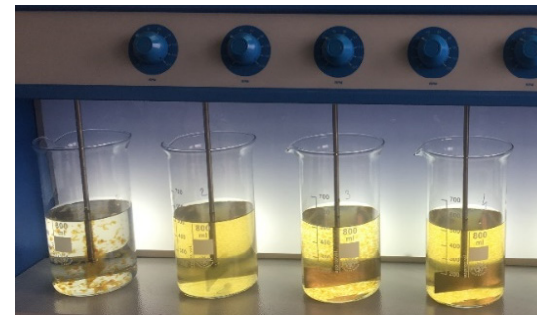
- FAF najviše doprinosi stvaranju nusproizvoda dezinfekcije, predstavlja 66% POM-a, pri čemu je potencijal formiranja hloroforma >80%
- Sadržaj prekursora nusproizvoda nakon frakcionisanja je visok, zbog čega se definitivno treba težiti ka uklanjanju POM pre dezinfekcije, kao i As, Na i amoniak

■ HPI-NA ■ HPIA ■ FAF



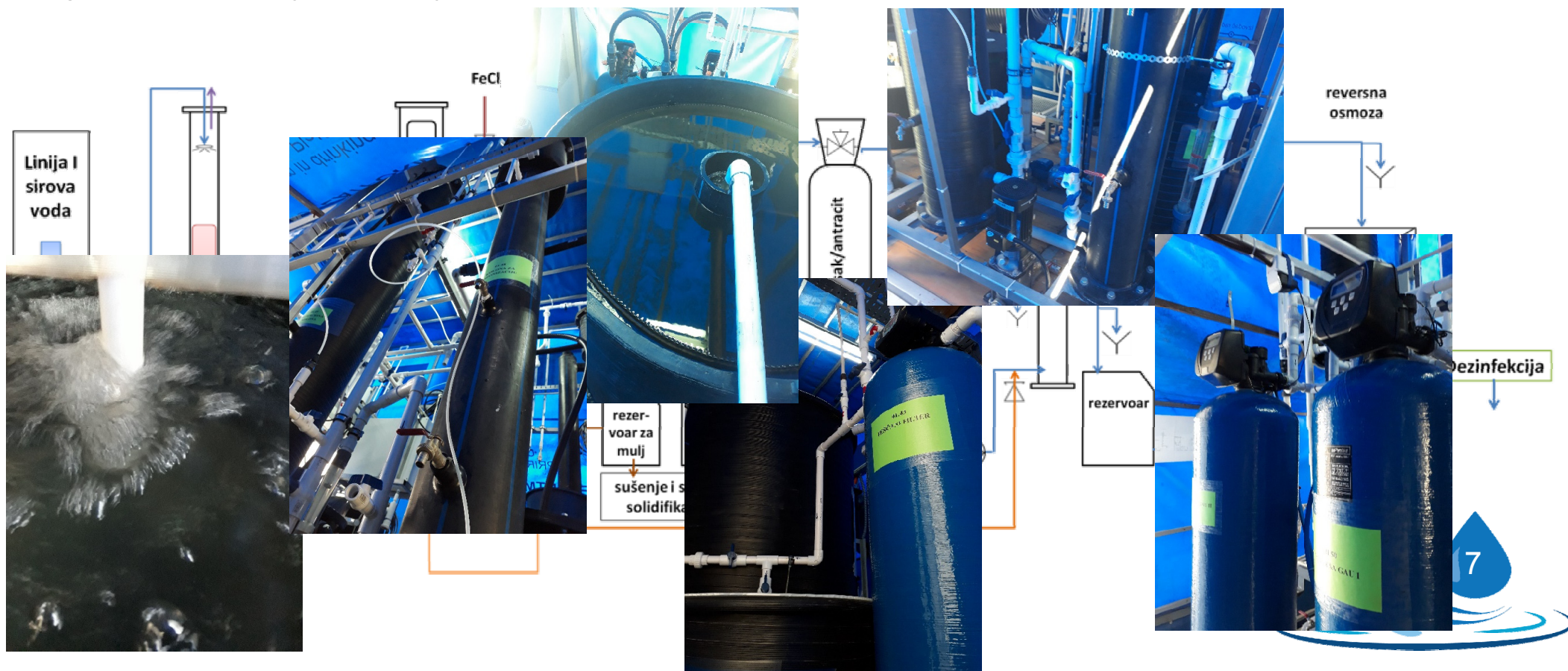
## Laboratorijska ispitivanja

- Pilot ispitivanja su generalno vrlo složena i oduzimaju mnogo vremena
- Pažljiva preliminarna laboratorijska ispitivanja neophodna su kako bi se prikupile neophodni podaci za dalja detaljnija pilot ispitivanja
- Parametri ispitivani tokom prikazanog istraživanja:
  - pH uticaj, predozonacija, koagulacija i flokulacija



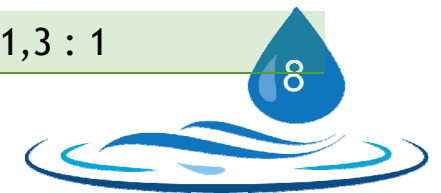
# Šema pilota 1

Aeracija + predozonizacija + koagulacija i flokulacija + sedimentacija + filtracija pesak/antracit + glavna ozonizacija + filtracija na GAU + reversna osmoza

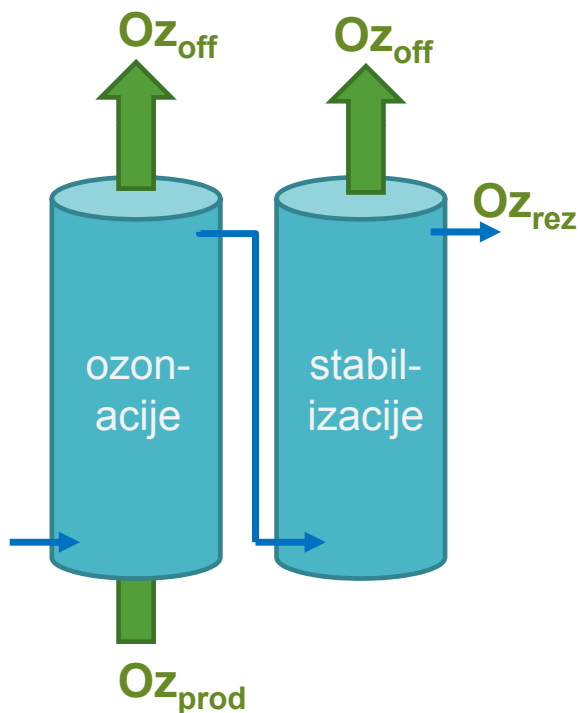


## Poređenje uslove u laboratoriji i na pilot postrijenju

Proces	Opseg operativnih uslova u laboratoriji	Opseg operativnih uslova na pilotu
pH korekcija	7,0 - 8,3	-
Aeracija	-	odnos vazduh:voda = 1,5: 1
Predozonizacija	1,0-12,6 mg O <sub>3</sub> /l	1,0 - 2,5 g O <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>
Koagulacija	FeCl <sub>3</sub> : 50-130 mg/l PACl: 5-30 mg/l FeCl <sub>3</sub> - PACl: 3-30 mg FeCl <sub>3</sub> /l : 30 mg Al/l PACl- FeCl <sub>3</sub> : 30 mg Al/l : 3-30 mg FeCl <sub>3</sub> /l	FeCl <sub>3</sub> : 50-70 g/m <sup>3</sup>
Flokulacija	Unifloc 27: 0,05-0,2 mg/l	Unifloc 27: 0,05-0,1 g/m <sup>3</sup>
Filtracija	-	dvomedijumska pesak/antracit: 3,6-12 m/h
Ozonizacija	0,6 - 2,2 mg O <sub>3</sub> /l	0,6 - 1,5 g O <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>
AOPs (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,7-2,2 mg O <sub>3</sub> /l O <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =1:1	-
Mešanje voda	-	izdan OVK : prva izdan = 1,3 : 1



# Određivanje potrebe vode za ozonom



## ➤ Izmerene vrednosti:

- $Oz_{prod}$ : proizvedeni ozon ( $O_3$  u gasnoj fazi)
- $Oz_{off}$ : off ozon ( $O_3$  u gasnoj fazi) iz obe kolone
- $Oz_{res}$ : rezidualni ozon ( $O_3$  u gasnoj fazi)

## ➤ Izračunate:

- $Oz_{prod}$  i  $Oz_{off}$  : mg  $O_3$ /l gas
- potrebna je standardizacija pri različitim pritiscima i brzini protoka gasa
- $Oz_{res}$ : mg  $O_3$ /l u vodi, drugi protok

➤ **utrošeni ozon = proizvedeni ozon - ukupan off-ozon - residualni ozon**





# Određivanje potrebe vode za ozonom

## ➤ Ozon u gasnoj fazi:

- Proputati gas kroz ispiralice u kojima se nalazi rastvor KI, održavati konstantan pritisak i protog gasa
- Protok gasa održavati dok vodeni rastvor KI požuti (**boja maslačka**)
- Potom zakiseliti vodeni rastvor KI sa  $H_2SO_4$  i titritovati sa 0.01 N  $Na_2S_2O_3$  uz skrob kao indikator



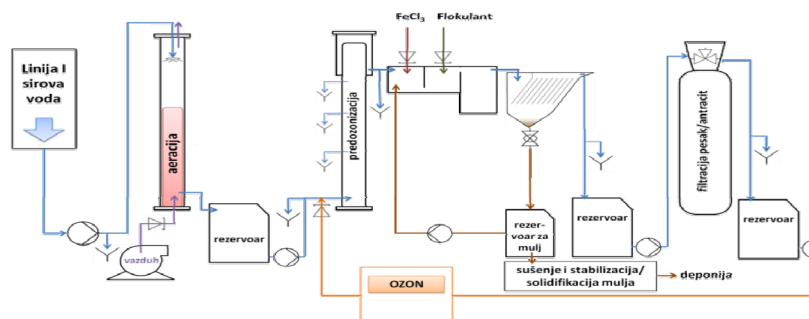
# Određivanje potrebe vode za ozonom

## ➤ Određivanje koncentracije ozona u vodenoj fazi:

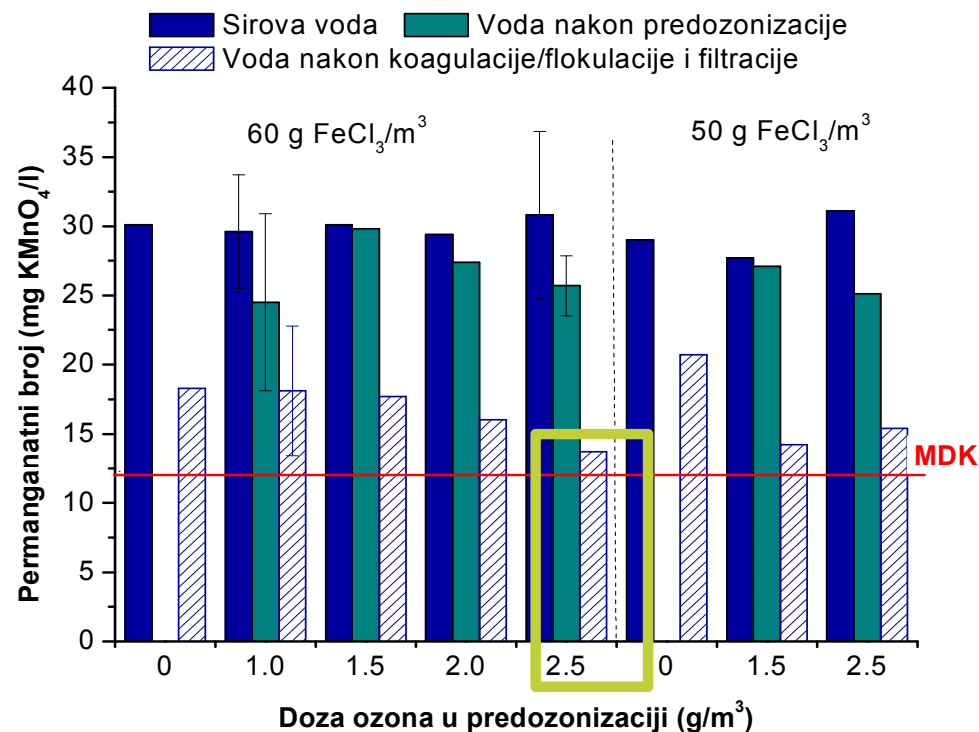
- Pripremiti koncentrovani rastvor indiga
- Dodati 5 ml indiga u tikvicu od 50 ml
- U jednu od pripremljenih tikvica dodati DI vodu do crte - slepa proba
- U ostale tikvice dodati uzorak do crte
- Meriti UV apsorbancu na 600 nm a potom preračunati



# Resultati pilot ispitivanja

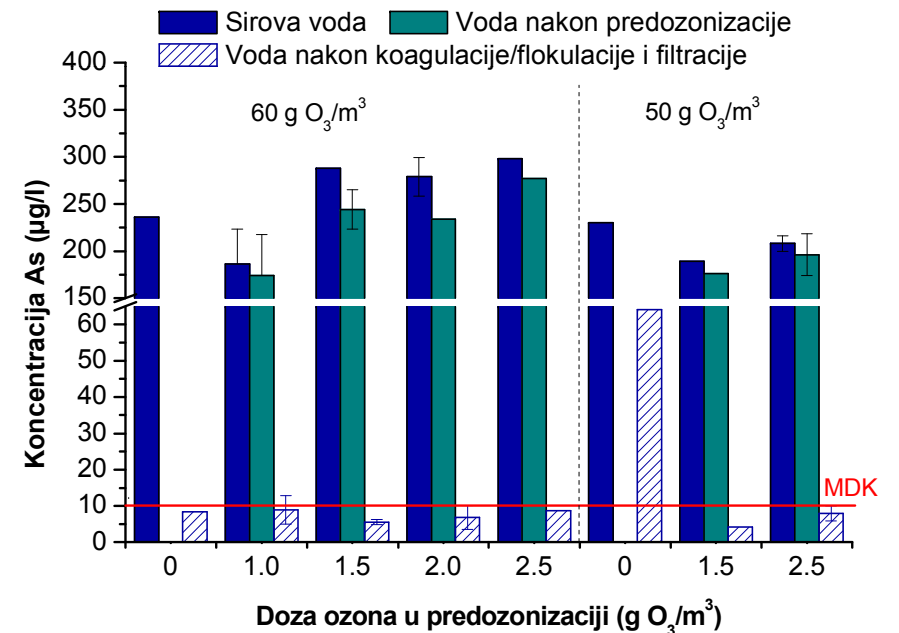


- Smanjenje sadržaja organskih materija u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi na osnovu permanganatnog broja iznosi 39-56%.
- Performanse procesa koagulacije sa 60 g FeCl<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> unapređuju se u pogledu smanjenja vrednosti permanganatnog broja predozonizacijom vode pri dozama ≥ 2,0 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>
- Na osnovu rezultata, najniža vrednost permanganatnog broja (oko 14 mg KMnO<sub>4</sub>/l), kao parametra regulisanog Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće, postignuta je u vodi nakon predozonizacije sa 2,5 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> i koagulacije sa 60 g FeCl<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.

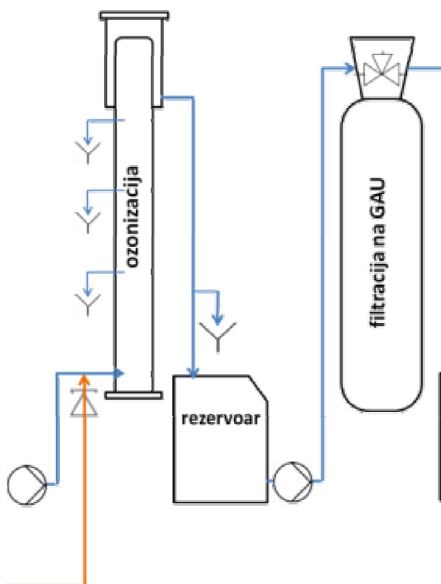


## Resultati pilot ispitivanja

- Kao i u slučaju permanganatnog broja, slični srezultati dobijeni su za sledeće parametre:
    - TOC i DOC
    - $UV_{254}$  apsorbancija I  $UV_{278}$  apsorbancija
  - Parametri koji se odnose na sastav POM
  - Arsen, kao jedan od problematičnih parametara za podzemne vode Vojvodine, je takođe praćen
  - Nakon predozonacije, koagulacije/flokulacije i filtracije, u vodi i dalje zaostaje značajan sadržaj organskih materija.
- Potreba za daljim tretmanom predozonirane i koagulisane vode.

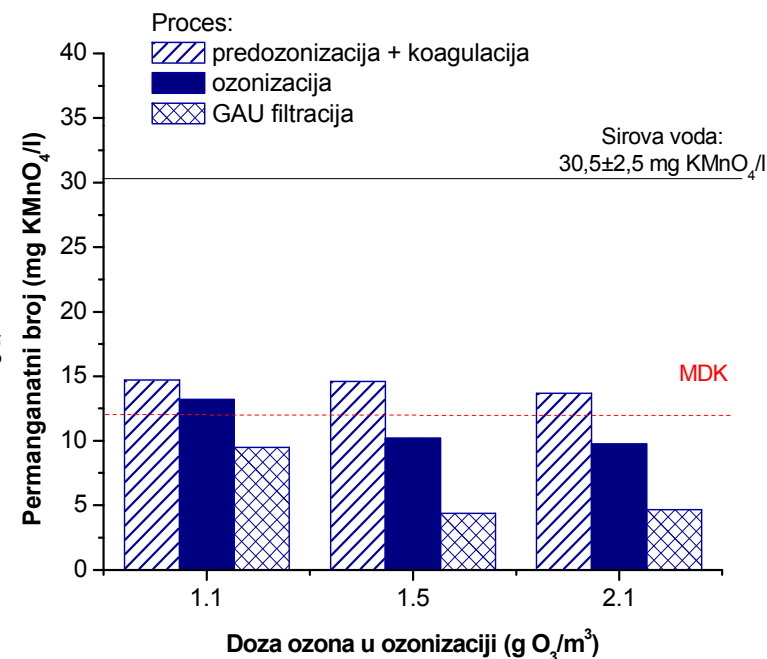


# Resultati pilot ispitivanja



- Doprinos GAU filtracije smanjenju vrednosti permanganatnog broja u odnosu na vrednosti u vodi nakon ozonizacije kreću se u opsegu 30-57%, u zavisnosti od primenjene doze ozona.
- Ukupno smanjenje vrednosti permanganatnog broja nakon linije obrade vode koja je obuhvatala aeraciju, predozonizaciju, koagulaciju, flokulaciju, sedimentaciju, filtraciju, ozonizaciju i GAU filtraciju, iznosi 69-86% u odnosu na sirovu vodu.

- Najniže i ujednačene vrednosti (oko 4,5 mg  $\text{KMnO}_4/\text{l}$ ) se dobijaju pri dozama ozona od 1,5 i 2,0  $\text{g O}_3/\text{m}^3$

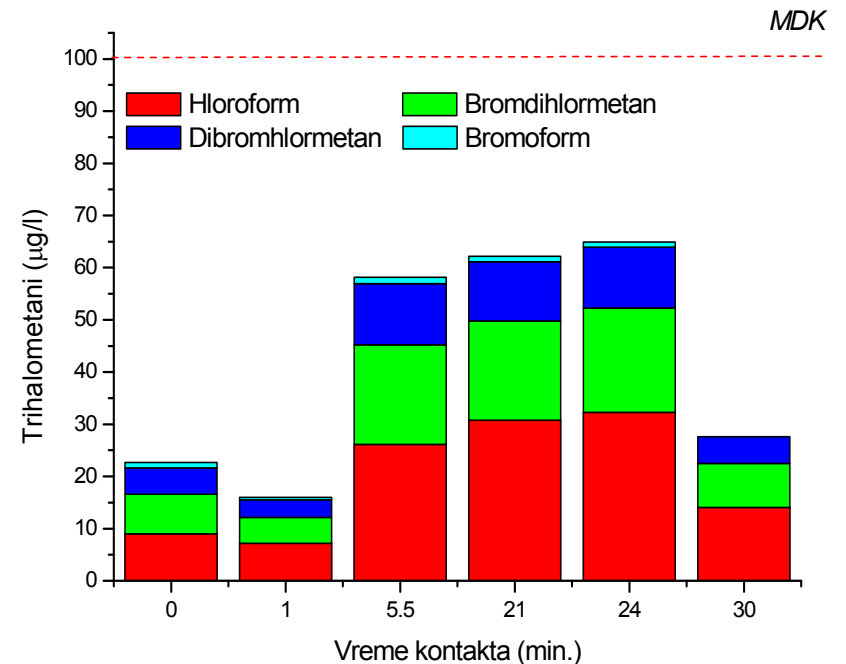




## Dezinfekcioni nusprodukti

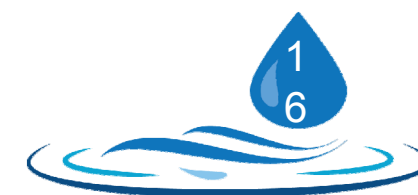
- Procenjena potreba sirove vode za hlorom iznosi ~8 mg Cl<sub>2</sub>/l,
- Nakon primenjenih tretmana potreba vode za hlorom se značajno smanjuje
- potreba vode za hlorom nakon prve faze obrade iznosi oko 5 mg Cl<sub>2</sub>/l
- potreba vode za hlorom nakon i druge faze obrade iznosi oko 1,5 mg Cl<sub>2</sub>/l

- Sadržaj ukupnih trihalometana nakon dezinfekcije obrađene vode bio je niži od 100 µg/l, koliko je propisano Pravilnikom.

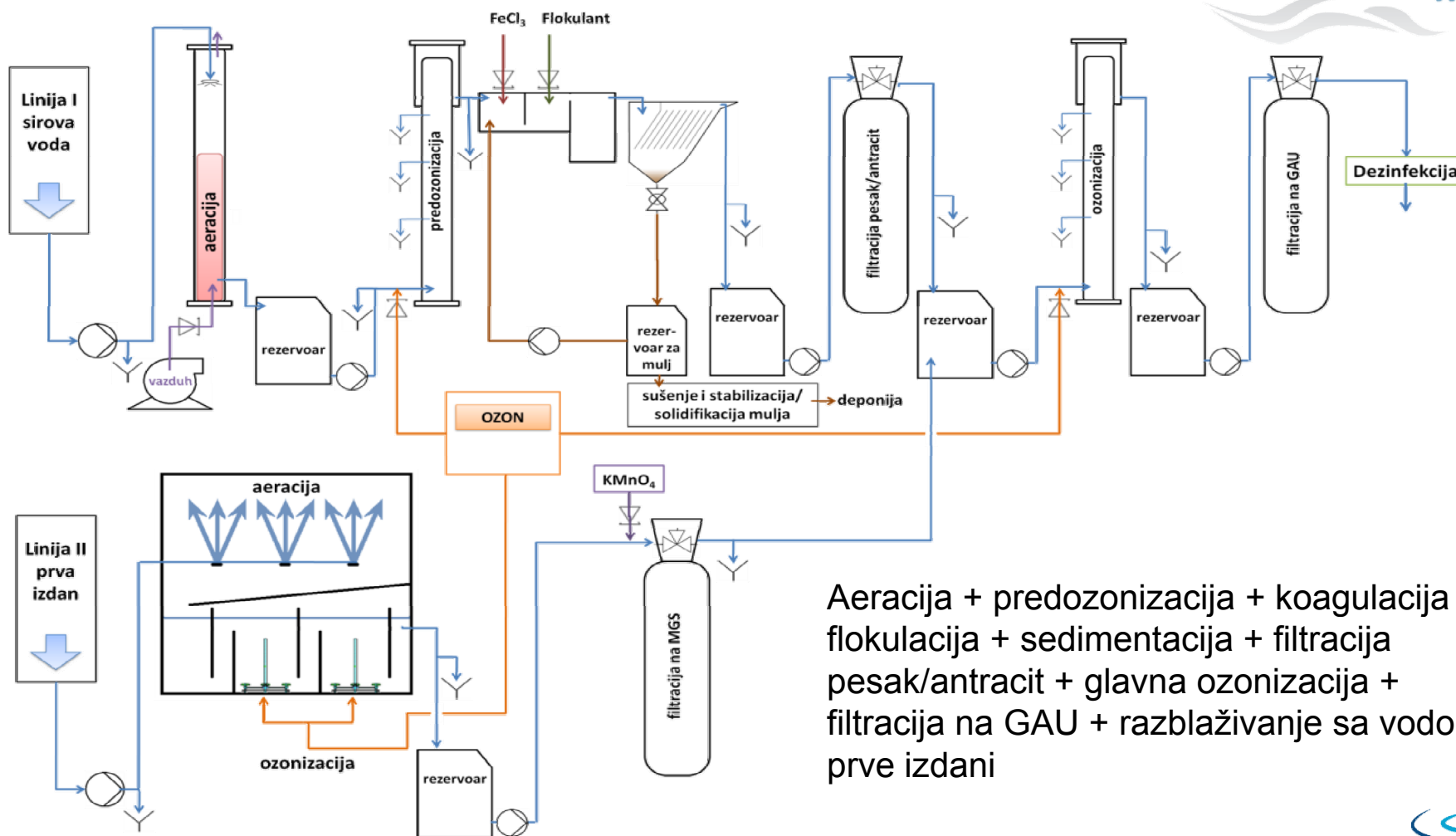


## Druga moguća izvorišta u okolini: prvi izdan

Parametar	Jedinica mere	Srednja vrednost	MDK prema Pravilniku
pH	-	7,1	6,5-8,5
Provodljivost	$\mu\text{S}/\text{cm}$ (20°C)	1322	do 2500
Tvrdoća	$\text{mg CaCO}_3/\text{l}$	385	-
m-alkalitet	$\text{mmol}/\text{l}$	12,6	-
Oksidabilnost	$\text{mg KMnO}_4/\text{l}$	9,6	12
TOC	$\text{mg C}/\text{l}$	3,70	-
DOC	$\text{mg C}/\text{l}$	3,27	-
UV <sub>254</sub>	$\text{cm}^{-1}$	0,0535	-
UV <sub>278</sub>	$\text{cm}^{-1}$	0,0390	-
Amonijak	$\text{mg NH}_4^+/\text{l}$	1,86	0,5
Bromidi	$\mu\text{g}/\text{l}$	49,5	-
Hloridi	$\text{mg}/\text{l}$	15,0	250
Gvožđe	$\text{mg}/\text{l}$	11,0	0,3
Mangan	$\text{mg}/\text{l}$	1,04	0,05
Ukupan arsen	$\mu\text{g}/\text{l}$	4,16	10
Natrijum	$\text{mg}/\text{l}$	30,0	200,0



# Šema pilota 2 - dodatak vode sa prve izdani



Aeracija + preozonizacija + koagulacija i flokulacija + sedimentacija + filtracija pesak/antracit + glavna ozonizacija + filtracija na GAU + razblaživanje sa vodom prve izdani



## Efekat mešanja voda iz prve izdani i izdani osnovnog vodonosnog kompleksa

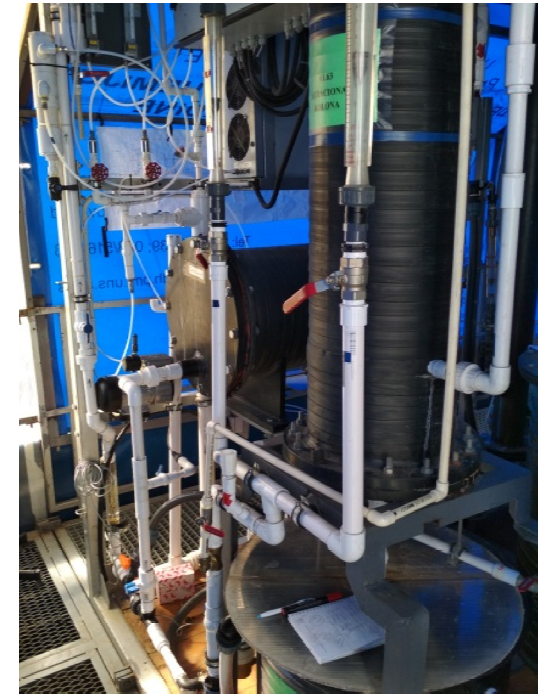


- mešanjem voda I i OVK izdani postiže smanjenje koncentracije natrijuma sa 285 mg/l koliko iznosi u sirovoj vodi postojećeg izvorišta na 162 mg/l .
- mešanja voda različitih izdani nema negativan uticaj na rezidualni sadržaj organskih materija



## Zaključak

- Planiranje, izrada i/ili rekonstrukcija postrojenja za pripremu vode za piće je veoma skup, ali i neophodan korak u cilju dobijanja vode za piće koja je bezbedna za upotrebu
- Greške se moraju izbeći, a svaki izvor predstavlja zaseban izazov.
- Pilot ispitivanje zbog toga je vrlo korisno.
- Pilot ispitivanje zahteva dosta vremena kako bi se implementiralo:
  - Celokupna karakterizacija sirove vode - oko 1 mesec
  - Preliminarna laboratoritijska ispitivanja - nekoliko meseci
  - Pilot ispitivanje: 4-6 meseci minimum
- Rezultati pilot istraživanja
  - Predloženo i ispitano tehnološko rešenje
  - Uvid u moguće probleme tokom implementacije postrojenja
  - Tačan određivanje parametara koji će se primeniti na postrojenju





Hvala na  
pažnji!

