



ARSENICPLATFORM

HUSRB/1002/121/075



Unapređeni procesi oksidacije u tretmanu vode za piće

Nagyhatékonyos oxidációs eljárások az ivóvíz előkészítése során

Dr Jelena Molnar

Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine

Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu

Újvidéki Tudományegyetem, Természettudományi-matematikai Kar

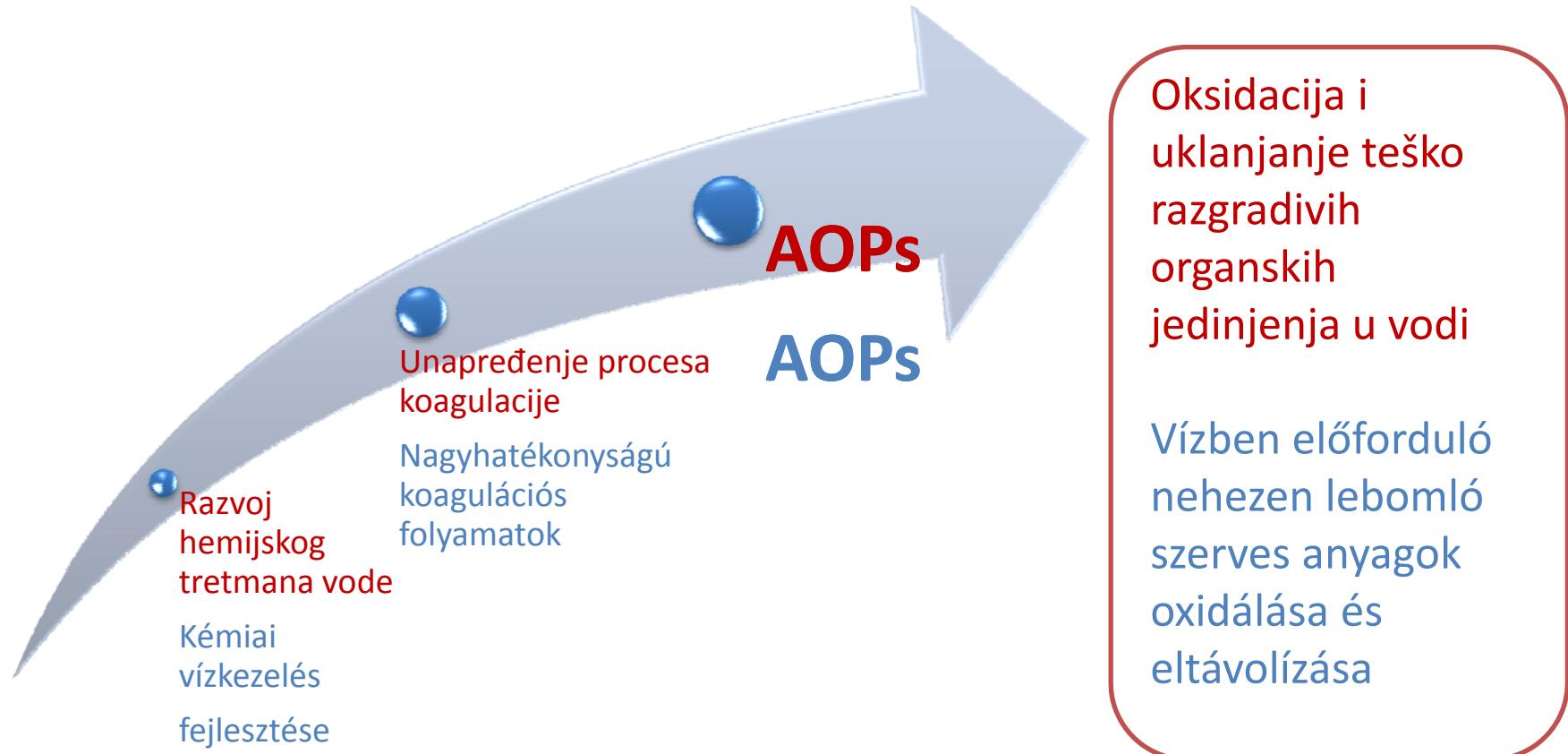


Projekat sufinansira
Evropska unija

Kikinda, 23-24.02.2012.

UNAPREĐENI PROCESI OKSIDACIJE (AOPs)

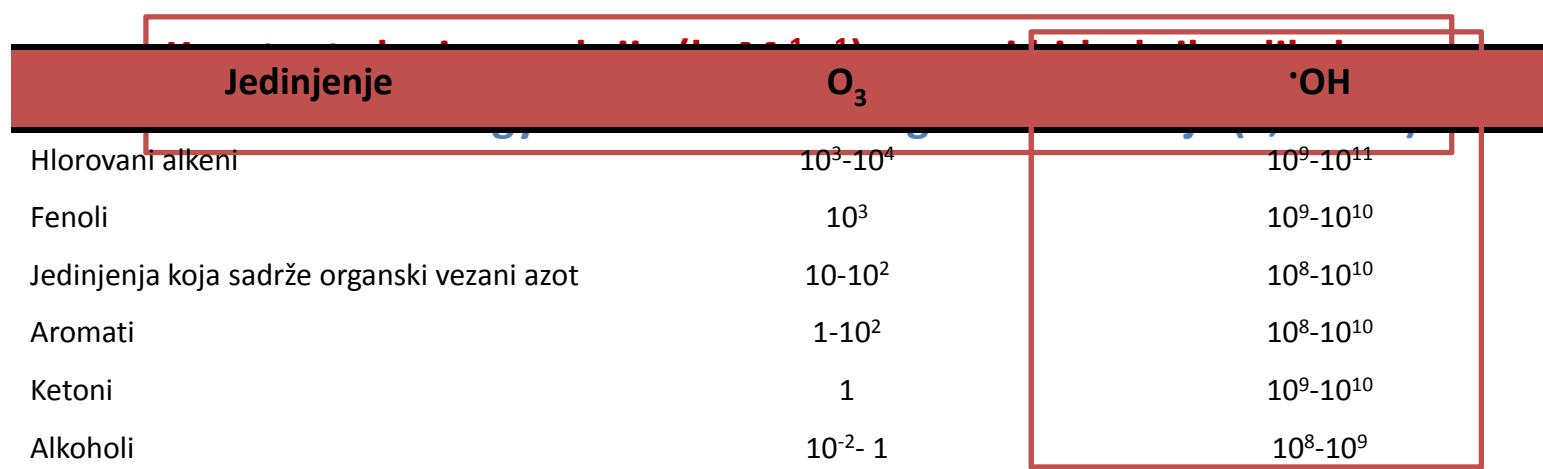
Nagyhatékonyúságú oxidációs folyamatok(AOPs)



- ✓ Osnovna karakteristika svih AOPs-a je generisanje OH radikala
 - ✓ Az AOPs közös jellemzője az OH gyökök generálása

Apsolutni oksidacioni potencijal najčešće primenjivanih oksidanata

Oksidant	Apsolutni oksidacioni potencijal (volt)
Fluor	3.03
Hidroksil radikali	2.80
Atomski kiseonik	2.42
Ozon	2.07
Vodonik peroksid	1.78
Perhidroksil radikal	1.70
Permanganat	1.68
Hipobromna kiselina	1.59
Hlor-dioksid	1.57
Hipohloritna kiselina	1.49
Hlor	1.36
Kiseonik	1.20





Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Podela AOPs-a

AOPs-ek felosztása



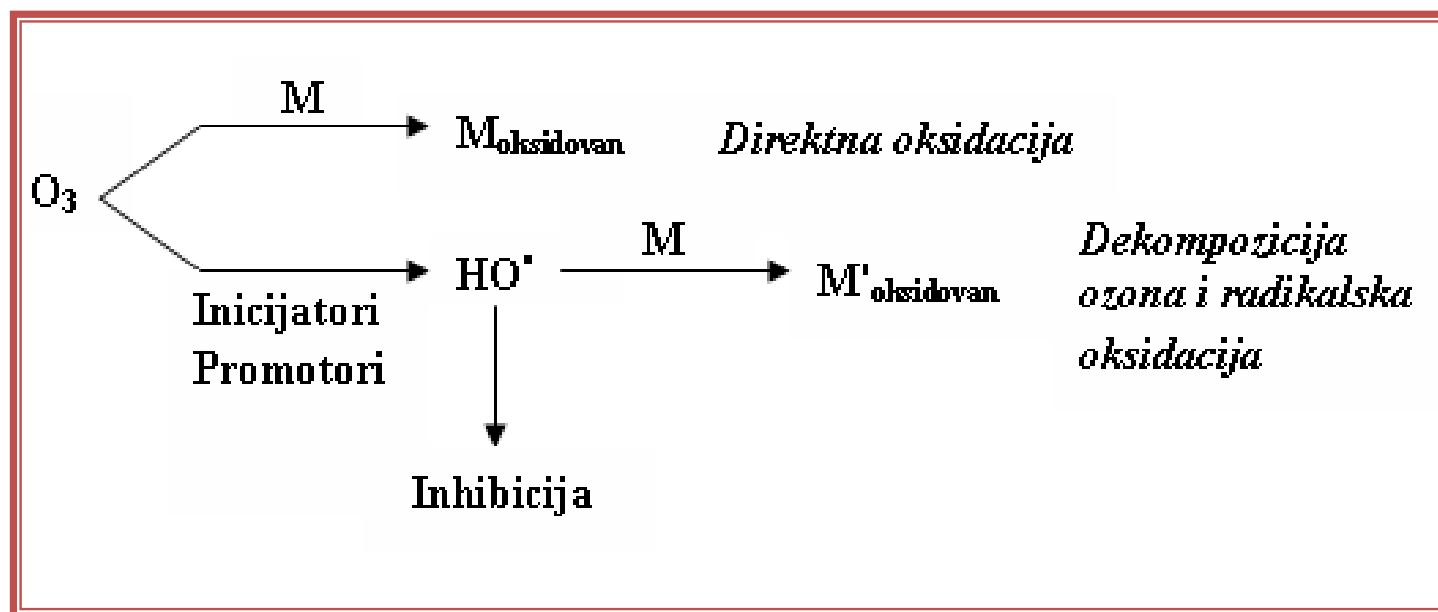
Primena AOPs u tretmanu vode za piće

AOPs alkalmazása ivóvíz kezelésnél

- Degradacija velikog broja mikropolutanata (uključujući As) i POM
- Nagyszámú mikroszennyező lebontása (beleértve As) és TSZA
- Jedinjenja koja se teško oksiduju ozonom
 - ✓ Geosmin, 2-metil izoborneol
 - ✓ Fenoli
 - ✓ Hlorovani ugljovodonici
- Vegyületek melyek nekezen ózonozhatók
 - ✓ Geosmin, 2-metil izoborneol
 - ✓ fenolok
 - ✓ Klórozott szénhidrogének

Proces ozonizacije Ózonizáció folyamata

- Oksidacija organskih materija:
- Szervesanyag oxidálása:



Prednosti primene ozona u tretmanu vode za piće Ózon alkalmazásának előnyei az ivóvíz kezelésben

- ✓ dezinfekcija,
- ✓ oksidacija gvožđa i mangana, sulfida,
- ✓ oksidacija jedinjenja koja daju miris i ukus,
- ✓ uklanjanje boje,
- ✓ redukcija potrebe za hlorom kroz oksidaciju i dr.
- ✓ Nakon dekompozicije ozona, kao rezidual se javlja jedino kiseonik

OKSIDACIJA POM I
MIKROPOLOUTANATA, UKLJUČUJĆI
As

Természetes szervesanyag és
mikroszenyezők oxidálása,
beleértve As-t is

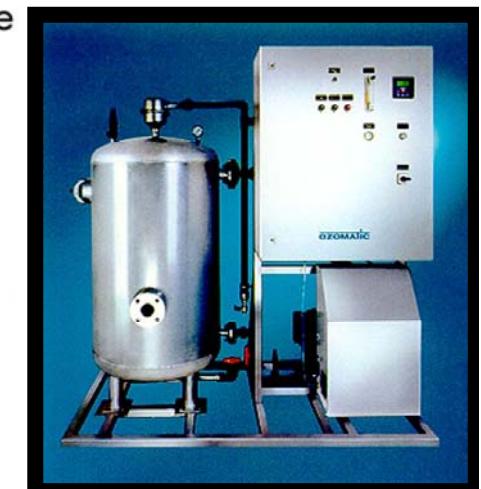
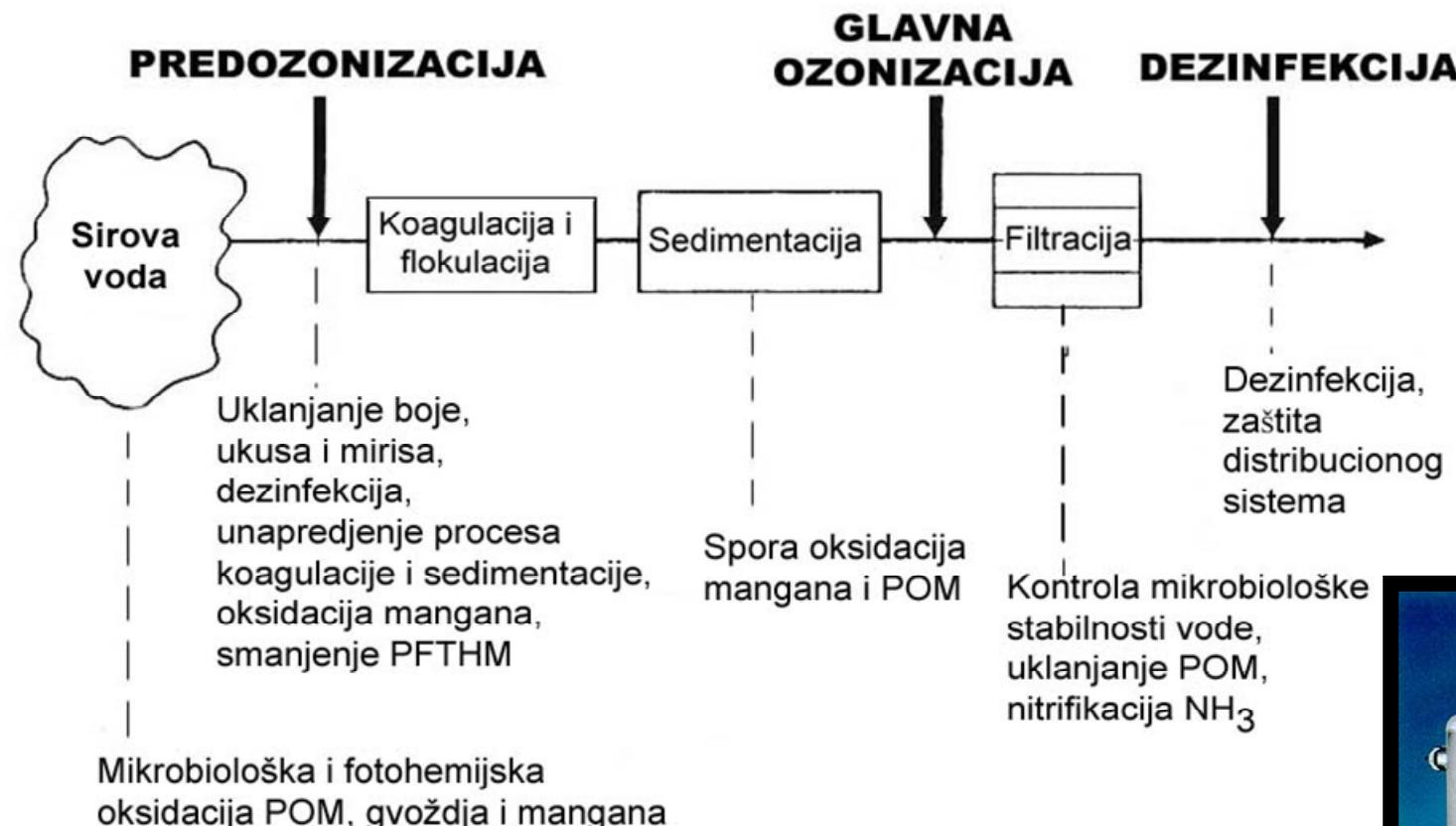
KONTROLA
DBPs
DBP
kontrol





Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Mesta primene ozona u tretmanu vode za piće Ózonozás alkalmazásának helyei az ivóvízkezelés során



Kikinda, 23-24.02.2012.



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Primena ozona ima i nekih nedostataka:

Ózon alkalmazásának vannak bizonyos hátrányai is:

- Formiranja oksidacionih nusprodukata:
 - Oxidációs melléktermékek kialakulása
 - ✓ aldehyda,
 - ✓ ketona,
 - ✓ bromata i niza bromovanih DBP,
 - početna cena za ozonizaciju je visoka,
 - Ózonizálás költséges,
 - generacija ozona zahteva visoku energiju i mora se generisati na licu mesta,
 - Ózongenerálás magas energiákat vesz igénybe és a folyamatot a helyszínen kell végrehajtani
 - nema rezidualno delovanje
 - Nincs reziduális hatás

Primenom ozona postignito je:

Ózon alkalmazásával a következők érhetők el:

1.

- **0,2-1,5 mg O₃/mg TOC**
- Promena strukture POM tokom oksidacionog tretmana

2.

- Smanjenje sadržaja POM:
 - 25-85% UV₂₅₄
 - do 20% DOC
 - 15-70% PFTHM i PFHAA

3.

- Kod nekih voda je nakon ozonizacije zabeležen:
 - Povećanje PFTHM
 - Povećanje PF N-BDPs
 - Formiranje bromata

1.

- **0,2-1,5 mg O₃/mg TOC**
- TSZA szerkezetek változása az oxidációs kezelés alatt

2.

- TSZA mennyiség csökkentése:
 - 25-85% UV₂₅₄
 - do 20% DOC
 - 15-70% PFTHM ésPFHAA

3.

- Bizonyos vizeknél ózonizáció után a következők jegyezhetők:
 - Megnövekedett PFTHM
 - Megnövekedett PF N-BDPs
 - Bromátok kialakulása

AOPs zasnovani na primeni ozona Ózon alkalmazásn alapuló AOPs

- *Homogeni nefotohemski sistemi:*
 - O_3/H_2O_2 , O_3/OH^- ;
- *Homogeni fotohemski sistemi:*
 - O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$;
- *Heterogeni nefotohemski i fotokatalitički sistemi:*
 - TiO_2-O_3 , TiO_2-O_3/UV ;

- *Homogén nem fotokémiai folyamat:*
 - O_3/H_2O_2 , O_3/OH^- ;
- *Homogén fotokémiai folyamat :*
 - O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$;
- *Heterogén nem fotokémiai és fotokatalitikus rendszer:*
 - TiO_2-O_3 , TiO_2-O_3/UV ;



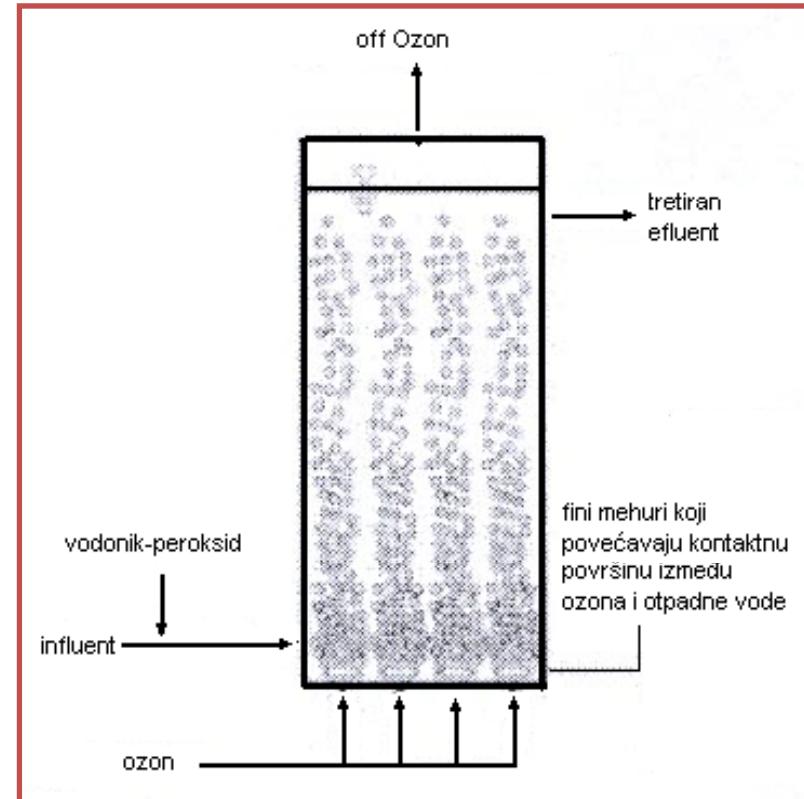
Ozon/vodonik peroksid (O_3/H_2O_2) Ózon/hidrogén-peroxid (O_3/H_2O_2)

$$H_2O_2/O_3=0,04-1$$

Jedan od najjednostavnijih i najjeftinijih načina da se inicira razlaganje ozona i formiraju visoko reaktivni OH radikali

Egyik legegyszerűbb és legolcsóbb módja az ózon dekompozícójának kezdésére és reaktív OH gyökök képzésére

- ✓ Potrebno je odrediti optimalnu dozu H_2O_2 i O_3 .





Primena O₃/H₂O₂ u tretmanu vode za piće

O₃/H₂O₂ alkalmazása ivóvíz kezelés során

- uklanjanje komponenti koje daju miris i ukus vodi,
- Víz ízét és szagát adó anyagok eltávolítása
- različitih organskih polutanata,

Za uklanjanje jedinjenja karakteristično je da se ne mogu u potpunosti ukloniti primenom ozona, dok O₃/H₂O₂ proces u velikom broju slučajeva može omogućiti njihovu delimičnu ili potpunu mineralizaciju, a time i olakšano uklanjanje iz vode.

- ✓ pesticidi,
- ✓ deterdženti,
- ✓ lekovi,
- ✓ proizvodi za ličnu higijenu i hormonski aktivne supstance,
- POM,
• TSZA,
- Ispitana je i mogućnost za dezinfekciju vode.

Efikasnost oksidacije organskih i neorganskih konstituenata vode primenom O_3/H_2O_2 procesa zavisi od:

A víz szerves és szervetlen összetevői oxidálásának hatásfoka O_3/H_2O_2 folyamattal a következőktől függ:

- doze O_3 ,
- doze H_2O_2 ,
- njihovog međusobnog odnosa,
- pH vode,
- vremena kontakta,
- alkaliteta vode i prirode matriksa,

- O_3 dózis
- H_2O_2 dózis
- A kettő aránya,
- Víz pH,
- Kontakt idő,
- Víz alkalitás és mátrix jellemzői

Primenom O_3/H_2O_2 postignito je:

O_3/H_2O_2 alkalmazással a következők lettek elérhetők:

1.

- $H_2O_2/O_3=0,04-1$
- Promena strukture POM tokom oksidacionog tretmana

2.

- Smanjenje sadržaja POM:
 - čak do 78% TOC
 - 30-70% PFTHM

3.

- Kod nekih voda je primenom O_3/H_2O_2 zabeleženo:
 - O_3 efikasniji od O_3/H_2O_2
 - Povećanje PFTHM i PFHAA
 - Povećanje PF N-BDPs
 - Formiranje bromata

1.

- $H_2O_2/O_3=0,04-1$
- A TSZA szerkezetének megváltozása az oxidációs kezelés folyamán

2.

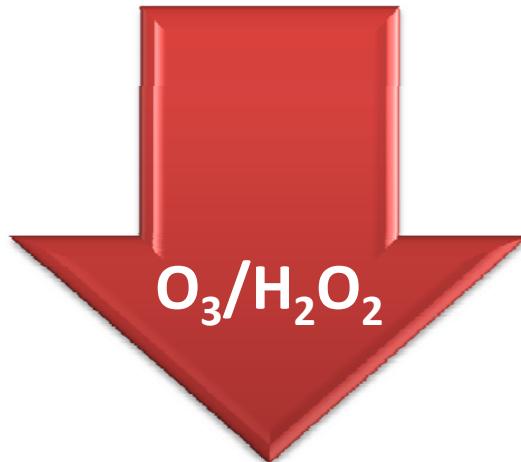
- TSZA csökkenés:
 - Egészen 78% TOC
 - 30-70% PFTHM

3.

- Bizonyos vizeknél O_3/H_2O_2 a következők jegyezhetők:
 - O_3 hatásosabb mint O_3/H_2O_2
 - Megnövekedett PFTHM és PFHAA
 - Megnövekedett PF N-BDPs
 - Bromátok kialakulása

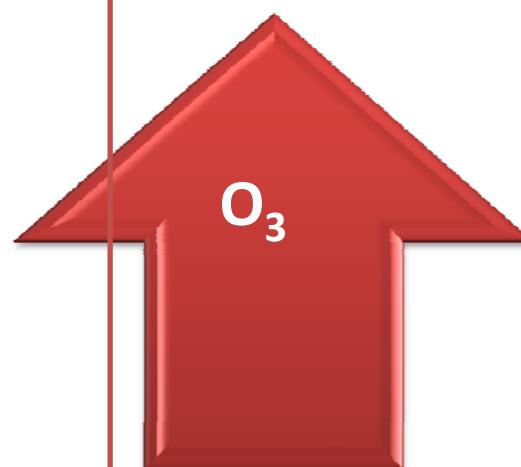
Poređenje O_3 i O_3/H_2O_2 :

O_3 és O_3/H_2O_2
összehasonlítása



- Brzina dekompozicije ozona – „Normalna“ dekompozicija kojom dolazi do produkcije hidroksil radikala kao intermedijera
- Rezidual ozona – 5-10 min.
- Način oksidacije – Obično direktnom oksidacijom molekulskog O_3
- Sposobnost oksidacije Fe i Mn – Odlična
- Sposobnost uklanjanja jedinjenja koja vodi daju miris i ukus – Promenljiva
- Sposobnost oksidacije hlorisanih organskih jedinjenja – Slaba
- Sposobnost dezinfekcije i mogućnost detekcije reziduala – Odlična

- Brzina dekompozicije ozona – Ubrzavanje dekompozicije O_3 povećava koncentraciju $\cdot OH$ u odnosu na O_3
- Rezidual ozona – Veoma kratak usled brze reakcije
- Način oksidacije – Favorizovano $\cdot OH$
- Sposobnost oksidacije Fe i Mn – Manje efikasan
- Sposobnost uklanjanja jedinjenja koja vodi daju miris i ukus – Dobra, $\cdot OH$ reaktivniji od O_3
- Sposobnost oksidacije hlorisanih organskih jedinjenja – Dobra, $\cdot OH$ reaktivniji od O_3
- Sposobnost dezinfekcije i mogućnost detekcije reziduala - Dobra, ne omogućava merenje reziduala, pa iz tog razloga nije moguće izračunati Ct vrednost

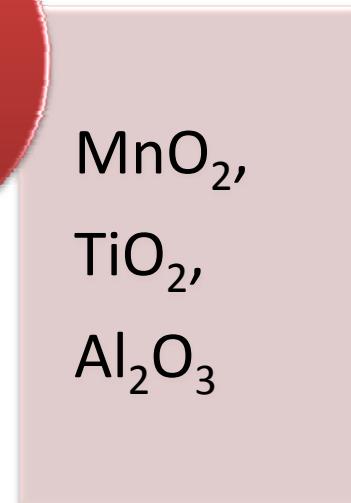


Katalitička ozonizacija Katalitikus ózozás

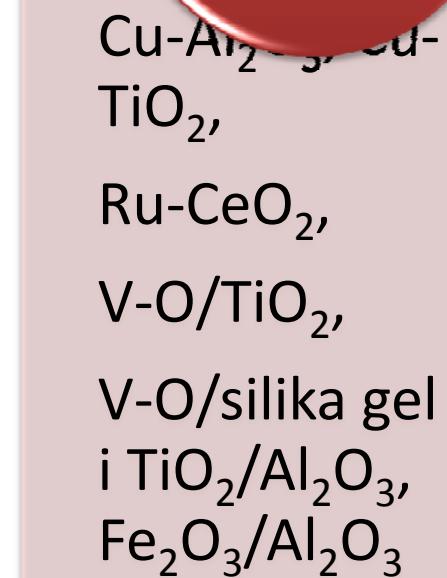
✓ Najčešće primenjivani katalizatori:



Metalni oksidi



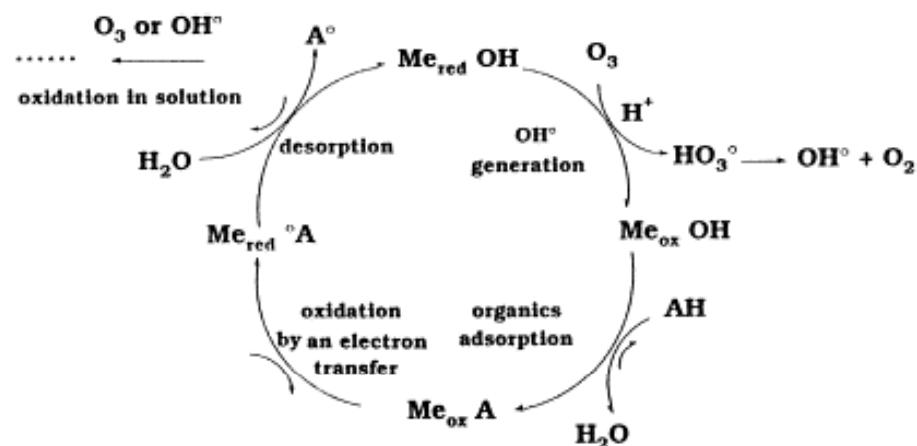
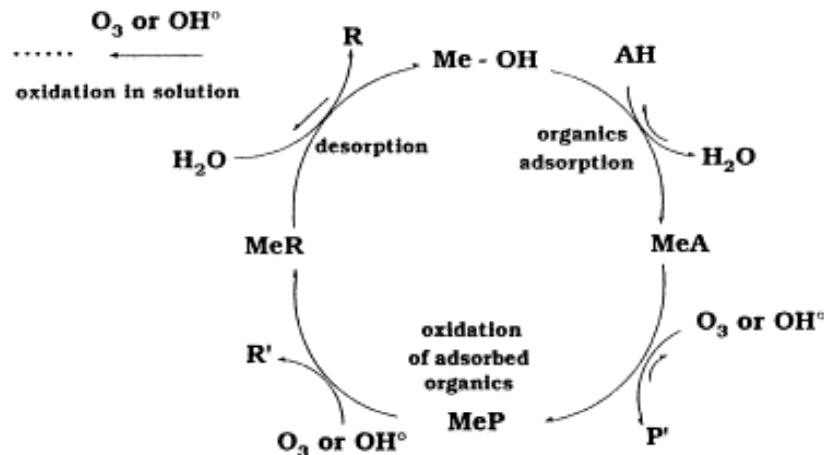
Metali ili metalni
oksidi impregnisani
na oksidima metala
Fémek illetve
fémoxidok
fémoxidokra
impregnálva





Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Uklanjanje organskih materija katalitičkom ozonizacijom



- Hemisorpcija ozona;
- Hemisorpcija organskih molekula;
- Hemisorpcija ozona i organskih molekula.

Poređenje fikasnosti katalitičke ozonizacije sa ozonizacijom

A katalitikus ózonozás és ózonozás összehasonlítása

1.

- Veći stepen oksidacije POM
- Veći stepen smanjenja sadržaja POM, u odnosu na ozonizaciju

2.

- Smanjenje sadržaja POM:
 - 8-52% DOC
 - 41-51 (čak i do 85%) % PFTHM
 - 32-48% (čak i do 80%) PFHAA

3.

- Kod nekih voda dodatak katalizatora:
 - Ne unapređuje uklanjanje POM u odnosu na samu ozonizaciju
 - Povećanje PF N-BDPs
 - Povećanje PFTHM i PFHAA, ukoliko se kombinuje TiO_2-O_3/H_2O_2

1.

- TSZA hatékonyabb oxidálása
- A TSZA hatékonyabb csökkenése, az ózonizáláshoz viszonyítva

2.

- TSZA csökkentés:
 - 8-52% DOC
 - 41-51 (még 85%-ig is) % PFTHM
 - 32-48% (még 80%-ig) PFHAA

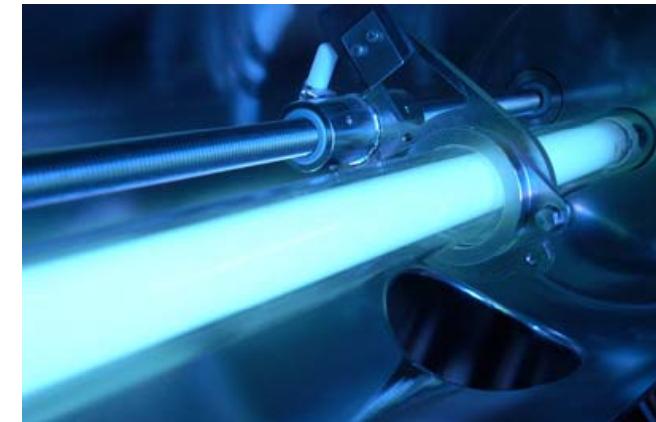
3.

- Néhány víznél katalizátor hozzáadással:
 - Nem hatekonyabb TSZA eltávolításnál mint az ózonozás
 - Megnövekedett PF N-BDPs
 - Megnövekedett PFTHM és PFHAA, ha TiO_2-O_3/H_2O_2 van kombinálva

O_3/UV i H_2O_2/UV

O_3/UV és H_2O_2/UV

- ✓ Kompletna oksidacija, kao i oksidativna destrukcija jedinjenja rezistentnih na oksidaciju ozonom ili H_2O_2 .
- ✓ Teljes oxidáció, és azon vegyületek oxidatív roncsolása melyek ellenállóak O_3 vagy H_2O_2 oxidálására
- ✓ Samo UV zračenje – primarno za dezinfekciju vode!
- ✓ UV lampe pod niskim pritiskom.





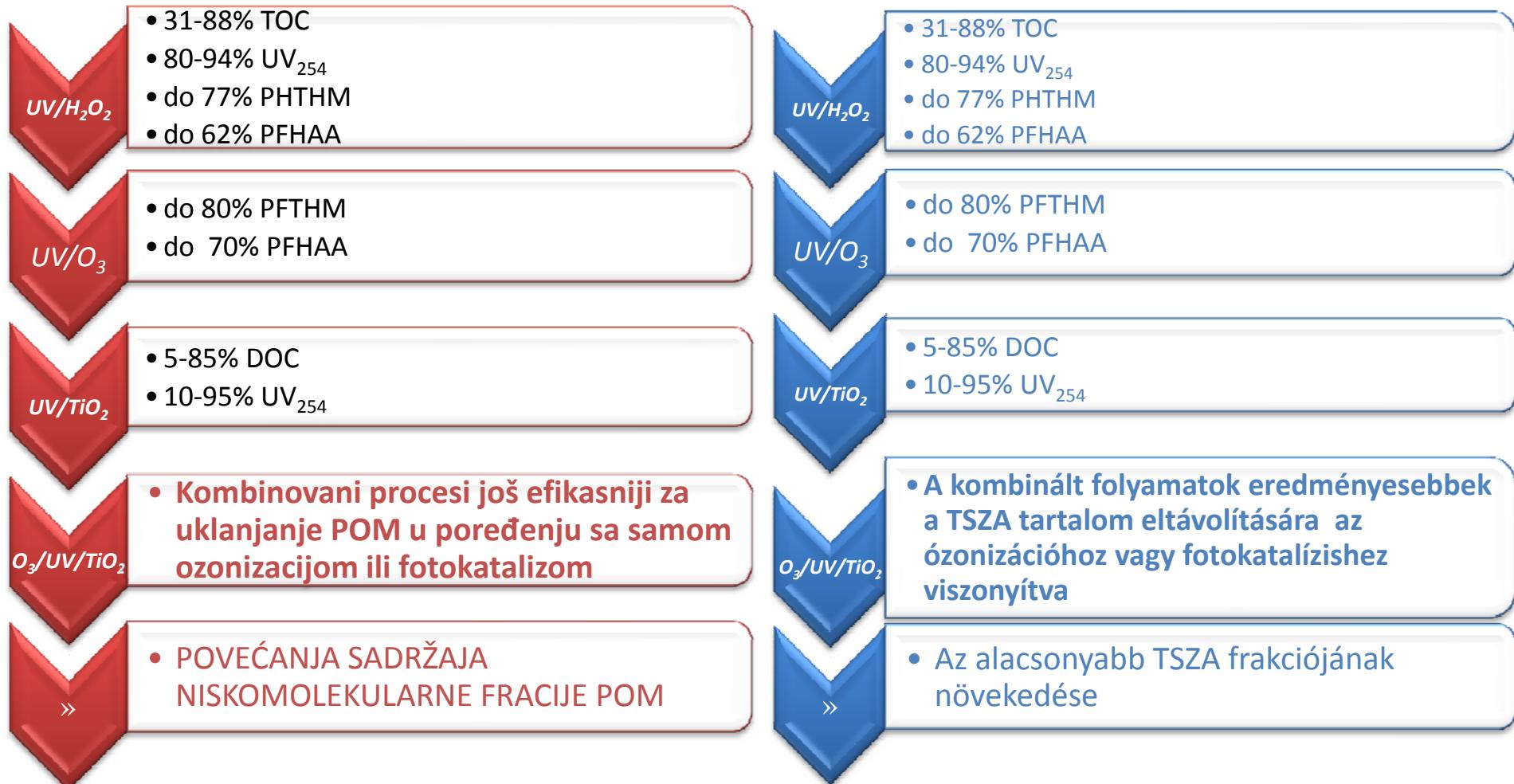
Primena O₃/UV i H₂O₂/UV u tretmanu vode za piće

O₃/UV és H₂O₂/UV alkalmazása ivóvíz kezelésnél

- Za potpunu mineralizaciju organskih jedinjenja malih molekulskih masa:
- A kis molekula tömegű szerves anyagok teljes mineralizációja :
 - ✓ glioksal,
 - ✓ glioksalna kiselina,
 - ✓ oksalna kiselina i
 - ✓ mravlja kiselina
- uklanjanje komponenti koje vodi daju miris
- Olyan anyagok eltávolítása, melyek színt és szagot advnak a víznak
 - ✓ geosmin i
 - ✓ MIB .
- Za oksidaciji POM i smanjenju PFTHM i PFHAA.
- TSZA oxidálására és PFTHM, valamint PFHAA csökkentésére.
- Ovaj proces ima dobar potencijal za tretman vode sa nižim vrednostima TOC, pri niskom alkalitetu, nižoj pH vrednosti, maloj mutnoći i bez prisustva bromida.

Poređenje efikasnosti nefotohemijskih i fotohemijskih procesa na bazi O_3 i H_2O_2

Nem fotokémiai és fotokémia O_3 és H_2O_2 alapuló folyamatok hatásfokának összehasonlítása





Fenton proces

Fenton folyamat

Najvažniji parametri koji efikasnost Fenton procesa:

Fenton proces je jedan od najefikasnijih AOPs koji se poslednjih godina široko primenjuje za oksidaciju/koagulaciju voda sa visokim sadržajem POM i drugih teško degradabilnih jedinjenja.

- ***reakcioní uslovi:***

A Fenton az egyik leghatékonyabb AOP, mely az utóbbi időben széleskörűen alkalmazott magas természetes szervesanyag tartalommal és egyébb nehezen degradálható vegyületekkel rendelkező vizek oxidációs/kolagulációs kezelésére.

- ✓ Priroda matriksa.

Prednosti primene Fenton procesa: A Fenton folyamatok alkalmazásának előnyei:

- Uklanjanje organskih materija (i polutanata) i As
 - ✓ oksidacijom i
 - ✓ koagulacionim korakom
 - ✓ precipitacijom
- Potpuna mineralizacija organskih suspatanci do CO_2 i vode.
- Soli Fe^{2+} i H_2O_2 su jeftine supstance i nisu toksične, nema ograničenja u transferu, nikakva energija se ne uvodi za katalizu i proces je jednostavno započeti i kontrolisati.
- Szerves anyagok teljes mineralizációja CO_2 és vízig.
- Fe^{2+} sók és H_2O_2 olcsó vegyületek, nem mérgezőek, nincs behatároltság a transzfernél, energiát nem kell befektetni a katalízisbe csak elkezdeni kell és kontrolálni.

Uklanjanje POM i As primenom Fenton procesa As és TSZA eltávolítása Fenton folyamattal

- ✓ pH 3,5-5
- ✓ 82-96% uklanjanja
 - ✓ DOC,
 - ✓ UV₂₅₄ i
 - ✓ PFTHM i PFHAA
- ✓ Potpuno uklanajne As
- ✓ Fluktuacije PF N-DBPs
- ✓ Primenom solarnog foto-Fentona (pH 6,5):
 - ✓ 55% TOC
 - ✓ 86% PFTHM

- ✓ pH 3,5-5
- ✓ 82-96%-os eltávolít
 - ✓ DOC,
 - ✓ UV₂₅₄ és
 - ✓ PFTHM és PFHAA
- ✓ As teljes eltávolítása
- ✓ Fluktáció PF N-DBPs
- ✓ Szoláris foto-Fentont alkalmazva (pH 6,5):
 - ✓ 55% TOC
 - ✓ 86% PFTHM

Primena Fenton procesa ima i nekih nedostataka Fenton folyamatok alkalmazásának néhány hátránya

- uzak opseg pH vrednosti kako bi se izbeglo formiranje i dalja precipitacija Fe oksihidroksida i
 - potrebno regenerisati rastvorene jone Fe iz tretiranog rastvora, što zahteva dodatan korak obrade.
- pH keskeny sávja melyel a az Fe oxihidroxid képződés és kicsapódása kerülhető el és
 - A kezelt oldatból az Fe ionokat regenerálni kell, amely újabb lépést igényel

Umesto zaključka

- Kroz niz laboratorijskih, pilot i „full-scale“ istraživanja proteklih godina utvrđeno je da se AOPs mogu efikasno primeniti u tretmanu vode za piće, uz neophodnos ispitivanja procesa za svaku vodu koju je potrebno tretirati, ponaosob.
- Nophodna su opsežnija ispitivanja sa ciljem:
 - ✓ boljeg razumevanja mehanizama pojedinih AOPs,
 - ✓ realne procene troškova odabranog AOPs za primenu u tretmanu specifične vode, u odnosu na druge proocese koji se primenjuju u tretmanu vode za piće,
 - ✓ određivanja nusproizvoda oksidacije sa AOPs i njihove toksičnosti i određivanja pouzdanosti odabranog AOPs.

Következtetés helyett

- Az előző években végzett laboratóriumi, pilot és „full-scale“ kutatások alapján megállapítható, hogy az AOP hatásosan alkalmazható ivóvízkezelés során, de minden vízre alaposan ki kell tanumlányaonni melyik eljárással kell az adott vizet kezelní.
- Szélskörű kutatások szükségesek a következő célkitűzésekkel:
 - ✓ Néhány AOP, folyamat alaposabb megértése céljából
 - ✓ A specifikus vizek kezelésére kiválasztott AOP költésgeinek reális felmérése és összehasonlítása egyébb víztrisztító eljárásokkal
 - ✓ az AOP alkalmazásával keletkező melléktermékek meghatározása, és toxicitásuk felmérése, valamint a kiválasztott AOP megbíthatóságának vizsgálata.

Hvala na pažnji!
Köszönöm a figyelmet!

*Dobri susedi
zajedno stvaraju
budućnost*

