

CONTRIBUTII ASUPRA PROCESULUI DE CLORAMINARE APLICAT LA TRATAREA APELOR NATURALE

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor
la

Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Chim. Corneliu Bogatu

Conducător științific:

Referenți științifici:

Prof.dr.ing. Aurel Iovi

Prof.dr.ing. Adrian Chiriac

C.S. I dr.ing. Cecilia Savii

Prof.dr.ing. Rodica Pode

Ziua susținerii tezei: 30.04.2010

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2009

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborata in cadrul stagiului desfasurat pentru studiile doctorale la Facultatea de Chimie Industriala si Ingineria Mediului a Universitatii „Politehnica” din Timisoara, sub conducerea stiintifica a Domnului Prof.dr.ing. Aurel Iovi.

In lucrarea de doctorat, in partea intai, s-a efectuat o sinteza a stadiului cunoasterii in domeniul tratarii apelor naturale cu compusi clorigeni: clor, cloramine si bioxid de clor. Au fost evidentiata tendintele actuale in domeniul tehnologiilor de tratare a apelor prin utilizarea combinata a proceselor de dezinfectie, oxidare si separare avansata. Datorita avantajelor sale, in ultima decada, procesul de cloraminare, utilizat in diferite variante pentru tratarea apelor de suprafata si adancime, este in continua extindere.

Obiectivul tezei a fost studiul procesului de cloraminare in variantele de tratare cu monocloramina si la breakpoint, prin analiza formarii si transformarii cloraminelor in functie de conditiile de reactie, din practica tratarii apelor.

Rezultatele obtinute au permis dezvoltarea a doua tehnologii originale pentru tratarea apelor de suprafata si de adancime.

Lucrarile aferente tezei s-au desfasurat pe parcursul a mai multor ani in laboratorul de Bazele Tehnologiei Chimice al Facultatii de Chimie Industriala si Ingineria Mediului. Cu aceasta ocazie, adresez multumiri colectivului de cadre didactice si tehnicieni al disciplinei de BTC.

Mulumiri deosebite se cuvin conducatorului stiintific, Prof.dr.ing. Aurel Iovi, al carui profesionalism si incurajare au contribuit la finalizarea tezei.

Exprim, de asemenea, toata consideratia pentru membrii comisiei de doctorat, care, prin sugestiile pertinente si aprecierile asupra lucrarii, au facut posibila sustinerea ei: C.S. I dr.ing. Cecilia Savii de la Institutul de Chimie al Academiei Romane Timisoara, Prof.dr.ing. Rodica Pode de la Universitatea „Politehnica” din Timisoara, Prof.dr.ing. Adrian Chiriac de la Universitatea de Vest Timisoara.

Adresez, de asemenea, multumiri pentru ajutorul primit, pentru finalizarea activitatilor legate de teza, doamnei Dr.ing. Laura Coheci.

Nu in ultimul rand, multumesc familiei, fiului meu Mircea, pentru ca m-a ajutat neconditionat in realizarea unor lucrari.

As dori sa mai multumesc catorva persoane dragi, care ma vegheaza de undeva de sus si, probabil, acum imi surad.

Timișoara, aprilie 2010

Chim. Corneliu Bogatu

Bogatu, Corneliu

CONTRIBUTII ASUPRA PROCESULUI DE CLORAMINARE APLICAT LA TRATAREA APELOR NATURALE

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 38, Editura Politehnica, 2010, 168 pagini, 108 figuri, 73 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-606-554-090-3

Cuvinte cheie:

monocloramina, breakpoint, bioxid de clor, tehnologie

Rezumat:

Studiile realizate in teza de doctorat se refera la analiza formarii cloraminelor prin reactiile clorului cu amoniacul, in conditii similare celor din tehnologia tratarii apelor. S-a evidentiat ca amoniacul a reactionat cu clorul prin formarea de cloramine și prin reacția de oxidare directă. S-a stabilit că formarea monocloraminei, dicloraminei și tricloraminei se realizeaza succesiv prin reactiile de substitutie și disproporționare. S-a evidentiat ca stabilitatea acestor compusi este dependenta de condițiile de obținere, raport masic clor:amoniac, concentratie, pH, timp. A fost determinata influenta factorilor asupra proceselor de cloraminare și clorinare la breakpoint. S-a stabilit posibilitatea oxidarii avansate a fierului și manganului din ape prin utilizarea bioxidului de clor și a cloritului.

Au fost elaborate doua tehnologii brevetate, pentru tratarea apelor in scop potabil. Tehnologia de tratare a apelor de suprafață realizează formarea în concentrații maxime a monocloraminei prin sinteza ei în două etape, reduce potențialul de formare a compușilor organici clorurați volatili și nevolatili. Tehnologia pentru tratare a apelor de adâncime realizează îndepărtarea avansată a fierului și manganului, conversia ionilor de amoniu în monocloramină, formarea în concentrații minime a trihalometanilor.

CUPRINS

Cuprins	5
INTRODUCERE	8
PARTEA INTAI. STUDII TEORETICE.....	10
CAP. I. COMPUSI ORGANICI DIZOLVATI IN APELE NATURALE.....	10
1. Consideratii generale.....	10
2. Compozitia microstraturilor aflate la suprafata apei.....	11
3. Caracterizarea fractiunilor humica si fulvica	13
CAP. II. PARAMETRI GLOBALI PENTRU EVALUAREA CALITATII APELOR.....	18
1. Consideratii generale.....	18
2. Absorbția in domeniul ultraviolet.....	18
A. Metode standardizate	18
B. Metode nestandardizate.....	20
3. Carbonul organic total	20
4. Halogenul organic dizolvat si trihalometanii	21
CAP. III. TEHNOLOGIA CLORINARII APELOR	22
1. Hidroliza clorului.....	22
2. Ionul hipoclorit	23
3. Clorul si compusii cu azot.....	24
4. Procesul clorinarii.....	24
A. Tehnologii clasice.....	25
B. Tehnologii combinate	25
a. Procese de oxidare avansata	25
b. Procese de separare avansata	26
Cap. IV. FORMAREA COMPUSILOR ORGANICI HALOGENATI IN PROCESUL DE CLORINARE A APELOR	27
1. Aspecte generale	27
2. Clorinarea compusilor aromatici si cetonei alifatices.....	27
3. Clorinarea aminelor alifatices	29
CAP. V. PROCESUL DE CLORAMINARE APLICAT LA TRATAREA APELOR.....	31
1. Aspecte generale	31
2. Proprietatile cloraminelor	32
A. Cloramine anorganice.....	32
a. Obținerea cloraminelor.....	32
b. Obținerea bromaminelor	34
B. Procesul de clorinare la breakpoint	34
C. Cloramine organice	36
3. Tehnologia cloraminarii apelor	37
A. Tratarea cu monocloramina.....	37
a. Descompunerea monocloraminei in solutii apoase	38
b. Tehnologii pentru tratarea apelor prin cloraminare	42
B. Tratarea la breakpoint	42
CAP. VI. PROCESUL DE TRATARE A APELOR CU BIOXID DE CLOR	43
1. Proprietatile bioxidului de clor.....	43

2. Reactiile bioxidului de clor	43
A. Oxidarea compusilor fenolici	44
B. Oxidarea fierului si manganului	45
CAP. VII. CONCLUZII PRIVIND STUDIUL DE LITERATURA	47
PARTEA A DOUA. STUDII EXPERIMENTALE	49
CAP. VIII. FORMAREA SI TRANSFORMAREA MONOCLORAMINEI IN SOLUTII APOASE, IN FUNCTIE DE pH	49
1. Modul de lucru	49
2. Formarea si transformarea monocloraminei la pH = 6	50
A. Seria de rapoarte masice A	50
B. Seria de rapoarte masice B	58
C. Concluzii	64
3. Formarea si transformarea monocloraminei la pH = 7	64
A. Seria de rapoarte masice A	64
B. Seria de rapoarte masice B	72
C. Concluzii	78
4. Formarea si transformarea monocloraminei la pH = 8	79
A. Seria de rapoarte masice A	79
B. Seria de rapoarte masice B	86
C. Concluzii	93
Cap. IX. FORMAREA SI TRANSFORMAREA DICLORAMINEI IN SOLUTII APOASE	94
1. Formarea si transformarea dicloraminei la pH = 6	94
A. Seria de rapoarte masice A	94
B. Seria de rapoarte masice B	97
C. Concluzii	100
2. Formarea si transformarea dicloraminei la pH = 7	101
A. Seria de rapoarte masice A	101
B. Seria de rapoarte masice B	104
C. Concluzii	106
3. Formarea si transformarea dicloraminei pH = 8	107
A. Seria de rapoarte masice A	107
B. Seria de rapoarte masice B	109
C. Concluzii	112
CAP. X. FORMAREA SI TRANSFORMAREA TRICLORAMINEI IN SOLUTII APOASE	113
1. Formarea si transformarea tricloraminei la pH = 6	113
2. Formarea si transformarea tricloraminei la pH = 7	117
3. Formarea si transformarea tricloraminei la pH = 8	120
4. Concluzii	122
CAP. XI. PROCESUL DE CLORINARE LA BREAKPOINT	123
1. Analiza procesului de breakpoint la pH = 6	123
2. Analiza procesului de breakpoint la pH = 7	127
3. Analiza procesului de breakpoint la pH = 8	130
4. Concluzii	133
CAP. XII. PROCESUL DE CLORAMINARE	134
1. Modul de lucru	134
2. Influenta continutului de acizi humici si a pH-ului	134
3. Influenta concentratiei cloraminelor si a timpului de contact	137
4. Concluzii	137

CAP. XIII. TEHNOLOGII ORIGINALE PROPUSE PENTRU	
TRATAREA APELOR	138
1. Tratarea apelor de suprafata prin aplicarea secventiala a	
clorinarii si cloraminarii.....	138
A. Procesul de clorinare si cloraminare secventiala,	
bazele teoretice	138
B. Clorinarea si cloraminarea secventiala aplicate	
unor probe de ape de suprafata	139
a.Cloraminarea secventiala aplicata	
unor probe de apa distilata.....	139
b.Cloraminarea secventiala aplicata	
unor probe de apa de suprafata	140
c.Tehnologie pentru tratarea apelor de suprafata	142
C. Concluzii.....	145
2. Tratarea apelor de adancime cu bioxid de clor, clor si	
monocloramina urmate de filtrare pe zeolit natural	145
A. Oxidarea fierului si manganului, bazele teoretice.....	145
B. Tehnologie pentru tratarea apelor de adancime cu bioxid	
de clor, clor si monocloramina urmate de filtrare pe zeolit	
natural.....	149
C. Concluzii.....	153
CAP. XIV. CONCLUZII GENERALE SI CONTRIBUTII ORIGINALE	155
BIBLIOGRAFIE.....	159

INTRODUCERE

Scopul principal al tratării apei este de a reduce riscul acumulării microorganismelor patogene și a compușilor dizolvați peste nivele admise. De asemenea, apa trebuie să aibă calitate deosebită în ce privește gustul, mirosul și culoarea.

Alegerea tehnologiilor pentru tratarea apei este dependentă de calitatea sursei de apă. Apele de suprafață nu au doar calitate variabilă, dar sunt susceptibile și de contaminare microbiană. Apele de adâncime care nu sunt sub influența celor de suprafață, pot avea concentrații relativ mari de produși minerali și sunt mai puțin afectate de contaminarea de origine patogenă, naturală sau artificială.

O uzină de tratarea apei trebuie să fie capabilă să utilizeze sursa de apă de orice calitate și să asigure calitatea corespunzătoare pentru produsul final. Pentru stabilirea procesului de tratare, trebuie selectată o combinație de faze care să permită încadrarea apei tratate în standardele de calitate. Din aceste rațiuni, alături de procesele convenționale de tratare, s-au dezvoltat procese avansate atât pentru dezinfectie-oxidare cât și pentru separarea compușilor organici și anorganici din ape.

Procesele de oxidare avansată se referă la utilizarea ozonului, peroxidului de hidrogen, radiației ultraviolete, a unor combinații noi de oxidanți care se introduc succesiv în apă, cum sunt bioxidul de clor și clorul sau cloraminele, clorul și peroxidul de hidrogen. Procesele de separare avansată se referă la utilizarea filtrării prin membrane, pe zeoliti naturali modificați, a flotatiei, a carbonului activ granular și pulbere, a stripării cu aer.

În alegerea strategiei de tratare a apei în scop potabil, trebuie să se realizeze un echilibru între următorii factori: asigurarea dezinfectiei, evitarea formării produsilor secundari de oxidare și menținerea concentrațiilor reziduale admise pentru dezinfectant, în scopul asigurării calității bacteriologice a apei. Pentru corelarea acestor factori, în multe cazuri este necesară utilizarea unui dezinfectant primar și a unui secundar. Atât în Europa cât și în USA, s-a impus principiul utilizării combinate a oxidanților, propus de profesorul Heinrich Sontheimer de la Universitatea din Karlsruhe. Acesta constă în introducerea secvențială sau simultană în apă a doi sau mai mulți dezinfectanți, din următoarele rațiuni :

- dezinfectanți mai puțin reactivi cum sunt cloraminele, sunt deosebit de eficienți în reducerea potențialului de formare a produsilor secundari și în controlul biofilmelor din sistemele de distribuție ;

- uneori o dezinfectie mai eficientă înseamnă concentrații mai mari de reactivi și de produși secundari ;

- s-a demonstrat că, utilizarea simultană sau secvențială a dezinfectanților are efect sinergic.

În combinațiile rezultate prin utilizarea atât a unui dezinfectant primar cât și secundar, compușii clorigeni sunt nominalizați în ambele variante. Prin separarea dezinfectiei în două faze, procesul poate fi optimizat atât pentru maximizarea inactivării cât și minimizarea formării produsilor secundari de reacție. În prezent sunt studiate următoarele combinații de oxidanți: clor-monocloramina, bioxid de clor-clor sau monocloramina, ozon-clor sau monocloramina, etc.

În sursele de apă utilizate pentru potabilizare substanțele humice reprezintă 30-50 % din compușii organici dizolvați în apă. S-a evidențiat că cele două fracțiuni ale compușilor humici, acizii fulvici și humici, sunt precursorii principali ai produsilor organici halogenați volatili și nevolatili, formați în procesele de tratarea apelor: compuși aromatici halogenați, trihalometani, acizi haloacetici, haloacetoni, etc. Formarea acestor compuși este dependentă de o serie de

factori, cum sunt raportul clor:carbon organic, natura substantelor organice, prezenta ionului bromura, pH-ul, temperatura, concentratia ionilor de amoniu, cit si de tehnologia utilizata pentru tratare.

Trihalometanii, acizii haloacetici, haoloacetonitrilii si alti produși de oxidare au efecte toxice, mutagene, cancerigene si teratogene.

Data fiind compozitia lor, procesul de tratarea apelor de adancime prezinta anumite trasaturi. Prezenta in concentratii variabile a fierului, manganului, amoniului, a alcalinitatii si compusilor humici, creeaza probleme care nu pot fi solutionate totdeauna complet de tehnologiile existente. In plus, prin dezvoltarea metodelor si instrumentelor de analiza chimica si fizico-chimica, s-au evidentiat unele aspecte noi care pot aparea prin utilizarea proceselor actuale de tratare a apelor de adancime: formarea nitritilor, a cloraminelor organice, posibilitatea migrarii in sistemele de distributie a bacteriilor specifice fierului si manganului, care intensifica corozia si sunt un pericol potential pentru sanatate

Datorita avantajelor sale, in ultimul deceniu a avut loc extinderea procesului de cloraminare aplicat la tratarea apelor naturale in scop potabil. Dezvoltarea unor tehnologii noi prin utilizarea combinata a reactivilor clorigeni constituie unul dintre domeniile actuale de cercetare in tratarea apelor.

Din aceste considerente, obiectivele tezei au fost urmatoarele:

-investigarea formarii si transformarii cloraminelor in functie de conditiile de reactie;

-analiza procesului de breakpoint ;

-studiul influentei unor factori asupra formarii clorului organic in procesele de cloraminare si clorinare;

-elaborarea unor tehnologii originale pentru tratarea apelor de suprafata si adancime in scop potabil prin utilizarea combinata a clorului, cloraminelor si bioxidului de clor.

PARTEA INATAI. STUDII TEORETICE

CAPITOLUL I

COMPUSI ORGANICI DIZOLVATI IN APELE NATURALE

1. CONSIDERATII GENERALE

Compusii organici si substante humice din apele naturale, rezulta din contactul acestora cu materia organica vie si nevie in ciclul hidrologic si sunt o componenta esentiala a ecosistemelor acvatice [1, 2].

Substantele humice reprezinta un amestec de compusi organici omniprezenti, care au rol important in biogeochimia apelor naturale, a solurilor si a poluantilor. Una dintre trasaturile unice ale compusilor humici o reprezinta heterogenitatea in ce priveste compozitia elementara, functiunile chimice, distributia maselor moleculare, datorita faptului ca pot deriva din orice material organic, de exemplu, din resturi vegetale, microfauna, reziduuri industriale si biologice, pesticide, etc.

Datorita complexitatii lor, substantele humice afecteaza in mod semnificativ comportarea si toxicitatea unor poluanti in mediile naturale: metalele aflate in urme, solubilizarea si adsorbtiia unor poluanti hidrofobi, formarea produsilor de reactie secundari in procesele de dezinfectie, procesele fotochimice in mediu apos, mineralizarea si dizolvarea unor compusi organici, procesele redox din soluri [3-8].

Compusii humici prezinta interes si datorita faptului ca au potential de poluare minim.

Complexitatea caracterizarii lor structurale prezinta dificultati majore, care impiedica intelegerea comportarii la nivel molecular a functiilor substantelor humice in mediu [9].

Evolutia compusilor organici in procesele de tratarea apei este guvernata de o serie de factori, dintre care marimea moleculei este unul dintre cei mai importanti. S-a aratat ca, modalitati diferite de analiza conduc la rezultate care difera substantial. Pentru determinarea masei moleculare s-au comparat rezultatele diferitelor metode, cand acestea sunt aplicate pentru aceeasi compusi organici din ape.

Metodele folosite pentru determinarea masei moleculare a compusilor organici dizolvati in probe de apa de suprafata, au fost urmatoarele: analiza prin fluorescenta (1), difuzie (2), cromatografie de exclusiune de inalta performanta (3), ultrafiltrare (4), dispersia fasciculului laser multiunghiular (5), experimente de adsorbtiie dinamica (6), tabelul 1 [1,10-13].

Se observa ca analiza prin fluorescenta (1) si metoda difuziei (2) au condus la rezultate apropiate, cu valori maxime ale maselor moleculare de 3100 g/mol, respectiv 3400 g/mol. Rezultatele obtinute prin ultrafiltrare variaza considerabil in functie de tipul de membrana ales. Membranele din acetat de celuloza (4a) au condus la rezultate similare celor obtinute prin metoda difuziei (2). Unele membrane, cum sunt cele din celuloza (4b) si sulfone polieterice (4c) retin compusii organici in masura apreciabila, rezultand greutate moleculare de pana la 37200 si respectiv 49900 g/mol [1].

Prin centrifugare s-a reusit izolarea componentelor organice, organo-minerale si minerale din ape [14]. De asemenea, pentru separarea si concentrarea

compusilor organici din ape s-au utilizat adsorbția pe carbune activ și rasini schimbatoare de ioni [15].

Tabelul 1. Mase moleculare [g/mol] ale compusilor organici dizolvati in ape naturale, determinate prin fluorescanta (1), difuzie (2), cromatografia de exclusiune (3), ultrafiltrare (4a, b, c), dispersia laser multiunghiulara (5) și adsorbție dinamica (6).

Nr.proba	(1)	(2)	(3)	(4a)	(4b)	(4c)	(5)	(6)
1	2200	1400	800	1900	20800	29800	5000	23200
2	3100	2300	2700	1400	33200	-	15300	22400
3	2000	1500	400	1300	26600	33600	7200	57800
4	2500	700	1400	900	37200	37400	3000	39000
5	2700	1500	800	1500	15900	27900	7700	26200
6	2800	2900	700	2000	9700	49900	17700	16000
7	2300	3400	1100	1800	12300	33700	7200	16700
8	2500	2600	400	1600	25100	42000	12100	1900
9	2900	2500	600	1600	18600	35700	11700	15000

În timpul proceselor de separare și concentrare compoziția organică inițială a apei se poate schimba, ca rezultat al variațiilor concentrației, expunerii la acizi, baze și solvenți. Se apreciază că prin fracționare, reactivitatea compusilor organici nu se conservă, iar efectele sinergice pot fi foarte importante. De exemplu, s-a evidențiat formarea în concentrații mai mari a trihalometanilor (THM) din fracțiunile compusilor humici separați din apă, comparativ cu cele obținute pentru apa inițială. Pe de altă parte, s-a raportat că formarea THM în cazul diferitelor fracțiuni organice separate prin adsorbție pe rasini și apoi tratate cu hipoclorit de sodiu, a reprezentat doar 57% din concentrația obținută prin tratarea apei brute.

Alte rezultate arată că metodele de separare - concentrare cu rasini adsorbante (XAD) și ultrafiltrarea prin membrane (UF) nu modifică reactivitatea compusilor organici în reacțiile cu clorul [16].

Pentru analiza prin spectrofotometrie în IR a compusilor organici din ape, aceștia au fost separați și concentrați prin osmoza inversă și adsorbție pe rasini XAD-8. Spectrele IR ale materiei organice izolate din probe de apă de suprafață prin cele două metode sunt calitativ similare, dar cel corespunzător compusilor organici concentrați prin osmoza inversă prezintă benzi mai intense pentru grupa ester. Semnalele cele mai importante ale spectrelor pentru produsele separate și înregistrate în mediu acid (pH = 1,5-2) au fost următoarele:

-vibrația de valență corespunzătoare grupei C = O aflată în domeniul 1710-1720 cm^{-1} și cea de la 1770 cm^{-1} , corespunzătoare grupei ester;

-vibrația asimetrică în domeniul 1600-1610 cm^{-1} corespunzătoare anionului carboxilat, indicând că o fracțiune apreciabilă de grupe carboxil sunt deprotonate chiar la pH = 1,5-2,0;

-vibrația de la 1100 cm^{-1} , datorită unor combinații alcolice, C - O [17].

2.COMPOZIȚIA MICROSTRATURILOR AFLATE LA SUPRAFAȚA APELOR

Microstraturile aflate la suprafața apelor au dimensiuni de ordinul zecilor de micrometri și sunt constituite din compuși în general hidrofobi. Compoziția lor, chimică și biologică este distinctă de cea din straturile aflate sub suprafața apei, de exemplu la adâncimea de 0,5 m.

12 Cap. I. Compusi organici dizolvati in apele naturale

Comparativ cu apa din adancime, microstraturile contin cantitati relativ mari de nutrienti, carbon organic nedizolvat (COND), carbon organic dizolvat (COD), fitoplancton si bacterii.

Straturile de la suprafata apei genereaza transferul de energie si materii intre atmosfera si ecosistemele acvatice. Continutul organic din microstraturi incorporeaza poluanti organici lipofili (steroli, gliceride), compusi ionizabili din atmosfera sau apa de adancime. Materia organica contine in principal compusi aromatici cu masa moleculara mare, capabila sa absoarba radiatia ultraviolet.

Desi microstraturile sunt tensionate continuu de forta vantului si miscarea apei, lumina solara, activitatea biologica si depunerile atmosferice, ele exista in aproape toate sursele de apa si sunt bine dezvoltate in special pe suprafata apelor ce contin substante humice.

Acidularea apelor de suprafata este o problema de mediu severa in multe zone de pe glob. Impactul acidificarii a fost investigat pentru a evalua modul cum acest proces afecteaza proprietatile fizico-chimice ale microstraturilor. De exemplu, in cadrul proiectului HUMEX din Norvegia s-au studiat efectele acidificarii asupra materiei humice din lacul Skjorvatjern, divizat in doua bazine: intr-unul pH-ul a fost coborit la 3-3,5 (bazinul A), iar celalalt a fost netratat, cu pH 7,2 (bazinul B), pentru comparatie. S-au urmarit proprietatile chimice si biologice din microstraturi, comparativ cu cele ale stratului de apa aflat la 0,50 m sub suprafata apei. Media grosimii microstraturilor de la suprafata apei a fost de 26 μm (A) si respectiv 36 μm (B) in cele doua bazine; fluctuatiile grosimii s-au corelat cu temperaturile de la suprafata apei ($r = 0,9143$), iar grosimea maxima a coincis cu valorile cele mai mari ale carbonului organic.

Valorile carbonului organic dizolvat din microstraturile de la suprafata (a), raportate la cele ale straturilor de la adancimea de 0,5 m (b), au aratat o concentrare a materiei organice la suprafata, dupa cum urmeaza: factorul de concentrare a fost de 2,4 pentru bazinul cu pH = 3,0-3,5 (A), iar concentratiile carbonului organic au avut valorile de 19 ± 5 mg C/l in microstraturile de la suprafata si $7,9 \pm 0,8$ mg C/l, la adancimea de 0,5 m; in bazinul B, factorul de concentrare a fost 2,02, carbonul organic a avut valorile de 16 ± 2 mg C/l la suprafata apei si $7,9 \pm 0,1$ mg C/l, la adancimea de 0,5 m.

Acizii propionic si butanoic au avut in microstraturi concentratiile de 0,3 % (A) si respectiv 8% (B), iar in stratul de apa aflata la adancimea de 0,50 m, concentratiile au fost 8 % (A) si respectiv 11% (B), din carbonul organic dizolvat. Concentratia azotului in ambele straturi s-a datorat in principal azotului organic, in proportie de 90-95% din azotul total. Media concentratiilor azotului organic a fost de 6,7 mg/l in bazinul cu pH = 3,0 - 3,5 (A) si 2,27 mg/l in bazinul martor (B), iar proteinele au avut valorile de 45 mg/l (A) si respectiv 14 mg/l (B). Partial, carbonul, azotul organic si clorofila au urmat variatiile compozitiei biomasei fitoplanctonului [18].

Pentru a contracara acidificarea, in cursurile de apa si lacurile acide se utilizeaza tratarea cu solutie de hidroxid de calciu [19], de exemplu in Suedia, Norvegia, Anglia, Canada si USA. Dupa tratare, s-au observat urmatoarele fenomene privind evolutia carbonului organic:

- reducerea importanta a carbonului organic dizolvat, de ex., in lacul Big Mouse din SUA;
- cresterea carbonului organic, dupa tratarea lacurilor Havaatn din Norvegia si Gordsjan din Suedia [19].

3.CARACTERIZAREA FRACTIUNILOR HUMICA SI FULVICA

Materia organica din mediu (soluri, sedimente si ape naturale) este constituita din doua clase de compusi: nehumici (de ex., proteine, polizaharide, acizi nucleici, aminoacizi, etc.) si substante humice. Substantele humice sunt macromoleculare heterogene, sisteme polidisperse complexe, putin studiate. Au culori de la galben la negru si se formeaza prin transformarea microbiana a plantelor si animalelor, in procesul de humificare care are loc in soluri, sedimente si apele naturale [20, 21]. In functie de solubilitatea lor in apa, substantele humice sunt constituite din urmatoarele fractiuni:

- acizii humici (AH) insolubili in mediu acid, pH = 1-2, dar solubili la pH mai ridicat, figura 1;
- acizii fulvici (AF) care sunt solubili in apa pe intreaga scara de pH, figura 2;
- humina, insolubila in apa, indiferent de valoarea pH-ului [22, 23].

Fractiunea fulvica are mase moleculare de aprox. 500-2000, iar cea humica mai mari de 2000.

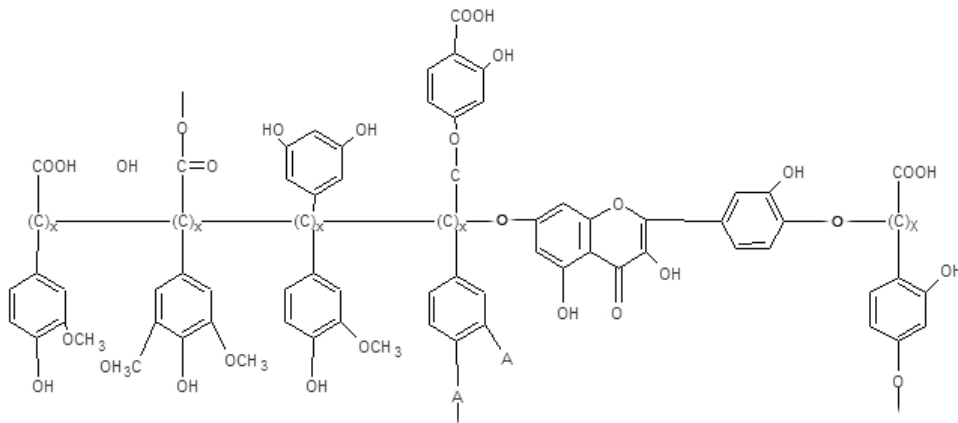


Figura 1. Structura macromoleculara a acizilor humici

14 Cap. I. Compusi organici dizolvati in apele naturale

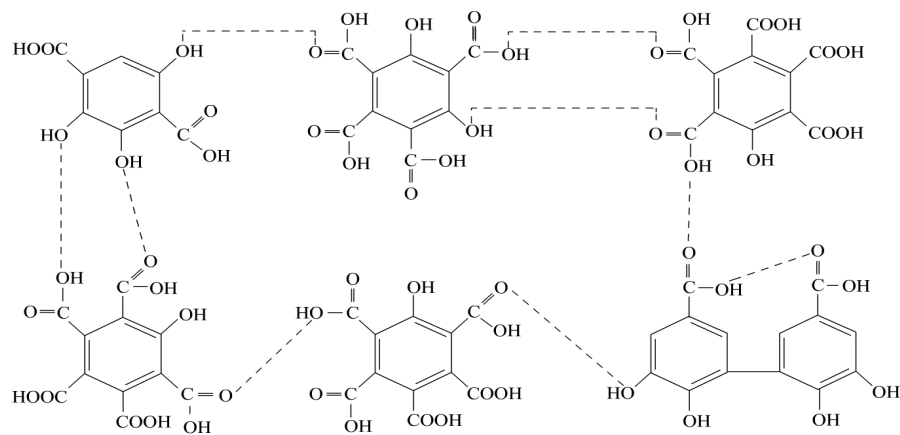


Figura 2. Structura macromoleculara a acizilor fulvici

Pentru aprecierea lor cantitativa se utilizeaza indicatori globali cum sunt carbonul organic total (COT) si dizolvat (COD). Concentratia acestora variaza considerabil din punct de vedere al contributiei la compozitia substantelor humice, in diferite medii.

In tabelul 2 sunt redate valorile tipice pentru cateva sisteme naturale. Mediile terestre contin mai mult carbon organic comparativ cu apa oceanelor, iar in apele de suprafata concentratia carbonului este intermediara.

Tabelul 2. Valorile indicatorilor carbon organic total (COT), carbon organic dizolvat (COD), acizi humici (AH) si fulvici (AF) pentru sisteme naturale (in paranteze sunt date valori medii).

Mediu	COT [g/kg]	COD [mg/l]	AH [%]	AF [%]
Soluri	< 10 - > 300	2 - 50	(60 - 70)	
Mlastini	300 - 970	3-400(10-55)	19 - 58	5,5-19,6
Ape de adancime	-	0,1 - 15 (0,7 - 10)	5 - 66	
Ape curgatoare	-	1-60 (2 - 25)	(10)	(50)
Lacuri	10-52 (sediment)	1-50 (2 - 30)	(10)	(30)
Estuare	-	1 - 6	(10)	(40)
Oceane	-	0,5-20 (1)	0,3-11	1,5-45

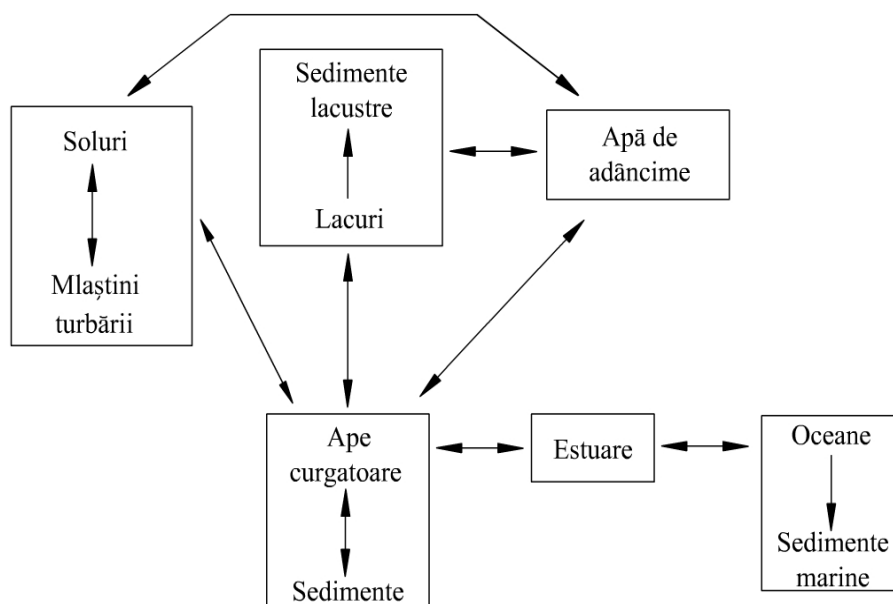


Figura 3. Circuitul substanțelor humice în diferite medii

Factorii de mediu nu sunt sisteme izolate, ele interacționează unele cu altele, iar apa este mediul prin care toate sistemele sunt interconectate, figura 3 [22].

În mediul terestru compușii humici sunt formați in-situ, prin procese metabolice repetate și ciclizarea chimică a deșeurilor organice în special de origine vegetală, produși de metabolism și polimerizarea unor compuși simpli. În marile deschise, sunt produși în special prin oxidarea exudatului planctonic, rezultând substanțe cu structură asemănătoare lipidelor.

Originea compușilor humici în apele curgătoare și estuare este o problemă neelucidată complet. Ea depinde de factori de climă, hidrologici și de materiile acvatice sau terestre predominante, existente în sistem. Caracteristicile chimice diferite ale substanțelor humice din soluri, ape curgătoare și mediu marin, se corelează direct cu originea lor [22].

În tabelele 3, 4 și 5 sunt redată câteva din caracteristicile importante ale fracțiunilor humice (AH) și fulvica (AF): compoziția elementară, aciditatea totală, carboxilică și fenolică, raportul absorbantelor măsurate pentru lungimile de undă de 465 nm și 665 nm (E_4/E_6), masa moleculară, gradul de aromaticitate.

Acizii humici și fulvici din apele curgătoare au compoziție elementară similară.

16 Cap. I. Compusi organici dizolvati in apele naturale

Tabelul 3. Compozitia elementara a acizilor humici (AH) si fulvici (AF) din diferite medii.

Compozitie elementara [%]		Mediu					
		Sol	Mlastini	Apa de adancime	Apa de suprafata	Lac	Ocean
C	AF	40-55	51	55-62	41-53	45-51	50
	AH	50-60	51-58	59-62	53-56	52-55	53
H	AF	3,8-7,0	4,3	4,2-6,6	3,6-5,2	4,5-5,1	6,8
	AH	3,2-6,2	4,4	3,4-4,9	3,7-4,8	4,3-5,7	5,6
O	AF	38-50	40,2	29-35	38-50	39-42	36,4
	AH	33-41	32-41	23-30	40	37	-
N	AF	0,9-3,3	0,74	0,4-1,8	1,0-2,8	1,3-7,6	6,4
	AH	0,8-4,3	0,56	3,2-5,8	1,3-2,1	2,1-5,6	4,9
S	AF	0,1-3,6	0,4	0,65	0,6-3,5	1-1,8	0,46
	AH	0,1-1,5	0,6	0,96	0,7-1,8	-	-
P	AF	0,6	0,2	0,3	0,2	0,1	-
	AH	0,1	0,1	0,5	0,06	-	-

Prin utilizarea rasinilor adsorbante, compusii organici dizolvati din apa lacului Kasumigaura si raul care il alimenteaza (Japonia), au fost separati in 5 clase: acizi humici, compusi hidrofobi neutri, acizi hidrofilii, compusi hidrofilii neutri, compusi bazici, iar pentru caracterizarea lor s-a utilizat spectroscopia UV-Vis precum si carbonul organic dizolvat. Raportul acestor 2 indicatori, denumit si absorbtie specifica in ultraviolet, a fost mai mare in apa raului care alimenteaza lacul, decat in lac [24].

Tabelul 4. Distributia acizilor humici (AH) si fulvici (AF) in diferite medii si continutul de grupe carboxil si fenolice.

Aciditate [mmol/g]		Sol	Mlastini	Apa de adancime	Apa de suprafata	Lac	Ocean
Total	AF	6,4-	6,5-8,0	6,7-7,1	7,0-7,5	6,0-	-
	AH	14,2	4,0-8,6	-	6,0-6,5	6,7	-
COOH	AF	5,2-11,2	5,0-5,5	5,1-5,5	5,5-6,0	5,5-	5,5
	AH	1,5-1,7	4,0-4,5	-	4,0-4,5	6,2	-
OH fenolic	AF	0,3-	2,5	1,6	1,5	0,5	-
	AH	5,7	2,5	-	2	-	-
		2,1-					
		5,7					

Substantele humice complexeaza metalele si realizeaza functii vitale privind transportul, biodisponibilitatea, toxicitatea si mobilitatea lor in biosfera. S-a demonstrat ca, exista o capacitate mare pentru complexarea metalelor cu acizii humici, iar intensitatea legaturii chimice variaza in ordinea: Pb > Cu > Cd.

Tabelul 5. Continutul de carbon aromatic, alifatic, masa moleculara si raportul absorbtiiilor pentru $\lambda_4 = 465$ si $\lambda_6 = 665$ nm (E4/E6) ale acizilor humici (AH) si fulvici (AF), in diferite medii.

Indicatori		Mediu					
		Sol	Mlastini	Apa de adancime	Apa de suprafata	Lac	Ocean
C aromatic (%)	AF	22-35	21-41	-	(17)	(18)	10-14
	AH			-	(30)		
C alifatic (%)	AF	-	-	-	(63)	-	-
	AH	-	-	-	(47)	-	-
Masa moleculara	AF	1	0,5-2	0,5 - 10	0,5 - 2	0,5-	0,9-
	AH	1,4-240	1,5-5	1 - 5	2-3	2,0	1,2
E ₄ /E ₆	AF	6-11,5	7,8-16,5	7,0 - 22	5,5 - 17	-	14,7
	AH	3,0-8,2	4,4-6,3	2,4 - 8,4		-	3,7-7,4

Prezenta acidului fulvic a contribuit la cresterea eficientei procesului de adsorbție cu 20-50 % [25]. De asemenea s-a aratat ca, in sistemele Cu²⁺ - acid fulvic si Al³⁺ - acid fulvic, ionii metalici difuzeaza cu viteze similare, chiar daca concentratiile ionilor metalici depasesc capacitatea de complexare a acidului fulvic. Afinitatea cuprului pentru acizii humici si fulvici a fost similara [26, 27].

Pentru concentrarea substantelor humice din apa s-a utilizat filtrarea prin membrane [28].

CAPITOLUL II PARAMETRI GLOBALI PENTRU EVALUAREA CALITATII APELOR

1. CONSIDERATII GENERALE

In multe cazuri, utilizarea parametrilor globali pentru monitorizarea calitatii apelor naturale asigura obtinerea unor informatii rapide si mai putin costisitoare privind concentratia unor poluanti. Aplicarea indicatorilor globali se refera atat la caracterizarea apelor cat si la evolutia lor in procesele de tratare. Indicatorii utilizati in acest scop sunt urmasorii: absorbtia in domeniul ultraviolet (A_{UV}), carbonul organic total (COT), halogenul organic total (TOX), trihalometanii (THM). Intre acesti indicatori se stabilesc corelatii, de exemplu intre absorbtia in domeniul ultraviolet si ceilalti trei indicatori, sau intre TOX si THM [29-35].

Spectrofotometria de absorbtie in domeniul ultraviolet este utilizata de asemenea pentru analiza unor specii chimice anorganice cum sunt nitratul si hidroxocompleksii fierului [36, 37], iar in domeniul apelor reziduale pentru estimarea consumului biochimic de oxigen [38].

2. ABSORBTIA IN DOMENIUL ULTRAVIOLET

A. Metode standardizate

Spectrele UV ale compusilor organici din apele naturale cresc in intensitate pe masura ce lungimile de unda au valori mai mici, figura 4. Benzile ascutite sau neregularitatile absorbtiei pot fi indicatori ai interferentelor unor poluanti anorganici si organici accidentali.

Unii compusi organici care se intalnesc in mod curent in apele naturale si reziduale, de exemplu lignina, taninul, substantele humice etc., absorb puternic radiatiile UV. Absorbtia in UV este un parametru global care apreciaza continutul in compusii organici din apele de suprafata, adancime, saline si reziduale. Indiferent care fractiune din compusii humici contribuie la absorbtie pentru o anumita lungime de unda, spectroscopia UV-Vis are multe aplicatii utile, tabelul 6 [30].

Tabelul 6. Atribuirea benzilor de absorbtie in domeniul UV-Vis, pentru caracterizarea compusilor organici din ape

Lungime de unda [nm]	Parametru pentru corelare
250, 330, 350	COD, COT
285	COD
254	COD, COT, CCO, CBO
272, 280	Aromaticitate, greutate moleculara
250 / 365 (E_2 / E_3)	Aromaticitate, greutate moleculara
465 / 665 (E_4 / E_6)	Cicluri aromatice condensate
domeniu extins	Acid fulvic

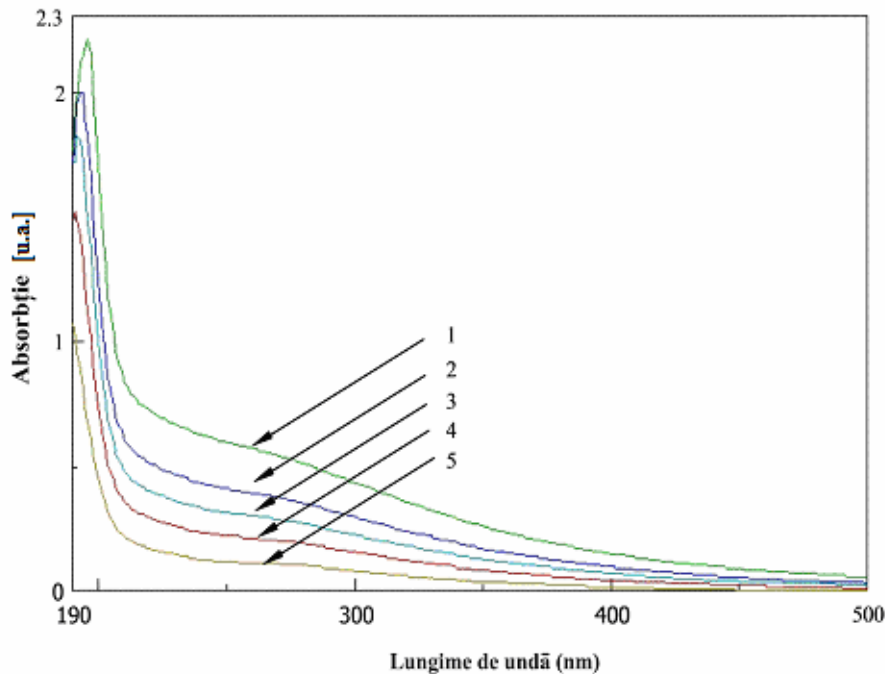


Figura 4. Spectre de absorbție în domeniul ultraviolet pentru soluții de acizi humici (Fluka) în apă distilată (1-3,7 mg/l; 2-7,5 mg/l; 3-10 mg/l; 4-15 mg/l; 5- 20 mg/l), la pH = 7.

Cromoforii responsabili pentru absorbție constau din duble legături conjugate și electroni neparticipanti, cum sunt cei asociați atomilor de oxigen, sulf sau halogeni. Absorbția se datorează în principal structurii ciclurilor aromatice. De asemenea, spectrul este afectat de mișcările de vibrație și rotație ale moleculei precum și de interacțiunile dintre ele.

Absorbția crește cu pH-ul, aromaticitatea, conținutul de carbon organic total și greutatea moleculară [30].

Pot exista corelații bune între valorile absorbției în domeniul UV-Vis și concentrațiile carbonului organic sau culoarea apelor. Absorbțiile în ultraviolet sunt de asemenea utilizate pentru supravegherea calității apelor reziduale industriale și pentru evaluarea îndepărtării compusilor organici în procesele de tratare.

În unele țări, de ex. în USA și Germania, pentru aprecierea conținutului de compusi organici din apele naturale sau reziduale prin utilizarea absorbției în domeniul ultraviolet, s-au elaborat metode standardizate. Cea menționată în Standard Methods și intitulată: „Compuși organici care absorb în UV”, nr. 5910, indică măsurarea absorbției pentru lungimea de undă de 254 nm [39].

Extractia lichid-lichid a fost utilizată pentru separarea și concentrarea unor compusi organici din soluții apoase preparate, iar determinarea lor cantitativă s-a efectuat prin spectrofotometrie de absorbție în domeniul ultraviolet, luând în considerare maximele specifice.

Eficiența metodei a fost apreciată prin utilizarea unor soluții de acid acetilsalicilic, trietilamina, floroglucina, iar pentru extracție s-au utilizat eterul etilic,

cloroformul si eterul de petrol [40,41,42]. Absorbția in domeniul ultraviolet a fost utilizata pentru investigarea procesului de oxidare a unor coloranti [43].

B. Metode nestandardizate

Cand nu exista maxime specifice pentru proba de apa, se recomanda masurarea absorbției pentru lungimile de unda de 250, 280, 365, 400, 465 nm, sau inregistrarea spectrului in domeniul 200 - 600 nm si concentratii ale materiei organice de 0,10-20 mg/l [30].

Absorbția specifica in ultraviolet (AS_{UV}), este definita ca raportul dintre intensitatea benzii de absorbție UV la o lungime de unda data si concentratia carbonului organic dizolvat corespunzatoare. In apele marine AS_{UV} masurata pentru 285 nm, variaza de la 0,0003 la 0,006 $L \times mg^{-1} cm^{-1}$, iar in apele dulci acest raport este de 10 ori mai mare, in functie de anotimp si zona considerata [31].

Pentru compusii aromatici individuali, raportul intensitatilor benzilor de transfer de sarcina (ET, $\lambda = 253$ nm) si benzenoide (Bz, $\lambda = 203$ nm), A_{oET} / A_{oBz} , (sau A_{253} / A_{203}) este mic, de exemplu pentru benzenul nesubstituit este 0,027 si creste cu gradul de substitutie pentru grupele hidroxil, carboxil, carbonil si ester. Pentru catecoli si compusi fenolici inruditi, acest raport se situeaza in general intre 0,25 si 0,35, in timp ce pentru ciclurile aromatice substituite cu gruparile carbonil, carboxil si in special esteri, raportul A_{oET} / A_{oBz} poate fi mai mare de 0,40.

Se apreciaza ca, raportul A_{oET} / A_{oBz} va fi mic pentru compusii organici din apele naturale in care ciclurile aromatice sunt substituite predominant cu grupe functionale alifatiche si va creste pentru compusii aromatici substituiti cu grupe hidroxil, carbonil, ester si carboxil.

Raportul A_{oET}/A_{oBz} este considerat un indicator al tendintei moleculelor compusilor organici din apele naturale de a participa in reactiile si procesele din tehnologia tratarii apelor [44].

Daca spectrele de absorbție in domeniul ultraviolet sunt diferite, este posibila determinarea concentratiilor dintr-un amestec de 2-3 componente din ape [45].

3. CARBONUL ORGANIC TOTAL

Acest indicator (COT) se refera la continutul de carbon organic aferent substantelor humice. Este independent de starea de oxidare a compusilor organici. In apele naturale, concentratiile carbonului organic variaza in limite largi, 1,0-20,0 mg/l. In functie de volatilitate, carbonul organic total cuprinde 2 fractiuni:

-carbonul organic purjabil sau volatil (purgeable organic carbon - POC), fractiunea care poate fi indepartata din solutii apoase prin stripare;

-carbonul organic nepurjabil sau nevolatil, (nonpurgeable organic carbon - NPOC), fractiunea care nu este indepartata prin stripare.

Analiza carbonului organic se realizeaza prin mineralizare la temperaturi de 800-1000° C, in prezenta de catalizatori si a oxigenului [39].

In functie de dimensiunile lor, compusii organici contin urmatoarele 3 fractiuni [46]:

-carbon organic nedizolvat, aflat sub forma de particule, este fractiunea care nu trece prin filtrul cu diametrul porilor de 0,45 μm (COND);

-carbon organic dizolvat (COD), sau fractiunea care trece prin filtrul cu diametrul porilor de 0,45 μm ;

-carbonul organic coloidal (COC).

COD este implicat in numeroase procese chimice cum sunt, solubilizarea hidrocarburilor, in formarea chelatilor metalici si interactii cu mineralele de fer si mangan, in procesele fotochimice marine.

Dezvoltarile recente din tehnologia nanosepararii permit detectia compusilor organici din ape prin spectroscopie in ultraviolet, cu volume de proba de nanolitri [31].

4. HALOGENUL ORGANIC DIZOLVAT SI TRIHALOMETANII

Unul din parametrii care a fost standardizat in multe tari industrializate, iar din 1998 a devenit si standard international este cel referitor la analiza halogenului organic dizolvat (DOX) [47-60]. Parametrul se utilizeaza ca indicator pentru calitatea apei potabile si furnizeaza date referitoare la compusii clorurati si bromurati, care se formeaza, atat la tratarea apelor in scop potabil cat si la epurarea apelor reziduale. In anul 2000 a fost elaborat proiectul variantei romanesti a standardului, care a devenit Standard National, intitulat „Determinarea continutului de halogeni din compusi organici adsorbabili (AOX)” [61].

Separarea si concentrarea compusilor halogenati din probe de apa se realizeaza prin adsorbție pe carbune activ, in doua etape. Prin mineralizarea probelor de carbune are loc conversia halogenului organic in halogenuri anorganice, care sunt determinate cu electrod ion specific sau prin microcoulometrie [62-65]. In functie de volatilitate, acesti compusi se clasifica in:

-compusi organici halogenati purjabili (POX); principalii constituinti din aceasta clasa sunt trihalometanii - THM (cloroform, bromoform, clorodibromometanul, bromodiclorometanul);

-compusi organici halogenati nepurjabili (NPOX): se refera la compusii cu volatilitate medie si mica, cum sunt: acizii haloacetici [66-75], cloro- si diclorobenzeni, clorotolueni, clorofenoli, acizi benzoici clorurati, derivati clorurati ai butanului, etanului, compusi aromatici clorurati polinucleari, dicloroacetoneitrilul, acizi grasi monoclorurati, aminoacizi si proteine N-clorurate.

Tinand seama ca, majoritatea compusilor halogenati formati sunt de fapt produși clorurati, termenii de mai sus devin ClOD, POCl si NPOCl.

Evaluarea continutului in trihalometani si a altor compusi volatili, se poate realiza prin utilizarea parametrului global POX sau TOX [76, 77].

CAPITOLUL III TEHNOLOGIA CLORINARII APELOR

1. HIDROLIZA CLORULUI

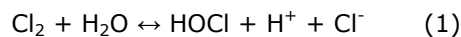
Primul reactiv folosit pentru dezinfectia apelor in scop potabil a fost clorul, introdus dupa 1900 in Statele Unite, Canada si ulterior in Europa [78]. In prezent clorul este cel mai utilizat dezinfectant pentru potabilizarea apelor. Tratarea apei cu clor se gaseste in postura unei tehnologii mature, iar schimbarile care au aparut in acest process sunt mai curand de natura evolutiva, decat revolutionara. Principalele avantaje pe care le prezinta acest procedeu sunt:

- dezinfectie bacteriana sigura la costuri minime; oxidarea amoniacului la azot prin clorinarea la breakpoint;
- instalatii relativ ieftine si simple;
- mentinerea in apa a unei doze reziduale de clor care asigura securitatea apei potabile [79-85].

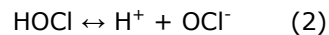
Dezavantajele procedurii de tratare cu clor sunt urmatoarele:

- probleme de tehnica securitatii la inmagazinarea si manipularea clorului gazos;
- nu este indicat la tratarea apelor ce contin mai mult de 0,33 ppm Fe si 0,1 ppm Mn;
- nu are actiune eficienta asupra virusurilor si sporilor ;
- formeaza compusi organici halogenati, toxici pentru organism si care pot denatura proprietatile organoleptice ale apei; clorul rezidual este nociv pentru sanatate [86 - 90].

La dizolvarea clorului gazos in apa, acesta hidrolizeaza conform raspunzator reactiei:



Cea mai importanta reactie in procesul de clorinare a apelor este formarea acidului hipocloros. Acesta are cea mai puternica capacitate germicida dintre toti compusii clorigeni, exceptand dioxidul de clor. Acidul hipocloros este un acid slab, disociaza partial:



Gradul de disociere depinde de temperatura si pH-ul solutiei, tabelul 7.

Tabelul 7. Gradul de disociere al HOCl în funcție de temperatura (°C) și pH-ul soluției.

pH/temp [°C].	Grad de disociere HOCl [%]						
	0	5	10	15	20	25	30
5,0	99,85	99,83	99,80	99,77	99,74	99,71	99,68
5,5	99,53	99,75	99,36	99,27	99,18	99,09	99,01
6,0	98,53	98,28	98,01	97,73	97,45	97,18	96,92
7,0	87,05	85,08	83,11	81,17	79,23	77,53	75,90
8,0	40,19	36,63	32,98	30,12	27,62	25,65	23,95
9,0	6,30	5,40	4,69	4,13	3,68	3,34	3,05
10,0	0,67	0,57	0,49	0,43	0,38	0,34	0,31
11,0	0,067	0,057	0,049	0,043	0,038	0,034	0,031

Distribuția procentuală a ionului hipoclorit și a acidului hipocloros nedisociat în funcție de pH, poate fi calculată cu relația (7):

$$\frac{HOCl}{HOCl + OCl^-} = \frac{1}{1 + \frac{OCl^-}{HOCl}} = \frac{1}{1 + \frac{K_i}{H^+}} \quad (3)$$

unde:

K_i constanta de ionizare acidului hipocloros.

Dependența de temperatură a constantei de ionizare a acidului hipocloros este prezentată în tabelul 8.

Tabelul 8. Dependența constantei de ionizare a acidului hipocloros de temperatură

Temperatura [°C]	0	5	10	15	20	25	30
$K_i \times 10^{-8}$ [moli/l]	1,488	1,753	2,032	2,320	2,621	2,898	3,175

Eficiența germicidă a HOCl se datorește penetrării ușoare a peretilor celulelor, comparabilă cu cea a apei și este dependentă de pH și temperatură. Viteza disocierii acidului hipocloros este atât de rapidă încât echilibrul dintre ionii OCl^- și HOCl se menține chiar în condițiile în care HOCl este introdus continuu.

2. IONUL HIPOCLORIT

Ionul hipoclorit care rezultă prin disociere, este un dezinfectant relativ slab. Datorită sarcinii electrice negative, capacitatea de penetrare prin peretele celulei microorganismelor este redusă.

Când se utilizează soluții de hipoclorit, are loc reacția:

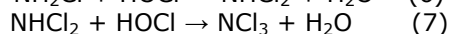
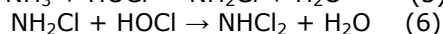
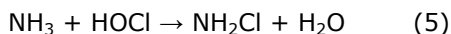


Având în vedere că cel care determină efectul germicid este acidul hipocloros nedisociat precum și dependența gradului de disociere al acestuia de pH, efectul clorului asupra unei surse bacteriene va fi cu atât mai eficient, cu cât pH-ul este mai scăzut. Durata de contact a clorului cu apa trebuie să fie cuprinsă între 10-30 minute, iar conținutul de clor rezidual minim admis este de 0,25 mg/l [91].

3. CLORUL SI COMPUSII CU AZOT

Cel mai complex proces chimic la tratarea apei cu clor se refera la reactiile lui cu diferiti compusi ai azotului, aflati in mod natural sau introdusi in ape. Daca apa care trebuie tratata nu contine compusi ai azotului, in acest caz clorul rezidual total va fi intotdeauna clorul liber disponibil. Azotul se gaseste in majoritatea apelor naturale sub forma de compusi anorganici si organici dupa cum urmeaza: amoniac, nitriti, nitрати, aminoacizi, proteine etc.

Reactia clorului cu compusii ce contin azot, asociat cu unul sau mai multi atomi de hidrogen va conduce la formarea cloraminelor, organice si anorganice. Cloraminele anorganice se formeaza prin reactia clorului cu amoniacul in solutii apoase, cand au loc reactiile:



Reactiile au loc succesiv si implica substitutia cu clor a fiecarui atom de hidrogen din molecula amoniacului si sunt influentate de pH, temperatura, timpul de contact, raportul initial clor:amoniac, respectiv de concentratiile initiale ale clorului si amoniacului [91-93].

4. PROCESUL CLORINARII

A. Tehnologii clasice

Procesul de clorinare se realizeaza in urmatoarele variante: preclorinare, postclorinare, dubla clorinare si supraclorinare.

Preclorinarea consta in introducerea clorului inaintea fazelor de coagulare si filtrarea apei. Aceasta varianta are avantajele: se intensifica procesul de eliminare a suspensiilor si se evita dezvoltarea microorganismelor in filtre. Dezavantajele preclorinarii sunt urmatoarele: formarea in cantitati maxime a compusilor organici halogenati, nevolatili si volatili (trihalometanii), presupune concentratii mari de clor pentru satisfacerea necesarului apei brute si probleme legate de corozie.

Postclorinarea, consta in introducerea clorului dupa faza de filtrare a apei. In aceasta varianta, concentratia clorului necesar este mai redusa, decat in varianta precedenta.

Clorinarea dubla, consta din preclorinarea apei brute si clorinarea apei dupa faza de filtrare. Acest procedeu, de clorinare secventiala, este varianta cea mai sigura de tratarea apei cu clor.

Supraclorinarea, se aplica in cazul unor ape in care au loc variatii bruste de calitate si concentratii mari de compusi organici, iar dozele de clor sunt de pana de 10 ori mai mari decat cele uzuale. In unele cazuri, se impune eliminarea excesului de clor din apa. Aceasta se realizeaza prin utilizarea compusilor: sulfit de sodiu, tiosulfat de sodiu, bioxid de sulf, carbune activ [91].

B. Tehnologii combinate

a. Procese de oxidare avansata

Pentru potabilizarea apelor s-au propus si dezvoltat procedee care realizeaza, atat separarea, cat si oxidarea avansata a compusilor organici, rezultand tehnologii combinate de tratare [94-98].

In alegerea strategiei de tratare a apei in scop potabil, trebuie sa se aiba in vedere realizarea un echilibru intre urmatoorii factori: asigurarea dezinfectiei, evitarea formarii produsilor secundari si mentinerea concentratiilor reziduale pentru dezinfectant, in scopul asigurarii calitatii bacteriologice a apei. Pentru corelarea acestor factori, in multe cazuri este necesara utilizarea atat a unui dezinfectant primar cat si a unuia secundar.

In Europa si in USA, s-a impus principiul utilizarii combinate a oxidantilor, prin introducerea secventiala sau simultana a doi sau mai multi dezinfectanti, pentru realizarea tratarii interactive, din urmatoarele ratiuni:

- dezinfectantii mai putin reactivi (cloraminele), sunt deosebit de eficienti in reducerea potentialului de formare a produsilor secundari si in controlul biofilmelor din sistemele de distributie;

- uneori o dezinfectie mai eficienta inseamna concentratii mai mari de reactivi si de produsi secundari ;

- utilizarea simultana sau secventiala a dezinfectantilor are efect sinergic.

In combinatiile rezultate prin utilizarea atat a unui dezinfectant primar cat si secundar, compusii clorigeni sunt nominalizati in ambele variante, cu exceptia monocloraminei, utilizata in principal ca dezinfectant secundar. Prin separarea dezinfectiei in doua faze, procesul poate fi optimizat, pentru maximizarea inactivarii microbiene si minimizarea formarii produsilor de reactie secundari. In prezent sunt studiate urmatoarele combinatii de oxidanti, in care sunt utilizati compusii clorigeni: clor – cloramina, bioxid de clor – clor sau monocloramina, ozon - clor, monocloramina sau bioxid de clor [99-103].

A fost analizat impactul ozonizarii asupra formarii produsilor halogenati, rezultati din aplicarea in faza urmatoare a clorinarii si cloraminarii, cu si fara coagulare. De asemenea, s-a evaluat impactul ozonizarii asupra produsilor de reactie rezultati prin preclorinare si cloraminare.

Produsii formati prin ozonizarea - cloraminarea apelor au fost acizii mono- si dicloroacetic, 1,1-dicloropropanona si clorura de cian. Faza de coagulare a avut un rol major in reducerea clorului necesar pentru apa bruta, a formarii compusilor halogenati, cu si fara preozonizare. Efectul preozonizarii asupra formarii produsilor de reactie halogenati a fost minor, comparativ cu efectul global al coagularii si decantarii asupra separarii precursorilor [104].

Utilizarea proceselor de oxidare avansata, de exemplu, ozon – peroxid de hidrogen ($O_3 - H_2O_2$), radiatie ultraviolet – peroxid de hidrogen (UV - H_2O_2), reprezinta alternative care pot fi mai eficiente si mai putin costisitoare decat ozonul singur [105, 106]. Performanta sistemului UV - H_2O_2 comparativ cu ozonizarea a fost incurajatoare, rezuland eficiente similare pentru controlul carbonului organic total (TOC) si a precursorilor. Procesul UV – H_2O_2 poate fi atractiv pentru sistemele de tratare mici, iar alt avantaj comparativ cu ozonizarea este absenta formarii bromatului, daca apele contin bromura.

b. Procese de separare avansata

Pentru separarea avansata a compusilor organici din apele naturale, au fost optimizate procesele de coagulare si dedurizare. Termenii de coagulare sau dedurizare optimizata se refera la cresterea eficientei de separare a compusilor organici din ape prin utilizarea unor reactivi (saruri de aluminiu, fier si adjuvanti de coagulare). Utilizarea unor concentratii mai mari decat cele uzuale, are ca efect diminuarea pH-ului apei, respectiv cresterea randamentului de indepartarea compusilor humici [107-110].

Faza de coagulare prin indepartarea compusilor organici cu masa moleculara mare, contribuie la cresterea eficientei procesului de adsorbție pe carbune activ. Alegerea coagulantului in functie de eficienta sa, are ca efect imbunatatirea fazei de filtrare prin reducerea duratei ciclului de filtrare si obtinerea unor turbiditati minime ale efluentului [111].

Filtrele cu carbune activ granular pot inlocui total sau partial filtrele cu nisip si asigura eficiente cel putin similare pentru indepartarea turbiditatii. Ele contribuie la indepartarea gustului si mirosului neplacut din ape, a compusilor humici si halogenati formati prin tratarea cu clor, dar nu au eficienta mare pentru retinerea compusilor volatili (trihalometanii) [112-114]. Tratarea prin stripare si adsorbție pe carbune activ a unei ape de adancime continuand tricloroetilena si tetraclorura de carbon, a permis indepartarea eficienta a ambilor compusi [115].

Zeolitii naturali modificati retin din ape atat a compusilor organici cat si anorganici [116].

Aerarea in coloane cu umplutura din material ceramic si aerarea prin difuzie, in absenta umpluturii, au fost testate pentru indepartarea trihalometanilor din apa tratata in scop potabil, eficienta fiind mai mare de 95 % [117].

In multe cazuri, utilizarea parametrilor globali pentru monitorizarea calitatii apelor naturale asigura obtinerea unor informatii rapide si mai putin costisitoare privind concentratia unor poluanti. Aplicarea indicatorilor globali se refera atat la caracterizarea apelor cat si la evolutia lor in procesele de tratare. Indicatorii utilizati in acest scop sunt urmatorii: absorbția in domeniul ultraviolet (A_{UV}), carbonul organic total (COT), halogenul organic total (TOX), trihalometanii (THM). Intre acesti indicatori se stabilesc corelatii, de exemplu intre absorbția in domeniul ultraviolet si ceilalti trei indicatori, sau intre TOX si THM [29-35].

Spectrofotometria de absorbție in domeniul ultraviolet este utilizata de asemenea pentru analiza unor specii chimice anorganice cum sunt nitratul si hidroxocomplecșii fierului [36, 37], iar in domeniul apelor reziduale pentru estimarea consumului biochimic de oxigen [38].

CAPITOLUL IV

FORMAREA COMPUSILOR ORGANICI HALOGENATI IN PROCESUL DE CLORINARE A APELOR

1. ASPECTE GENERALE

Prezenta compusilor organici halogenati volatili, trihalometanii, in ape tratate cu clor, a fost semnalata pentru prima data de J.J. Rook in 1974. Produsii formati, se datorau actiunii clorului asupra compusilor organici dizolvati in apele naturale [118-121].

Parametrul de grup pentru determinarea compusilor organici halogenati din probe de ape a fost denumit halogen organic dizolvat (DOX) si halogen organic adsorbabil (AOX) [122-124].

Formarea compusilor organici halogenati are loc prin reactiile de substitutie si aditie ale clorului cu substantele organice din apele naturale, denumite precursori. Multi dintre compusii formati au proprietati mutagene si cancerigene [124-130].

In general, se considera ca precursori ai produsilor de clorinare urmatoarele substante:

- acizii humici si fulvici prezenti in apele naturale, aflati in concentratii de 1-20 mg/l carbon organic;
- compusi organici ce contin cetone si aldehide;
- derivati fenolici;
- metabolitii algelor.

Dintre acesti compusi, cei mai importanti raman substantele humice. Structurile moleculare, mecanismele prin care acestea reactioneaza chimic, nu sunt complet elucidate [131]. Dat fiind faptul ca substantele humice sunt dificil de caracterizat altfel decat prin tehnici globale, pentru exprimarea concentratiei lor se intrebuinteaza cel mai frecvent parametrul carbon organic total.

Se acorda o atentie deosebita studiilor privind procesul de tratare a apelor de suprafata si adancime cu clor si hipoclorit de sodiu [132-139].

2. CLORINAREA COMPUSILOR AROMATICI SI CETONELOR ALIFATICE

In reactia de halogenare a metilcetonelor prima etapa este enolizarea cetonei, iar viteza acestei etape este independenta de natura si concentratia halogenului. In continuare are loc clorurarea in etape, in mediu bazic, pana la cetona clorurata corespunzatoare, care sufera o scindare haloforma, intr-un acid carboxilic si cloroform, figura 5.

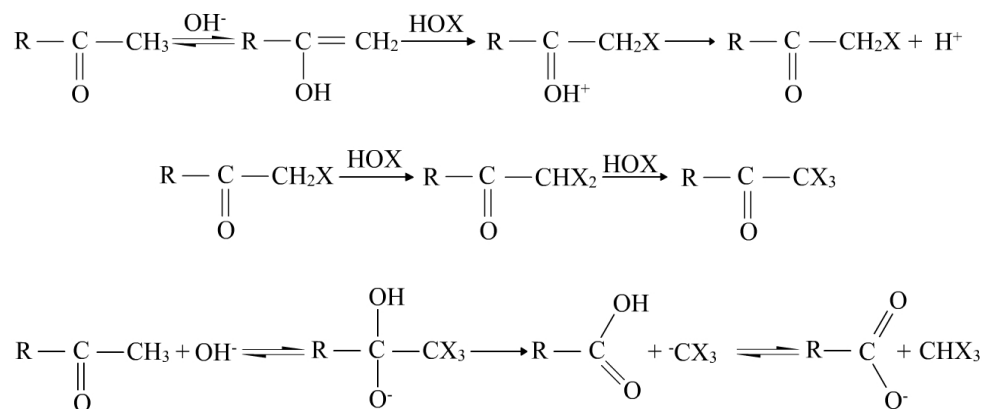


Figura 5 Formarea cloroformului din compusi metilcetonici.

In cazul β - dicetonelor atacul halogenului are loc asupra dicetonei sau a formei enolice corespunzatoare, figura 6.

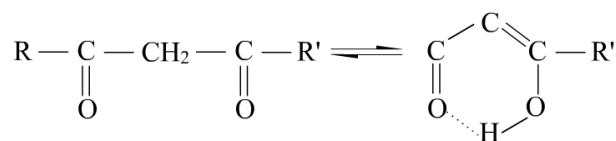


Figura 6. Structura enolica a β - dicetonelor

Carbanionul dihalogenat trece in cetona diclorurata, care este halogenata in continuare si sufera scindarea haloforma. Se formeaza acidul carboxilic si haloformul corespunzator, figura 7 [109 - 112].

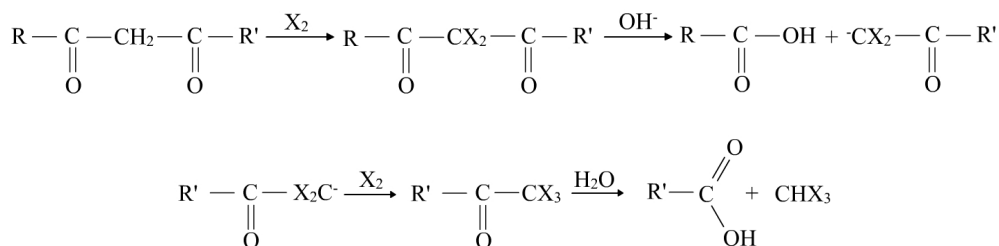


Figura 7. Formarea cloroformului prin clorurarea β - dicetonelor.

La formarea trihalometanilor din polihidroxibenzoni prin tratare cu clor, procesul implica in prima etapa formarea unei structuri chinonice, urmata de o substitutie electrophila la carbonul din pozitia α fata de cele doua grupe carbonilice, cu formarea carbanionului clorurat. Acest carbanion se poate stabili in prezenta

2. Clorinarea compusilor aromatici si cetonelor alifatiche 29

unui proton, formand cetona diclorurata sau prin clorurare mai energica, cetona trichlorometilata, care se poate descompune cu formarea cloroformului, figura 8.

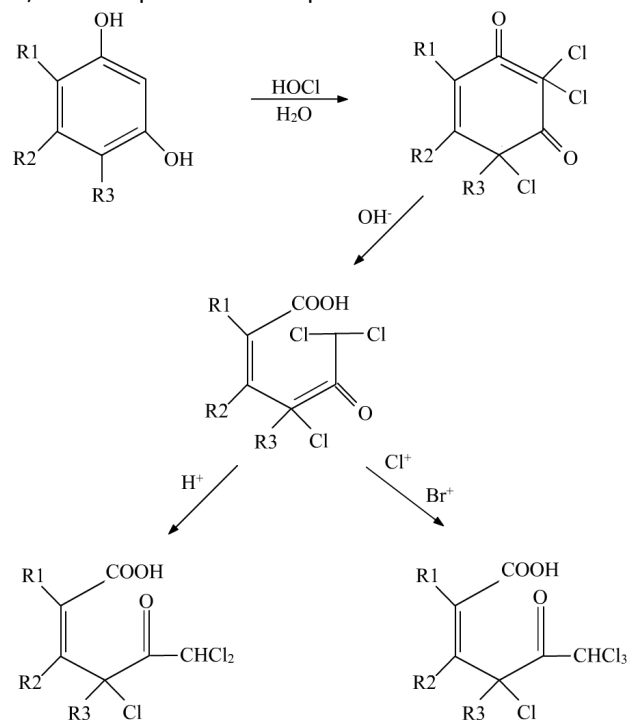


Figura 8. Formarea trihalometanilor din polihidroxibenzeni prin clorinare

Reactivitatea halogenilor fata de precursorii de acest tip, variaza in ordinea urmatoare : Cl₂ > Br₂ > I₂ . Reactivitatea maxima are loc in domeniul de pH neutru.

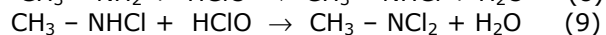
Principalele concluzii, referitoare la clorurarea compusilor aromatici sunt:

-reactivitatea clorului depinde de natura substituentilor si pH-ul mediului de reactie;

-carbonul organic, practic nu este afectat.

3. CLORINAREA AMINELOR ALIFATICE

Aminele alifatiche au o reactivitate importanta, iar formarea cloraminelor este foarte rapida. In cazul metilamnei se obtine N-clorometilamina si N,N-diclorometilamina, probabil printr-un mecanism de tipul substitutiei nucleofile de ordinul 2 (S_N2) :



Ecuatia de viteza este de forma:

$$-d [\text{CH}_3\text{NH}_2] / dt = k_1 [\text{CH}_3\text{NH}_2] [\text{HClO}] \quad (10)$$

30 **Cap. IV.** Formarea compusilor organici halogenati in procesul de clorinare

Comportamentul cloraminelor organice este diferit de cel al cloraminelor minerale, fapt evidentiat prin dependenta evolutiei clorului rezidual in functie de concentratia clorului aplicat. In functie de valorile raportului molar (R), clor : metilamina, se formeaza N-clorometilamina ($R < 1$), N,N-diclorometilamina in amestec cu N-clorometilamina ($1 < R < 2$) sau numai N,N-diclorometilamina ($R > 2$).

CAPITOLUL V

PROCESUL DE CLORAMINARE APLICAT LA TRATAREA APELOR

1. ASPECTE GENERALE

Sudiile referitoare la tratarea apelor cu clor în scop potabil, efectuate în ultimii 20 ani, constituie de multe ori analize asupra compusilor organici halogenati, în special a compusilor clorurati. În lucrările realizate s-a urmărit stabilirea unor variante noi de tratare, care să permită reducerea conținutului de compusi secundari formati în stațiile de tratarea apelor, pornindu-se de la conceptul că prevenirea este mai eficientă din punct de vedere al costurilor, decât eliminarea acestor compusi o dată formați. Paralel cu tehnologiile noi de tratare, s-au studiat aspecte legate de procesele chimice care au loc între clor și compusii organici dizolvati în apele naturale, în principal substanțe humice și fulvice [140-143], s-au elaborat metode de analiză care să permită determinarea lor mai rapidă și mai eficientă.

S-a evidențiat faptul că în multe cazuri, o analiză a practicii de tratare poate conduce la îmbunătățiri necostisitoare, ce au ca rezultat reducerea cantităților de compusi organici halogenati din ape (schimbarea punctului de introducerea a clorului în apă, supravegherea dozării lui, stabilirea unui program pentru controlul de rutină și întreținerea corespunzătoare a utilajului uzinei). Este utilă optimizarea proceselor de separare (coagularea-flocularea, dedurizarea cu var) pentru eliminarea avansată a compusilor organici din ape, înainte de introducerea reactivilor pentru dezinfectie (clor, cloramine, bioxid de clor sau ozon).

Dintre variantele de tratare, dezvoltate în scopul diminuării formării compusilor organici clorurati în procesul clasic de clorinare, s-au impus în ultimii 15-20 ani cele care utilizează cloraminarea, bioxidul de clor și ozonul [144-150]. Aplicarea cloraminării, cunoaște o perioadă de extindere, datorită avantajelor procesului:

- cloraminele nu sunt atât de reactive față de compusii organici din ape, cum este clorul;

- elimina gustul și mirosul neplăcut, care rezultă din clorinarea fenolilor și a altor compusi organici;

- monocloramina reziduală este mai stabilă decât clorul liber sau bioxidul de clor, asigurând prin aceasta o protecție mai bună împotriva dezvoltării bacteriene în sistemele de tratare, care au rezervoare mari și zone de circulație redusă a apei;

- reducerea numărului total de bacterii și colifomi, cloraminele asigurând efecte bactericide puternice;

- necesită instalații ieftine;

- experimente cu multe tipuri de apă, au arătat că utilizarea cloraminelor în locul clorului rezidual, previne în mare măsură formarea compusilor organici halogenati în procesul de tratare.

Utilizarea cloraminelor prezintă și anumite dezavantaje:

- proprietățile dezinfectante ale cloraminelor nu sunt tot atât de puternice ca ale clorului, ozonului sau bioxidului de clor (sunt necesari timpi de contact mai mari

32 Cap. V. Procesul de cloraminare aplicat la tratarea apelor

pentru controlul bactericid, decat in cazul clorului, trebuie asigurat un timp de contact suficient pentru convertirea clorului si amoniacului in monocloramina);

-cloraminele nu oxideaza ferul, manganul si sulfurile;

-utilizarea cloraminelor ca dezinfectant secundar, presupune introducerea periodica a clorului liber pentru controlul biofilmelor in sistemele de distributie a apei;

-excesul de amoniac in sistemul de distributie, initiaza procesul de nitrificare, in special la capatul sistemului, unde sunt concentratii mici de dezinfectant.

Valoarea maxim admisibila pentru a nu exista probleme de gust in cazul monocloraminei este de 5,0 mg/l, pentru dicloramina este 0,8 mg/l, iar pentru tricloramina 0,02 mg/l [50].

Cu toate dezavantajele, cloraminele sunt utilizate cel mai mult in tratarea apelor din USA, Canada, Australia, Anglia, Spania, Finlanda etc.

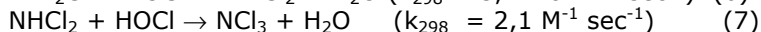
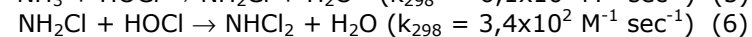
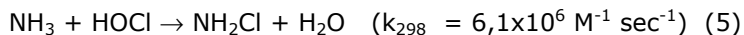
Studiile realizate au dus la concluzia ca, sunt acceptabile doua alternative in cazul uzinelor de mai sus, pentru reducerea sau eliminarea trihalometanilor: separarea precursorilor organici prin adsorbție pe carbune activ granular si utilizarea cloraminelor, in locul tratarii cu clor. Aceste doua posibilitati au fost studiate din punct de vedere al eficientei si al costurilor, iar varianta aleasa a fost cloraminarea [146-148].

2.PROPRIETARILE CLORAMINELOR

A.Cloramine anorganice

a.Obtinerea cloraminelor

Cloraminele anorganice sunt dezinfectanti alternativi care se formeaza prin reactia clorului liber cu amoniacul din ape. Aceste reactii sunt:



In conditiile clorinarii obisnuite a apelor naturale si a apelor uzate, monocloramina este produsul principal obtinut. La pH \approx 8,3 gradul de formare al monocloraminei este maxim.

Reactiile pentru formarea cloraminelor depind de urmatoarii factori: raportul clor:amoniac, pH, temperatura, consumul de clor al apei [151-157]. In tabelul 9 este redada dependenta timpului de reactie pentru formarea monocloraminei la 25^o C, pentru un raport clor:amoniac de 3:1, de pH, pentru realizarea unui grad de conversie a clorului in monocloramina de 99%.

Tabelul 9. Dependenta timpului de reactie de pH-ul apei, pentru conversia clorului la monocloramina.

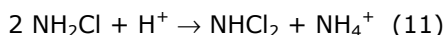
pH	2	4	7	8,3	12
Timp, sec	421	147	0,2	0,009	33,2

In practica, la pH=7,0 monocloramina este specia principala, iar dicloramina reprezinta aprox. 20,0%. Raportul masic clor:amoniac necesar pentru a obtine cantitatea maxima de monocloramina este 3:1-5:1. Dupa aprox. 24 ore de la amestecul reactantilor, fara vreo modificare a pH-ului sau a raportului Cl₂ : N, monocloramina se converteste partial in dicloramina, rezultand un amestec de 43,0% monocloramina si 57,0% dicloramina.

2. Proprietatile cloraminelor 33

Monocloramina este specia majoritara la tratarea apei, datorita problemelor de gust si miros, create de dicloramina si tricloramina.

Simultan cu monocloramina se formeaza si dicloramina, in conditiile de pH 7,0-8,5 a apelor de suprafata. In cazul rapoartelor molare clor : amoniac > 1 (raport masic > 5:1) sau la valori scazute ale pH-ului se formeaza, atat dicloramina cat, si tricloramina. La valori ale pH-ului < 5,5 monocloramina se transforma incet in dicloramina:



Proportiile relative ale monocloraminei, respectiv dicloraminei formate in functie de pH si temperatura sunt redade in tabelul 10 [79].

Tabelul 10. Proportiile de monocloramina (NH_2Cl) si dicloramina (NHCl_2) formate in apa prin utilizarea concentratiilor echimolare de amoniac si clor, in functie de pH si temperatura.

pH / temperatura, [°C]	0		10		25	
	Concentratia [%]					
	NH_2Cl	NHCl_2	NH_2Cl	NHCl_2	NH_2Cl	NHCl_2
4	0	100	0	100	0	100
5	34	66	20	80	13	97
6	77	23	67	33	57	43
7	94	6	81	9	88	12
8	99	1	98	2	97	3
9	100	0	100	0	100	0

Monocloramina anhidra este incolora, fiind un lichid solubil in apa; ingheata la -66°C , se descompune la temperaturi peste -50°C , cu formare de azot, clor si tricloramina.

Dicloramina pura este instabila si dificil de obtinut. Mirosul, volatilizarea sa din solutii apoase si solubilitatea relativa in diferiti solventi sunt intermediare intre cele ale monocloraminei si ale tricloraminei.

Tricloramina (triclorura de azot) se formeaza in solutii acide in care concentratia clorului este mult mai mare decat cea a amoniacului. La concentratii ridicate de clor si valori ale pH-ului < 3, tricloramina este singurul produs prezent. Tricloramina pura este un lichid galben deschis, care datorita solubilitatii limitate poate fi izolat din solutii apoase prin extractia in solvent. Poate fi exploziva in solutii concentrate si este un agent de clorinare eficient, mai ales in medii neapoase. In solutii apoase, la pH neutru se descompune autocatalitic, incet, pana la amoniac si acid hipocloros. Solutiile apoase de tricloramina sunt stabilizate de cantitati mici de acid [148].

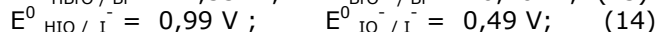
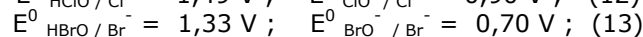
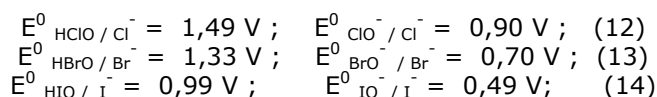
b. Obținerea bromaminelor

În unele surse de ape, alături de clorura se găsește bromura și mai rar iodura, tabelul 11.

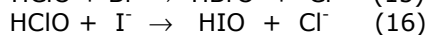
Tabelul 11. Concentrații ale bromurii în surse de apă potabilă.

Sursa de apă	Concentrația Br ⁻ [mg/l]
Regiunea Viena, Austria	0,07 – 0,20
Tamisa, Anglia	0,150
Iowa, SUA	0,100 – 0,450
Rhin, Bale – Karlsruhe	0,030– 0,200
Ape continentale, Europa de Est	0,010 – 2,5
Apă potabilă, Rotterdam	0,160

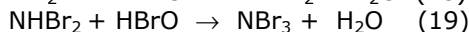
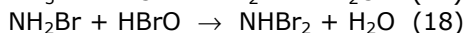
Potențialele de oxido-reducere standard ale cuplurilor acid hipohalogenos / halogenură, sunt următoarele:



Rezultă că acidul hipocloros poate oxida bromura și iodura, conform reacțiilor:



Acidul hipobromos oxidează compușii organici din ape, rezultând trihalometani bromurați [140]. Prin analogie cu sistemele clor-amoniac, reacțiile de formare a bromoaminelor sunt următoarele:



Constanta de viteză pentru formarea monobromoaminoi, la 20⁰ C, este $7,5 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, de aprox. 10 ori mai mare decât cea a monocloraminoi. Astfel se explică formarea bromoaminelor, la tratarea cu clor a apelor ce conțin bromura.

B. Procesul de clorinare la breakpoint

Când se utilizează pentru dezinfectie monocloramina, procesul este numit cloraminare, iar formarea ei decurge conform reacției (9). Reacțiile (10) și (11) au loc în principal, în fazele procesului de tratare la "breakpoint".

Ilustrarea grafică a variației concentrației clorului rezidual (liber și combinat) în funcție de raportul masic clor:amoniac, generează o curbă caracteristică, cunoscută în literatură sub numele de "curba de breakpoint", figura 9.

[140, 153, 158]. Practic, aceste curbe reprezinta in mod simplificat evolutia procesului complex, denumit clorinare la breakpoint, care se produce pentru rapoarte masice clor:amoniac mai mari de 7:1 (mg/l:mg/l).

Pentru astfel de rapoarte, in apa se formeaza toate cloraminele. Dar, datorita atat concentratiilor mari de clor cat si prezentei lor simultane, ele sunt oxidate la azot in cateva ore. In functie de calitatea apei, raportul masic clor:amoniac pentru care concentratiile cloraminelor tind la zero, a fost denumit „breakpoint”. Introducerea in continuare a clorului in apa, va produce doar clor liber, utilizat pentru mentinerea calitatii apei.

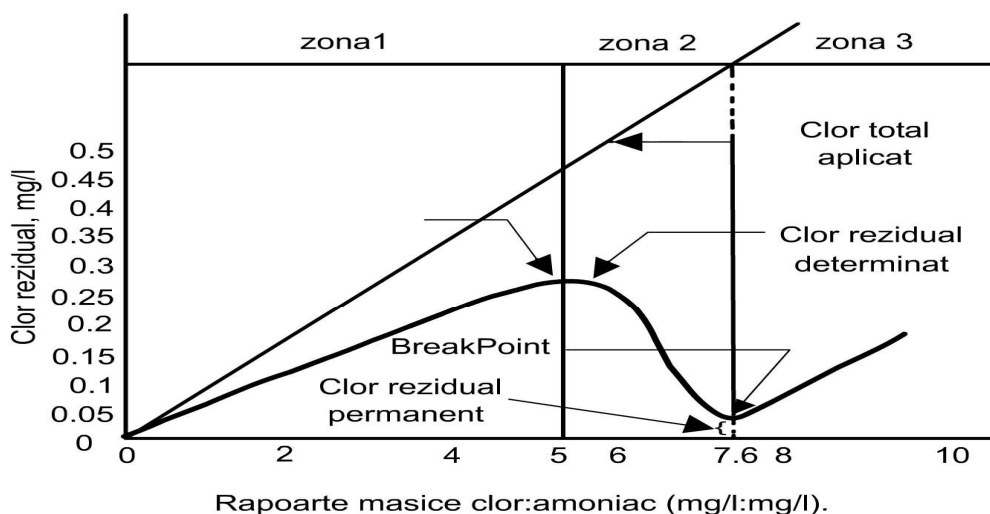
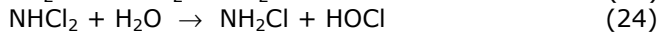
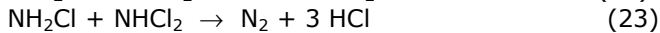
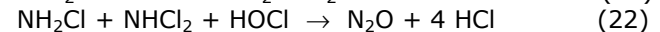
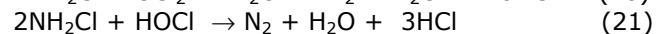
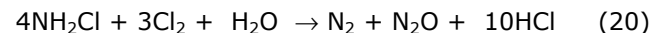


Figura 9. Variatia clorului rezidual in functie de raportul masic clor:amoniac, pentru tratarea la breakpoint.

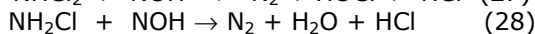
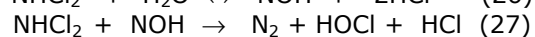
Sintetic, procesul de clorinare la breakpoint consta din urmatoarele doua faze:

-tratarea apei cu clor si cloramine, prin utilizarea rapoartelor masice $\text{Cl}_2:\text{NH}_3$ 7.0 :1–10 :1 (mg/l:mg/l), cand are loc formarea cloraminelor, urmata de oxidarea si hidroliza lor (figura 9, zonele 1 si 2):



-clorul liber este specia dominanta dupa oxidarea si descompunerea cloraminelor (figura 9, zona 3).

Pentru explicarea diminuarii concentratiilor cloraminelor, se admite ipoteza formarii unui intermediar, NOH, conform reactiilor:



Procesul de oxidare la breakpoint este utilizat la tratarea apei în scop potabil [116, 121, 122]. Trebuie subliniat că forma curbei de breakpoint este determinată de parametrii: timp de contact, temperatura, concentrațiile clorului și ale amoniacului, pH. Concentrații mai mari ale reactivilor duc la creșterea vitezei de reacție. Forma curbei este diferită, pentru timpi de contact diferiți.

S-a observat că, înainte de punctul de breakpoint formarea trihalometanilor nu este complet inhibată [157-159]. Pentru a reduce concentrațiile acestora a fost propus un proces combinat, constând din tratarea cu clor pentru dezinfectie timp de 10-60 min. și conversia clorului liber în monocloramina [160].

C. Cloramine organice

Când apele naturale sau uzate sunt tratate cu clor, se formează un oxidant rezidual, care rămâne stabil la breakpoint. Acest oxidant rezidual răspunde la metodele convenționale de analiză la fel ca monocloramina și constă din cloramine organice, foarte stabile, formate prin clorinarea unor amine, care spre deosebire de cele anorganice nu se descompun în prezența de exces de clor.

Se apreciază că reacțiile dintre compuşii organici cu azot, în special cei care conțin grupa amino și clorul liber, sunt analoge reacțiilor clorului cu amoniacul.

Reacția aminelor organice cu clorul în soluții apoase, are loc prin transferul clorului din acidul hipocloros la amina :



În sistemele apoase în care se află, atât azot amoniacal cât, și compuşii organici ce conțin azot, clorul liber reacționează cu ambele clase, pentru a forma cloramine. Distribuția clorului între cloramine organice și anorganice depinde în primul rând de afinitatea relativă a clorului pentru compuşii respectivi, apoi de concentrația compuşilor cu azot și pH [140].

Are loc procesul de transfer al clorului activ de la cloraminele anorganice la aminoacizi și peptide, iar de la cloraminele organice la amoniac. Transferul clorului activ între cloramine și compuşii ce conțin azot, poate avea loc fie prin hidroliza cloraminei din care rezultă clor liber, etapa următoare de clorinare, fie prin transferul direct al clorului.

Prezența compuşilor organici ce conțin azot, în timpul procesului de tratare cu clor a apelor, este importantă, datorită următoarelor aspecte:

-compuşii organici cu azot pot consuma cantități importante de clor, reducând concentrațiile clorului liber și combinat, disponibil pentru dezinfectie;

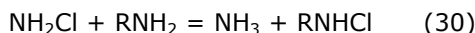
-clorinarea compuşilor organici ce conțin azot poate avea ca rezultat formarea unor produși de reacție, potențial toxici (cloroform, dicloroacetoneitril, acetaldehidă și acetoneitril);

-cloraminele organice au proprietăți bactericide și germicide mai slabe decât cele anorganice.

Produsii organici clorurați cu azot au avut efect germicid slab sau nici un efect asupra bacteriilor. Prolina clorinată, a fost singurul compus care a inhibat *E. coli*, dar în măsura mai mică decât clorul liber și monocloramina. Cloraminele

organice rezultate au prezentat fie un potential slab pentru dezinfectie, fie absenta acestuia.

Similar amoniacului, aminele organice pot forma dicloramine, dar viteza de reactie este considerabil mai mica la aditia celui de-al doilea atom de clor, decat aditia primului. De asemenea, cloraminele organice se pot forma prin reactia lenta dintre cloraminele anorganice si aminele organice:



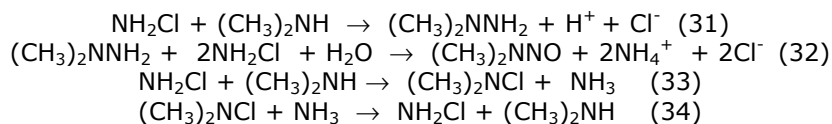
Din punctul de vedere al tratarii apelor cloraminele organice sunt produși de nedorit, nefiind dezinfectanti eficienti [161].

Dimetilamina (DMA) este considerata precursor al N-nitrozodimetilaminei (NDMA), in reactiile la care participa monocloramina [136]. Mecanismul propus pentru formarea NDMA considerat toxic, consta din etapele (reactiile 31-34):

-formarea 1,1-dimetilhidrazinei, intermediar in reactia dintre dimetilamina si monocloramina (31);

-oxidarea intermediarului cu monocloramina la N-nitrozodimetilamina (32);

-reactia de transfer reversibil al clorului intre monocloramina si dimetilamina (33, 34), paralela cu reactia (31):



Paralel cu extinderea utilizarii cloraminarii in practica dezinfectiei apei in scop potabil, se studiaza efectul cloraminelor asupra sanatatii umane. Multe cercetari s-au orientat asupra oxidarii singelui. Nu s-au putut stabili efecte pozitive; se recomanda insa precautii, de ex., pentru pacientii care efectueaza dializa la rinichi, dat fiind posibilitatea inducerii anemiei hemolitice de catre monocloramina.

3.TEHNOLGIA CLORAMINARII APELOR

A.Tratarea cu monocloramina

Pocesul de cloraminare este controlat prin realizarea unui raport masic clor :amoniac care sa conduca in mod predominant la monocloramina. La pH=8, monocloramina reprezinta produsul de reactie principal, cand raportul masic clor : amoniac este 3 :1- 6:1 [142].

Obtinerea monocloraminei se realizeaza prin anumite variante tehnologice.

Cloraminare secventiala, in care clorul este introdus intai in apa si apoi amoniacul. Timpul dintre introducerea clorului si a amoniacului este de 10-60 minute, in functie de calitatea apei naturale. Se realizeaza de fapt un proces de tratare combinat, clorinare – cloraminare, care asigura atat dezinfectia apei cat si formarea in concentratii minime a compusilor organici halogenati.

Cloraminarea concurenta se realizeaza prin introducerea simultana a clorului si amoniacului in camera de amestec.

Preamonoliza, in care amoniacul este introdus primul in apa, iar clorul dupa 1-2 minute.

Concentratiile monocloraminei utilizate in potabilizarea apelor sunt cuprinse intre 1,0 – 4,0 mg/l, iar concentratia minima din sistemul de distributie este de 0,5 mg/l. Pentru prevenirea nitrificarii in sistemul de distributie a apei, se recomanda

38 Cap. V. Procesul de cloraminare aplicat la tratarea apelor

doza minima de monocloramina de 2,0 mg/l. Concentratia maxim admisa pentru dicloramina este 0,8 mg/l, iar pentru tricloramina 0,2 mg/l.

Monocloramina este superioara dicloraminei in ce priveste capacitatea virulicida, iar solutiile ce contin concentratii egale de monocloramina si dicloramina au eficienta mai mare decit monocloramina si dicloramina separat.

Impactul utilizarii monocloraminei in procesele de tratare a apei, se refera la urmatoarele aspecte [162-164]:

-monocloramina este un dezinfectant rezidual mult mai persistent decit clorul liber;

-amoniacul utilizat in procesul de cloraminare, poate fi nutrient pentru dezvoltarea bacteriilor nitrificatoare din sistemul de distributie, care transforma excesul de amoniu in nitriti si nitrati, in apa tratata;

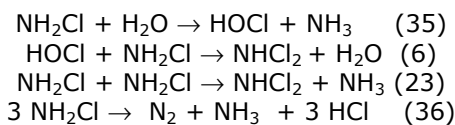
-introducerea monocloraminei la intrarea in filtre, reduce dezvoltarea biologica, ce are un impact favorabil asupra filtrelor, reducind frecventa spalarii; cand filtrele functioneaza ca biofiltre are loc si un impact negativ, prin eliminarea dezvoltarii biologice din filtre;

-pH-ul are impact asupra eficientei dezinfectiei, prin controlul speciilor de cloramine;

-monocloramina este mai putin eficienta ca agent de clorinare decit clorul, iar formarea trihalometanilor (THM) este minima.

a.Descompunerea monocloraminei in solutii apoase

Au fost realizate cercetari pentru a stabili evolutia monocloraminei in sistemele de distributie a apei, in functie de timp [132, 133, 137]. Diminuarea concentratiei monocloraminei in functie de timp, se realizeaza prin reactii, de hidroliza, substitutie, dispropotionare si autodescompunere:



Pentru analiza factorilor care influenteaza descompunerea monocloraminei, s-au folosit concentratii similare celor utilizate in procesele de tratare a apelor. Au fost luati in considerare urmatorii factori: concentratiile initiale ale NH_2Cl , taria ionica, pH-ul, temperatura, raportul molar clor:amoniac, carbonatul, nitritul si bromura.

Concentratiile initiale diferite ale monocloraminei, influenteaza semnificativ viteza descompunerii ei. In figura 10 sunt prezentate variatiile concentratiilor in functie de timp, pentru valorile initiale de 0,106; 0,050; 0,025 si 0,01 mM. Pentru primele doua concentratii, dupa 150 ore s-au regasit 62,8 % si respectiv 60,0 % din valorile initiale. Reducerea concentratiilor a influentat pozitiv descompunerea monocloraminei: din concentratia initiala de 0,025 mM, s-a determinat 80,0 %, iar pentru 0,01 mM s-a regasit valoarea initiala dupa 150 ore.

Influenta pH-ului se manifesta prin diminuarea concentratiilor monocloraminei cu scaderea acestuia. Din concentratia initiala de 0,05 mM monocloramina, dupa 150 de ore, s-a regasit 88% la pH 8,3, 68% la pH 7,6 si 28 % la pH 6,6, figura 11.

Taria ionica, nu influenteaza semnificativ autodescompunerea monocloraminei. Pentru doua valori ale tarii ionice, $\mu = 0,10$ mM si $\mu = 0,05$ mM (carbonat), la pH=7,5 si 6,5, dupa 150 ore de la introducerea NH_2Cl , diminuarea concentratiei

initiale de 0,05 mM datorita variatiei tarii ionice, a fost de 2 % la pH 7,5, iar la pH 6,5 nu s-a determinat nici o variatie, figura 12.

Raportul molar clor:amoniac. Se apreciaza ca, prin utilizarea unor rapoarte clor :amoniac mari este limitata prezenta amoniacului in sistemele de distributie. Pe de alta parte, rapoartele mai mici au ca rezultat un dezinfectant rezidual mai stabil, figura 13.

Efectul carbonatului. Speciile carbonatice nu sunt doar un tampon, dar si catalizatori. Cand concentratia carbonatului a fost marita pentru un pH dat, s-a determinat ca descompunerea monocloraminei se intensifica. De exemplu, timpul de injumatatire pentru 0,05 mM monocloramina la pH=6,6 este de aproximativ 40 ore in solutii cu 4 mM bicarbonat, dar numai 25 ore in cele cu 10 mM bicarbonat.

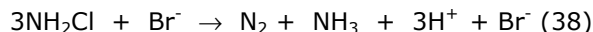
Efectul temperaturii. Temperatura are efect important asupra stabilitatii monocloraminei in domeniul 4-35⁰ C. S-a evdential ca monocloramina este mai stabila la temperaturi mai scazute. Timpul de injumatatire al concentratiei de monocloramina la pH = 7,5 este de aproximativ 75 ore la 35⁰ C si aprox. 300 ore la 4⁰ C.

Efectul nitritului si bromurii asupra descompunerii monocloraminei. Desi nitritul nu se gaseste in general in apa, el poate fi produs in concentratii semnificative in apa tratata datorita nitrificarii bacteriene incomplete a amoniacului [135]. Au fost determinate concentratii ale nitritului in sistemele de distributie de pina la 2,0 mg/l. Prin reactia monocloraminei cu nitritul, se formeaza nitrat:



Valoarile reglementate de Uniunea Europeana in apa potabila, sunt de 50 mg/l pentru nitrat, iar pentru nitrit 0,10 mg/l. Pentru sistemele de tratare a apelor care utilizeaza cloraminarea, se admite pentru nitrit concentratia maxima de 0,50 mg/l [??].

Bromura reactioneaza catalitic in reactia de descompunere a monocloraminei:



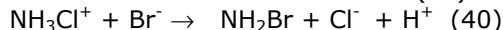
Un efect vizibil asupra descompunerii monocloraminei este evident doar pentru citeva zeci de mg/l bromura. Pentru concentratiile scazute de bromura, (< 0,1 mg/l), care se intilnesc curent in multe sisteme de distributie, reactiile care implica bromura asupra descompunerii monocloraminei, nu au un rol important.

Bromura este oxidata in prezenta monocloraminei, prin urmatoarele reactii:

-reactia dintre bromura si clorul liber, produs prin hidroliza monocloraminei;

-oxidarea bromurii cu ionul de monocloroamoniu (NH_3Cl^+), rezultat prin ionizarea monocloraminei.

Produsii de reactie sunt acidul hipobromos (HOBr) si monobromoamina (NH_2Br):



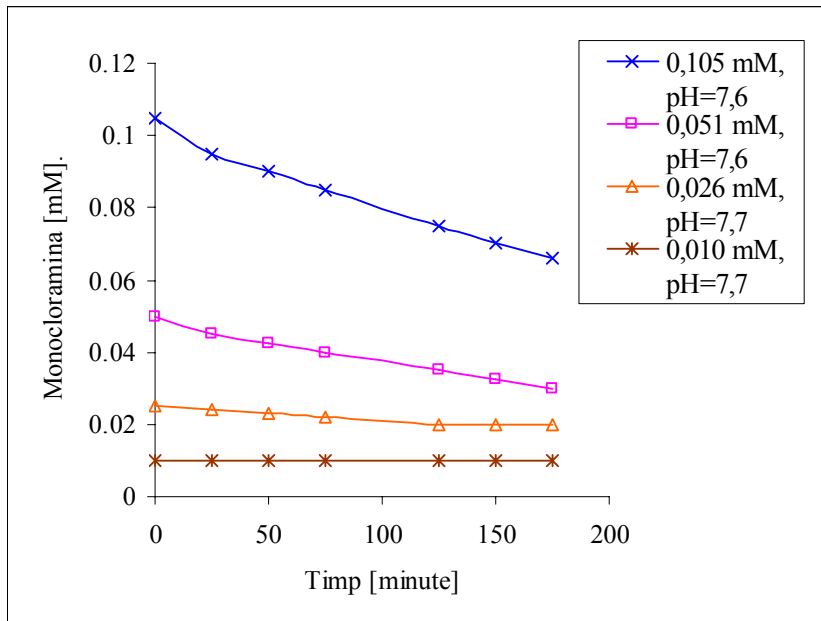


Figura 10. Stabilitatea monocloraminei in functie de concentratia initiala, pentru raportul molar clor :amoniac 0,7 mol/mol, 4 mM carbonat, taria ionica 0,10M, la temperatura de 25° C.

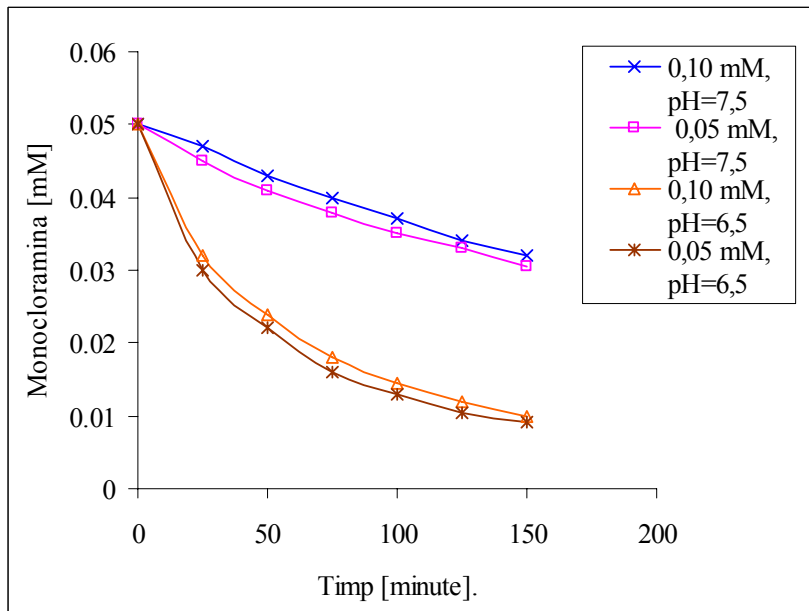


Figura 11 Efectul tarii ionice asupra descompunerii monocloraminei pentru raportul molar clor : amoniac 0,7 mol/mol, carbonat 4 mM, temperatura de 25° C

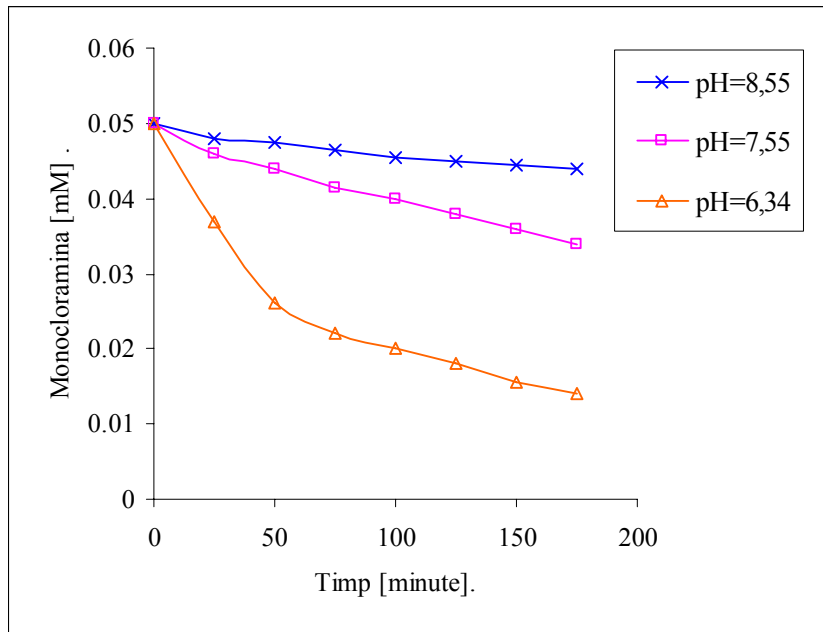


Figura 12. Descompunerea monocloraminei (0,05 mM) in functie de pH, raportul clor:amoniac 0,6 (mM/mM), taria ionica 0,1 M, concentratie carbonat 4mM, temperatura 25° C.

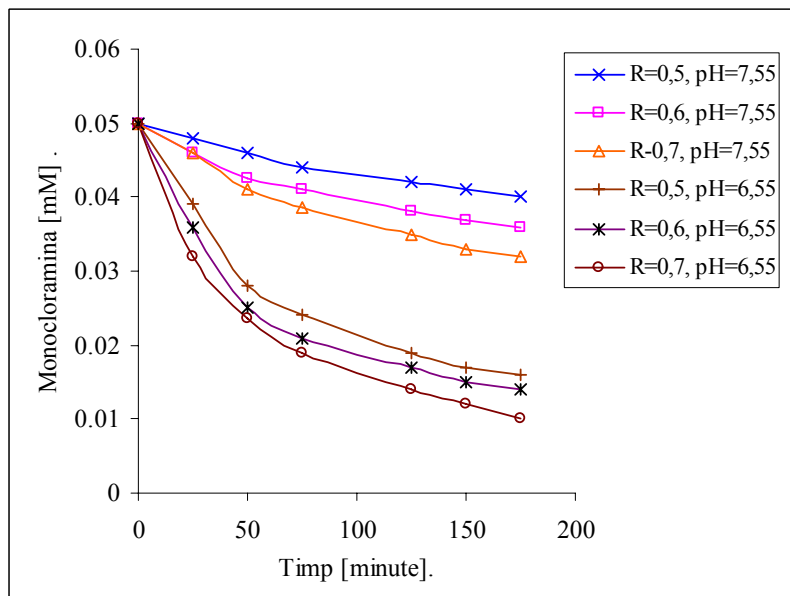


Figura 13. Descompunerea monocloraminei (0,05 mM) in functie de raportul masic clor:amoniac (R), la pH=6,5 si 7,5; concentratie carbonat 4mM; tarie ionica 0,1 mM; T = 25 C.

b. Tehnologii pentru tratarea apelor prin cloraminare

În majoritatea variantelor tehnologice care utilizează cloraminarea, clorul este introdus întâi în apă, iar după un anumit timp amoniacul. În acest mod, inițial se efectuează tratarea apei cu ajutorul clorului, iar menținerea calității ei se realizează cu monocloramina [63, 116, 117, 138, 140].

Exemple de tehnologii pentru tratarea apei în scop potabil, care utilizează cloraminarea, sunt următoarele:

-preclorinare → coagulare-floculare → sedimentare + cloraminare → filtrare → postclorinare;

-presedimentare → dedurizare → coagulare-decantare → cloraminare → filtrare → postclorinare;

-omogenizare → tratare cu amoniac și clor → coagulare și adsorbție pe carbune activ granular → decantare → filtrare.

Apele de adîncime cu conținut de amoniu nu mai necesită introducerea acestuia pentru formarea monocloraminei. Tratarea apelor de adîncime în scop potabil se realizează, prin aplicarea proceselor de aerare, filtrare și dezinfectie cu clor. Clorul este utilizat în principal ca ultimă fază de tratare. Prezența ionilor de amoniu în cantități variabile în unele ape de adîncime necesită introducerea clorului pentru convertirea lor în monocloramina sau oxidarea completă prin tratarea la breakpoint.

În prezent se efectuează cercetări pentru studiul următoarelor procese combinate de tratare, în care este utilizată cloraminarea: ozonizare-cloraminare, bioxid de clor-cloramine, bioxid de clor – clor – cloraminare etc.

B. Tratarea la Breakpoint

Clorinarea la breakpoint se realizează în funcție de compoziția apei, cu rapoarte masice clor : amoniac 7:1 – 12 :1. Este un proces combinat, care constă din următoarele 2 faze principale:

-tratarea apelor cu clor și cloramine, oxidarea avansată a cloraminelor care are loc în zona punctului de breakpoint;

-tratarea apelor cu clorul liber, specie dominantă după punctul de breakpoint.

Rezultatele obținute din experiența practică a tratării apelor prin clorinare la breakpoint, au condus la următoarele concluzii [64, 109, 116, 121, 122] :

-procesul de breakpoint este dependent de următoarele variabile: concentrația clorului, amoniacului, pH-ului, temperatura și alcalinitatea apei;

-mono- și dicloramina sunt oxidate cel mai repede în domeniul de pH = 7-8, cu viteză maximă la 7,5;

-producerea tricloraminei este constantă la valori mai mici ale pH-ului, dar scade la pH = 8,0 ; NCl_3 se formează mai lent pe măsura ce pH-ul crește;

-se consideră formarea ca intermediar a hidroxilaminei, din monocloramina sau dicloramina, la pH slab bazic;

-pentru realizarea procesului de breakpoint, sunt necesare cel puțin 2 ore; după punctul de breakpoint dicloramina și tricloramina în concentrații minime se află în echilibru cu clorul liber care asigură dezinfectia apei.

CAPITOLUL VI

PROCESUL DE TRATARE A APELOR CU BIOXID DE CLOR

1. PROPRIETATILE BIOXIDULUI DE CLOR

Bioxidul de clor este utilizat la tratarea apelor potabile in Germania, Canada si USA, singur sau combinat cu alt reactiv [79,165, 166]. Preoxidarea cu bioxid de clor imbunatateste procesul de coagulare si durata de functionare a filtrelor.

In ultimii ani bioxidul de clor este utilizat tot mai mult in tratarea apelor datorita faptului ca nu reactioneaza cu compusii humici, pentru a produce compusi organici halogenati. Alegerea punctului de introducere a bioxidului de clor este dependenta de procesul de tratare precum si de apa care este tratata.

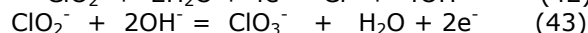
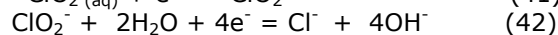
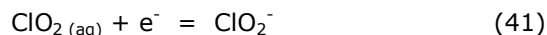
Bioxidul de clor este o molecula mica, volatila si foarte energica. El nu este utilizat comercial sub forma de gaz la concentratii mari datorita instabilitatii. Una din cele mai importante proprietati fizice ale bioxidului de clor este solubilitatea mare in apa. Este de 10 ori mai solubil decat clorul. Totusi, spre deosebire de clor, bioxidul de clor nu reactioneaza cu apa, dar exista in apa sub forma de gaz dizolvat. Solutiile apoase ale bioxidului de clor se descompun fotochimic, viteza procesului fiind in functie de timpul de expunere si intensitatea luminii.

Avantajele utilizarii bioxidului de clor sunt:

- capacitatea de dezinfectie nu este afectata de variatii ale pH-ului, in domeniul pH = 5-9;
- prezenta amoniacului si a azotului organic nu afecteaza capacitatea sa germicida;
- daca este prezent, nitritul este oxidat la nitrat;
- realizeaza oxidarea fierului si manganului din ape;
- cantitatile de trihalometani si alti compusi halogenati ce se formeaza sunt nesemnificative;
- bioxidul de clor poate fi utilizat la concentratii foarte mici de 0,3-1,0 ppm, acestea fiind suficiente pentru a controla dezvoltarea biologica;
- este superior clorului ca bactericid, virucid si eficient in distrugerea coliformilor.

2. REACTIILE BIOXIDULUI DE CLOR

Bioxidul de clor este un oxidant selectiv, care reactioneaza prin transferul unui electron, cand este redus la clorit. Cloritul este produsul de reactie principal si reprezinta aprox. 50-70 % din ClO₂ utilizat, reactia (41), iar cloratul si clorura aprox. 30%, reactiile (42) si (43):



44 **Cap. VI.** Procesul de tratare a apelor cu bioxid de clor

Un fapt important din punct de vedere chimic, este acela ca partea activa a moleculei de ClO_2 este oxigenul si nu clorul. Prin reactia (41) a bioxidului de clor rezulta compusi organici simpli cu majoritatea compusilor organici complecsi.

In tabelul de mai jos sunt prezentate conditiile de reactie ale bioxidului de clor cu diferiti compusi, tabelul 12.

Tabelul 12. Conditii de reactie ale bioxidului de clor cu specii reactive

Compus	pH	ClO_2 : compus [mg/l:mg/l]	Produs de reactie
Cianura	pH = 7 - 9	5,2 : 1	Cianat
Cianura	pH > 9	10,4 : 1	Bioxid de carbon si azot
Hidrogen sulfurat	pH = 5 - 9	3,2 : 1	Acid sulfuric
Fer (II)	pH > 5	1,2 : 1	Fer (III)
Mangan (II)	pH > 5	2,45 : 1	Mangan (IV)
Amine secundare	pH = 5 - 9	9,6 × azotul continut	Amine primare si aldehyde
Amine terțiare	pH = 5 - 9	19,3 × azotul continut	Amine primare si aldehyde
Fenoli	pH = 7 - 9	2,87 : 1	Benzochinona
Fenoli	pH > 9	10 : 1	Acizi dicarboxilici

Concentratiile necesare depind de calitatea apelor care trebuie tratate si sunt in general situate in domeniul 1-5 mg/l. Cele mai importante aplicatii ale bioxidului de clor la tratarea apelor se datoresc reactivitatii mari fata de substantele organice. Unele reactii ale ClO_2 , cum sunt cele cu aminele alifactice secundare si terțiare, sunt rapide; reactiile cu acizii humici si derivatii fenolici au loc in mai multe etape, in interval de 24 ore.

A.Oxidarea compusilor fenolici

Monofenolii care nu sunt substituiti in pozitia para si hidrochinona, sunt in principal oxidati la chinone si clorochinone fara desfacerea ciclului, figura 14:

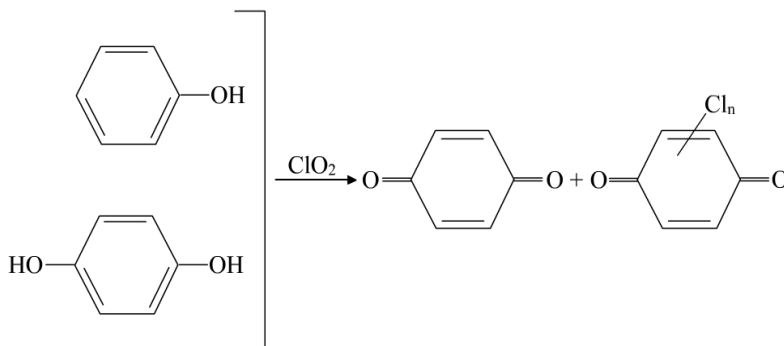


Figura 14. Reactia de oxidare a fenolului si hidrochinonei cu bioxid de clor

Fenolii substituiti in pozitia para (p-crezol) si di- sau trifenolii cu doua grupari hidroxil in pozitia orto sau meta, rezorcina, pirocatecolul, pirogalolul sau floriglucinolul, conduc prin oxidarea cu bioxid de clor la desfacerea ciclului aromatic.

Produsii de oxidare sunt acizii carboxilici ca acidul oxalic, maleic, fumaric si bioxidul de carbon, figura 15.

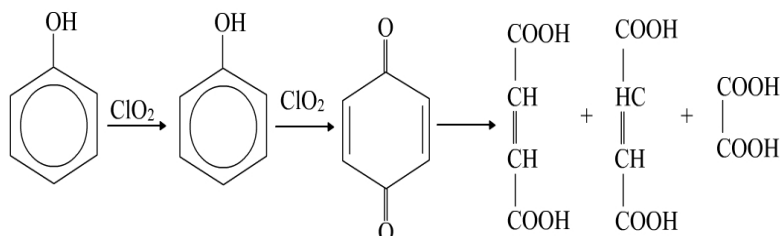


Figura 15. Oxidarea fenolului cu bioxid de clor

Bioxidul de clor reactioneaza cu fenolul in mediul apos la pH = 6-7; pentru raportul molar ClO₂/fenol de 5 : 1 rezulta ca produsii finali de reactie, acizii organici.

Analiza reactiilor unor derivati fenolici, resorcina, 2-aminofenol si 2-clorofenol cu bioxidul de clor in solutii apoase prin metoda rapoartelor molare, a permis identificarea prin spectrofotometrie de absorbtie in ultraviolet si vizibil a benzochinonei, prin maximele de absorbtie caracteristice de la 247 si 500 nm. Oxidarea ei lenta cu bioxidul de clor se produce in 12-24 ore, cind are loc disparitia culorii, a semnalului specific in ultraviolet si scaderea pH-ului cu 2-3 unitati.

Pentru 2-clorofenol si 2-aminofenol s-au inregistrat evolutii similare: formarea chinonei are loc mai lent decit pentru resorcina: in 2-3 ore pentru aminofenol si 3-4 ore pentru clorofenol. Reactivitatea in reactia de oxidare cu bioxidul de clor variaza in ordinea: resorcina > 2-aminofenol ≅ 2-clorofenol [167,168].

In tehnologia tratarii apelor in scop potabil, bioxidul de clor este utilizat in fazele de preoxidare si postoxidare. De asemenea, este utilizat in combinatii cu clorul, cloraminele sau ozonul.

B.Oxidarea fierului si manganului

Data fiind compozitia lor, tratarea apelor de adancime are particularitati specifice. Prezenta in concentratii variabile a fierului, manganului, amoniului, a alcalinitatii si compusilor humici creeaza probleme care nu pot fi solutionate totdeauna complet de tehnologiile existente. Prin dezvoltarea metodelor si instrumentelor de analiza chimica si fizico-chimica s-au evidentiat unele aspecte noi, care pot aparea in utilizarea proceselor de tratare actuale a apelor de adancime: formarea nitritilor, a cloraminelor organice, posibilitatea migrarii in sistemele de distributie a bacteriilor specifice fierului si manganului, care intensifica corozia si sunt un pericol potential pentru sanatate.

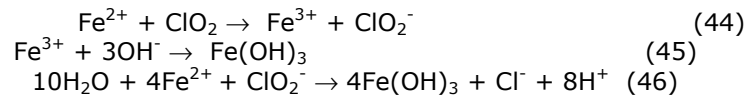
Depunerile bacteriilor asociate manganului si fierului creeaza probleme hidraulice datorita aglomerarilor din conducte, rezervoare, avand loc reducerea presiunii si cantitatii de apa, marirea costurilor de functionare. Se considera ca problemele cauzate de fier si mangan afecteaza mai mult decit alti indicatori sistemele de tratare a apei, atat in Uniunea Europeana cat si in SUA

Datorita toxicitatii sale concentratia cloritului este limitata in apa potabila, de ex. la 1,0 mg/l in SUA. Pentru indepartarea cloritului au fost explorate 3

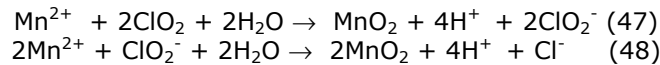
46 **Cap. VI.** Procesul de tratare a apelor cu bioxid de clor

modalitati in ultimii ani. Doua dintre ele implica reducerea chimica a cloritului, cu ionii sulfite (SO_3^{2-}) si ferosi (Fe^{2+}). A treia tehnologie foloseste carbunele activ granular (GAC) ca reductor.

Utilizarea Fe^{2+} pare cea mai promitatoare tehnica pentru indepartarea cloritului; ea fost testata in experimente de laborator si partial in studii pilot si industriale [169]. ClO_2 reactioneaza mai repede decat clorul cu formele solubile ale fierului si manganului. Reactiile pentru oxidarea ionilor ferosi cu bioxidul de clor si cloritul, sunt urmatoarele:



Daca in sursa de apa este prezent si manganul, este necesara o cantitate suplimentara de bioxid de clor, pentru a oxida forma solubila de Mn^{2+} la cea insolubila de bioxid de mangan : acesta este furnizat de ionul clorit, format prin reducerea bioxidului de clor care participa de asemenea la oxidarea si precipitarea Mn^{2+} :



Cercetari recente au impus utilizarea combinata a bioxidului de clor si clorului in tehnologia tratarii apelor de adancime, care are si avantajul conversiei ionilor de amoniu in monocloramina.

CAPITOLUL VII

CONCLUZII PRIVIND STUDIUL DE LITERATURA

In domeniul tratarii apelor in scop potabil s-a impus in ultimele doua decade, principiul utilizarii combinate a oxidantilor, prin introducerea a doi sau mai multi reactivi, care sa asigure dezinfectia primara si secundara. Se realizeaza in acest mod un echilibru intre asigurarea dezinfectiei, evitarea formarii produsilor secundari si mentinerea concentratiilor reziduale, in scopul asigurarii calitatii bacteriologice a apei.

Utilizarea cloraminelor este unul dintre procesele care se afla in extindere si este utilizat in ambele faze ale dezinfectiei, datorita avantajelor procedurii:

- reactivitate mica fata de compusii organici;

- stabilitate mai mare decat clorul liber sau bioxidul de clor (monocloramina se regaseste in proportie de minim 70,0% dupa 150 ore, in ape cu pH neutru), asigurand protectie mai buna impotriva dezvoltarii bacteriene in sistemele de tratare care au rezervoare mari si zone de circulatie redusa a apei, instalatii ieftine.

Dezavantajele cloraminarii, timpi de contact mai mari pentru controlul bactericid decat in cazul clorului, initierea procesului de nitrificare in cazul unor sisteme de distributie de mari dimensiuni daca amoniacul este dozat in exces, sunt depasite prin aplicarea variantelor combinate de tratare.

Cloraminarea in cele doua forme, tratarea cu monocloramina si tratarea la breakpoint, este un proces combinat:

- pentru obtinerea monocloraminei, clorul este introdus intai in apa pentru dezinfectie primara timp de 10-60 minute in functie de calitatea apei, iar apoi amoniacul, avand loc conversia clorului rezidual in monocloramina (cloraminare secventiala), pentru rapoarte masice clor:amoniac 3:1-6:1 (mg/l:mg/l);

- procesul de breakpoint are loc daca raportul masic clor:amoniac este intre 7 :1 - 12 :1 (mg/l:mg/l) si consta din urmatoarele 2 faze:

- tratarea apelor cu clor si cloramine, oxidarea avansata a cloraminelor care are loc pana la punctul de breakpoint;

- tratarea apelor cu clorul liber, specia dominanta dupa punctul de breakpoint;

- in cazul unor sisteme mari de tratarea apei in scop potabil, in functie de calitatile surselor de apa, o parte este tratata cu clor iar cealalta parte cu cloramine; ulterior, apele sunt amestecate in raportul necesar tratarii la breakpoint.

In unele sisteme de tratare, ozonul sau bioxidul de clor se utilizeaza in faza de preoxidare-dezinfectie primara, iar cloraminarea pentru dezinfectia secundara.

In toate variantele mentionate se realizeaza dezinfectie corespunzatoare, iar formarea compusilor halogenati volatili, trihalometani si acizi haloacetici, are loc in concentratii care permit incadrarea in limitele admise.

Analiza factorilor care influenteaza procesul de cloraminare a aratat ca scaderea pH-ului si a concentratiilor de amoniac, accelereaza viteza descompunerii monocloraminei; bicarbonatul, fosfatul, sulfatul, au efect catalitic, iar prezenta compusilor organici dizolvati in apele naturale contribuie la consumul initial rapid al clorului, faza urmata de un consum lent. Reactiile care au loc in cadrul procesului de cloraminare, sunt reactii de substitutie si hidroliza, care implica acidul hipocloros, amoniacul, mono-si dicloramina; reactii de disproportionare ale speciilor de

48 **Cap. VII.** Concluzii privind studiul de literatura

cloramine si reactii de echilibru care implica protonarea-deprotonarea clorului, amoniacului si a speciilor carbonice.

Din analiza concentratiilor compusilor organici halogenati, trihalometani si acizi haloacetici, inregistrati in ultimele doua decade in probe de ape de suprafata si adancime tratate cu clor sau hipoclorit de sodiu in unele tari europene, s-a constatat ca :

-in 75% din cazuri, concentratiile din apele potabile cercetate au fost mai mici decat valorile admise, cu exceptia bromoformului;

-in cazul apelor de adancime compusii mentionati se afla in concentratii rduse, iar tendinta generala este ca trihalometanii au concentratii mult mai mari decat acizii haloacetici;

-analiza evolutiei compusilor secundari halogenati a aratat ca, exista tendinta de se lua masuri pentru minimizarea formarii lor in cazul uzinelor unde s-au inregistrat concentratii mari.

In procesul de cloraminare nitrificarea poate avea loc partial, cand amoniacul se afla in exces in sistemul de distributie. Factorii implicati in procesul de nitrificare sunt: raport clor : amoniac redus, timpi de stationare lungi, temperatura favorabila.

Nitrificarea partiala poate avea efecte negative asupra calitatii apei, cum sunt, pierderea clorului rezidual si cresterea concentratiei bacteriilor specifice. O etapa intermediara a acestui proces este formarea unor cantitati mici de nitrit. Nitritii reduc rapid clorul liber, accelereaza descompunerea cloraminelor. Pentru prevenirea si controlul nitrificarii in sistemul de distributie se recomanda: marirea concentratiilor cloraminelor reziduale; a raportului clor:amoniac; reducerea excesului de amoniac; marirea pH-ului si reducerea concentratiilor carbonului organic.

In tehnologia tratarii apelor in scop potabil, bioxidul de clor este utilizat in fazele de preoxidare si postoxidare. De asemenea, este utilizat in combinatii cu clorul, cloraminele sau ozonul.

In prezent sunt studiate urmatoarele variante tehnologice de tratare a apelor: bioxid de clor- cloramine, bioxid de clor- clorinare- cloramine, ozonizare-cloraminare.

PARTEA A DOUA. STUDII EXPERIMENTALE

CAPITOLUL VIII

FORMAREA SI TRANSFORMAREA MONOCLORAMINEI IN SOLUTII APOASE, IN FUNCTIE DE pH

1. MODUL DE LUCRU

Pentru investigarea procesului de cloraminare, s-au preparat solutii stoc de clor si amoniac in apa distilata, avand urmatoarele concentratii: 120 mg/l clor si 100 mg/l amoniac. Acestea au fost utilizate pentru a obtine doua serii de probe cu urmatoarele rapoarte masice clor : amoniac, dupa cum urmeaza: 1:1, 2 :1, 3:1, 4,18 :1, 5 :1, 6 :1, 7,6 :1, 8 :1, 10 :1 (mg/l :mg/l) seria A si 2:2, 4:2, 6:2, 8,32:2, 10:2, 12:2, 14:2, 15,2:2, 16:2 (mg/l :mg/l) seria B, la pH = 6,0 , 7,0 si 8,0 in apa distilata. Pentru mentinerea constanta a pH-ului, s-au utilizat solutii tampon standard obtinute din amestecul fosfatului monopotasic (0,1 N) cu hidroxid de sodiu (0,1 N).

Seriile de rapoarte sunt similare celor utilizate in multe cazuri practice, pentru realizarea procesului de cloraminare prin utilizarea monocloraminei, sau prin realizarea procesului de de breakpoint, pentru tratarea apelor in scop potabil. Corespondenta dintre rapoartele masice clor:amoniac si rapoartele molare clor :amonic, este prezentata in tabelul 13.

Tabelul 13. Rapoarte de reactie Cl₂:NH₃ masice (R) si molare (R_M).

R, mg/l : mg/l	1:1	2:1	3:1	4,18:1	5:1	6:1	7:1	7,6:1	8:1	10:1
R _M , mmol:mmol	0,24:1	0,48:1	0,72:1	1:1	1,2:1	1,4:1	1,7:1	1,8:1	1,9:1	2,4:1

A fost investigata variatia parametrilor, clor liber, monocloramina, dicloramina, tricloramina, amoniac in functie de pH, timpul de contact (2,5; 5,0 ; 10,0; 30,0 ; 60,0 ; 120,0; 180,0; 240,0 ; 360,0 ; 1440 minute) si rapoartele masice clor:amoniac.

Pentru analiza clorului liber, a mono-, di- si tricloraminei s-a utilizat metoda colorimetrica in prezenta indicatorului N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD). Pentru calibrare a fost utilizat domeniul de concentratii 0,025-4,0 mg/l clor si absorbtile masurate la 515 nm. S-au determinat urmatoarele corelatii cu standardele de clor (1a) si permanganat de potasiu (2a):

$$y = 0,2609x + 0,0013, r = 0,9995 \quad (1a)$$

$$y = 0,2686x + 0,0027, r = 0,9994 \quad (2a)$$

. Amoniacul a fost determinat prin reactia cu hipoclorit, fenol, in prezenta de nitroprusiat de sodiu. S-a determinat urmatoarea corelatie intre concentratiile unor solutii preparate de ioni de amoniu, 0,01-0,04 mg/l si absorbtile masurate la 630 nm:

50 **Cap. VIII.** Formarea si transformarea monocloraminei

$$y = 0,6686x + 0,0039, r = 0,9917 \quad (3a)$$

unde:

y = absorbtie, cm^{-1} , x = concentratie, mg/l .

S-au utilizat urmatoarele instrumente: spectrofotometru UV-VIS Jasco-530, balanta analitica Kern ABT 220-5DM si pH-metru Thermo Orion.

Experimentele au avut urmatoarele obiective:

-cercetari privind formarea si transformarea cloraminelor in functie de conditiile de reactie, similare celor din practica tratarii apelor;

-analiza procesului de breakpoint, cand are loc oxidarea avansata a cloraminelor datorita clorului aflat in exces pentru rapoarte masice clor:amoniac 7:1 - 10:1.

2.FORMAREA SI TRANSFORMAREA MONOCLORAMINEI LA $\text{pH} = 6,0$ **A.Seria de rapoarte masice A**

Reactia clorului cu amoniacul este practic instantanee: formarea monocloraminei are loc imediat dupa amestecul reactantilor:



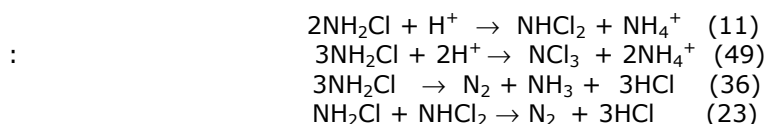
Cea mai mare parte a clorului introdus pentru realizarea rapoartelor masice 1:1-4,18:1 se regaseste sub forma de monocloramina. Dependenta concentratiilor NH_2Cl in functie de timp este prezentata in tabelul 14 si figurile 16-19. In primele 60 de minute nu au avut loc variatii importante ale concentratiilor monocloraminei pentru primele 4 rapoarte. Concentratiile maxime s-au obtinut pentru $R = 4,18 : 1$ si $5 : 1$, 1,8 mg/l si respectiv 1,7 mg/l .

Stabilitatea monocloraminei in functie de timp este dependenta de raportul masic utilizat pentru formarea ei. Dupa 24 ore procentele regasite din concentratiile initiale au fost maxime pentru rapoartele 1:1-4,18:1, 66,6-88,2%. Pentru 5:1 si 6:1 s-au obtinut valori semnificativ mai mici, 47,8% si respectiv 27,8%. Concentratiile maxime dupa acest interval au fost determinate pentru $R = 3:1$ si 4,18:1, 1,3 si 1,4 mg/l .

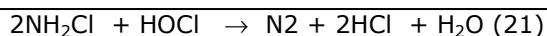
In cazul rapoartelor 1:1 si 2:1, concentratia de monocloramina reziduala a avut valori apropiate de cele obtinute pentru 6:1 si respectiv 5:1. Rezultatele sunt similare cu cele raportate in literatura privind stabilitatea monocloraminei formate in aceleasi conditii dupa 24 ore, la $\text{pH}=6,5$ [152].

Pentru $R = 7 : 1$, 7,6 : 1 si 8:1, monocloramina formata nu a mai fost detectata in solutie dupa 2h, 1h si respectiv 30 minute, datorita reactiei de oxidare care a avut loc in conditiile cresterii concentratiilor clorului si dicloraminei, figura 18.

Evolutia monocloraminei in functie de timp a fost dependenta de raportul masic $\text{Cl}_2:\text{NH}_3$, concentratii, pH si s-a corelat cu cele ale dicloraminei, tricloraminei si ale clorului liber. Din analiza variatiei simultane a concentratiilor acestora in interval de 24 ore a rezultat ca, evolutia descendenta a monocloraminei are loc prin reactii de disproportinare in dicloramina si tricloramina, (11 si 49), de autodescompunere, (36) si oxidare (22 si 21), tabelul 15:



2. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=6 51



Pentru rapoartele masice 2:1-5:1, ponderea maxima au avut-o reactiile de disproportinare, 50,0-85,7% din monocloramina transformata, urmate ca importanta de reactia de autodescompunere in proportie de 14,7-31,4%. Aceste reactii s-au desfasurat lent, in timp de 2-24 ore.

Oxidarea NH_2Cl a avut loc incepand cu R=6:1 si s-a realizat in principal cu clor. Dicloramina a contribuit la oxidarea partiala a monocloraminei pentru raportul 7:1, 45,6%, alaturi de clor, 54,4%. In cazul raportului 10:1, datorita excesului de clor, viteza

de oxidare a fost atat de mare incat NH_2Cl nu a mai fost detectata in solutie la 2,5 minute dupa amestecul reactivilor [170-172].

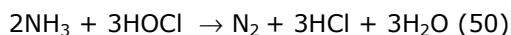
Concentratiile monocloraminei formate si transformate prin reactiile de mai sus s-au corelat cu rapoartele masice corespunzator ecuatiilor polinomiale de gradul 3, ecuatiile 1.1 si respectiv ecuatiile 1.2, figura 20:

$$y = -0,0018x^3 - 0,0836x^2 + 0,8934x - 0,0139, r = 0,9749 \quad (1.1)$$

$$y = -0,0323x^3 + 0,4279x^2 - 1,4803x + 1,8875, r = 0,9754, \quad (1.2)$$

Amoniacul a fost regasit sub forma de cloramine, iar partial a fost oxidat de clor prin reactia directa. Pentru primele patru rapoarte, concentratiile amoniacului rezidual analizate dupa 60 de minute de la amestecul reactivilor, 0,056-0,71 mg/l, au reprezentat 81,8-91,6% din valorile calculate, prin diferenta dintre concentratia introdusa si cea consumata, tabelul 16 si figura 22. Pentru rapoartele 5:1 si 6:1 au fost determinate concentratii minime, 0,045mg/l si respectiv 0,040 mg/l dupa 24 de ore, ce confirma desfasurarea reactiilor de descompunere si disproportinare.

Din analiza concentratiilor monocloraminei, dicloraminei si a clorului rezidual din probe, la 2,5 minute dupa amestecul reactivilor a rezultat ca, incepand cu R=5:1 concentratia amoniacului legat sub forma de mono- si dicloramina s-a diminuat progresiv cu cresterea raportului masic. Diferenta a reactionat cu o parte din clorul liber prin reactia de oxidare directa, (50):



Dependentele dintre concentratiile amoniacului legat sub forma de cloramine, oxidat si rapoartele masice, au fost de asemenea polinomiale de gradul 3, ecuatiile 1.3 si respectiv ecuatiile 1.4, figura 21:

$$y = 0,0021x^3 - 0,0649x^2 + 0,5546x - 0,494, r = 0,9840 \quad (1.3)$$

$$y = 0,0015x^3 - 0,0197x^2 + 0,0756x - 0,0224, r = 0,9123 \quad (1.4)$$

Rezultatele obtinute au evidentiat ca pentru rapoarte masice mai mici de 6:1, monocloramina este produsul principal de reactie, iar pentru cele mai mari dicloramina.

Aceasta succesiune este in acord cu valorile raportate ale constantelor de viteza pentru formarea cloraminelor, $k_{298}=6,1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$, NH_2Cl si $k_{298}=3,4 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$, NHCl_2 .

Clorul rezidual in concentratii de 0,30-3,3 mg/l, pentru rapoartele 5:1-10:1 dupa 2,5 minute de la amestecul reactivilor, a fost partial consumat la oxidarea monocloraminei, tabelul 17 si figura 23. Valorile determinate dupa 3 ore de la

52 **Cap. VIII.** Formarea si transformarea monocloraminei

prepararea probelor, 0,15-0,46 mg/l in cazul rapoartelor 7:1-8:1, se incadreaza in domeniul concentratiilor admise pentru apa potabila.

Tabelul 14. Dependenta concentratiilor monocloraminei de timpul de contact pentru diferite rapoarte masice clor:amoniac, la pH = 6,0 si 20^o C.

Timp, [min.]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]								
	1:1	2:1	3:1	4,18:1	5:1	6:1	7:1	7,6:1	8:1
	Concentratii [mg/l]								
2.5	0,85	1,45	1,8	2,1	2,3	1,8	1,5	1,3	0,8
5	0,85	1,4	1,8	2,1	2,2	1,8	1,2	0,84	0,42
10	0,85	1,35	1,7	2,0	2,1	1,7	0,8	0,5	0,25
30	0,85	1,3	1,7	1,9	1,9	1,6	0,4	0,2	0,1
60	0,8	1,3	1,7	1,8	1,6	1,4	0,26	0,1	0
120	0,8	1,2	1,6	1,7	1,3	1,2	0,05	0	
180	0,8	1,1	1,5	1,6	1,25	1,1	0		
240	0,8	1,1	1,4	1,5	1,2	1,0			
360	0,75	1,1	1,4	1,5	1,16	0,8			
1440	0,75	1,1	1,3	1,4	1,10	0,5			

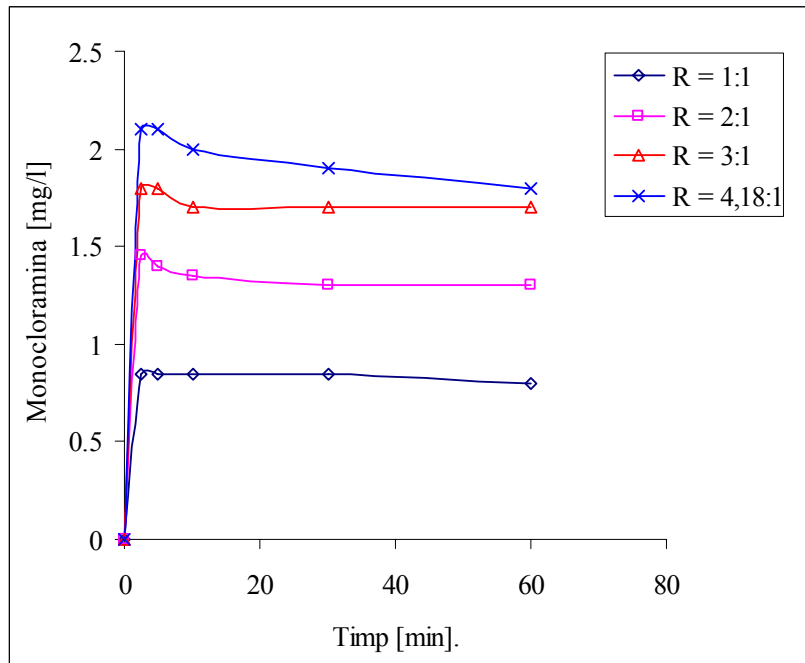


Figura 16. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 0-60 de minute, pentru rapoartele masice 1:1-4,18:1(mg/l:mg/l), pH=6,0 si 20^oC.

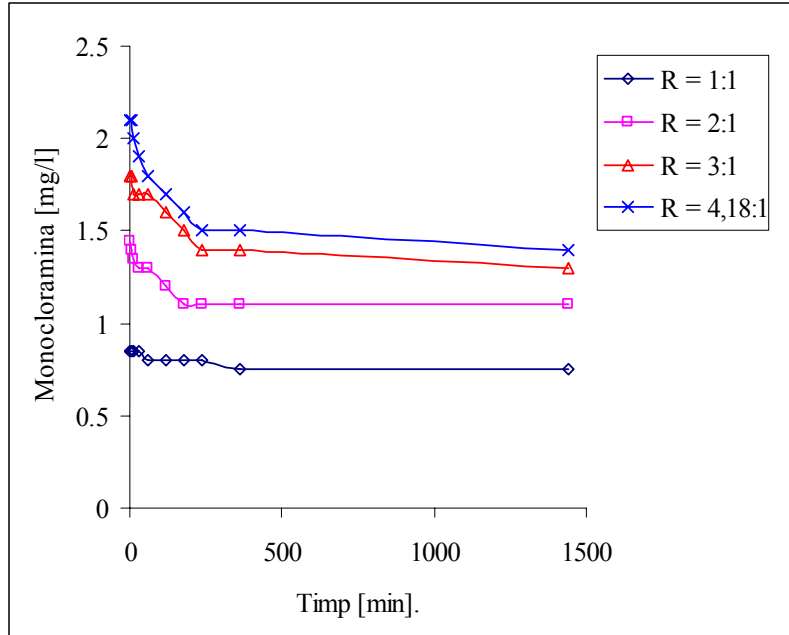


Figura 17. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 2,5-1440 minute, pentru rapoartele masice 1:1-4,18:1(mg/l:mg/l), pH=6,0 si 20°C.

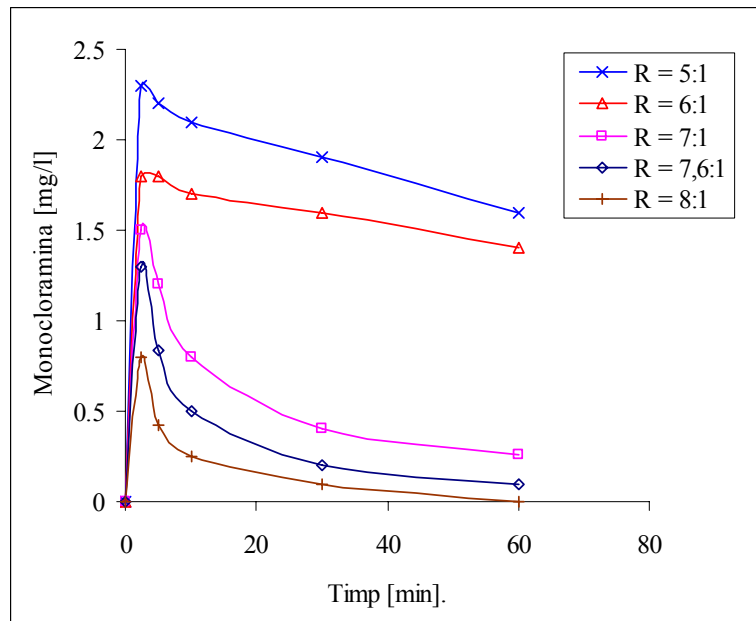


Figura 18. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 0-60 minute, pentru rapoartele masice 5:1- 8:1 (mg/l:mg/l), pH=6,0 si 20°C.

54 **Cap. VIII.** Formarea si transformarea monocloraminei

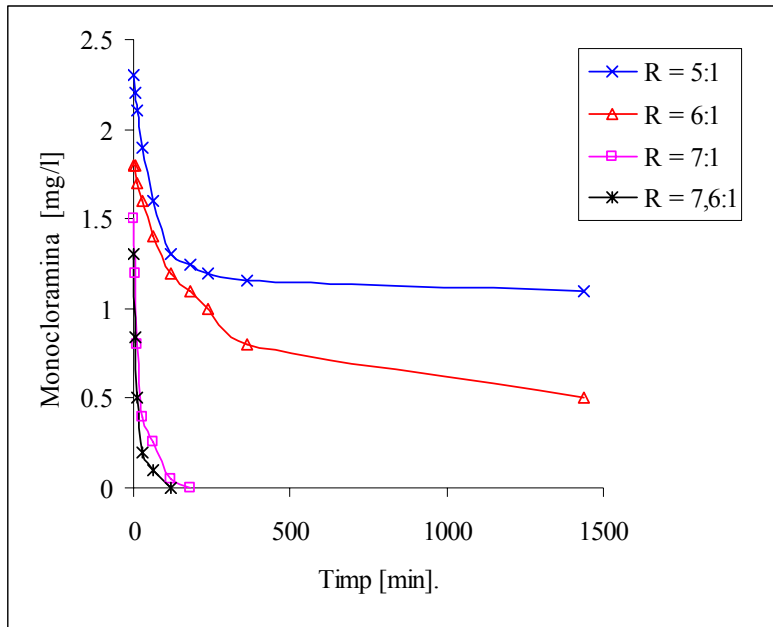


Figura 19. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 2,5-1440 minute, pentru rapoartele masice 5:1- 7,6:1(mg/l:mg/l), pH=6,0 si 20°C

Tabelul 15. Ponderea reactiilor de transformare a monocloraminei in functie de timpul de contact pentru rapoarte masice clor: amoniac, la pH = 6,0 si 20°C.

R, [mg/l:mg/l]	NH ₂ Cl, [mg/l]	disproportionare		Descom- punere	Oxidare	
		NHCl ₂	NCl ₃		HOCl	NHCl ₂
2:1	0,35	85,7	-	14,7	-	-
3:1	0,5	84	-	16,0	-	-
4,18:1	0,7	68,6	-	31,4	-	-
5:1	1,2	50,0	31,7	18,3	-	-
6:1	1,3	-	-	53,9	46,1	-
7:1	1,5	-	-	-	54,4	45,6
7,6:1	1,3	-	-	-	100,0	-
8:1	0,8	-	-	-	100,0	-

2. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=6 55

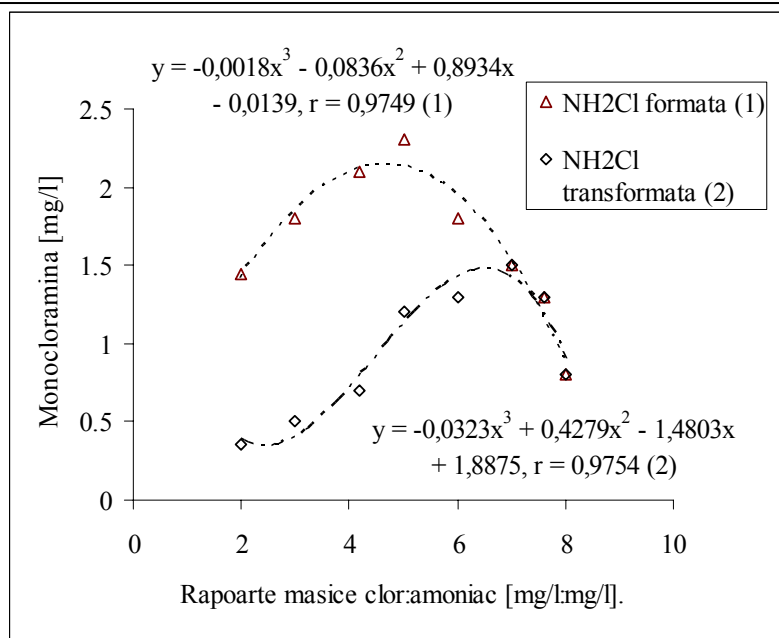


Figura 20. Dependenta polinomiala a concentratiilor monocloraminei formate si transformate, functie de rapoartele masice clor:amoniac, la pH = 6,0 si 20°C.

Tabelul 16. Evolutia NH₃ legat sub forma de cloramine, oxidat si rezidual in functie de raportul Cl₂:NH₃ (R), la pH=6,0 si 20°C; calculat (1) si analizat dupa 1h (2) si 24 h (3).

R, [mg/l: mg/l]	NH ₃ legat dupa 2,5 min.	NH ₃ liber in primele 2,5 min.	Cl ₂ utilizat la oxidare in 2,5 min.	NH ₃ oxidat cu Cl ₂ in 2,5 min.	NH ₃ rezidual , [mg/l]		
					2,5min.(1)	1h (2)	24h (3)
1:1	0,225	0,775	-	-	0,775	0,71	0,62
2:1	0,400	0,60	0,30	0,048	0,550	0,48	0,39
3:1	0,605	0,395	0,45	0,072	0,330	0,27	0,21
4,18:1	0,782	0,218	0,70	0,120	0,098	0,082	0,071
5:1	0,972	0,028	0,175	0,028	-	-	0,045
6:1	0,983	0,017	0,10	0,017	-	-	0,040
7:1	0,972	0,028	0,175	0,028	-	-	-
7,6:1	0,877	0,123	0,77	0,123	-	-	-
8:1	0,853	0,147	0,92	0,147	-	-	-
10:1	0,711	0,289	1,80	0,289	-	-	-

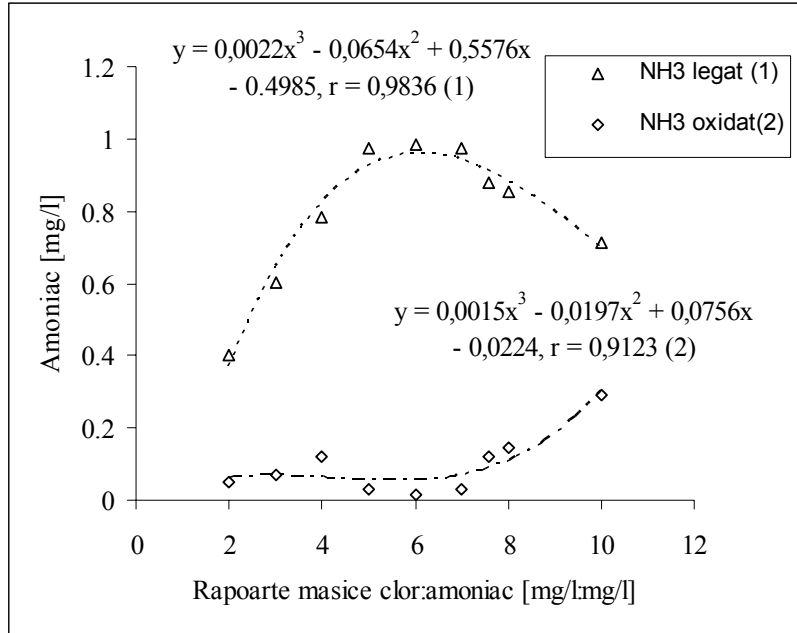


Figura 21. Dependenta polinomiala a concentratiilor amoniacului legat si oxidat, functie de rapoartele masice clor:amoniac, la pH = 6,0 si 20°C.

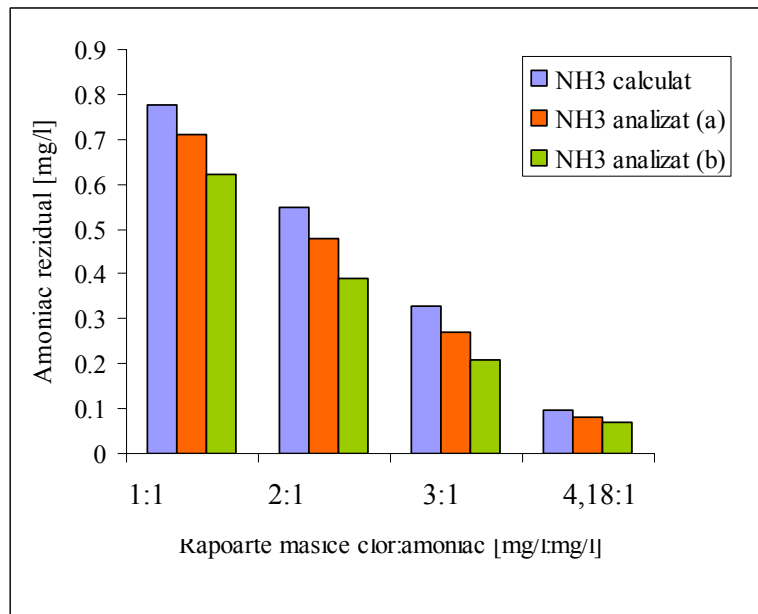


Figura 22. Dependentele concentratiei amoniacului rezidual de rapoartele masice clor:amoniac: calculat, la 2,5 minute dupa amestecul reactivilor, analizat dupa 1h (a) si 24 h (b), la pH=6,0 si 20°C.

2. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=6 57

Tabelul 17. Concentratiile clorului rezidual in functie de timpul de contact, pentru rapoarte masice clor:amoniac, pH = 7,0 si 20^o C.

Timp, [min.]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]					
	5:1	6:1	7:1	7,6:1	8:1	10:1
	Concentratii [mg/l]					
2.5	0,3	0,7	1,1	1,6	2,4	3,3
5	0,25	0,6	0,9	1,2	2,1	3,2
10	0,2	0,5	0,6	0,9	1,8	2,9
30	0,16	0,4	0,5	0,7	1,3	2,7
60	0,1	0,3	0,4	0,6	0,8	2,6
120	0	0,05	0,24	0,5	0,6	2,5
180			0,15	0,4	0,46	2,45
240			0,15	0,35	0,4	2,4
360			0,15	0,3	0,3	2,4
1440			0,1	0,15	0,25	2,3

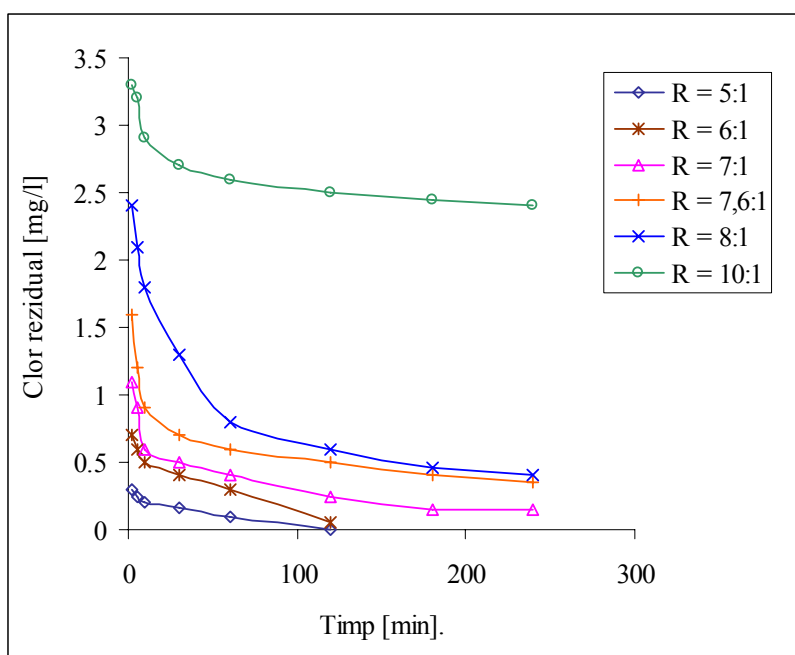


Figura 23. Dependentele concentratiei clorului rezidual functie de timpul de contact, pentru rapoartele masice clor:amoniac 5:1-10:1 (mg/l:mg/l), pH = 7,0 si 20^oC.

B.Seria de rapoarte masice B

Rezultatele obtinute privind formarea monocloraminei la pH=6,0 si seria de rapoarte masice 2:2-15,2:2, sunt prezentate in tabelul 18 si figurile 24, 25 si 26. Se observa ca pentru toate rapoartele are loc diminuarea in functie de timp a concentratiilor formate in primele minute. Acest proces este cu atat mai intens cu cat raportul clor : amoniac este mai mare.

Comparativ cu seria A, monocloramina se formeaza in concentratii de aprox. doua ori mai mari pentru primele patru rapoarte masice: 1,66 (2:2), 2,7 (4:2), 4,1 (6:2), 4,2 mg/l (8,36:2), la pH =6.0. La 60 de minute dupa amestecul reactivilor, pentru 6:2 si 8,36:2 s-au determinat 3,5 mg/l si respectiv 3,7 mg/l NH₂Cl.

Stabilitatea ei in functie de timp a fost descendenta cu marirea raportului masic clor:amoniac. Dupa 24 de ore s-au determinat 59,5-84,3% din concentratiile formate pentru R = 2:2-8,36:2, iar valorile maxime 2,7 mg/l si 2,5 mg/l s-au obtinut pentru rapoartele 6 :2 si respectiv 8,36 :2.

NH₂Cl obtinuta nu a fost gasita in probele corespunzatoare rapoartelor 12 :2 si 14:2 la 30 de minute de la amestecul reactivilor, iar pentru 15,2:2 la 5 minute, figura 26.

Analog primei serii de rapoarte, diminuarea partiala s-au totala a concentratiilor monocloraminei in functie de timp, s-a realizat prin reactiile de disproportinare in dicloramina si tricloramina, autodescompunere si oxidare, tabelul 19. Ponderea acestor reactii a fost dependenta de raportul masic clor:amoniac. Pentru R = 4:2-8,36:2, reactia de disproportinare a reprezentat 17,65-60,0% din concentratia NH₂Cl transformata, iar descompunerea 40,0-50,0%. Oxidarea s-a realizat cu clor pentru R= 10:2 si dicloramina, in cazul rapoartelor 12:2-15,2:2.

Datorita intensificarii procesului de transformare pentru R ≥ 10:2, dupa 24 de ore concentratiile determinate pentru 2:2 si 10:2 au fost apropiate, 1,4 mg/l si respectiv 1,5 mg/l, figura 25. Pentru concentratiile monocloraminei formate si transformate prin reactiile mentionate, s-au determinat corelatii polinomiale de ordinul trei cu rapoartele masice, figura 27:

$$y = 0,1134x^3 - 1,8543x^2 + 8,7221x - 8,2843, r = 0,9962 \quad (1.5)$$

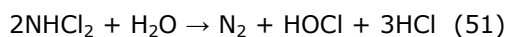
$$y = 0,008x^3 - 0,2619x^2 + 1,8981x - 2,1987, r = 0,9900 \quad (1.6)$$

Amoniacul rezidual a avut concentratii de 0,077-0,97 mg/l pentru R = 4:2-6:2, la o ora dupa amestecul solutiilor de clor si amoniac, tabelul 20 si figura 29. Amoniacul legat sub forma de mono- si dicloramina, precum si cel oxidat, a prezentat de asemenea corelatii polinomiale cu rapoartele masice, figura 18:

$$y = 0,0078x^3 - 0,1926x^2 + 1,3593x - 1,1616, r = 0,9911 \quad (1.7)$$

$$y = 0,0014x^3 - 0,0053x^2 + 0,0265x + 0,0032, r = 0,9895 \quad (1.8)$$

Cu exceptia raportului 10:2, pentru care nu a mai fost determinat clor rezidual dupa 2 ore, concentratiile analizate in primele minute dupa prepararea probelor pentru rapoartele urmatoare, 1,05-3,3 mg/l, s-au marit in functie de timp datorita hidrolizei dicloraminei, cu formare de acid hipocloros, tabelul 21 si figura 30:



2. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=6 59

Tabelul 18. Variatia concentratiilor monocloraminei in functie de timp, pentru rapoartele masice clor : amoniac 2:2-15,2:2, la pH=6,0 si 20⁰ C.

Timp, [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]							
	2:2	4:2	6:2	8,36:2	10:2	12:2	14:2	15,2:2
	Concentratii [mg/l]							
2,5	1,66	2,7	4,1	4,2	3,2	1,6	0,9	0,64
5	1,66	2,7	4,1	4,1	3,0	0,9	0,5	0
10	1,60	2,7	3,85	3,9	2,9	0,35	0,2	
30	1,60	2,65	3,7	3,8	2,7	0	0	
60	1,60	2,6	3,5	3,7	2,5			
120	1,55	2,5	3,4	3,4	2,3			
180	1,50	2,46	3,3	3,1	2,1			
240	1,45	2,4	3,2	2,9	1,7			
360	1,45	2,3	3,1	2,8	1,6			
1440	1,40	2,1	2,7	2,5	1,5			

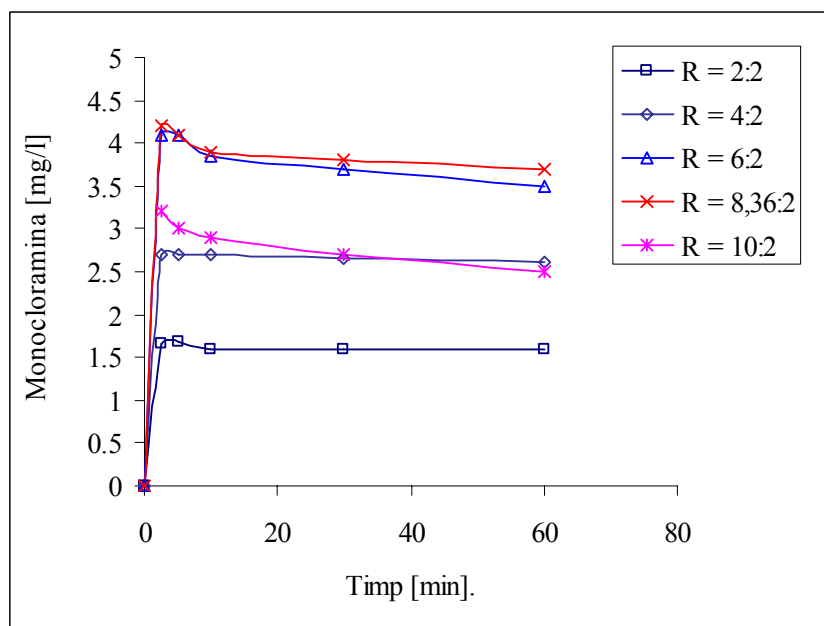


Figura 24. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 0-60 minute, pentru rapoartele masice 2:2- 10:2 (mg/l:mg/l), la pH=6,0 si 20⁰C.

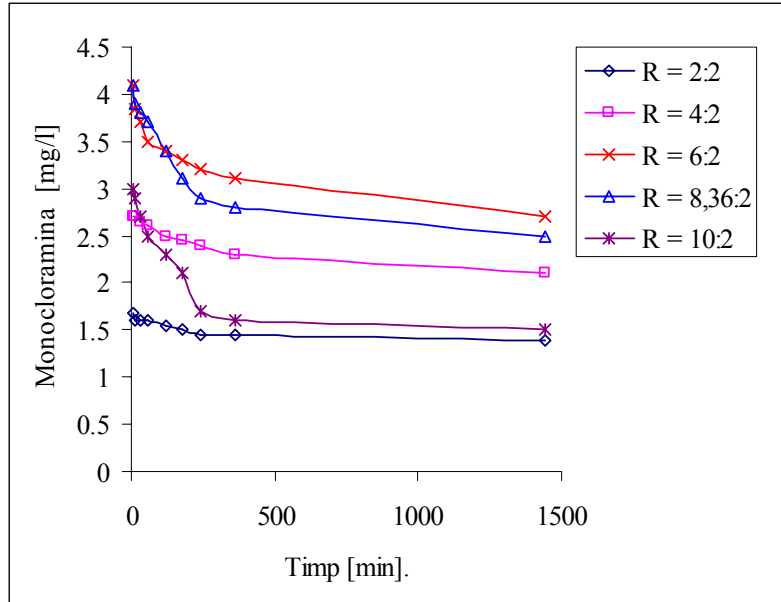


Figura 25. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 5-1440 minute, pentru rapoartele masice 2:2- 10:2 (mg/l:mg/l), la pH=6,0 si 20°C.

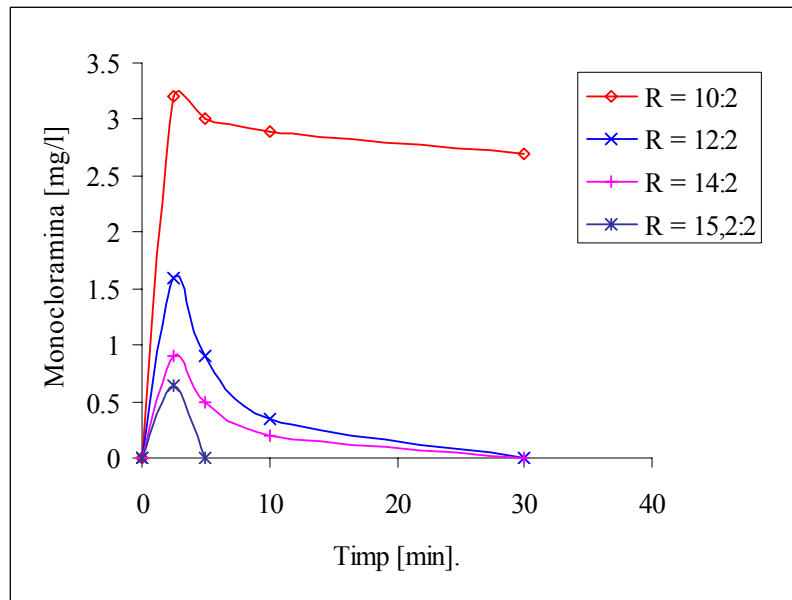


Figura 26. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 0-30 minute, pentru rapoartele masice 10:2- 15,2:2 (mg/l:mg/l), pH=6,0 si 20°C.

2. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=6 61

Tabelul 19. Ponderea reactiilor de transformare a monocloraminei in functie de rapoartele masice clor:amoniac (R), la pH = 6,0 si 20°C.

R, [mg/l: mg/l]	NH ₂ Cl, [mg/l]	disproportionare		descom- punere	Oxidare cu	
		NHCl ₂	NCl ₃		HOCl	NHCl ₂
4:2	0,6	50,0	-	50,0	-	-
6:2	1,4	60,0	-	40,0	-	-
8,36:2	1,7	17,65	37,65	44,7	-	-
10:2	1,7	-	-	58,9	41,1	-
12:2	1,6	-	-	-	-	100
14:2	0,9	-	-	-	-	100
15,2:2	0,64	-	-	-	-	100

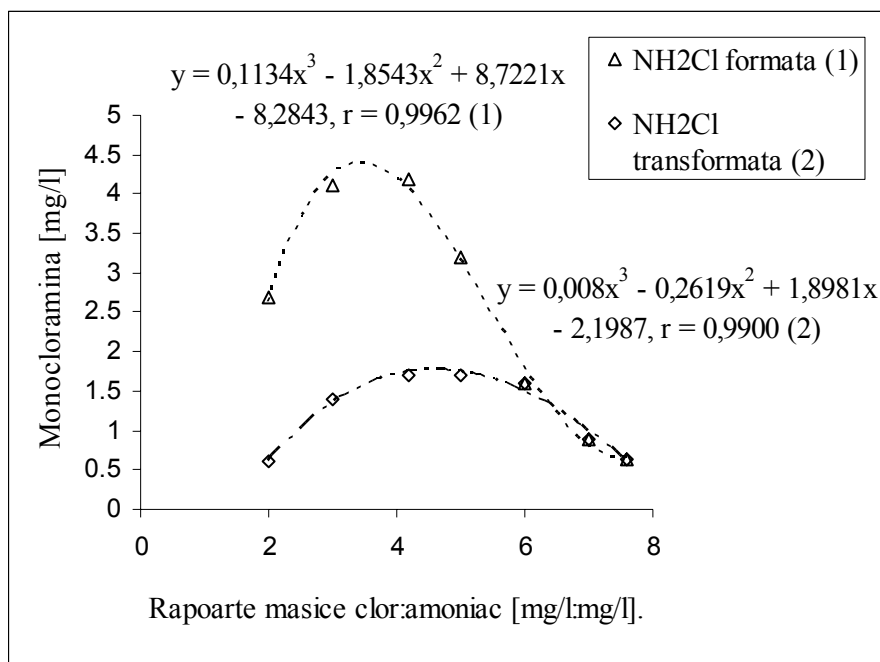


Figura 27. Dependenta polinomiala a concentratiilor monocloraminei formate si transformate, de rapoartele masice clor:amoniac, la pH = 6,0 si 20°C.

62 **Cap. VIII.** Formarea si transformarea monocloraminei

Tabelul 20. Evolutia NH₃ legat sub forma de cloramine, oxidat si rezidual in functie de raportul Cl₂:NH₃ (R), la pH=6,0 si 20⁰ C; calculat (1) si analizat dupa 1h (2) si 24 h (3).

R, [mg/l: mg/l]	NH ₃ legat dupa 2,5 min.	NH ₃ liber in primele 2,5 min.	Cl ₂ utilizat la oxidare in 2,5 min.	NH ₃ oxidat cu Cl ₂ in 2,5 min.	NH ₃ rezidual [mg/l]		
					2,5 min.(1)	1h (2)	24h (3)
4:2	0,865	1,135	0,35	0,056	1,079	0,97	0,84
6:2	1,35	0,650	0,30	0,048	0,602	0,55	0,41
8,36:2	1,754	0,246	0,96	0,15	0,096	0,077	0,075
10:2	1,85	0,15	0,94	0,15	-	-	0,045
12:2	1,68	0,32	2,0	0,32	-	-	-
14:2	1,63	0,37	2,31	0,37	-	-	-
15,6:2	1,50	0,50	3,12	0,50	-	-	-
16:2	1,39	0,61	3,81	0,61	-	-	-

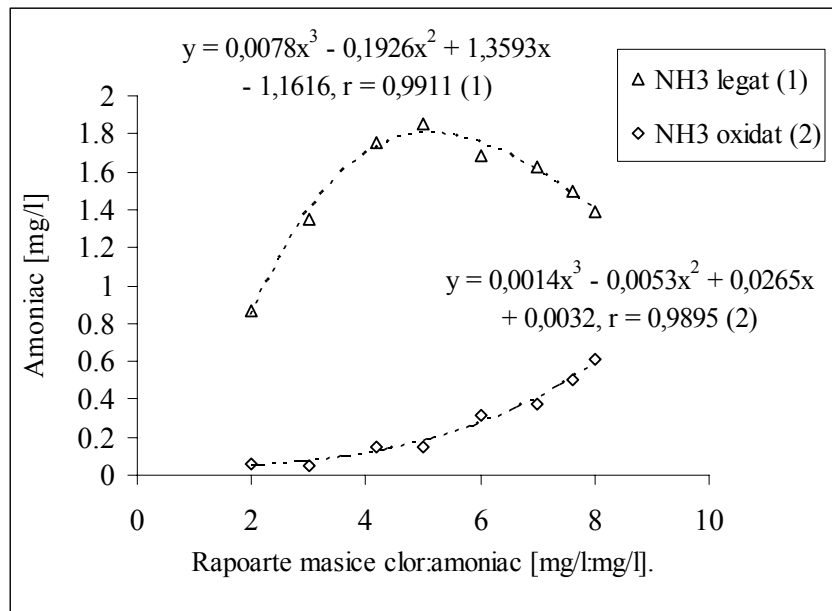


Figura 28. Dependenta polinomiala a concentratiilor amoniacului legat si oxidat, de rapoartele masice clor:amoniac, la pH = 6,0 si 20⁰C.

2. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=6 63

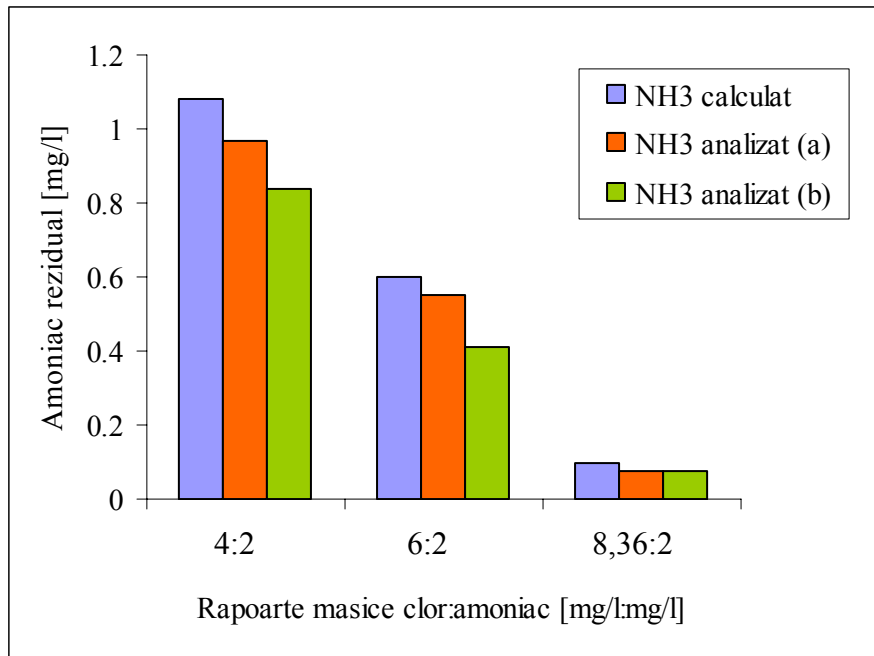


Figura 29. Dependentele concentratiei amoniacului rezidual functie de rapoartele masice clor:amoniac: calculat, la 2,5 minute dupa amestecul reactivilor, analizat dupa 1h (a) si 24 h, la pH=6,0 si 20°C.

Tabelul 21. Concentratiile clorului rezidual in functie de timpul de contact, pentru rapoarte masice clor:amoniac la pH = 6,0 si 20° C.

Timp, [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]				
	10:2	12:2	14:2	15,2:2	16:2
Concentratii [mg/l]					
2,5	0,65	1,05	1,4	2,1	3,3
5	0,35	1,1	1,6	2,4	3,5
10	0,2	1,2	2,2	2,5	3,7
30	0,15	1,3	2,4	2,8	3,9
60	0,1	1,5	2,5	3,1	4,2
120	0	1,5	2,6	3,3	4,7
180		1,55	2,7	3,4	4,9
240		1,6	2,7	3,5	5,1
360		1,5	2,6	3,5	5,1
1440		1,4	2,5	3,4	5,2

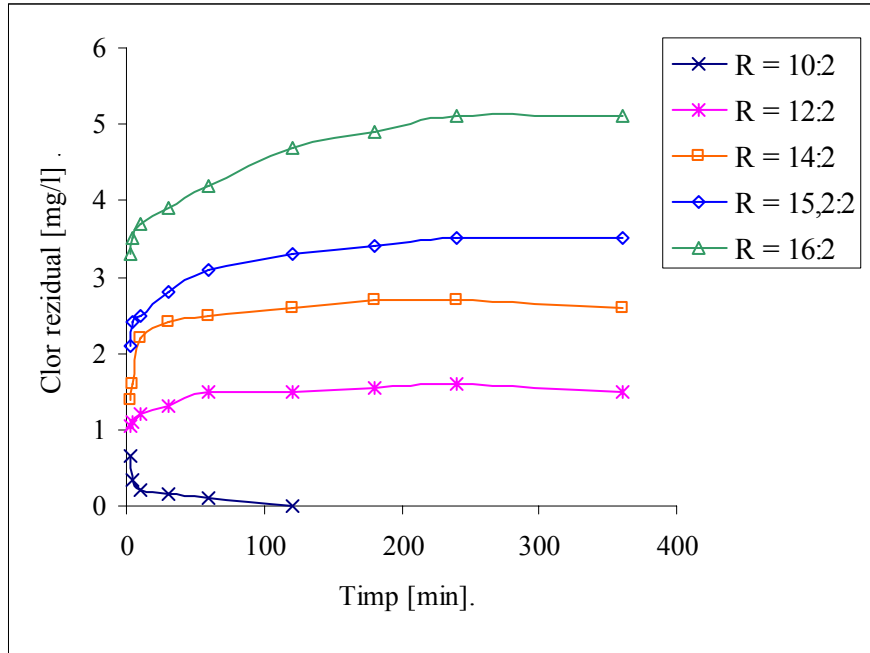


Figura 30. Dependentele concentratiei clorului rezidual de timp in intervalul 5-360 minute, pentru rapoartele masice 10:2-16:2 (mg/l:mg/l), la pH=6,0 si 20°C.

C. Concluzii

Formarea monocloraminei se realizeaza imediat dupa amestecul solutiilor de clor si amoniac, prin reactia de substitutie. Amoniacul este oxidat partial de clor prin reactia directa. Concentratiile NH_2Cl sunt dependente de raportul masic clor:amoniac si concentratiile reactivilor. Valorile maxime s-au obtinut pentru $R = 4,18:1$ si $5:1$, $2,1 \text{ mg/l}$ si respectiv $2,3 \text{ mg/l}$; de asemenea, pentru $R = 6:2$ si $8,36:2$, $4,1 \text{ mg/l}$ si $4,2 \text{ mg/l}$.

Dupa 24 ore procentele regasite din concentratiile initiale au fost 66,6-88,2% pentru rapoartele 1:1-4,18:1 si 59,5-85,8% pentru 2:2-8,36:2.

Transformarea monocloraminei in functie de timp este rezultatul reactiilor de disproportionare in dicloramina si tricloramina, de autodescompunere si oxidare cu clor si dicloramina. Reactiile de disproportionare si autodescompunere se desfasoara in mod lent in timp de 24 de ore, iar cele de oxidare in 0,5-2 ore, incepand cu rapoartele 12:2 si 7,6:1.

3. FORMAREA SI TRANSFORMAREA MONOCLORAMINEI LA pH = 7,0

A. Seria de rapoarte masice A

La pH=7,0 si rapoartele masice 2:1-6:1, concentratiile NH_2Cl formate in primele minute au fost superioare celor obtinute la pH=6,0 cu 9,3-30,0%, tabelul 22. Valorile maxime s-au determinat pentru $R = 4,18:1$ si $5:1$, $3,0 \text{ mg/l}$, respectiv $2,9 \text{ mg/l}$.

3. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=7 65

Variatia descendenta a monocloraminei in functie de timp, a fost minima pentru primele rapoarte, figurile 31, 32. Incepand cu 5:1 procesul a devenit mai intens, figurile 33, 34.

Stabilitatea NH_2Cl a fost superioara celei determinate la pH=6,0: dupa 24 ore s-au determinat 80,0-94,1% din concentratiile initiale, pentru R = 1:1-4,18:1. Prin marirea pH-ului de la 6 la 7 stabilitatea s-a imbunatatit cu 5,9-13,4 %.

Din analiza evolutiei simultane a clorului liber si a cloraminelor formate in functie de timp a rezultat ca, pentru R = 2:1-6:1 variatia descendenta a concentratiei monocloraminei s-a realizat prin reactiile de disproportinare in dicloramina, 22,7-90% si autodescompunere, 10-20%, tabelul 23. Reactiile de descompunere si diproportinare ale monocloraminei s-au desfasurat lent, in timp de 24 ore. Concentratiile amoniacului, 0,030-0,036 mg/l, determinate in probele corespunzatoare rapoartelor 5:1-6:1 la 24 de ore dupa prepararea lor, au confirmat desfasurarea acestor reactii.

Pentru 6:1 monocloramina formata a fost partial oxidata cu clor, iar incepand cu R \geq 7:1 a fost complet oxidata. Concentratiile monocloraminei formate si transformate prin aceste reactii s-au corelat cu rapoartele masice, corespunzator functiilor polinomiale de gradul 3, figura 35:

$$y = 0,0132x^3 - 0,3214x^2 + 2,0368x - 1,0246, r = 0,9812 \text{ (1.9)}$$
$$y = -0,0288x^3 + 0,403x^2 - 1,3682x + 1,5405, r = 0,9841 \text{ (1.10)}$$

Amoniacul introdus a fost regasit atat sub forma de cloramine cat si sub forma de amoniac rezidual, pentru primele patru rapoarte, figura 37. Concentratiile amoniacului rezidual determinate dupa 60 de minute de la amestecul reactivilor, 0,048-0,68 mg/l, au reprezentat 76,6-87,7% din valorile calculate, tabelul 24.

Din analiza concentratiilor compusilor formati in primele 2,5 minute de la amestecul reactivilor a rezultat ca, incepand cu R = 5:1 amoniacul legat sub forma de mono- si dicloramina s-a diminuat progresiv cu cresterea raportului masic, tabelul 24. Diferenta a reactionat cu o parte din clorul liber prin reactia de oxidare directa (ec.7). De exemplu, pentru raportul 10:1 mai mult de jumătate din amoniacul introdus, 0,534 mg/l, a reactionat in acest mod. in primele 2,5 minute.

Amoniacul legat sub forma de cloramine si oxidat, s-a corelat cu rapoartele masice conform unor functii polinomiale de gradul 3, figura 36:

$$y = -0,0009x^3 - 0,0147x^2 + 0,2919x - 0,0609, r = 0,9919 \text{ (1.11)}$$
$$y = 0,0044x^3 - 0,0653x^2 + 0,3054x - 0,3718, r = 0,9829 \text{ (1.12)}$$

Clorul rezidual, in concentratii de 0,95-3,50 mg/l dupa 2,5 minute de la amestecul reactivilor pentru R = 6:1-10:1, a fost partial consumat pentru oxidarea monocloraminei, tabelul 25 si figura 38. Reactia de oxidare a avut loc in 3 ore pentru R = 7:1 si 30 de minute pentru 8:1. Dupa procesul de oxidare clorul rezidual, 0,25-2,35 mg/l, a fost specia dominanta in probele respective, in prezenta unor concentratii mici ale di- si tricloraminei.

66 **Cap. VIII.** Formarea si transformarea monocloraminei

Tabelul 22. Variatia concentratiilor monocloraminei in functie de timp pentru rapoartele masice clor:amoniac 1:1-10:1, la pH = 7,0 si 20° C.

Timp, [min]	rapoartele masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]								
	1:1	2:1	3:1	4,18:1	5:1	6:1	7:1	7,6:1	8:1
	Concentratii [mg/l].								
2,5	0,85	1,60	2,50	3,0	2,90	2,50	1,80	1,50	0,95
5	0,85	1,60	2,40	2,9	2,86	2,40	1,60	1,10	0,42
10	0,85	1,60	2,35	2,9	2,80	2,20	0,90	0,34	0,15
30	0,85	1,55	2,30	2,9	2,70	1,90	0,25	0,10	0
60	0,85	1,50	2,26	2,9	2,60	1,50	0,14	0	
120	0,85	1,45	2,20	2,8	2,54	1,30	0,10		
180	0,85	1,45	2,14	2,7	2,50	0,90	0		
240	0,80	1,40	2,10	2,5	2,40	0,86			
360	0,80	1,40	2,10	2,5	2,20	0,80			
1440	0,80	1,40	2,04	2,4	1,90	0,75			

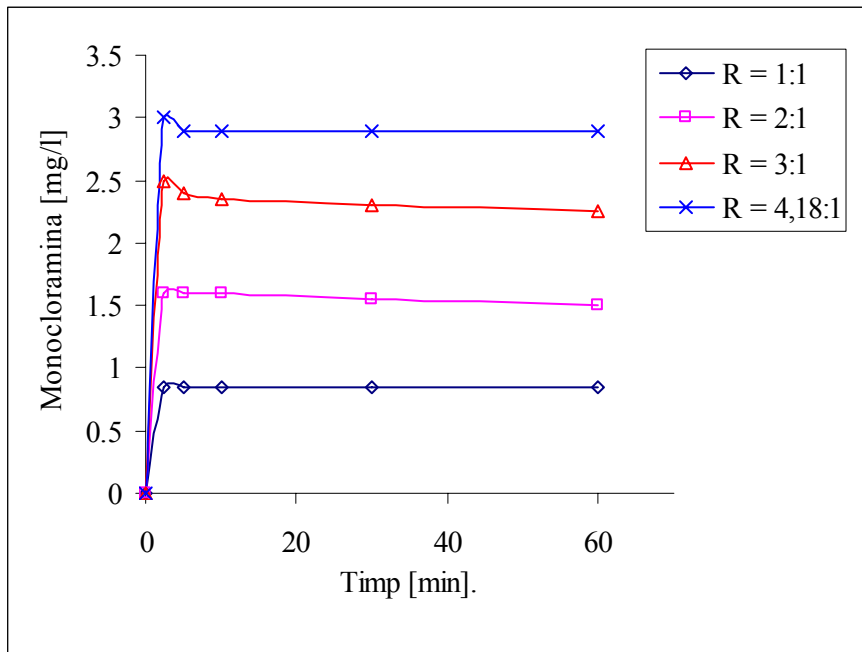


Figura 31. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 0-60 minute, pentru rapoartele masice clor:amoniac 1:1- 4,18:1 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C.

3. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=7 67

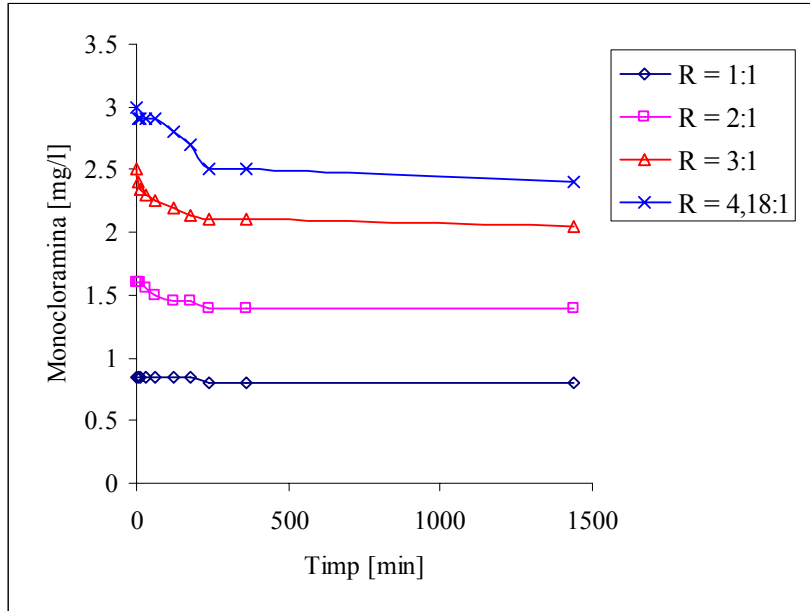


Figura 32. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 2,5-1440 minute, pentru rapoartele masice clor:amoniac 1:1-4,18:1 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C.

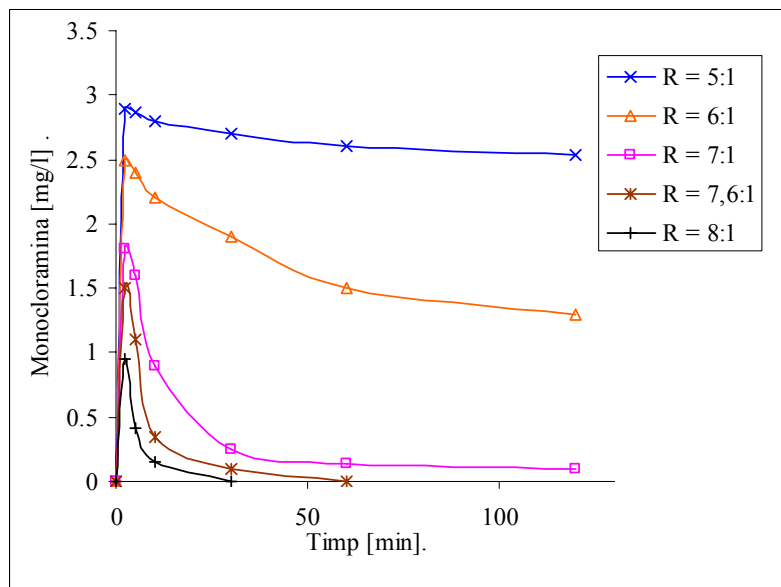


Figura 33. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 0-120 minute, pentru rapoartele masice clor:amoniac 5:1- 8:1 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C.

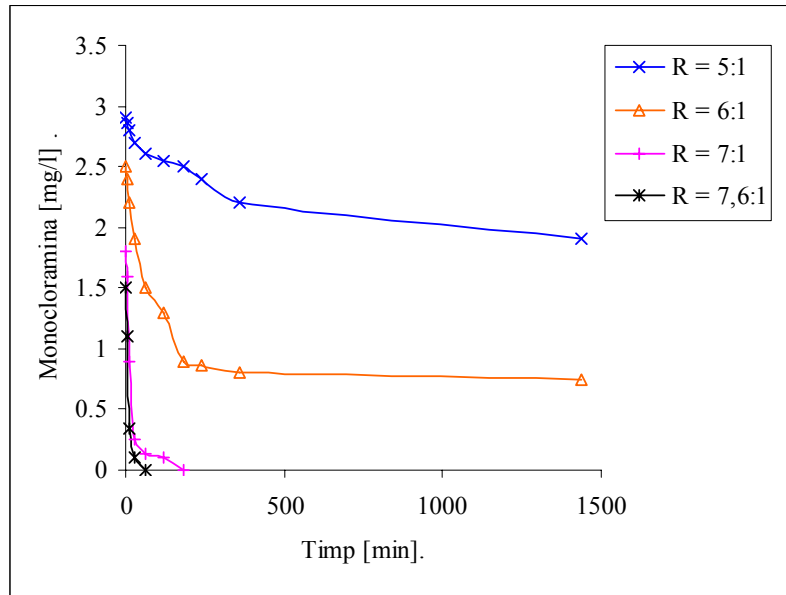


Figura 34. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 0-1440 minute, pentru rapoartele masice clor:amoniac 5:1-7,6:1 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C.

Tabelul 23. Ponderea reactiilor de transformare ale monocloraminei pentru diferite de rapoarte masice clor:amoniac (R), la pH = 7,0 si 20°C.

R [mg/l]: mg/l]	NH ₂ Cl, [mg/l]	disproportionare		Descom- punere	Oxidare HOCl
		NHCl ₂	NCl ₃		
2:1	0,20	90,0	-	10	-
3:1	0,30	80,0	-	20	-
4,18:1	0,60	83,3	-	16,7	-
5:1	1,10	27,3	-	72,7	-
6:1	1,85	22,7	16,76	13,51	47,03
7:1	1,80	-	-	-	100,0
7,6:1	1,50	-	-	-	100,0
8:1	0,95	-	-	-	100,0

3. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=7 69

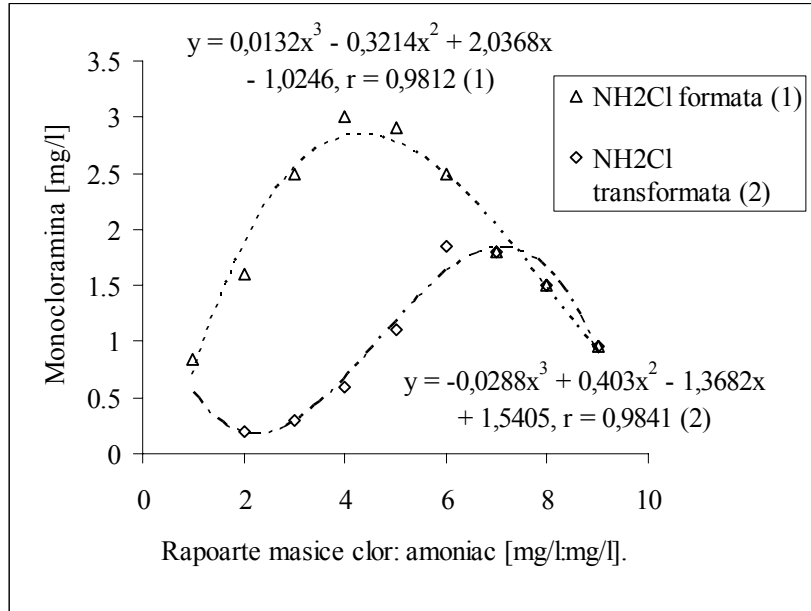


Figura 35. Dependentele polinomiale ale concentratiilor NH₂Cl formate si transformate, functie de rapoartele masice clor:amoniac 1:1-10:1, la pH = 7,0 si 20°C.

Tabelul 24. Evolutia NH₃ legat sub forma de cloramine, oxidat si rezidual in functie de rapoartele masice clor:amoniac 1:1-10:1 (R), la pH=7,0 si 20°C: calculat (1), analizat dupa 1 (2) si 24 ore (3).

R, [mg/l: mg/l]	NH ₃ legat dupa 2,5 min.	NH ₃ liber in primele 2,5 min.	Cl ₂ utilizat la oxidare in 2,5 min.	NH ₃ oxidat cu Cl ₂ in 2,5 min.	NH ₃ rezidual [mg/l]		
					2,5 min.(1)	1h (2)	24h (3)
1:1	0,225	0,775	-	-	0,775	0,68	0,55
2:1	0,428	0,572	0,20	0,032	0,540	0,465	0,36
3:1	0,666	0,311	0,20	0,032	0,30	0,23	0,18
4,18:1	0,832	0,168	0,68	0,108	0,06	0,048	0,045
5:1	0,948	0,052	0,325	0,052	-	-	0,036
6:1	0,923	0,077	0,48	0,077	-	-	0,030
7:1	0,901	0,100	0,625	0,100	-	-	-
7,6:1	0,919	0,081	0,50	0,081	-	-	-
8:1	0,715	0,285	1,78	0,285	-	-	-
10:1	0,464	0,536	3,35	0,536	-	-	-

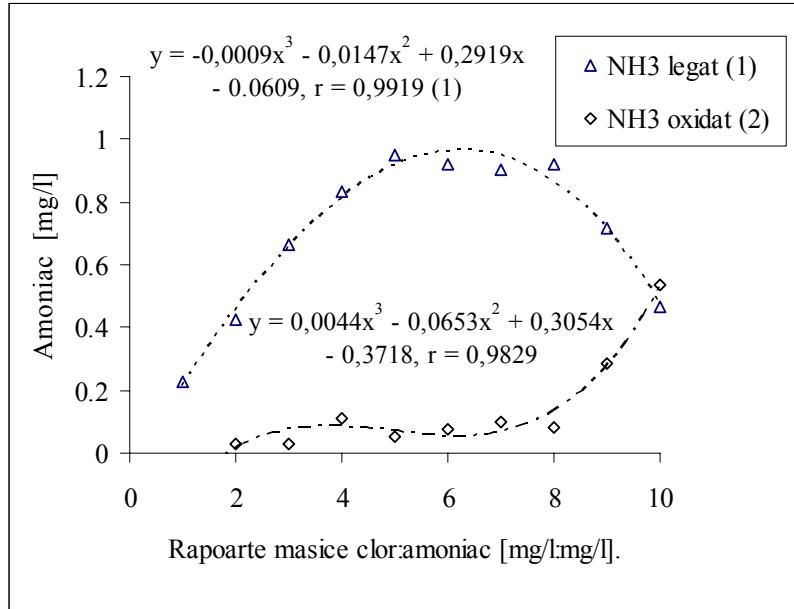


Figura 36. Dependenta polinomiala a concentratiilor NH₃ legat sub forma de cloramine si oxidat, functie de rapoartele masice clor:amoniac, 2:1-10:1, la pH = 7,0 si 20°C.

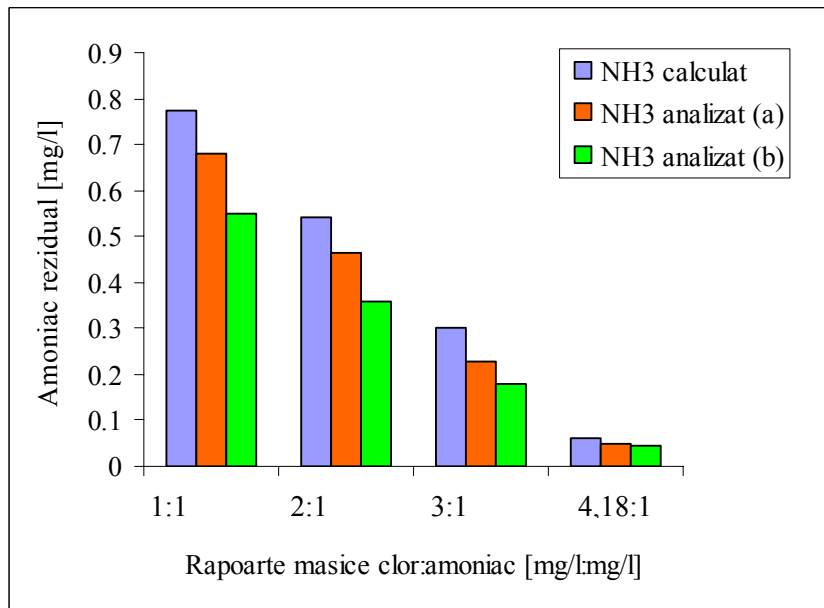


Figura 37. Dependentele concentratiei amoniacului rezidual de rapoartele masice 1:1-4,18:1 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C: NH₃ calculat la 2,5 minute dupa amestecul reactivilor, analizat dupa 1 (a) si 24 de ore (b).

3. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=7 71

Tabelul 25. Concentratiile clorului rezidual in functie de timpul de contact, pentru rapoarte masice clor:amoniac, pH = 7,0 si 20^o C.

Timp, [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]				
	6:1	7:1	7,6:1	8:1	10:1
	Concentratii [mg/l]				
2,5	0,95	1,8	2,2	2,8	3,5
5	0,9	1,6	2,2	2,3	3,2
10	0,7	1,2	1,6	1,8	2,9
30	0,4	0,8	1,0	1,2	2,63
60	0,26	0,45	0,7	1,04	2,52
120	0,1	0,34	0,64	0,96	2,4
180	0	0,25	0,57	0,82	2,35
240		0,25	0,45	0,75	2,35
360		0,23	0,4	0,72	2,3
1440		0,2	0,4	0,64	2,3

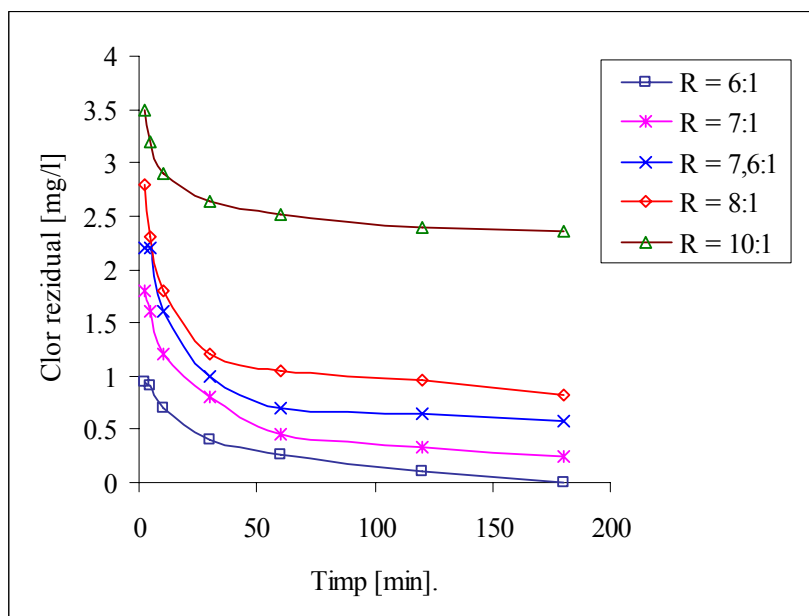


Figura 38. Dependentele concentratiei clorului rezidual de timp in intervalul 2,5-180 minute, pentru rapoartele masice clor:amoniac 5:1 - 10:1 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20^oC.

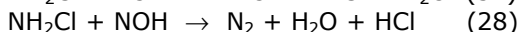
B.Seria de rapoarte masice B

Evolutia concentratiilor monocloraminei in functie de timp pentru seria de rapoarte masice 2:2-16:2 (mg/l:mg/l), este prezentata in tabelul 26 si figurile 39, 40 si 41. Dupa 24 de ore s-au determinat 70,8-90,9% din concentratiile formate initial, pentru rapoartele 2:2-8,36:2. Rezultatele sunt similare celor obtinute pentru seria 1:1-5:1.

Incepand cu R=10:2, monocloramina s-a format in concentratii progresiv mai scazute. Pentru rapoartele urmatoare nu a mai fost determinata in solutie la 30 minute dupa amestecul reactivilor, figura 41. Similar celor determinate la pH=6,0, prin marirea concentratiilor initiale ale reactantilor primul raport la care s-a realizat transformarea completa a NH₂Cl a fost 12:2.

Transformarea monocloraminei functie de timp a fost dependenta de raportul masic utilizat la formarea ei. Pentru R = 4:2-8,36:2, evolutia descendenta a NH₂Cl s-a realizat prin reactiile de disproportionare in dicloramina, 29,3-48,0% si autodescompunere, 52,0-70,7%, care s-au desfasurat lent in 24 de ore, tabelul 15. Amoniacul rezidual a avut concentratii maxime pentru rapoartele 4:2 si 6:2: 0,96 mg/l si respectiv 0,54 mg/l, la 1 ora dupa amestecul reactivilor, figura 43??. Identificarea amoniacului rezidual pentru R= 10:2, 0,11 mg/l la 24 de ore dupa prepararea probei, confirma desfasurarea reactiilor de descompunere si disproportionare.

Oxidarea NH₂Cl cu clor s-a realizat partial pentru R=10:2, iar pentru rapoartele urmatoare procesul de oxidare a avut loc atat cu clor cat si cu dicloramina, in 30 de minute. Pentru a se explica descompunerea NH₂Cl in timp de 0,5-1,0 ore, in absenta clorului si a dicloraminei cum a fost cazul pentru rapoartele 10:2-14:2, a fost propus un mecanism care admite formarea radicalului nitroxil, ce produce descompunerea monocloraminei:



Concentratiile monocloraminei formate in primele minute si transformate ulterior prin reactiile mentionate s-au corelat de asemenea cu rapoartele masice, corespunzator unor functii polinomiale de gradul 3, figura 42:

$$y = 0,0481x^3 - 0,9695x^2 + 5,3812x - 3,9456, r = 0,9901 \quad (1.13)$$

$$y = -0,0928x^3 + 1,2115x^2 - 4,2887x + 5,6868, r = 0,9193 \quad (1.14)$$

Din graficul prezentat, se observa ca pentru rapoartele 3:1 si 4,18:1 NH₂Cl s-a format in concentratii maxime, 4,8 mg/l si respectiv 5,2 mg/l, din care dupa 24 de ore s-au determinat aprox. 71%.

Din analiza produsilor de reactie a rezultat faptul ca, amoniacul a reactionat cu clorul in primele 2,5 minute atat cu formare de cloramine cat si prin reactia de oxidare directa, tabelul 27. Similar monocloraminei, amoniacul legat sub forma de monocloramina, dicloramina si oxidat s-a corelat cu rapoartele masice conform unor ecuatii polinomiale de gradul 3, figura 43:

$$y = 0,0125x^3 - 0,2505x^2 + 1,4876x - 1,2397, r = 0,9960 \quad (1.15)$$

$$y = -0,0053x^3 + 0,0862x^2 - 0,2624x + 0,2828, r = 0,9956 \quad (1.16)$$

3. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=7 73

Clorul rezidual determinat dupa 2,5 minute de la amestecul reactivilor, 0,35-3,50 mg/l, a fost consumat pentru oxidarea partiala a monocloraminei, tabelul 29 si figura 45. Dupa 24 de ore, concentratiile clorului rezidual pentru probele continand rapoartele masice 10:2 -16:2, au fost 0,60-2,6 mg/l.

Tabelul 26. Variatia concentratiilor monocloraminei in functie de timp pentru rapoartele masice clor:amoniac 2:2-16:2, la pH=7,0 si 20° C.

Timp [min].	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l : mg/l]									
	2:2	4:2	6:2	8,32:2	10:2	12:2	14:2	15,2:2	16:2	
	Concentratii [mg/l]									
2.5	1,65	3,3	4,8	5,2	4,7	3,6	3,1	1,9	1,7	
5	1,65	3,2	4,7	5,1	3,1	2,4	1,8	1,4	0,9	
10	1,65	3,16	4,7	5,02	2,2	1,4	1,1	0,7	0	
30	1,6	3,12	4,62	4,94	1,6	0,5	0	0		
60	1,6	3,1	4,5	4,8	1,56	0				
120	1,6	2,94	4,34	4,72	1,5					
180	1,6	2,8	4,1	4,5	1,4					
240	1,6	2,6	3,7	4,2	1,35					
360	1,5	2,5	3,6	3,9	1,3					
1440	1,5	2,4	3,4	3,7	1,2					

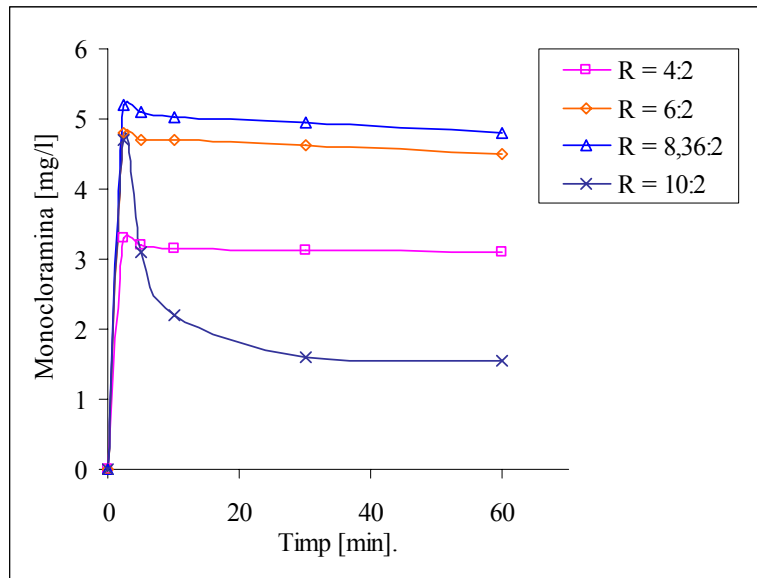


Figura 39. Dependentele concentratiilor monocloraminei de timp in intervalul 0-60 minute, pentru rapoartele masice 4:2-10:2 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C.

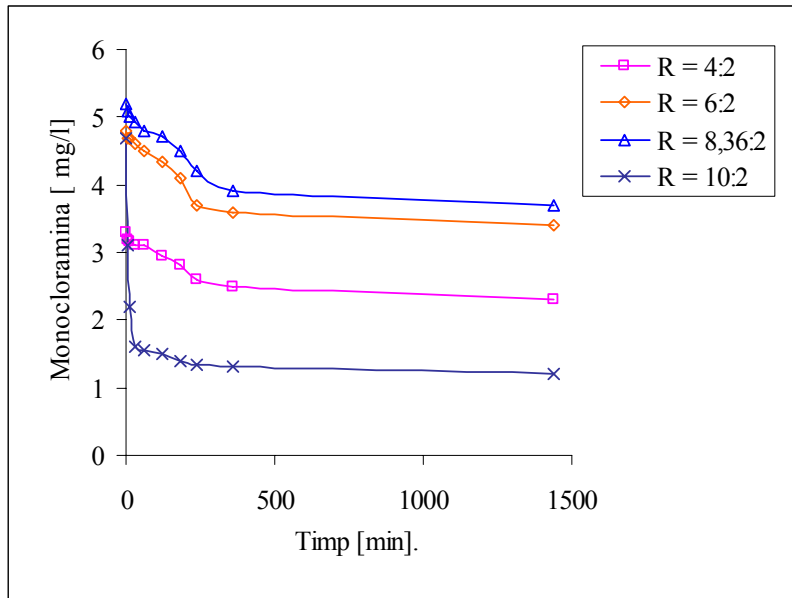


Figura 40 Dependentele concentratiilor monocloraminei de timp in intervalul 2,5-1440 minute, pentru rapoartele masice 4:2-10:2 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C.

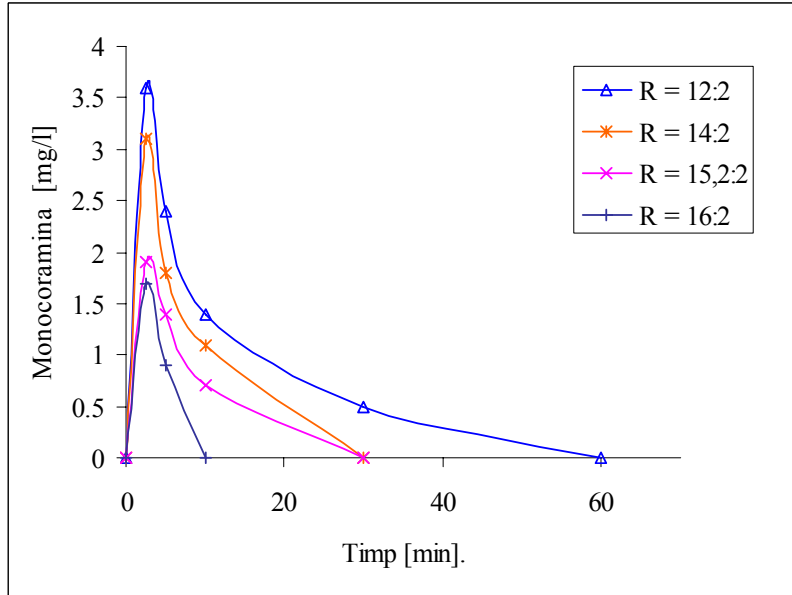


Figura 41. Dependentele concentratiilor monocloraminei de timp in intervalul 2,5-60 minute, pentru rapoartele masice 12:2 - 16:2 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C.

3. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=7 75

Tabelul 27. Ponderea [%] reactiilor de transformare a monocloraminei pentru rapoartele masice clor:amoniac 4:2-16:2 (R), la pH = 7,0 si 20°C.

R [mg/l: mg/l]	NH ₂ Cl, [mg/l]	Dispropor- tionare in NHCl ₂	descompunere		Oxidare	
			Autodes- compunere	radicalica	NHCl ₂	HOCl
4:2	1,2	35	65	-	-	-
6:2	1,4	29,3	70,7	-	-	-
8,36:2	1,5	48,0	52,0	-	-	-
10:2	3,5	-	11,4	76	12,6	-
12:2	3,6	-	-	33,62	34,4	31,94
14:2	3,1	-	-	30,0	8,4	61,61
15,2:2	1,90	-	-	-	31,6	68,4
16:2	1,70	-	-	-	23,53	76,47

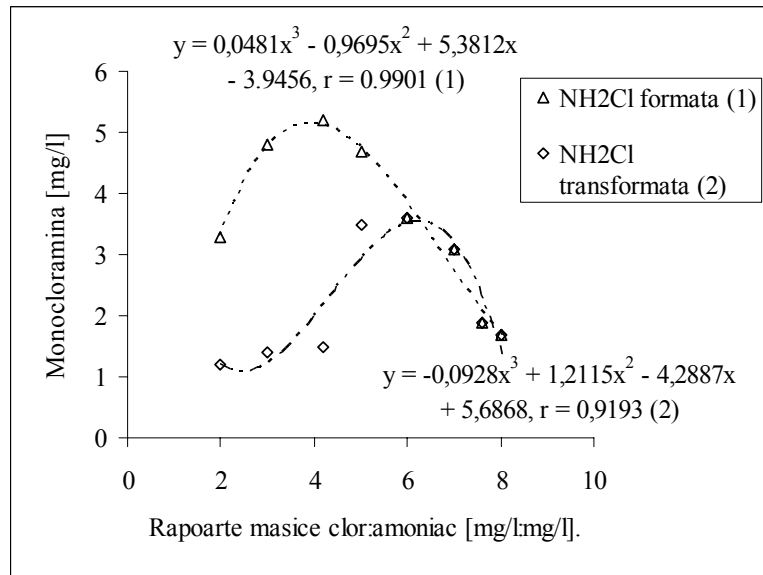


Figura 42. Dependentele polinomiale ale concentratiilor monocloraminei formate si transformate de rapoartele masice clor:amoniac 4:2-16:2, la pH = 7,0 si 20°C.

76 **Cap. VIII.** Formarea si transformarea monocloraminei

Tabelul 28. Evolutia NH₃ legat sub forma de cloramine, oxidat si rezidual in functie de rapoartele masice clor:amoniac (R), la pH=7,0 si 20⁰ C: calculat (1), analizat dupa 1 ora (2) si 24 ore (3).

R, [mg/l: mg/l]	NH ₃ legat dupa 2,5 min.	NH ₃ liber in primele 2,5 min.	Cl ₂ utilizat la oxidare in 2,5 min.	NH ₃ oxidat cu Cl ₂ in 2,5 min.	NH ₃ rezidual [mg/l]		
					2,5 min (1)	1h (2)	24h (3)
4:2	0,833	1,167	0,50	0,080	1,087	0,96	0,82
6:2	1,299	0,701	0,54	0,086	0,615	0,54	0,43
8,36:2	1,530	0,470	1,86	0,300	0,170	0,14	0,12
10:2	1,490	0,510	3,20	0,510	0,00	-	0,11
12:2	1,330	0,670	4,18	0,670	0,00	-	-
14:2	1,18	0,820	5,12	0,820	0,00		
15,6:2	1,100	0,900	5,62	0,900	0,00		
16:2	0,980	1,020	6,37	1,020	0,00		

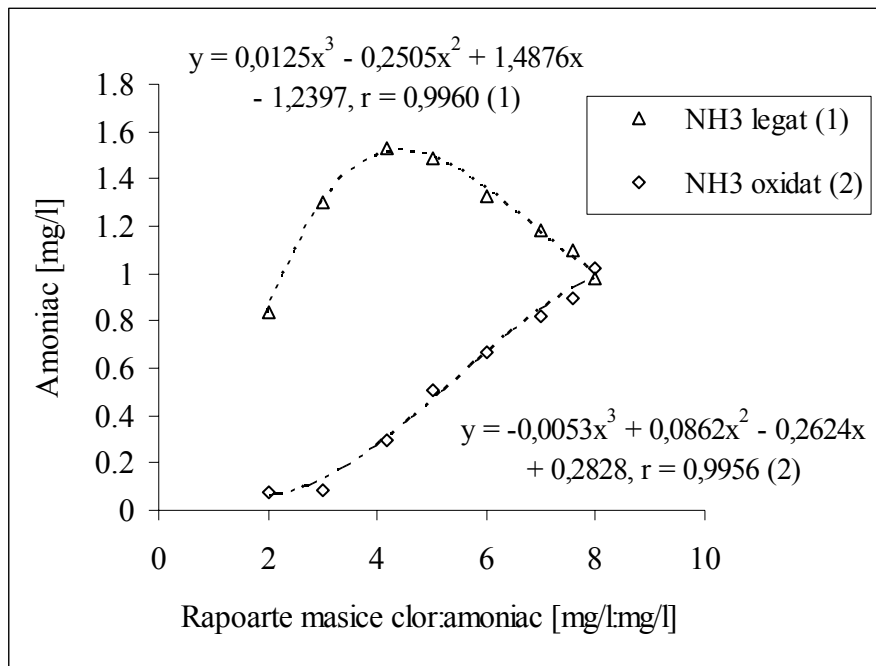


Figura 43. Dependentele polinomiale ale concentratiilor amoniacului legat sub forma de cloramine si oxidat de rapoartele masice clor:amoniac, la pH = 7,0 si 20⁰C.

3. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=7 77

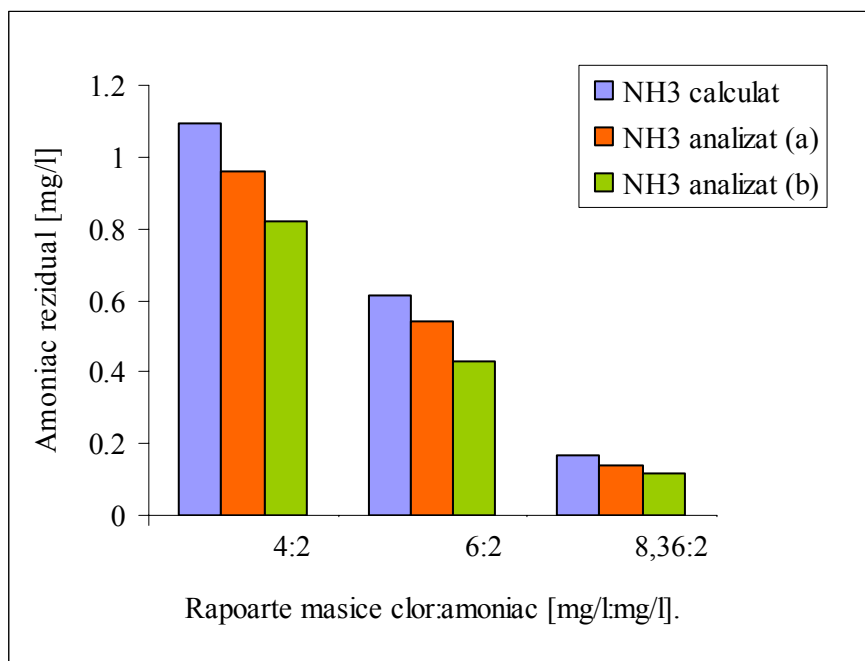


Figura 44. Dependentele concentratiei amoniacului rezidual functie de rapoartele masice (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C: NH₃ calculat la 2,5 minute dupa amestecul reactivilor, analizat dupa 1 ora (a) si 24 de ore (b).

Tabelul 29. Concentratiile clorului rezidual in functie de timpul de contact, pentru rapoartele masice clor:amoniac, 10:2-16:2, la pH = 7,0 si 20° C.

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]				
	10:02	12:02	14:02	15,2:2	16:02
	Concentratii [mg/l]				
2,5	0,35	1,9	3,2	3,5	4,3
5	0,24	1,2	2,3	3,1	3,6
10	0,12	0,9	1,5	2,6	2,9
30	0	0,75	1,4	2,5	2,8
60		0,7	1,26	2,44	2,76
120		0,7	1,1	2,4	2,74
180		0,65	1,05	2,36	2,7
240		0,63	1,05	2,32	2,7
360		0,6	1	2,3	2,7
1440		0,6	0,9	2,3	2,6

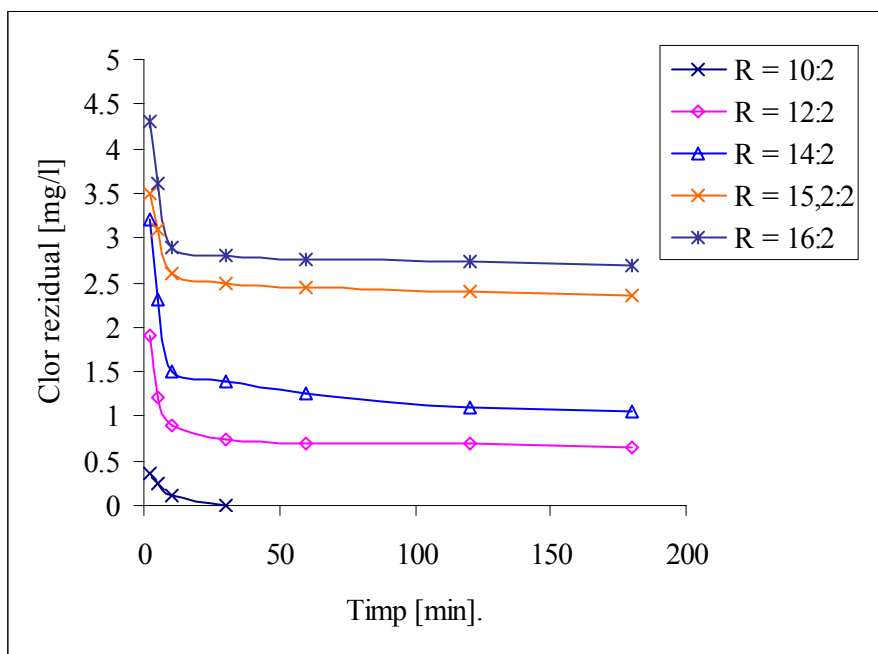


Figura 45. Dependentele concentratiilor clorului rezidual de timpul de contact, pentru rapoartele masice clor:amoniac 10:2-16:2, pH = 7,0 si 20° C.

C. Concluzii

La pH=7,0 concentratiile monocloraminei formate pentru rapoartele masice clor:amoniac 1:1-6:1 (mg/l:mg/l) au fost superioare celor determinate la pH=6,0 cu 9,3-30,7%. Valorile maxime s-au obtinut pentru R = 4,18:1 si 5:1, 3,0 mg/l, respectiv 2,9 mg/l. Pentru R=2:2-8,36:2 monocloramina s-a format in concentratii de aprox. 2 ori mai mari decit in cazul primei serii, 1,65-5,2 mg/l.

Marirea pH-ului a contribuit la imbunatatirea stabilitatii NH_2Cl : dupa 24 ore pentru ambele serii de rapoarte s-au determinat 70,8-94,1% din concentratiile initiale, superioare cu 5,9-13,4% celor obtinute la pH=6,0.

Transformarea monocloraminei functie de timp a fost dependenta de raportul masic utilizat la formarea ei. Pentru primele 5 rapoarte, variatia descendenta a monocloraminei s-a realizat in prin reactiile de disproportionare in dicloramina, autodescompunere si descompunere radicalica. Incepand cu 6:1 si 10:2, datorita excesului de clor, a avut loc oxidarea monocloraminei. Pentru rapoartele 12:2-16:2, procesul de oxidare a avut loc atat cu clor cat si cu dicloramina, in interval de 10-30 de minute. Au fost determinate corelatii polinomiale intre concentratiile monocloraminei formate, transformate si rapoartele masice corespunzatoare.

Amoniacul a reactionat cu clorul in primele 2,5 minute, atat cu formare de cloramine cat si prin reactia de oxidare directa. Pentru rapoarte masice clor:amoniac

4. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=8 79

subunitare, amoniacul introdus a fost regasit atat sub forma de cloramine si sub forma de amoniac rezidual, 0,044-0,96 mg/l.

Clorul rezidual determinat dupa 2,5 minute de la amestecul reactivilor, 0,35-3,50 mg/l, a fost consumat pentru oxidarea partiala a monocloraminei. Dupa 24 de ore, concentratiile clorului rezidual pentru probele continand rapoartele masice 5:1-10:1 si 10:2 -16:2, au fost 0,20-2,30 mg/l si respectiv 0,60-2,6 mg/l, aflate in prezenta unor concentratii mini ale di- si tricloraminei.

4.FORMAREA SI TRANSFORMAREA MONOCLORAMINEI LA pH= 8,0

A.Seria de rapoarte masice A

Mediul bazic a influentat favorabil formarea monocloraminei, in sensul ca s-au obtinut concentratii mai mari cu 8,1-19,3% comparativ cu cele determinate la pH=7,0 pentru rapoartele 2:1-6:1. Concentratia maxima, 3,5 mg/l, a fost obtinuta in primele minute pentru R=4,18:1, tabelul 30.

Variatia descendenta a monocloraminei functie de timp s-a intensificat incepand cu 5:1, rezultand urmatoarele succesiuni ale concentratiilor functie de rapoartele masice, dupa 1 ora, 4,18:1 > 5:1 > 3:1 > 6:1 > 2:1 si 24 de ore, 4,18:1 > 3:1 > 5:1 > 2:1 > 6:1, figurile 46 si 47. Pentru rapoartele urmatoare, datorita cresterii concentratiilor clorului transformarea NH_2Cl s-a realizat in timp de 10-360 minute, figurile 48 si 49.

Stabilitatea monocloraminei la pH=8,0 a fost maxima pentru R=2:1-4,18:2: dupa 24 de ore s-au determinat 80,0-93,7% din concentratiile formate in primele minute; valorile au fost superioare cu 6,2-6,6% celor determinate la pH = 7.

Diminuarea concentratiilor NH_2Cl functie de timp s-a realizat prin reactiile de autodescompunere, (2:1-4,18:1), autodescompunere si oxidare cu clor (5:1-7:1) si numai oxidare cu clor (7,6:1-10:1), tabelul 31. Descompunerea monocloraminei s-a desfasurat lent in timp de 24 ore, iar oxidarea a avut loc in 10-60 minute. Corelatiile dintre concentratiile monocloraminei formate, transformate prin reactiile mentionate si rapoartele masice au fost polinomiale de gradul 3, figura 50:

$$y = 0,0285x^3 - 0,6011x^2 + 3,6551x - 3,4465, \quad r = 0,9920 \quad (1.17)$$

$$y = -0,0173x^3 + 0,2587x^2 - 0,7877x + 0,7805, \quad r = 0,9676 \quad (1.18)$$

Pentru primele patru rapoarte, amoniacul introdus a fost regasit atat sub forma de cloramine cat si sub forma de amoniac rezidual, tabelul 32. Concentratiile amoniacului rezidual determinate dupa 60 de minute de la amestecul reactivilor, 0,05-0,43 mg/l, au reprezentat 73,5-88,2% din cele rezultate dupa formarea cloraminelor. Valorile determinate pentru rapoartele 2:1 si 3:1, 0,43 mg/l si respectiv 0,27 mg/l, sunt sub limita admisa pentru amoniacul liber din apele tratate prin cloraminare, 0,50 mg/l. Cele rezultate in cazul rapoartelor 4,18:1 si 5:1 au fost semnificativ mai reduse, 0,06 mg/l si respectiv 0,05 mg/l, figura 52.

Analiza compozitiei probelor la 2,5 minute dupa amestecul clorului cu amoniacul a aratat ca, incepand cu R= 6:1 amoniacul legat sub forma de mono- si dicloramina s-a diminuat cu cresterea raportului masic, tabelul 33. Diferenta dintre amoniacul introdus si cel regasit sub forma de cloramine dupa 2,5 minute, a reactionat cu o parte din clor prin reactia de oxidare directa. Pentru rapoartele urmatoare concentratiile amoniacului oxidate in acest mod au fost importante, raportate la concentratia introdusa: 35,5% (7,6:1), 46,0% (8:1), 50,3% (10:1). Corelatia dintre amoniacul legat sub forma de monocloramina, dicloramina si oxidat precum si rapoartele masice, a fost de asemenea polinomiala de gradul 3, figura 51:

80 **Cap. VIII.** Formarea si transformarea monocloraminei

$$y = 0,0069x^3 - 0,1482x^2 + 0,9362x - 0,940, \quad r = 0,9860 \quad (1.19)$$

$$y = -0,0037x^3 + 0,0731x^2 - 0,3657x + 0,5243, \quad r = 0,9864 \quad (1.20)$$

Clorul rezidual aflat in echilibru cu cloraminele pentru rapoartele 5:1-10:1, a avut concentratii in domeniul 0,50-3,50 mg/l, la 2,5 minute dupa amestecul reactivilor, tabelul 33. Ulterior a fost consumat pentru oxidarea monocloraminei, fie total (5:1, 6:1) fie partial (7:1-10:1). Incepand cu R=7,6:1 avut loc oxidarea completa a monocloraminei in 30 minute, iar clorul rezidual a ramas specia dominanta in probe avand concentratii de 0,30-2,35 mg/l, figura 53.

Tabelul 30. Variatia concentratiilor monocloraminei in functie de timp pentru rapoarte masice clor:amoniac, la pH = 8,0 si 20^o C.

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l : mg/l]								
	2:1	3:1	4,18:1	5:1	6:1	7:1	7,6:1	8:1	10:1
	Concentratii [mg/l]								
2,5	1,76	2,72	3,50	3,30	3,10	2,50	2,1	1,8	1,5
5	1,76	2,60	3,30	3,10	2,60	1,90	1,3	0,9	0,4
10	1,76	2,50	3,26	2,90	2,30	1,20	0,7	0,5	0
30	1,74	2,48	3,22	2,74	2,10	0,80	0	0	
60	1,72	2,46	3,20	2,60	1,90	0,45			
120	1,72	2,46	3,14	2,42	1,82	0,40			
180	1,69	2,46	3,10	2,35	1,70	0,32			
240	1,69	2,44	3,00	2,30	1,63	0,26			
360	1,65	2,44	2,90	2,24	1,50	0,20			
1440	1,65	2,40	2,80	2,10	1,40	0,15			

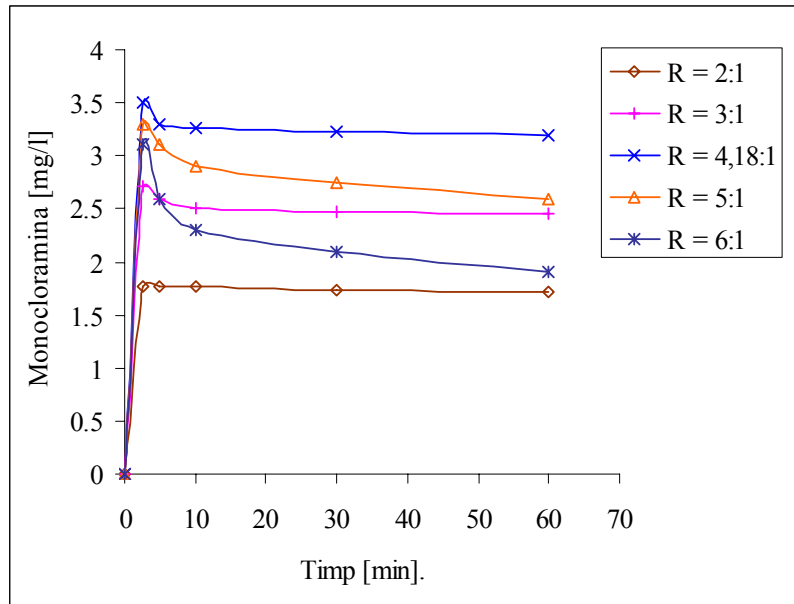


Figura 46. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 0-120 minute, pentru rapoartele masice 2:1- 6:1 (mg/l:mg/l), la pH=8,0 si 20^oC.

4. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=8 81

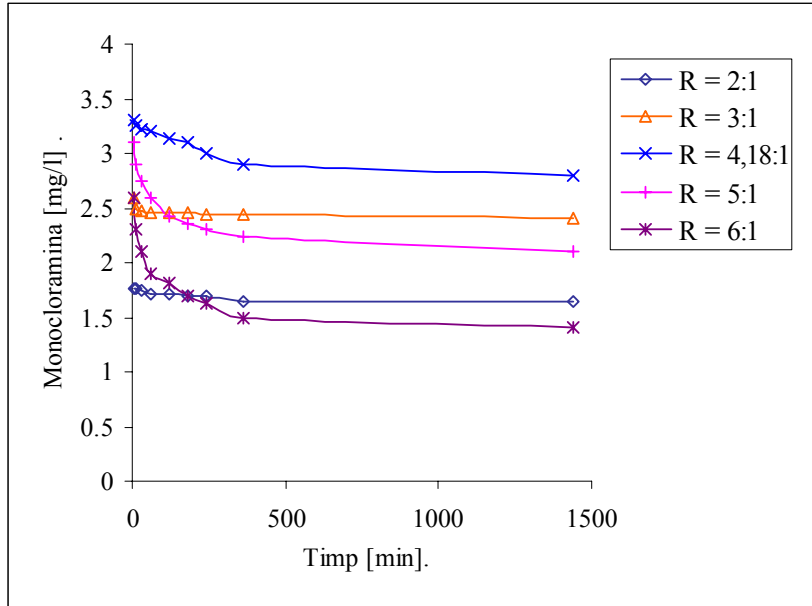


Figura 47. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 5-1440 minute, pentru rapoartele masice 2:1- 6:1 (mg/l:mg/l), la pH=8,0 si 20°C.

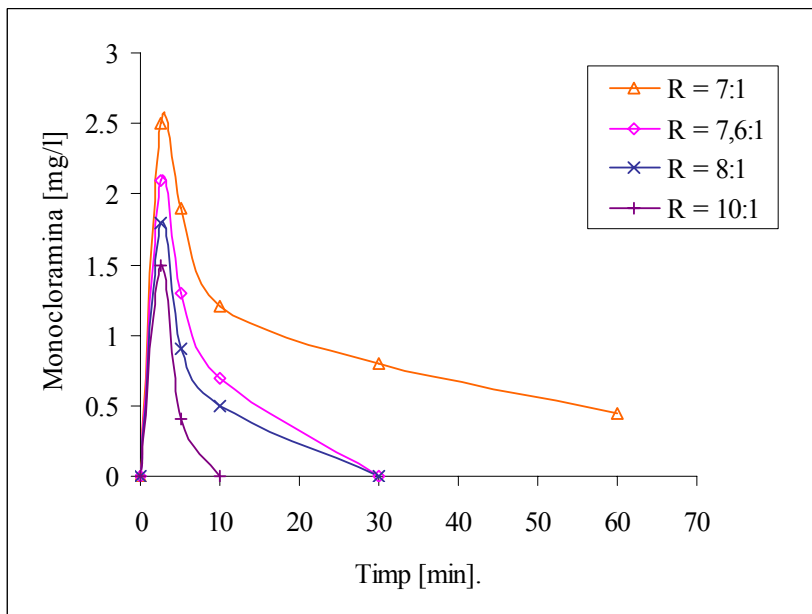


Figura 48. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 0-60 minute, pentru rapoartele masice 6:1-10:1 (mg/l:mg/l), la pH=8,0 si 20°C.

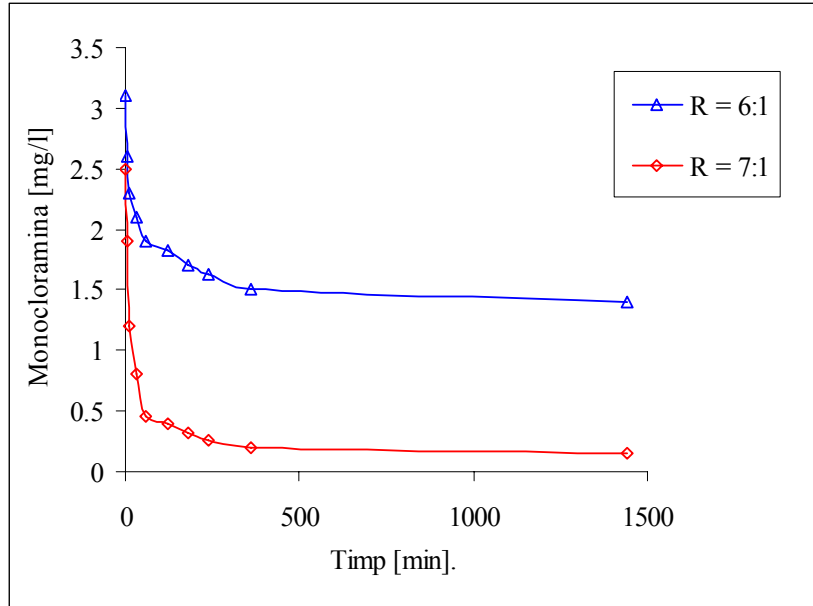


Figura 49. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 5-1440 minute, pentru rapoartele masice 6:1 si 7:1 (mg/l:mg/l), la pH=8,0 si 20°C.

Tabelul 31. Ponderea [%] reactiilor de transformare a NH_2Cl functie de rapoartele masice $\text{Cl}_2:\text{NH}_3$ (R), la pH = 8,0 si 20°C.

R, [mg/l: mg/l]	NH_2Cl , [mg/l]	transformare NH_2Cl	
		auto - descompunere	oxidare cu HOCl
2:1	0,13	100	-
3:1	0,32	100	-
4,18:1	0,50	100	-
5:1	1,20	41,67	58,33
6:1	1,70	31,8	68,2
7:1	2,35	20,0	80,0
7,6:1	2,10	-	100,0
8:1	1,80	-	100,0
10:1	1,50	-	100,0

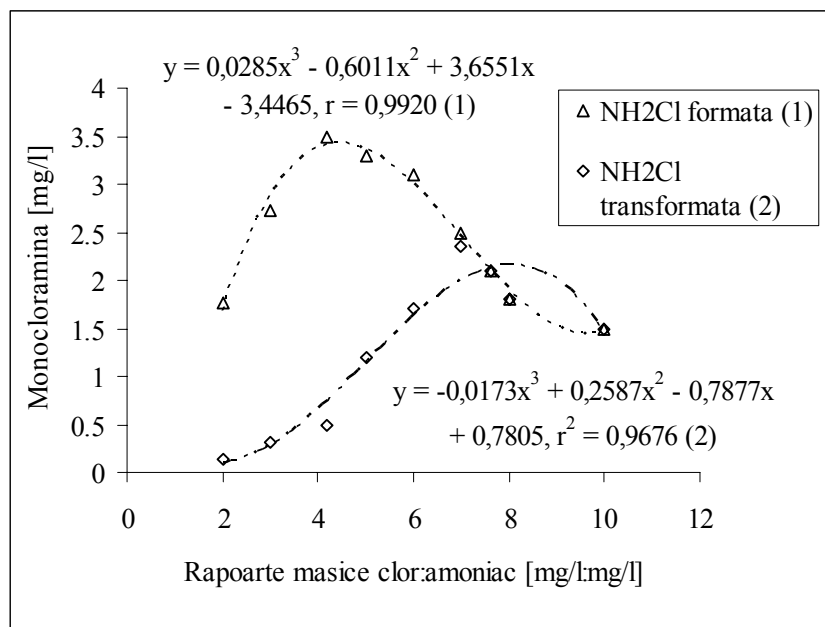


Figura. 50. Dependenta polinomiala a concentratiilor monocloraminei formate si transformate prin reactiile de autodescompunere si oxidare cu clor, de rapoartele masice clor:amoniac la pH = 8,0 si 20°C

Tabelul 32. Evolutia NH₃ legat sub forma de cloramine, oxidat si rezidual in functie de rapoartele masice Cl₂:NH₃ (R), la pH=8,0 si 20°C; calculat (1) si analizat dupa 1h (2) si 24 h (3).

R [mg/l: mg/l]	NH ₃ legat dupa 2,5 min.	NH ₃ liber in primele 2,5 min.	Cl ₂ utilizat la oxidare in 2,5 min.	NH ₃ oxidat cu Cl ₂ in 2,5 min.	NH ₃ rezidual [mg/l]		
					2,5 min. (1)	1h (2)	24h(3)
2:1	0,42	0,58	0,21	0,033	0,547	0,43	0,34
3:1	0,67	0,33	0,14	0,022	0,308	0,27	0,18
4,18:1	0,90	0,10	0,20	0,032	0,068	0,06	0,05
5:1	0,90	0,10	0,20	0,032	0,068	0,05	0,04
6:1	0,85	0,15	0,90	0,15	-	-	0,02
7:1	0,735	0,265	1,65	0,265	-	-	-
7,6:1	0,645	0,355	2,21	0,355	-	-	-
8:1	0,54	0,46	2,87	0,46	-	-	-
10:1	0,497	0,503	3,12	0,503	-	-	-

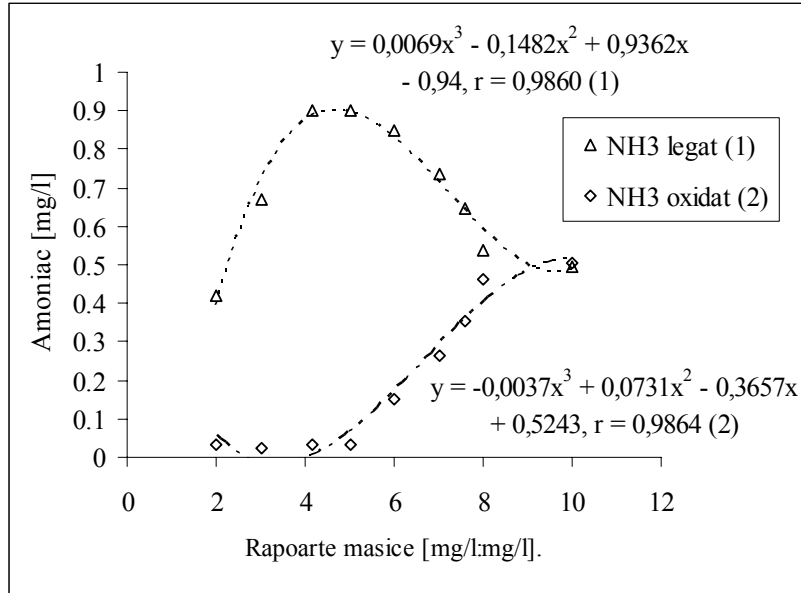


Figura 51. Dependenta polinomiala a concentratiilor amoniacului legat sub forma de mono- si dicloramina de rapoartele masice clor:amoniac, la 2,5 minute dupa amestecul reactantilor, pH = 8,0 si 20°C.

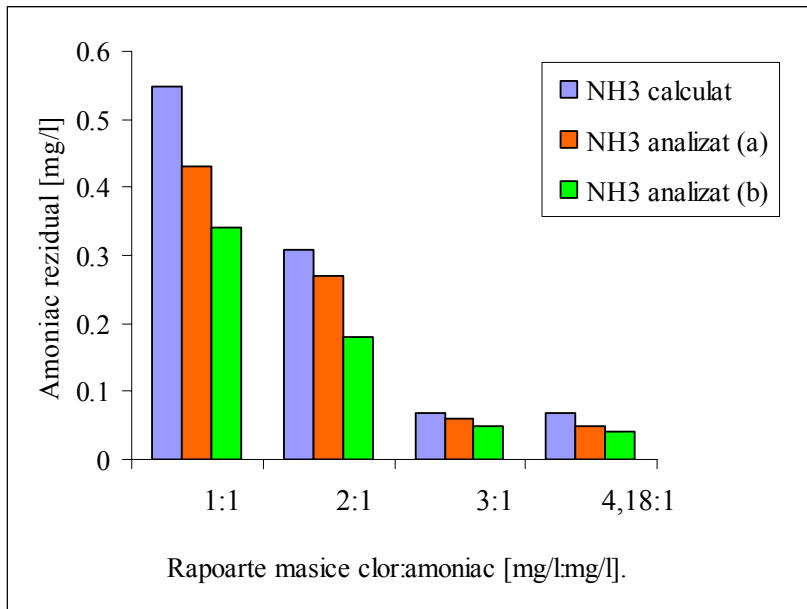


Figura 52. Dependentele concentratiei amoniacului rezidual functie de rapoartele masice la pH=8,0 si 20°C: NH₃ calculat la 2,5 minute dupa amestecul reactivilor, analizat dupa 1 h (a) si 24 h (b).

4. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=8 85

Tabelul 33. Concentratiile clorului liber in functie de timpul de contact, pentru diferite rapoarte masice clor: amoniac, la pH = 8,0 si 20° C.

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]					
	5:1	6:1	7:1	7,6:1	8:1	10:1
	Concentratii [mg/l]					
2,5	0,50	0,80	1,60	2,00	2,40	3,50
5	0,34	0,50	1,10	1,70	1,90	2,60
10	0,16	0,27	0,70	1,20	1,40	2,50
30	0,07	0,16	0,42	0,60	1,10	2,40
60	0,0	0,10	0,30	0,5	0,94	2,35
120	0	0	0,24	0,44	0,90	2,30
180			0,20	0,4	0,82	2,30
240			0,10	0,3	0,75	2,25
360			0,08	0,2	0,72	2,20
1440			0,05	0,15	0,70	2,10

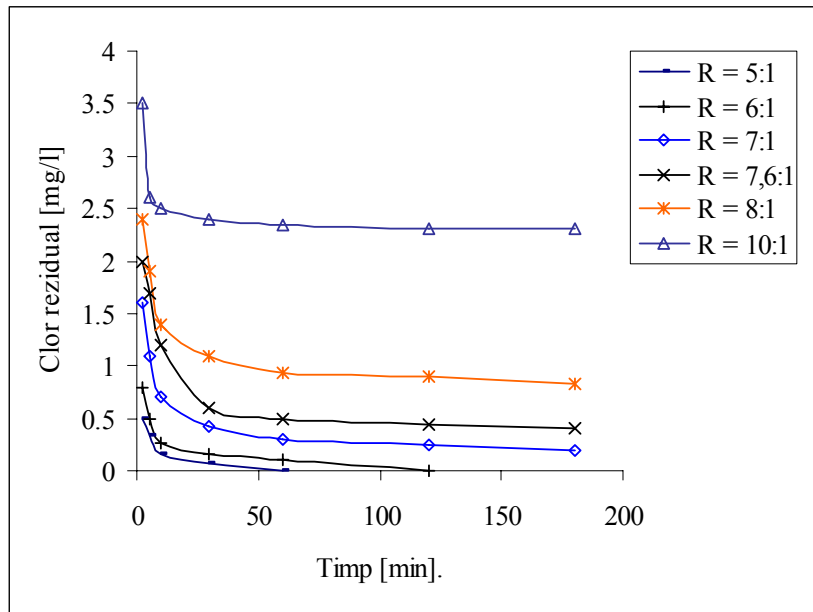
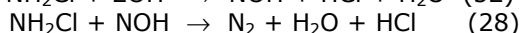
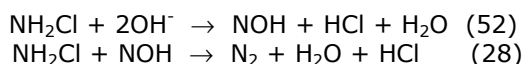


Figura 53. Dependentele concentratiei clorului rezidual de timp in intervalul 0-120 minute, pentru rapoartele masice 5:1-10:1 (mg/l:mg/l), la pH=8,0 si 20°C.

B.Seria de rapoarte masice B

Concentratiile monocloraminei formate la pH = 8,0 in 2,5 minute, 1,65-5,4 mg/l, au fost apropiate de cele determinate la pH=7,0 pentru aceeasi serie, tabelul 34. Dupa 1 ora, concentratiile NH₂Cl s-au situat in ordinea corespunzatoare rapoartelor: 6:2 > 8,36:2 > 4:2 > 2:2 > 10:2, figura 54. In interval de 24 de ore, evolutia descendenta a monocloraminei formata pentru R=8,36:2 a fost mai intensa decat cea corespunzatoare raportului 4:2, iar succesiunea concentratiilor a devenit: 6:2 > 4:2 > 8,36:2 > 2:2 > 10:2, figura 55.

Monocloramina formata a prezentat stabilitate apreciabila pentru primele 3 rapoarte: dupa 24 de ore din concentratiile formate s-au determinat 89,2-91,6%. In cazul rapoartelor urmatoare a avut loc diminuarea intensa a NH₂Cl in functie de timp: 42,6% (8,36:2) si 14,1% (10:2), tabelul 38. Aceasta s-a realizat prin reactiile de descompunere radicalica si autodescompunere, tabelul 35. Pentru a justifica descompunerea rapida a monocloraminei in interval de 0,5-1,0 ore, s-a admis formarea intermediara a radicalului nitroxil, care produce in etapa urmatoare descompunerea NH₂Cl [79]:



Incepand cu R=12:2, monocloramina nu a mai fost regasita in solutii dupa 30 de minute, datorita descompunerii radicalice, figura 56. Corelatiile dintre concentratiile monocloraminei formate, transformate si rapoartele masice au fost polinomiale de gradul 3 si respectiv 4, figura 57:

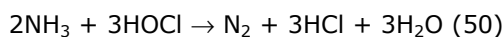
$$y = 0,0759x^3 - 1,2837x^2 + 6,6378x - 5,5265, \quad r = 0,9963 \quad (1.21)$$

$$y = 0,0848x^4 - 1,6714x^3 + 11,495x^2 - 31,175x + 28,733, \quad r = 1 \quad (1.22)$$

Variatiile concentratiilor clorului si ale dicloraminei in functie de timp, pentru R=8,36:2-14:2, arata ca acesti compusi nu au participat la oxidarea monocloraminei, care in acest caz s-a desfasurat diferit de cele anterioare. Corelarea polinomiala de gradul 4 a NH₂Cl transformate, se explica prin desfasurarea unei reactii diferite pentru rapoartele mentionate, comparativ cu cele de la pH=6,0 si 7,0.

Concentratiile minime pentru amoniacul rezidual s-au obtinut in cazul raportului 8,36:2, 0,17 mg/l, tabelul 36. Amoniacul rezidual analizat la 60 minute dupa amestecul solutiilor de clor si amoniac a reprezentat 75,6-82,3% din cele concentratiile rezultate dupa formarea cloraminelor, iar dupa 24 de ore 56,6-68,7%, figura 59.

Amoniacul care nu a fost regasit sub forma de cloramine, a reactionat cu o parte din clor in primele 2,5 minute prin reactia de oxidare directa:



Concentratiile amoniacului oxidate in acest mod au reprezentat 28,5% (10:2), 33,5% (12:2) si 36,0% (14:2) din concentratia introdusa, 2,0 mg/l. Bilantul clorului consumat in primele 2,5 minute, justifica existenta acestei reactii.

Corelatia dintre amoniacul legat sub forma de monocloramina si dicloramina precum si rapoartele masice, a fost de asemenea polinomiala, figura 58:

4. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=8 87

$$y = 0,0042x^3 - 0,1192x^2 + 0,8617x - 0,3786, r = 0,9799 \quad (1.23)$$

$$y = -0,0093x^3 + 0,1182x^2 - 0,3061x + 0,2566, r = 0,9915 \quad (1.24)$$

Clorul rezidual s-a consumat in 60 de minute pentru R = 10:2 si a fost regasit dupa 24 de ore pentru 12:2, 14:2, ca specie dominanta dupa descompunerea clorminelor, tabelul 37 si figura 60.

Tabelul 34. Variatia concentratiilor monocloraminei in functie de timp pentru rapoarte masice clor:amoniac, la pH = 8,0 si 20⁰ C.

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l : mg/l]						
	2:2	4:2	6:2	8,36:2	10:2	12:2	14:2
	Concentratii [mg/l]						
2,5	1,65	3,25	4,8	5,4	5,1	4,4	4,1
5	1,65	3,25	4,8	3,6	3,2	2,8	2,3
10	1,65	3,2	4,8	3,46	2,2	1,6	1,2
30	1,6	3,2	4,8	3,35	1,2	0	0
60	1,6	3,1	4,76	3,26	1,0		
120	1,56	3,1	4,73	3,0	0,8		
180	1,54	3,1	4,72	2,9	0,75		
240	1,52	3,06	4,7	2,8	0,75		
360	1,5	3,0	4,6	2,5	0,72		
1440	1,5	2,9	4,4	2,3	0,72		

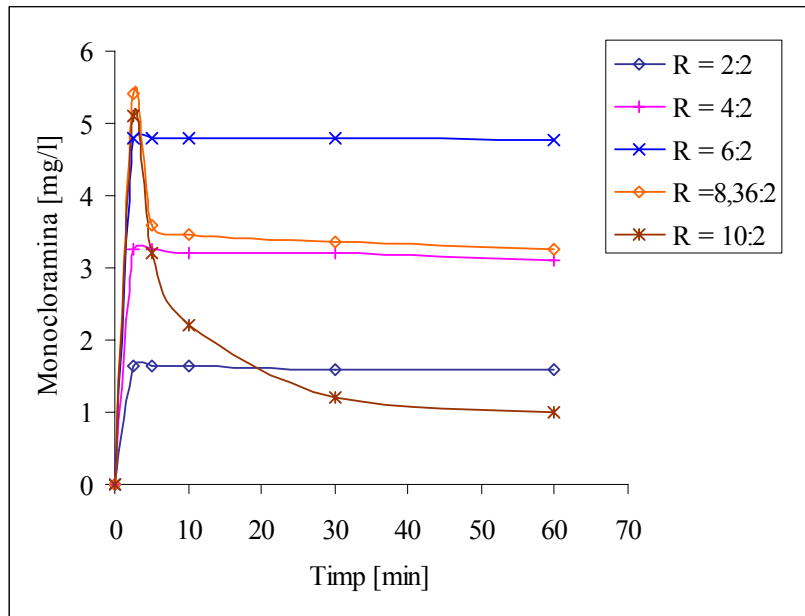


Figura 54. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 2,5-60 minute, pentru rapoartele masice 2:2-10:2 (mg/l:mg/l), pH=8,0 si 20⁰C.

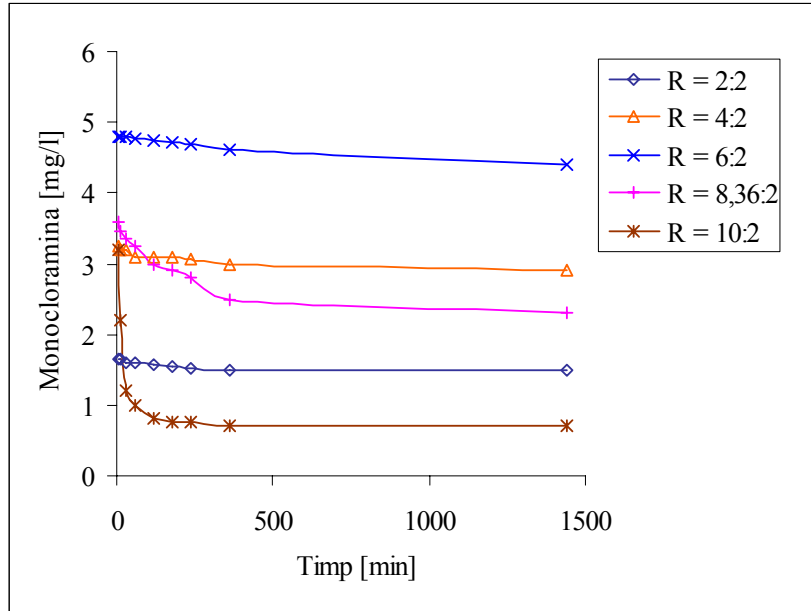


Figura 55. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 5-1440 minute, pentru rapoartele masice 2:2-10:2 (mg/l:mg/l), la pH=8,0 si 20°C.

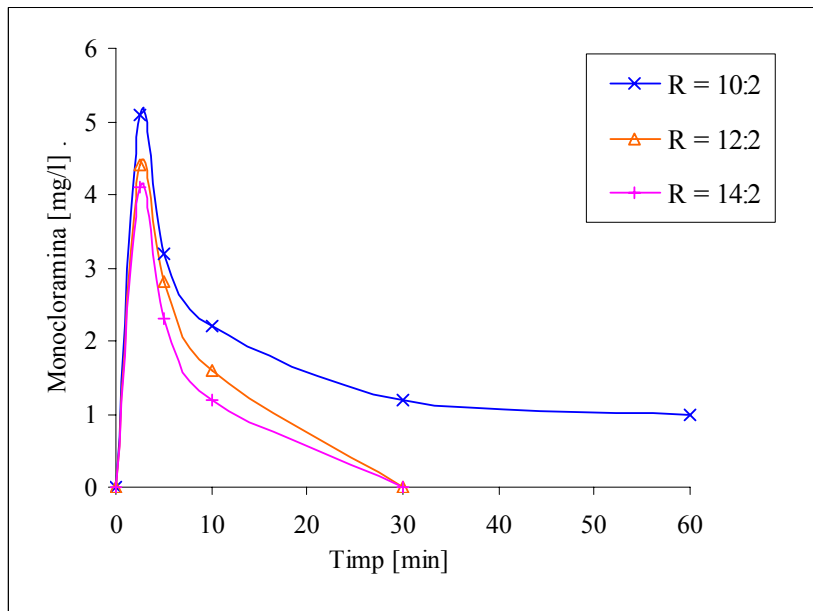


Figura 56. Dependentele concentratiei monocloraminei de timp in intervalul 0-60 minute, pentru rapoartele masice 10:2, 12:2 si 14:2 (mg/l:mg/l), la pH=8,0

4. Formarea si transformarea monocloraminei la pH=8 89

si 20°C.

Tabelul 35. Ponderea [%] reactiilor de descompunere a NH₂Cl in functie de rapoartele masice clor: amoniac (R), la pH = 8,0 si 20°C.

R, mg/l: mg/l	NH ₂ Cl, mg/l	descompunere NH ₂ Cl	
		radicalica	auto - descompunere
4:2	0,35	-	100,0
6:2	0,40	-	100,0
8,36:2	3,1	69,03	30,97
10:2	4,3	92,7	7,3
12:2	4,4	100	-
14:2	4,1	100	-

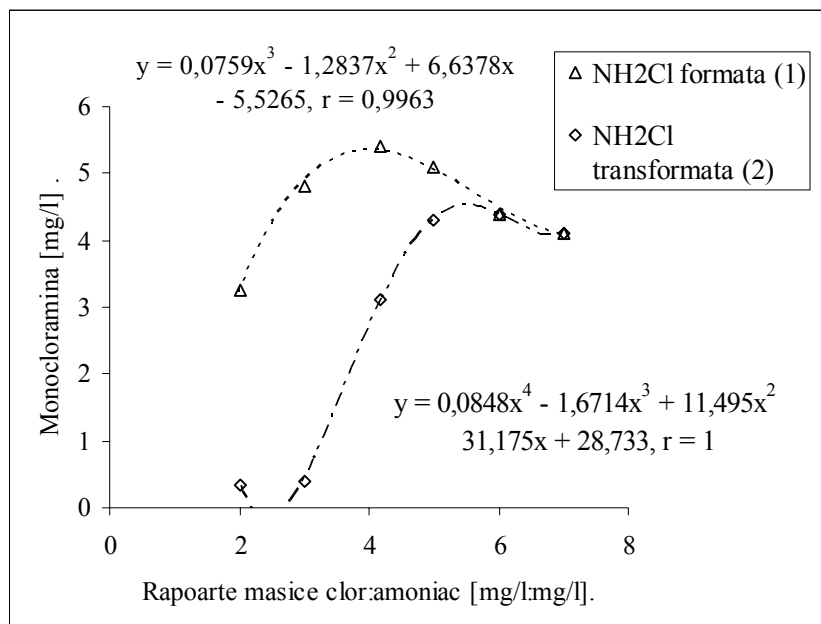


Figura 57. Dependenta polinomiala a concentratiilor monocloraminei de rapoartele masice clor:amoniac, la 2,5 minute dupa amestecul reactantilor, pH = 8,0 si 20°C.

90 **Cap. VIII.** Formarea si transformarea monocloraminei

Tabelul 36. Evolutia NH₃ legat sub forma de cloramine, oxidat si rezidual functie de raportul Cl₂:NH₃ (R), la pH = 8,0 si 20⁰ C; calculat dupa 2,5 min.(1) si analizat dupa 1h (2) si 24 h (3).

R, [mg/l: mg/l]	NH ₃ legat dupa 2,5 min.	NH ₃ liber in primele 2,5 min.	Cl ₂ utilizat la oxidare in 2,5 min.	NH ₃ oxidat cu Cl ₂ in 2,5 min.	NH ₃ rezidual [mg/l]		
					2,5min.(1)	1h (2)	24h (3)
2:2	0,41	1,59	0,25	0,04	1,59	1,31	0,9
4:2	0,81	1,19	0,6	0,096	1,19	0,90	0,68
6:2	1,23	0,77	0,8	0,13	0,64	0,52	0,44
8,36:2	1,57	0,43	1,7	0,28	0,15	0,13	0,09
10:2	1,43	0,57	3,6	0,57	-	-	0,03
12:2	1,33	0,67	4,2	0,67	-	-	-
14:2	1,28	0,72	4,5	0,72	-	-	-

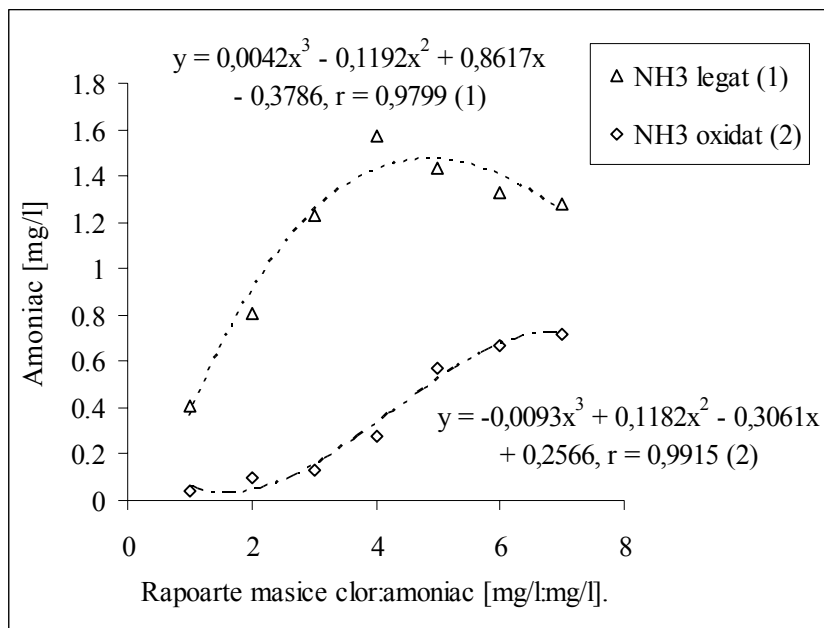


Figura 58. Dependenta polinomiala a concentratiilor amoniacului legat sub forma de mono-, dicloramina si oxidat, de rapoartele masice clor:amoniac, la 2,5 minute dupa amestecul reactantilor, pH = 8,0 si 20⁰C.

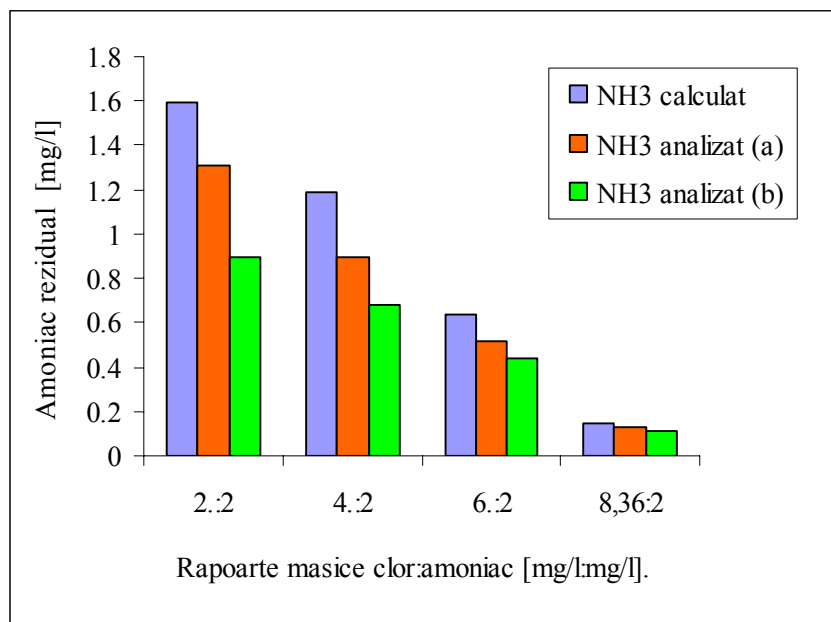


Figura 59. Dependentele concentratiei amoniacului rezidual de rapoartele masice clor:amoniac; calculat la 2,5 minute dupa amestecul reactivilor, analizat dupa 1h (a) si 24 h (b), la pH=8,0 si 20°C.

Tabelul 37. Concentratiile clorului liber in functie de timpul de contact pentru rapoarte masice clor:amoniac, la pH = 8,0 si 20° C.

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]		
	10:2	12:2	14:2
	Concentratii [mg/l]		
2.5	0,25	2,0	3,8
5	0,2	1,7	3,4
10	0,23	1,5	3,2
30	0,12	1,4	3,1
60	0	1,35	2,9
120		1,35	2,9
180		1,3	2,8
240		1,3	2,7
360		1,3	2,7
1440		1,2	2,5

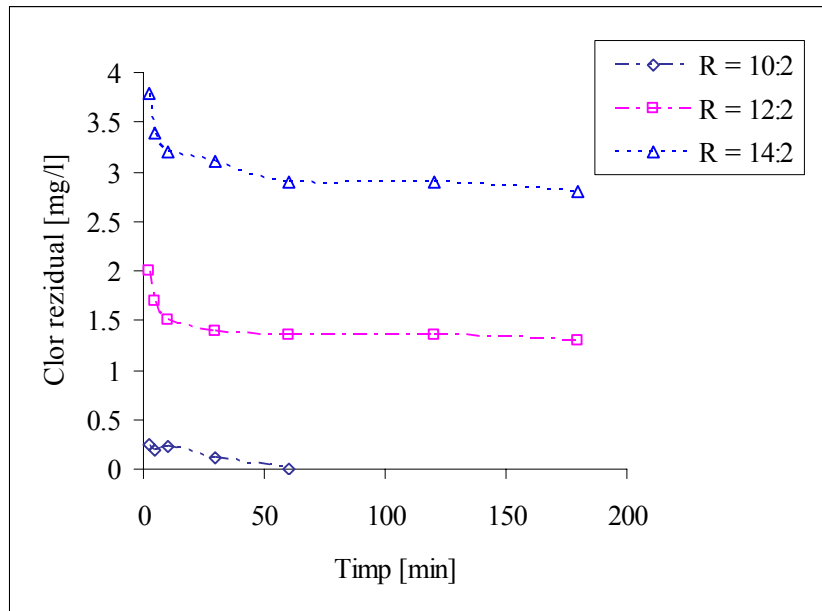


Figura 60. Dependentele concentratiei clorului rezidual de timp in intervalul 2,5-180 minute, pentru rapoartele masice 10:2-14:2 (mg/l:mg/l), la pH=8,0 si 20°C.

Tabelul 38. Dependenta stabilitatii monocloraminei (% masa) de raportul masic $\text{Cl}_2 : \text{NH}_3$ si pH, dupa 24 de ore pentru seriile A si B.

pH	rapoarte masice [mg/l:mg/l], seria A					
	1:1	2:1	3:1	4.18:1	5:1	6:1
6,0	88,2	75,8	72,2	66,6	47,8	27,8
7,0	94,1	87,5	81,6	80,0	65,5	30,0
8,0	-	93,7	88,2	80,0	63,6	45,1
	rapoarte masice mg/l:mg/l], seria B					
	2:2	4:2	6:2	8,36:2	10:2	12:2
6,0	84,3	77,7	65,8	59,5	46,8	
7,0	90,9	72,7	70,8	71,5	25,5	
8,0	90,9	89,2	91,6	42,6	14,1	-

C. Concluzii

Mediul bazic a influentat favorabil formarea monocloraminei, in sensul ca s-au obtinut concentratii mai mari cu 9,1-19,3%, comparativ cu cele determinate la pH=7,0 si rapoartele 2:1-6:1. Pentru seria de rapoarte 2:2-12:2 s-au determinat valori similare cu cele obtinute la pH=7,0. Concentratiile maxime, 3,5 mg/l si 5,4 mg/l s-au determinat in primele minute pentru R = 4,18:1.

Variatia descendenta a monocloraminei functie de timp s-a intensificat incepand cu 5:1 si 8,36:2, iar dupa 60 de minute au rezultat urmatoarele succesiuni ale concentratiilor functie de rapoartele masice: 4,18:1 > 5:1 > 3:1 > 6:1 > 2:1 si respectiv, 6:2 > 8,36:2 > 4:2 > 2:2 > 10:2. Stabilitatea monocloraminei la pH=8,0 a fost maxima pentru primele patru rapoarte: dupa 24 de ore s-au determinat 80,0-93,75% din concentratiile formate in primele minute, superioare cu 6,2-20,8% celor determinate la pH = 7.

Diminuarea concentratiilor NH_2Cl functie de timp a fost dependenta de raportul masic si s-a realizat prin reactiile de autodescompunere, oxidare cu clor si descompunere radicalica pentru rapoarte mai mari de 5:1 si 8,36:2. Corelatiile dintre concentratiile monocloraminei formate si transformate prin aceste reactii precum si rapoartele masice corespunzatoare au fost polinomiale de gradul 3 si respectiv 4, cu $r \geq 0,9676$.

Amoniacul a reactionat cu clorul prin formarea de cloramine si prin reactia de oxidare directa. Concentratiile amoniacului rezidual determinate dupa 60 de minute de la amestecul reactivilor pentru primele patru rapoarte, au reprezentat 73,5-88,2% din nereactionat dupa reactiile de formare a cloraminelor si oxidare directa cu clor.

Clorul rezidual aflat in echilibru cu cloraminele pentru rapoartele 5:1-10:1 si 10:2-14:2, a fost consumat in reactiile de oxidare ale monocloraminei si de substitutie a dicloraminei cu formarea tricloraminei. Dupa 24 de ore, clorul rezidual a ramas specia dominanta in probe avand concentratii de 0,30-2,5 mg/l.

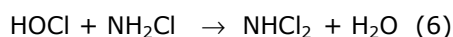
CAPITOLUL IX

FORMAREA SI TRANSFORMAREA DICLORAMINEI IN SOLUTII APOASE

1. FORMAREA SI TRANSFORMAREA DICLORAMINEI LA pH = 6,0

A. Seria de rapoarte masice A

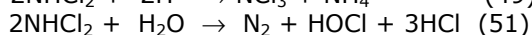
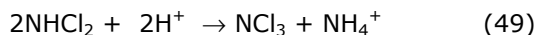
Prin amestecul solutiilor de clor si amoniac, simultan cu monocloramina se formeaza in primele minute si dicloramina, conform reactiei de substitutie:



Variatia concentratiilor obtinute pentru rapoartele masice 1:1-10:1 (mg/l:mg/l) in functie de timp este prezentata in tabelul 39 si figurile 60-64. Se observa ca evolutia ascendenta a NHCl_2 din primele 30 de minute se mentine 2-3 ore pentru rapoartele masice 1:1-5:1. Concentratiile formate initial, s-au marit cu 16,6-100 %. Formarea lenta a dicloraminei a avut loc prin reactia de disproportionalare a monocloraminei.

Incepand cu raportul 6:1, procesul se inverseaza, iar NHCl_2 se diminueaza progresiv in functie de timp cu atat mai repede, cu cat este mai mare raportul masic clor:amoniac. Pentru rapoartele 6:1-10:1, NHCl_2 se formeaza in primele minute in concentratii maxime, 2,35-3,0 mg/l. Curbele care arata evolutia dicloraminei in functie de timp se succed in ordinea rapoartelor $\text{Cl}_2:\text{NH}_3$, 6:1 > 7:1 > 8:1 \approx 7,6:1 > 10:1, la o ora dupa introducerea reactivilor, figura 63. Dupa 24 de ore valorile remanente devin apropiate pentru rapoartele mentionate, 0,20-0,40 mg/l, figura 64.

Din analiza variatiei simultane a concentratiilor cloraminelor si a clorului liber, a rezultat ca diminuarea concentratiilor dicloraminei in functie de timp la pH=6,0 pentru seria de rapoarte 5:1-10:1, a avut loc prin reactiile de disproportionalare la tricloramina si hidroliza cu eliberare de acid hipocloros, tabelul 40 si ec. 49 si 51:



Amoniacul rezultat este oxidat de clorul rezidual, pentru $R > 5:1$.

Din punct de vedere al tratarii apelor sunt importante conditiile in care dicloramina se gaseste in concentratie de maxim 0,8 mg/l. Aceasta s-a realizat cu raportul 2:1 (0,50 mg/l) si incepand cu $R \geq 7:1$ (0,27 -0,60 mg/l), la 4 ore dupa formarea ei.

1. Formarea si transformarea dicloraminei la pH=6 95

Tabelul 39. Variatia concentratiilor dicloraminei in functie de timp, pentru rapoartele masice clor:amoniac, R =1:1-10:1 (mg/l:mg/l), la pH = 6,0 si 20⁰ C.

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]									
	1:1	2:1	3:1	4,18:1	5:1	6:1	7:1	7,6:1	8:1	10:1
	Concentratii [mg/l].									
2,5	0,1	0,25	0,75	1,2	1,8	2,35	2,6	2,4	2,8	3
5	0,1	0,3	0,8	1,25	1,9	2,3	2,5	2,1	2,6	2,9
10	0,1	0,35	0,85	1,3	2	2,2	2,3	1,6	2,4	2,6
30	0,1	0,35	0,9	1,4	2,1	2,1	1,9	1,1	1,7	1,8
60	0,1	0,4	0,95	1,4	2,2	2	1,6	0,7	1,05	0,5
120	0,1	0,45	1	1,5	2,3	1,7	1,1	0,5	0,7	0,4
180	0,1	0,5	1,05	1,55	2,25	1,6	0,85	0,4	0,55	0,3
240	0,15	0,5	1,05	1,6	2,2	1,5	0,6	0,35	0,5	0,27
360	0,15	0,5	1,05	1,6	2,1	1,5	0,5	0,3	0,4	0,25
1440	0,15	0,5	1,1	1,5	2,1	1,4	0,4	0,25	0,3	0,2

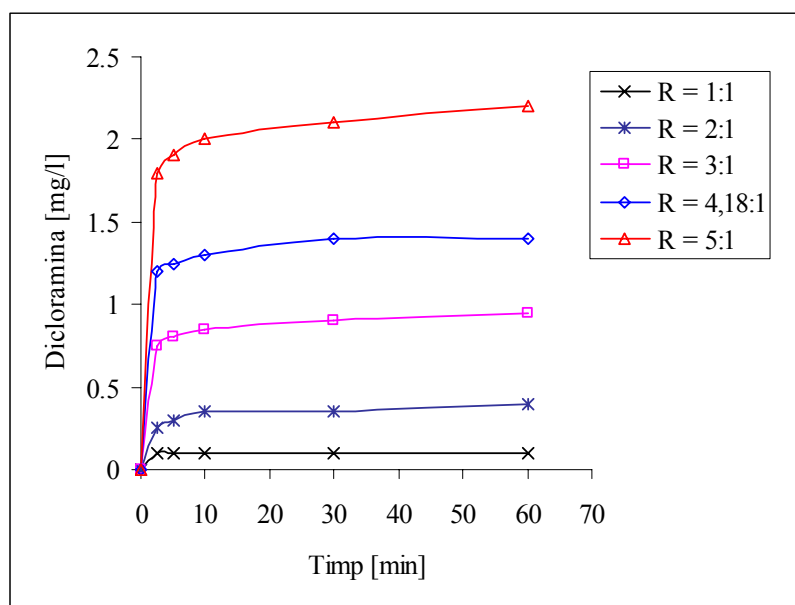


Figura 61. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 0-60 de minute, pentru rapoartele masice 1:1-5:1 (mg/l:mg/l), la pH=6,0 si 20⁰C.

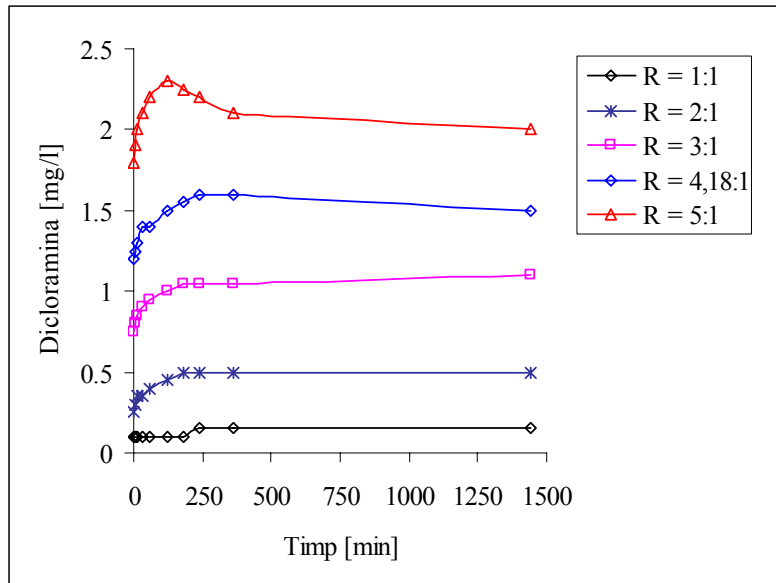


Figura 62. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 2,5-1440 de minute, pentru rapoartele masice 1:1-5:1 (mg/l:mg/l), la pH=6,0 si 20°C

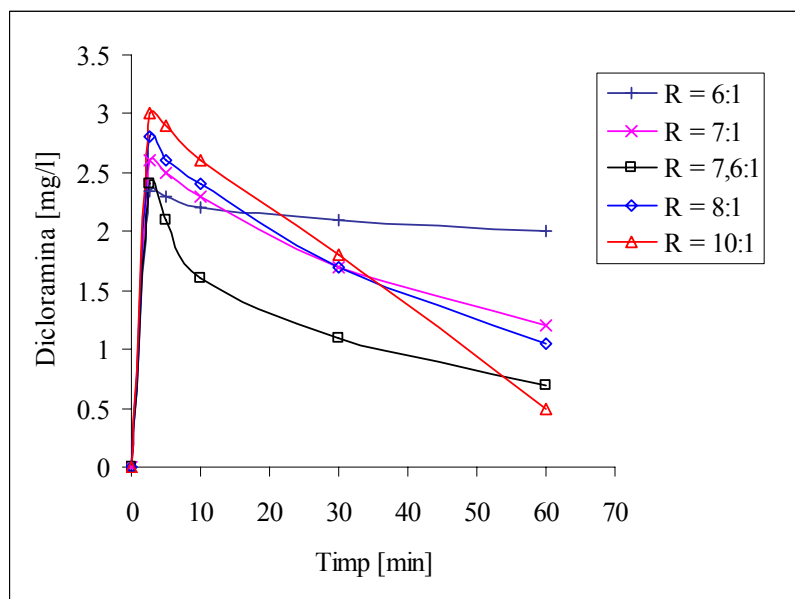


Figura 63. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 0-60 de minute, pentru rapoartele masice 6:1-10:1 (mg/l:mg/l), la pH=6,0 si 20°C.

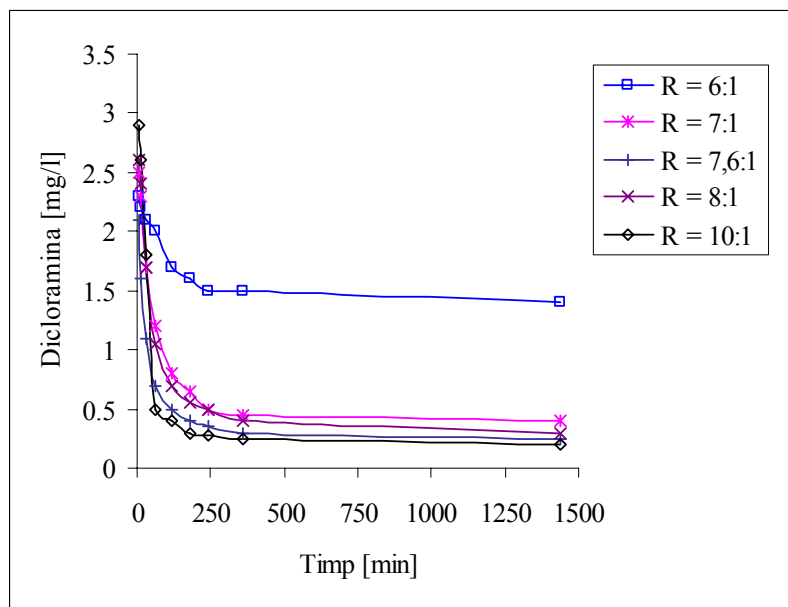


Figura 64. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 10-1440 de minute, pentru rapoartele masice 6:1-10:1 (mg/l:mg/l), la pH=6,0 si 20°C.

Tabelul 40. Ponderea (%) reactiilor de transformare a NHCl_2 functie de rapoartele masice clor:amoniac (R) la pH= 6,0 si 20°C.

R [mg/l:mg/l]	NHCl_2 [mg/l]	Disproportio- nare in NCl_3	hidroliza	oxidare NH_2Cl
5:1	0,20	-	100,0	-
6:1	0,90	33,3	66,7	-
7:1	2,10	29,5	20,5	50
7,6:1	1,95	51,3	48,7	-
8:1	2,50	54,0	46,0	-
10:1	3,40	73,5	26,5	-

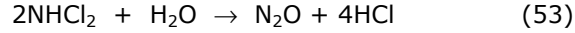
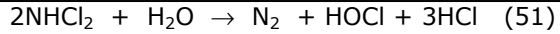
B. Seria de rapoarte masice B

Evolutia concentratiilor dicloraminei pentru seria de rapoarte 2:2-16:2, este similara cu cea produsa in cadrul seriei A, tabelul 41. Pentru primele patru rapoarte masice, NHCl_2 formata isi maresta concentratiile in interval de 24 ore, cu 7,2-69,5%, datorita disproportionarii monocloraminei, figurile 65 si 66. Valoarea maxima a fost determinata pentru R = 10:2, 4,4 mg/l.

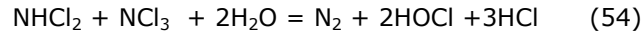
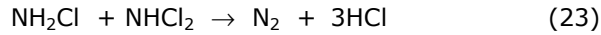
Transformarea dicloraminei in functie de timp s-a realizat prin reactiile de hidroliza, disproportionare in tricloramina si oxidarea mono- si tricloraminei, tabelul 42.

Hidroliza dicloraminei s-a realizat atat cu eliberare de clor (8,36:2-16:2) cat si fara eliberare de clor (14:2-16:2), in timp de 24 de ore:

98 **Cap. IX.** Formarea si transformarea dicloraminei



Oxidarea mono- si tricloraminei cu dicloramina a avut loc incepand cu raportul 12:2 in interval de 0,50-1,0 ore, figura 67:



Variatiile ascendente ale clorului liber pentru $R \geq 12:2$, confirma transformarea dicloraminei prin reactiile de hidroliza cu formare de clor si de oxidare a tricloraminei, din care rezulta de asemenea clor.

Tabelul 41. Variatia concentratiilor dicloraminei in functie de timp, pentru rapoartele masice clor:amoniac, $R = 2:2 - 16:2$ (mg/l :mg/l), la pH=6,0 si 20^o C.

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l : mg/l].								
	2:2	4:2	6:2	8,32:2	10:2	12:2	14:2	15,2:2	16:2
	Concentratii [mg/l].								
2,5	0,2	0,95	1,6	3,2	4,4	4,4	4,3	3,8	3,5
5	0,2	0,9	1,6	3,2	4,2	3,1	3,6	2,7	2,5
10	0,26	0,9	1,8	3,2	3,9	2,1	3,2	2,5	2,1
30	0,26	0,9	1,9	3,3	3,75	1,4	2,4	1,9	1,7
60	0,3	0,9	2,05	3,4	3,6	1,1	1,6	1,4	1,2
120	0,34	1	2,05	3,4	3,55	0,8	1,2	1,1	0,86
180	0,3	1	2,15	3,45	3,5	0,67	0,9	0,7	0,5
240	0,34	1	2,2	3,4	3,4	0,56	0,7	0,5	0,4
360	0,32	1,1	2,4	3,3	3,4	0,45	0,52	0,35	0,25
1440	0,32	1,2	2,3	3,2	3,3	0,3	0,4	0,25	0,2

1. Formarea si transformarea dicloraminei la pH=6 99

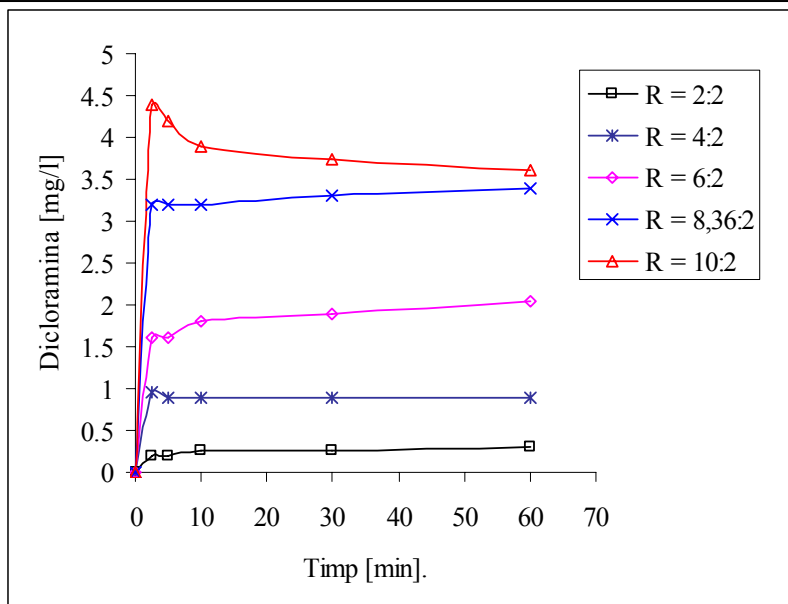


Figura 65. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 0-60 de minute, pentru rapoartele masice 2:2-10:2 (mg/l:mg/l), la pH=6,0 si 20°C.

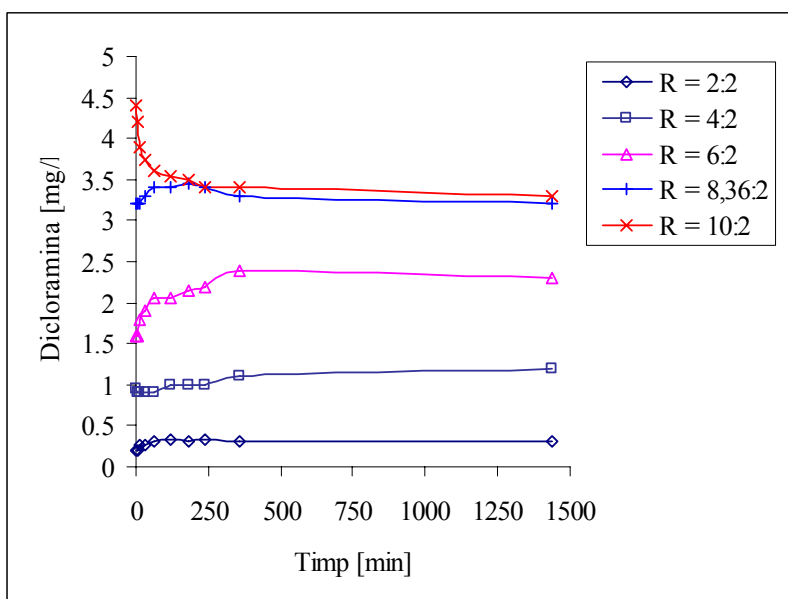


Figura 66. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 10-1440 de minute, pentru rapoartele masice 2:2-10:2 (mg/l:mg/l), la pH=6,0 si 20°C.

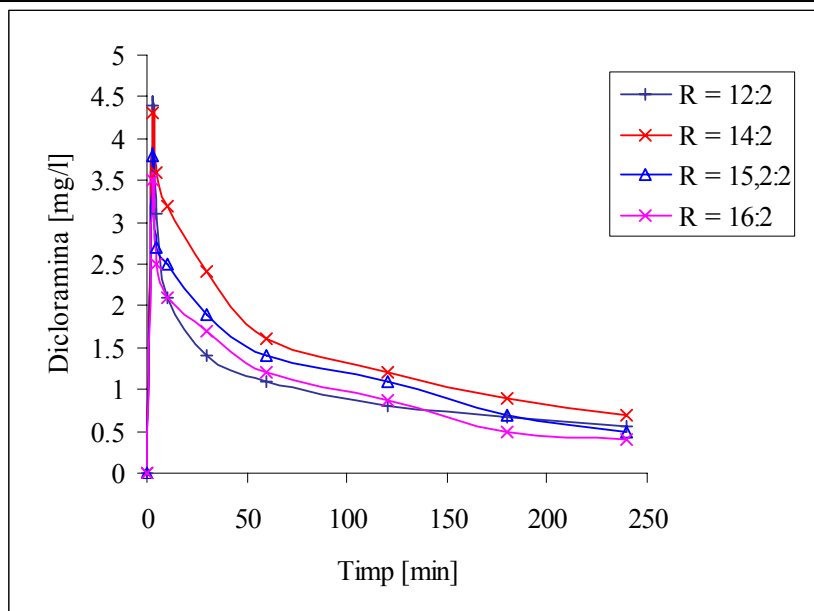


Figura 67. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 0-240 de minute, pentru rapoartele masice 2:2-10:2 (mg/l:mg/l), la pH=6,0 si 20°C.

Tabelul 42. Ponderea [%] reactiilor de transformare a NHCl_2 in functie de rapoartele masice clor:amoniac (R), la pH= 6,0 si 20°C; hidroliza cu eliberare de clor (1) si fara eliberare (2).

R, mg/l:mg/l	NHCl_2 mg/l	Disproportio- nare in NCl_3	hidroliza		oxidare	
			(1)	(2)	NH_2Cl	NCl_3
8,36:2	0,25	-	100,0	-	-	-
10:2	1,1	64,6	35,4	-	-	-
12:2	4,2	-	16,7	-	69,0	14,3
14:2	3,9	-	-	46,1	38,5	15,4
15,2:2	3,55	-	10,40	45,4	30,1	14,1
16:2	3,3	-	42,2	36,6	-	21,2

C. Concluzii

Prin amestecul solutiilor de clor si amoniac, simultan cu monocloramina s-a format in primele minute si dicloramina, prin reactia de substitutie. Concentratiile initiale pentru rapoartele masice 1:1-5:1 si 2:2-8,36:2 s-au marit cu 16,6-100% si respectiv 7,2-69,5%, in interval de 3-24 de ore. Formarea lenta a dicloraminei a avut loc prin reactia de disproportionare a monocloraminei.

Pentru R = 6:1-10:1 si 12:2-16:2 procesul s-a inversat, iar NHCl_2 s-a diminuat progresiv in functie de timp cu atat mai repede cu cat a fost mai mare raportul masic clor:amoniac. Concentratiile maxime formate in primele minute pentru aceste rapoarte, 2,35-3,0 mg/l si respectiv 3,5-4,4 mg/l, au avut valori minime dupa 24 de ore, 0,20-0,40 mg/l.

Din analiza variatiei simultane a concentratiilor cloraminelor si a clorului liber a rezultat ca, diminuarea concentratiilor dicloraminei in functie de timp la pH = 6,0

2. Formarea si transformarea dicloraminei la pH=7,0

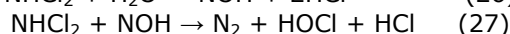
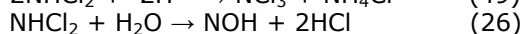
pentru seria de rapoarte 5:1-10:1, a avut loc prin reactiile de disproportinare la tricloramina si hidroliza cu eliberare de acid hipocloros. Pentru concentratii mai mari, 12:2-16:2, dicloramina s-a consumat si in reactiile de oxidare a monocloraminei si tricloraminei.

2.FORMAREA SI TRANSFORMAREA DICLORAMINEI LA pH = 7,0

A. Seria de rapoarte masice A

Si la pH=7,0 dicloramina se formeaza simultan cu monocloramina. Concentratiile obtinute pentru rapoartele masice clor:amoniac 1:1-10:1 si evolutia lor in functie de timp, sunt prezentate in tabelul 43 si figurile 68-71. Valorile obtinute in primele minute au fost cuprinse in intervalul 0,10-2,4 mg/l. Concentratia maxima s-a determinat pentru R = 7,6:1, 2,4 mg/l. Comparativ cu rezultatele de la pH=6,0 si aceeasi serie de rapoarte, dicloramina s-a format in concentratii de 1,2-2, 8 ori mai mici.

Datorita reactiei de disproportinare a monocloraminei, concentratiile NHCl_2 formate in primele minute pentru R = 2:1-6:1 s-au marit cu 21,4-100% in urmatoarele 2 ore, tabelul 44. Ulterior, variatia descendenta a NHCl_2 in functie de timp a fost minima pentru rapoartele 4,18:1-6:1 si s-a realizat prin reactiile de disproportinare in tricloramina si descompunere radicalica:



Pentru $R \geq 7$, transformarea dicloraminei prin aceste reactii a fost mult mai intensa, iar dupa 24 de ore s-au determinat 0,03-0,20 mg/l NHCl_2 .

Aceste valori, precum si concentratiile reziduale obtinute dupa 24 de ore pentru R=2:1-3:1, 0,30-0,40 mg/l, sunt sub limita admisa pentru dicloramina in apele potabile, de 0,80 mg/l.

Tabelul 43. Variatia concentratiilor dicloraminei in functie de timp, pentru rapoartele masice clor:amoniac, R = 1:1-10:1 (mg/l:mg/l), la pH = 7,0 si 20° C.

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]									
	1:1	2:1	3:1	4,18:1	5:1	6:1	7:1	7,6:1	8:1	10:1
	Concentratii [mg/l]									
2,5	0,1	0,2	0,3	0,5	1,1	1,4	2,1	2,4	2,1	2,0
5	0,1	0,2	0,35	0,6	1,14	1,4	2,2	2,3	1,9	1,2
10	0,1	0,22	0,38	0,65	1,17	1,5	2	1,6	1,34	0,9
30	0,1	0,26	0,45	0,7	1,25	1,6	1,2	0,9	0,74	0,6
60	0,08	0,3	0,47	0,75	1,35	1,7	0,88	0,62	0,54	0,43
120	0,08	0,35	0,5	0,85	1,32	1,7	0,6	0,44	0,38	0,3
180	0,06	0,35	0,5	0,95	1,3	1,65	0,4	0,32	0,26	0,2
240	0,05	0,35	0,5	1	1,2	1,6	0,3	0,24	0,18	0,14
360	0,05	0,3	0,45	1	1,1	1,6	0,24	0,16	0,12	0,1
1440	0,04	0,3	0,4	0,8	0,96	1,4	0,2	0,1	0,05	0,03

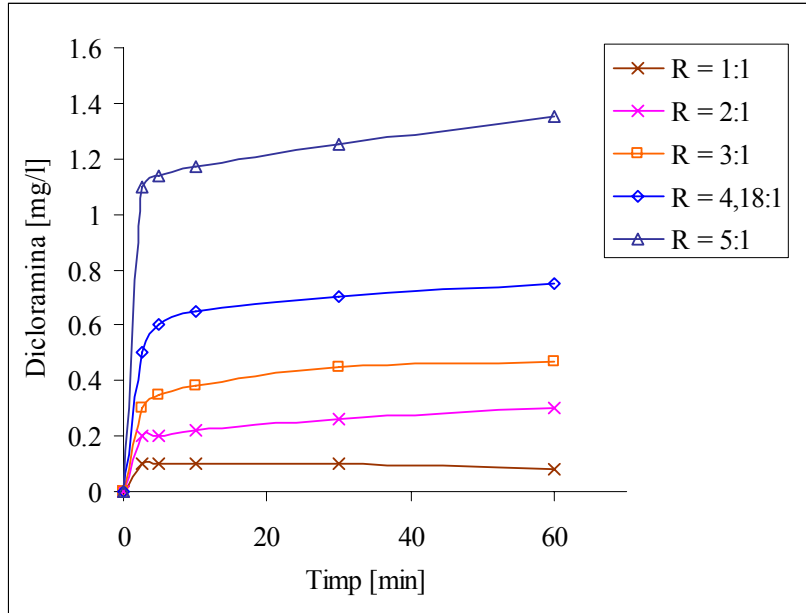


Figura 68. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 0-60 de minute, pentru rapoartele masice 1:1-5:1 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C.

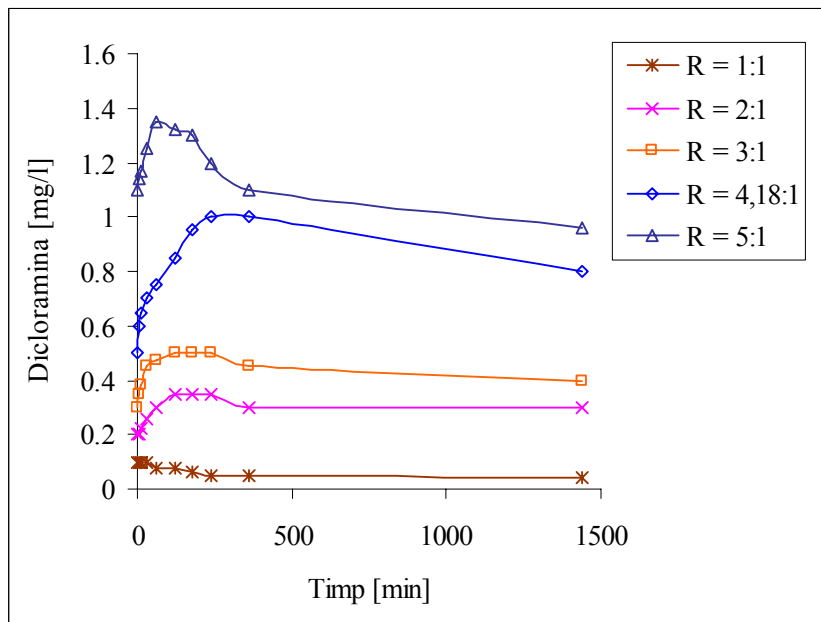


Figura 69. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 2,5-1440 de minute, pentru rapoartele masice 1:1-5:1 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C.

2. Formarea si transformarea dicloraminei la pH=7.103

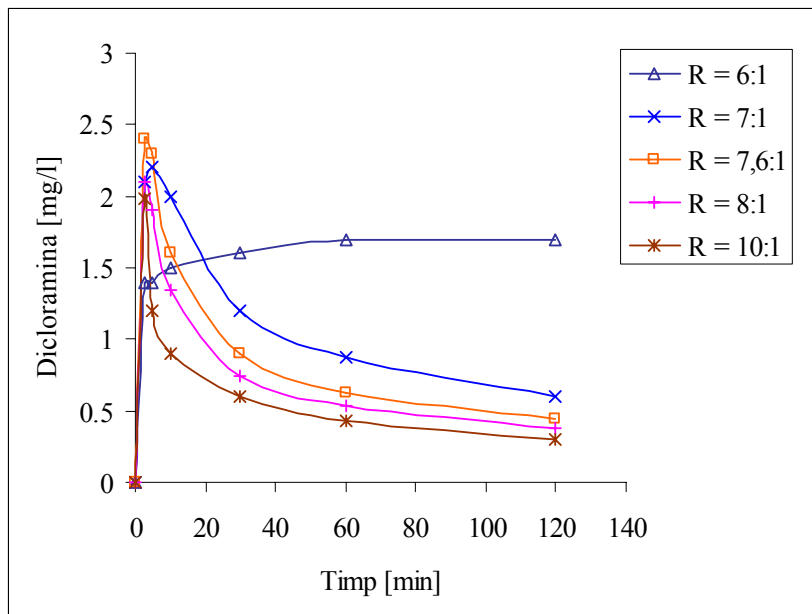


Figura 70. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 0-60 de minute, pentru rapoartele masice 6:1-10:1 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C.

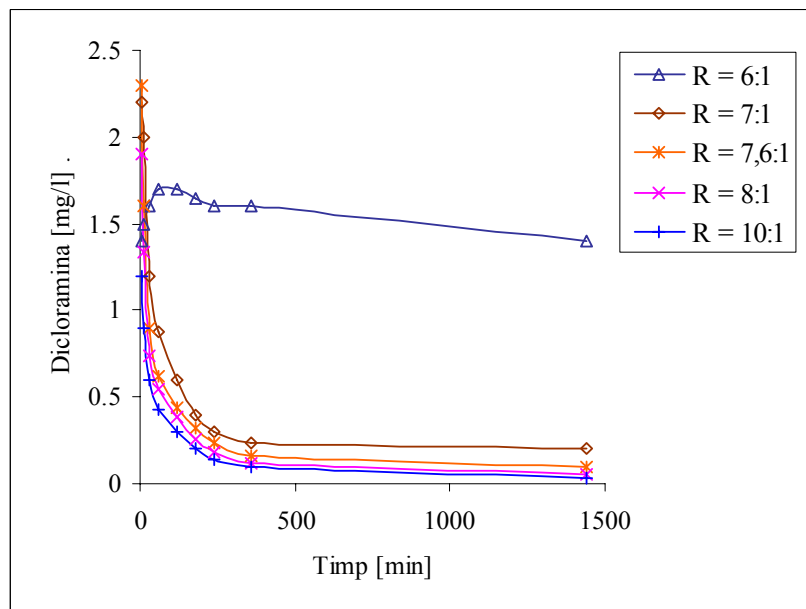


Figura 71. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 5-1440 de minute, pentru rapoartele masice 6:1-10:1 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C

Tabelul 44. Ponderea (%) reactiilor de transformare a NHCl_2 functie de rapoartele masice clor:amoniac (R), la $\text{pH}=7,0$ si 20°C .

R, [mg/l:mg/l]	NHCl_2 [mg/l]	Disproportio- nare in NCl_3	Descompunere radicalica
5:1	0,30	100	-
6:1	0,30	-	100
7:1	2,1	23,8	76,2
7,6:1	2,3	20,0	80,0
8:1	2,05	36,6	63,4
10:1	1,95	51,3	48,7

B. Seria de rapoarte masice B

Evolutia concentratiilor NHCl_2 formate pentru rapoartele clor:amoniac 2:2-16:2 (mg/l:mg/l) este prezentata in tabelul 45 si figurile 72-74. Valorile obtinute in primele minute au fost cuprinse in intervalul 0,20-2,60 mg/l. Comparativ cu rezultatele de la $\text{pH}=6,0$ si aceeasi serie de rapoarte, dicloramina s-a format in concentratii de 2-4,7 ori mai mici.

Pentru $R=4:2-8,36:2$ concentratiile NH_2Cl formate in primele minute s-au marit de 1,4-2,7 ori in 3 ore de la amestecul solutiilor de clor si amoniac, datorita reactiei de disproportioanare a monocloraminei. Incepand cu raportul 10:2 monocloramina a fost transformata prin reactiile de descompunere radicalica, disproportioanare in tricloramina si oxidare a monocloraminei. Datorita acestor reactii, dupa 3-4 ore au fost determinate valori minime pentru dicloramina remanenta, 0,20-0,52 mg/l.

Tabelul 45. Variatia concentratiilor dicloraminei in functie de timp, pentru rapoarte masice clor:amoniac, $R = 2:2 - 16:2$ (mg/l : mg/l), la $\text{pH}=7,0$ si 20°C .

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l : mg/l]								
	2:2	4:2	6:2	8,32:2	10:2	12:2	14:2	15,2:2	16:2
Concentratii [mg/l].									
2,5	0,1	0,2	0,66	1,3	1,6	2,2	1,8	2,6	2,2
5	0,1	0,3	0,7	1,5	1,4	1,6	1,4	2,3	1,5
10	0,15	0,35	0,75	1,5	0,6	1,2	0,95	1,2	0,8
30	0,15	0,4	0,78	1,6	0,5	1,06	0,6	0,7	0,5
60	0,15	0,5	0,8	1,7	0,34	0,85	0,55	0,5	0,35
120	0,20	0,5	0,9	1,82	0,32	0,6	0,52	0,45	0,32
180	0,25	0,55	1,04	1,9	0,28	0,52	0,48	0,4	0,25
240	0,25	0,55	0,75	1,8	0,2	0,44	0,4	0,36	0,18
360	0,25	0,5	0,7	1,8	0,16	0,3	0,4	0,3	0,15
1440	0,25	0,4	0,6	1,7	0,1	0,25	0,3	0,2	0,12

2. Formarea si transformarea dicloraminei la pH=7.105

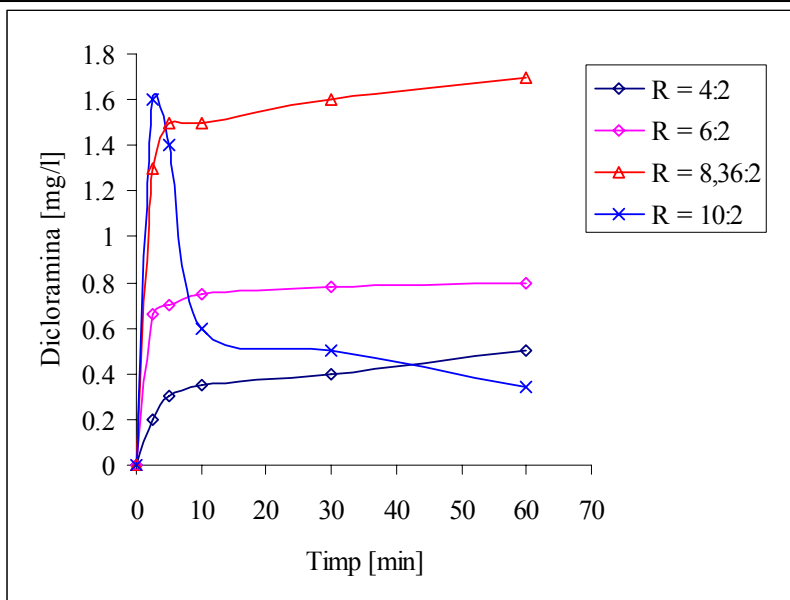


Figura 72. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 0-60 de minute, pentru rapoartele masice 4:2-10:2 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C

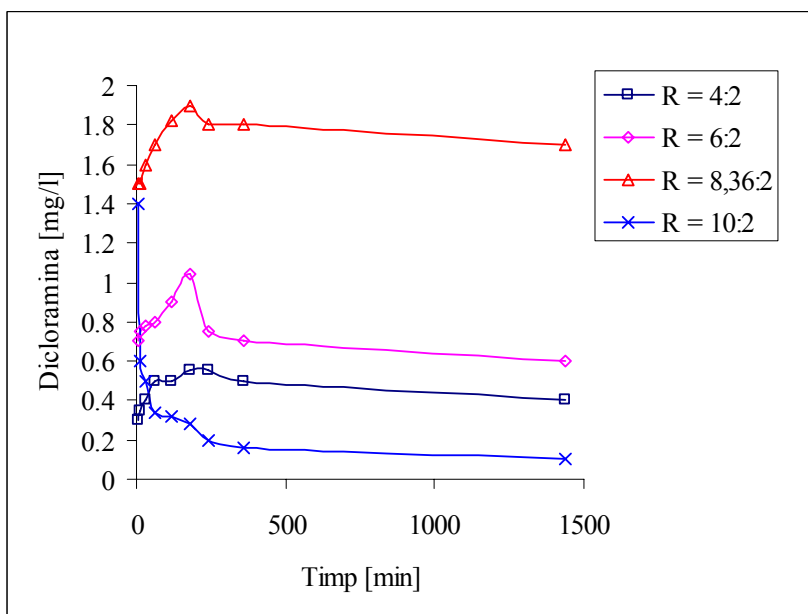


Figura 73. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 10-1440 de minute, pentru rapoartele masice 4:2-10:2 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C

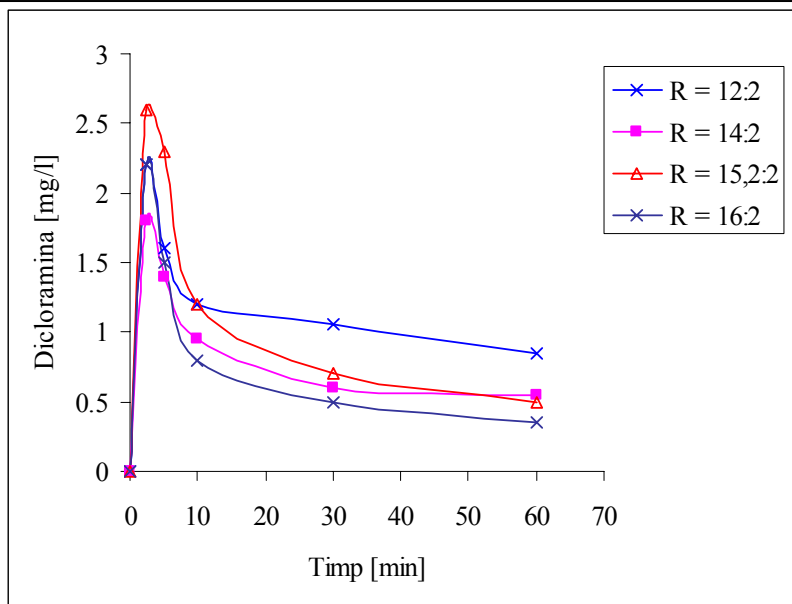


Figura 74. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 0-60 de minute, pentru rapoartele masice 12:2-16:2 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C

Tabel 46. Ponderea (%) reactiilor de transformare a NHCl_2 in functie de rapoartele masice clor:amoniac (R), la pH= 7,0 si 20°C.

R [mg/l:mg/l]	NHCl_2 [mg/l]	Disproportio-nare in NCl_3	Descompunere radicalica	oxidare NH_2Cl
10:2	1,5	24,0	26,7	49,3
12:2	1,95	27,7	30,8	41,5
14:2	1,7	45,3	29,4	25,3
15,2:2	2,4	35,8	22,5	41,7
16:2	2,08	30,8	37,0	32,2

C. Concluzii

Si la pH=7,0, dicloramina s-a format simultan cu monocloramina. Concentratiile obtinute in primele minute pentru cele doua serii 1:1-10:1 si 2:2-16:2 (mg/l:mg/l) au fost cuprinse in intervalele 0,10-2,4 mg/l si respectiv 0,20-2,60 mg/l. Comparativ cu rezultatele de la pH=6, acestea au fost de 1,2-4,75 ori mai mici.

Datorita reactiei de disproportionare a monocloraminei, concentratiile NH_2Cl formate in primele minute s-au marit in primele 2-3 ore de 0,20-2,7 ori pentru R = 2:1-6:1 si R = 4:2-8,36:2.

Transformarea dicloraminei in functie de timp s-a realizat prin reactiile de disproportionare in tricloramina, descompunere radicalica si oxidare a monocloraminei.

3. Formarea si transformarea dicloraminei la pH=8,07

3.FORMAREA SI TRANSFORMAREA DICLORAMINEI LA pH = 8,0

A. Seria de rapoarte masice A

Marirea pH-ului are ca rezultat formarea in concentratii reduse a dicloraminei, atat in primele minute dupa amestecul reactantilor, cit si ulterior, tabelul 47 si figurile 75-77. Valorile determinate, 0,03-0,60 mg/l, s-au diminuat lent in functie de timp.

Din analiza evolutiei simultane a concentratiilor cloraminelor si clorului rezidual a rezultat ca, transformarea dicloraminei s-a realizat prin reactiile de substitutie cu clor si formare de tricloramina, precum si prin descompunere radicalica, tabelul 48.

Concentratiile formate in primele minute au valori minime dupa 4-6 ore pentru toate rapoartele, 0,05-0,25 mg/l.

Tabelul 47. Variatia concentratiilor dicloraminei in functie de timp pentru rapoartele clor:amoniac R= 2:1 - 10:1 (mg/l:mg/l), la pH=8,0 si 20° C.

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]								
	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1	7:1	7,6:1	8:1	10:1
	Concentratii [mg/l]								
2,5	0,03	0,14	0,3	0,5	0,5	0,6	0,65	0,5	0,6
5	0,04	0,15	0,3	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5
10	0,04	0,15	0,3	0,46	0,45	0,5	0,5	0,46	0,4
30	0,05	0,16	0,3	0,43	0,43	0,5	0,4	0,37	0,32
60	0,05	0,172	0,32	0,42	0,38	0,45	0,35	0,32	0,25
120	0,06	0,176	0,32	0,4	0,31	0,37	0,26	0,22	0,17
180	0,06	0,17	0,24	0,3	0,24	0,3	0,18	0,14	0,1
240	0,05	0,15	0,2	0,25	0,17	0,23	0,14	0,08	0,05
360	0,05	0,12	0,15	0,2	0,14	0,17	0,12	0,05	0,03
1440	0,03	0,06	0,1	0,14	0,12	0,15	0,1	0,05	0,03

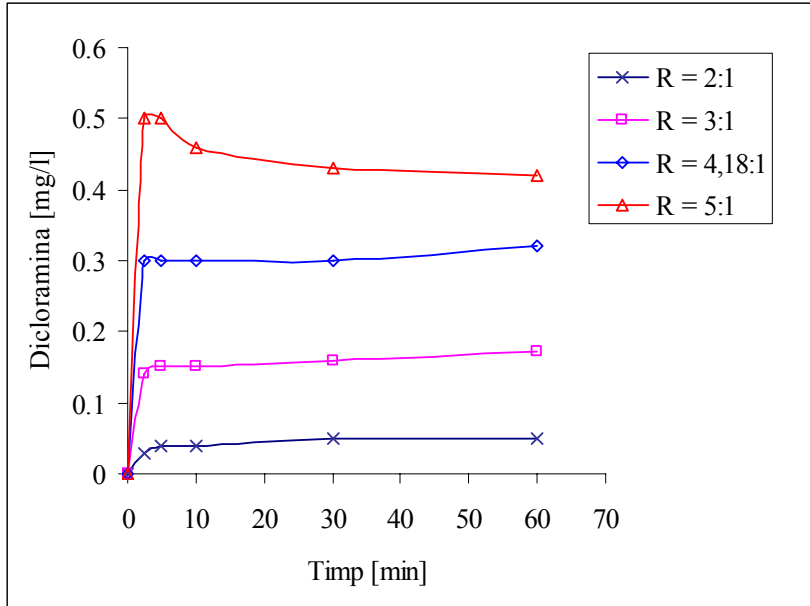


Figura 75. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 0-60 de minute, pentru rapoartele masice 2:1-5:1 (mg/l:mg/l), la pH=8,0 si 20°C.

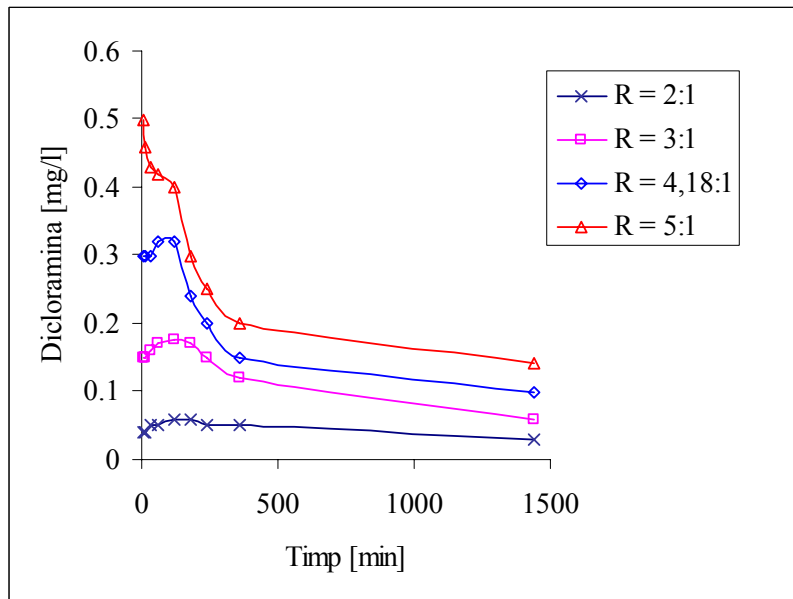


Figura 76. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 5-1440 de minute, pentru rapoartele masice 2:1-5:1 (mg/l:mg/l), la pH=8,0 si 20°C.

3. Formarea si transformarea dicloraminei la pH=8109

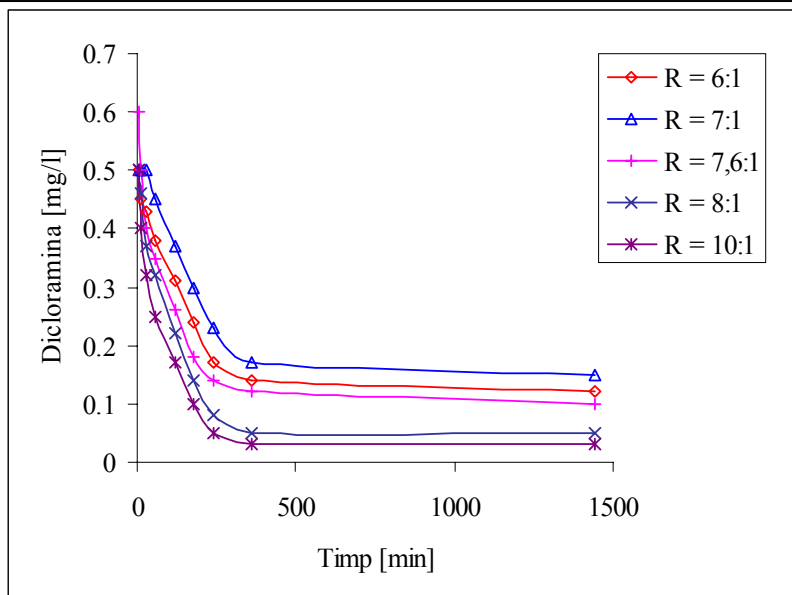


Figura 77. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 5-1440 de minute, pentru rapoartele masice 6:1-10:1 (mg/l:mg/l), la pH=8,0 si 20°C.

Tabelul 48. Ponderea [%] reactiilor de transformare a NHCl_2 In functie de rapoartele masice clor:amoniac (R) la pH= 8,0 si 20°C.

R [mg/l:mg/l]	NHCl_2 [mg/l]	Substitutie in NCl_3	Descompunere radicalica
5:1	0,36	-	100,0
6:1	0,38	-	100,0
7:1	0,45	18,9	81,1
7,6:1	0,55	18,2	81,8
8:1	0,45	31,1	68,9
10:1	0,57	24,5	75,5

B. Seria de rapoarte masice B

In mod similar cu prima serie, pH-ul slab bazic a influentat nefavorabil formarea dicloraminei, chiar daca concentratiile initiale ale clorului si amoniacului au fost de doua ori mai mari, tabelul 49. Pentru primele trei rapoarte, concentratiile obtinute au fost minime, 0,10-0,40 mg/l si nu au prezentat variatii semnificative in interval de 24 de ore, figurile 78 si 79.

Transformarea NHCl_2 s-a realizat prin reactiile de substitutie cu formare de tricloramina si descompunere radicalica, tabelul 50. Concentratiile maxime, determinate pentru R=10:2-14:2, 0,90-1,30 mg/l, s-au redus in 3 ore la 0,17-0,35 mg/l, figura 80.

110 **Cap. IX.** Formarea si transformarea dicloraminei

Tabelul 49. Variatia concentratiilor dicloraminei in functie de timp, pentru rapoarte masice clor:amoniac, $R = 2:2-14:2$ (mg/l : mg/l), la $pH = 8,0$ si $20^{\circ}C$.

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l : mg/l]						
	2:2	4:2	6:2	8,32:2	10:2	12:2	14:2
	Concentratii [mg/l]						
2,5	0,1	0,15	0,4	1,2	0,9	1,2	1,3
5	0,1	0,15	0,4	0,8	0,76	0,94	1,1
10	0,1	0,2	0,35	0,7	0,6	0,7	1
30	0,1	0,2	0,35	0,65	0,38	0,5	0,7
60	0,1	0,18	0,3	0,6	0,3	0,42	0,55
120	0,08	0,15	0,25	0,5	0,23	0,35	0,43
180	0,05	0,14	0,22	0,4	0,17	0,27	0,36
240	0,04	0,12	0,2	0,35	0,14	0,22	0,31
360	0,024	0,1	0,2	0,35	0,1	0,17	0,25
1440	0,02	0,05	0,15	0,3	0,06	0,12	0,2

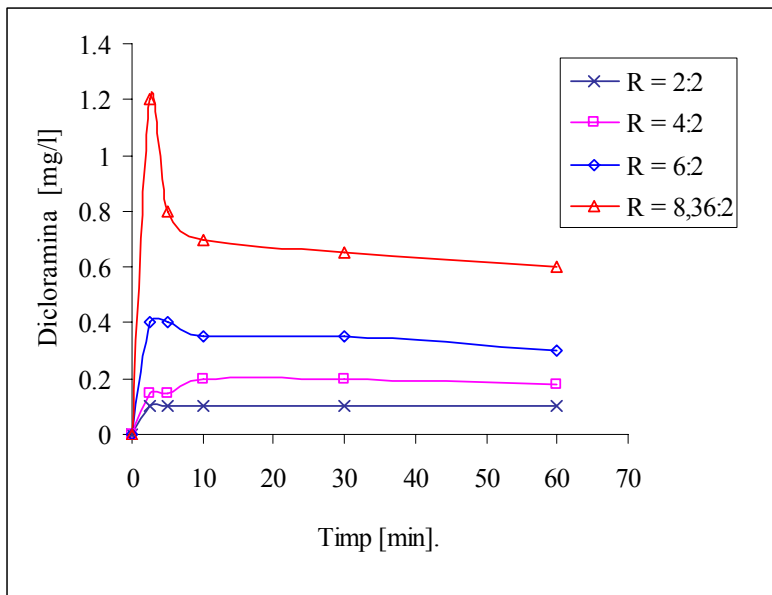


Figura 78. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 0-60 de minute, pentru rapoartele masice 2:2-8,36:2 (mg/l:mg/l), la $pH = 8,0$ si $20^{\circ}C$.

3. Formarea si transformarea dicloraminei la pH=8.111

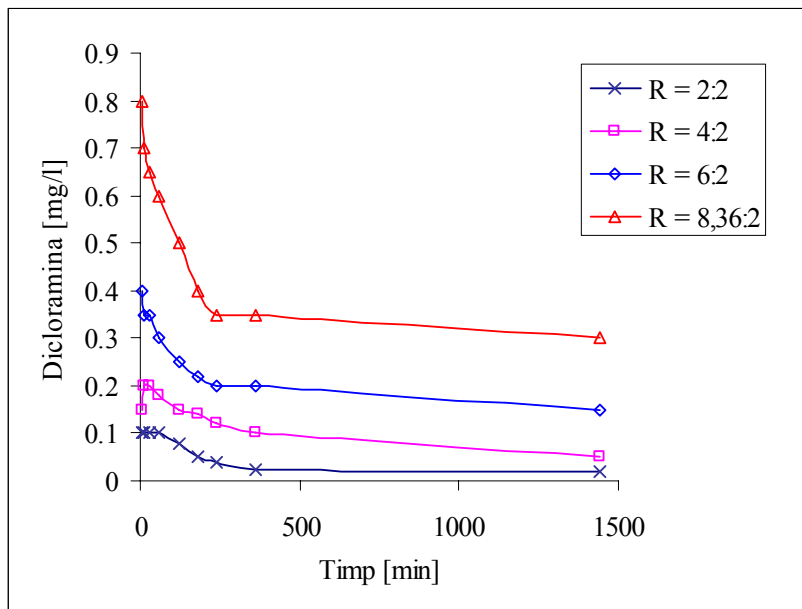


Figura 79. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 5-1440 de minute, pentru rapoartele masice 2:2-8,36:2 (mg/l:mg/l), la pH=8,0 si 20°C.

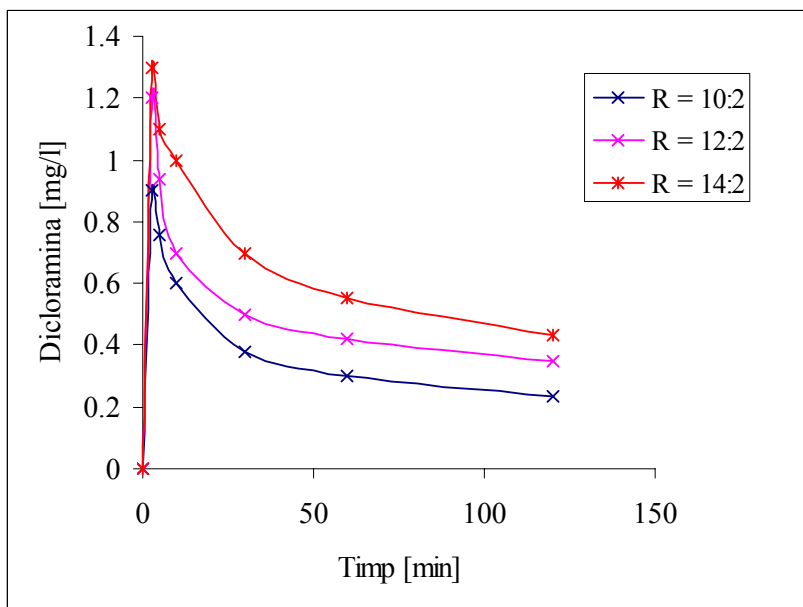


Figura 80. Dependentele concentratiei dicloraminei de timp in intervalul 0-120 de minute, pentru rapoartele masice 10:2-14:2 (mg/l:mg/l), la pH=8,0 si 20°C.

Tabelul 50. Ponderea [%] reactiilor de transformare a NHCl_2 in functie de rapoartele masice clor:amoniac (R), la pH= 8,0 si 20°C.

R, [mg/l:mg/l]	NHCl_2 [mg/l]	Formare NCl_3	Descompunere radicalica
8,36:2	0,90	-	100,0
10:2	0,84	20,2	79,8
12:2	1,07	19,4	80,6
14:2	1,10	22,7	77,3

C. Concluzii

Mediul bazic a influenta nefavorabil formarea dicloraminei: la pH=8,0 s-au obtinut concentratii de 1,5-4,2 ori si 1,3 -1,8 ori mai mici pentru seria A si respectiv seria B, decat la pH=7,0

Evolutia descendenta a dicloraminei in functie de timp, s-a realizat prin reactiile de substitutie cu clor si formare a tricloraminei precum si de descompunere radicalica.

Concentratiile formate in primele minute pentru cele doua serii de rapoarte studiate, 0,14-1,30 mg/l, au avut valori minime dupa 4-6 ore, 0,05-0,35 mg/l.

CAPITOLUL X

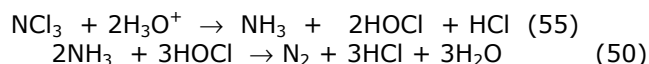
FORMAREA SI TRANSFORMAREA TRICLORAMINEI IN SOLUTII APOASE

1. FORMAREA SI TRANSFORMAREA TRICLORAMINEI LA pH = 6,0

Obtinerea tricloraminei la pH constant este dependenta de raportul masic clor : amoniac, concentratia reactivilor si timpul de contact. Pentru seria de rapoarte 1:1-10:1, formarea tricloraminei la pH = 6,0 s-a produs incepand cu R = 5:1, la 30 minute dupa amestecul reactivilor. Concentratiile formate initial, 0,10-0,70 mg/l, s-au marit in timp de 1-3 ore, tabelul 51 si figurile 81, 82.

Din analiza variatiilor simultane a concentratiilor mono-, di-, tricloraminei si a clorului liber, a rezultat ca NCl_3 s-a format prin reactiile de disproportionare ale dicloraminei pentru R = 7:1-8:1 si monocloraminei in cazul R = 5:1 si 8,36:2.

Dupa formarea concentratiilor maxime a avut loc procesul de descompunere a NCl_3 , in 3-5 ore. Pentru descompunerea tricloraminei a fost propusa reactia hidroliza cu formarea de amoniac si acid hipocloros, urmata de oxidarea amoniacului:



Valorile remanente s-au situat in intervalul 0,10-0,35 mg/l, dupa 24 de ore.

La concentratii mai mari, seria de rapoarte masice B, tricloramina s-a format incepand cu raportul masic 8,36:2, tabelul 52. Similar seriei A, pentru rapoartele 8,36:2 si 10:2, formarea NCl_3 continua 1-3 ore dupa amestecul solutiilor de clor si amoniac. Dependenta formarii NCl_3 de concentratiile initiale se observa incepand cu R = 12:2, cand tricloramina s-a format in concentratii maxime din primele minute, 0,20-2,4 mg/l, simultan cu dicloramina si monocloramina, prin reactia de substitutie. Acestea au fost de 1,25-2,42 ori mai mari decat cele obtinute pentru seria A.

Descompunerea tricloraminei s-a realizat in cea mai mare parte in 3-6 ore, iar valorile remanente determinate dupa 24 de ore au fost similare primei serii, 0,2-0,4 mg/l.

114 **Cap. X.** Formarea si transformarea tricloraminei

Tabelul 51. Dependenta concentratiilor tricloraminei in functie de timpul de contact, pentru rapoarte masice clor: amoniac, la pH = 6,0 si 20^o C.

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]					
	5:1	6:1	7:1	7,6:1	8:1	10:1
Concentratii [mg/l]						
30	0,1	0,16	0,16	0,25	0,35	0,75
60	0,2	0,25	0,24	0,4	0,95	1,6
120	0,3	0,40	0,45	0,7	0,8	1,1
180	0,3	0,40	0,45	0,55	0,7	0,7
240	0,2	0,30	0,35	0,4	0,6	0,5
360	0,1	0,15	0,2	0,35	0,5	0,36
1440	-	0,10	0,15	0,25	0,35	0,15

Tabelul 52. Dependenta concentratiilor tricloraminei in functie de timpul de contact, pentru rapoarte masice clor: amoniac, la pH = 6,0 si 20^o C.

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]					
	8,36:2	10:2	12:2	14:2	15,2:2	16:2
Concentratii [mg/l]						
2,5		0,2	1,1	1,7	1,9	2,4
5	0,1	0,35	1,05	1,5	1,7	2,2
10	0,25	0,5	0,9	1,4	1,5	1,9
30	0,30	0,6	0,8	1,1	1,3	1,6
60	0,35	0,7	0,7	0,95	1,2	1,4
120	0,40	0,65	0,62	0,75	0,95	1,1
180	0,45	0,6	0,5	0,6	0,8	0,9
240	0,50	0,55	0,4	0,48	0,7	0,8
360	0,40	0,46	0,3	0,36	0,5	0,65
1440	0,25	0,3	0,2	0,25	0,35	0,4

1. Formarea si transformarea dicloraminei la pH=6.115

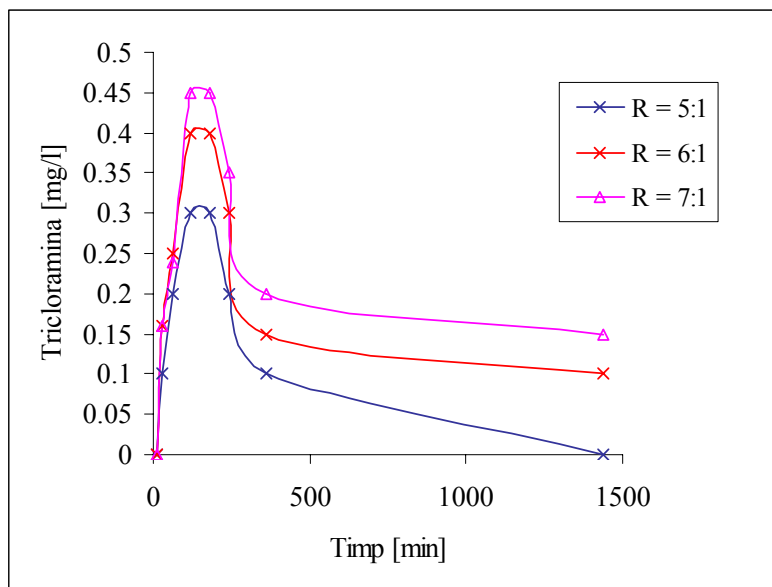


Figura 81. Dependentele concentratiei tricloraminei de timp in intervalul 0-1440 de minute, pentru rapoartele masice 5:1-7:1 (mg/l:mg/l), la pH=6,0 si 20°C.

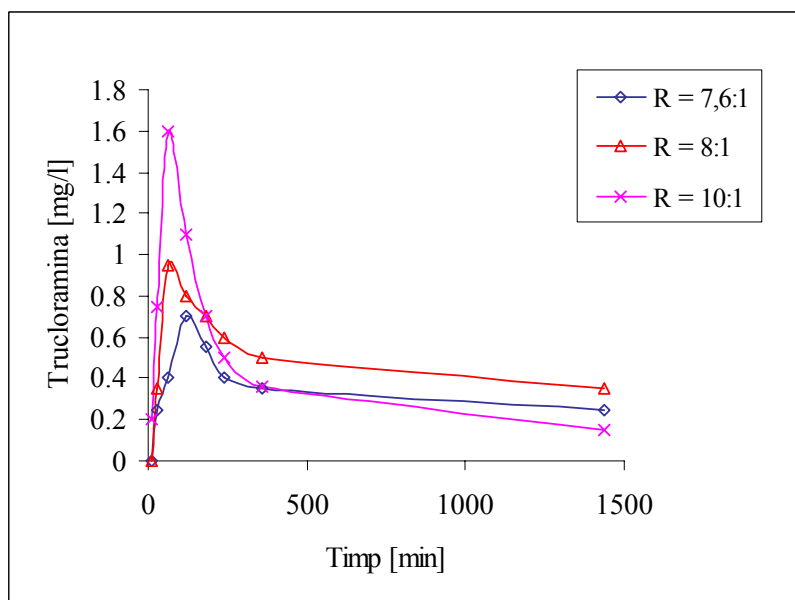


Figura 82. Dependentele concentratiei tricloraminei de timp in intervalul 0-1440 de minute, pentru rapoartele masice 7,6:1-10:1 (mg/l:mg/l), la pH=6,0 si 20°C.

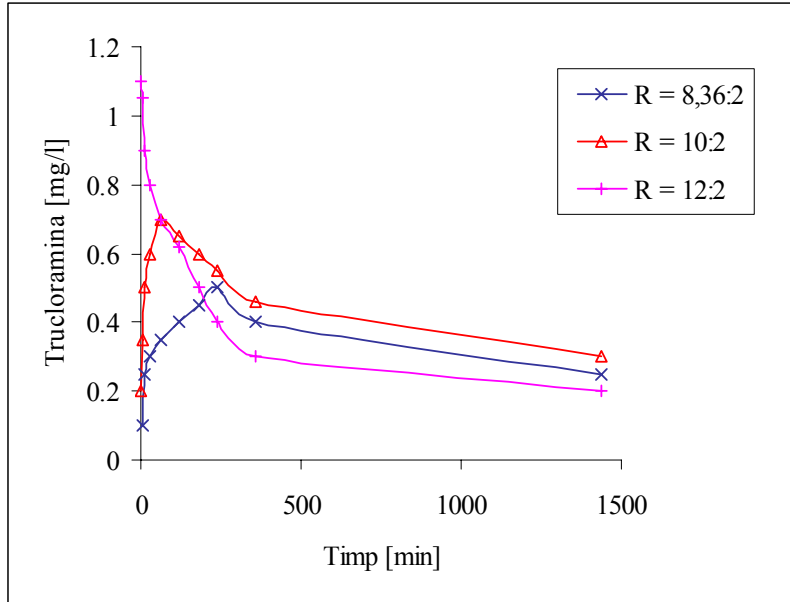


Figura 83. Dependentele concentratiei tricloraminei de timp in intervalul 0-1440 de minute, pentru rapoartele masice 8,36:2-12:1 (mg/l:mg/l), la pH=6,0 si 20°C.

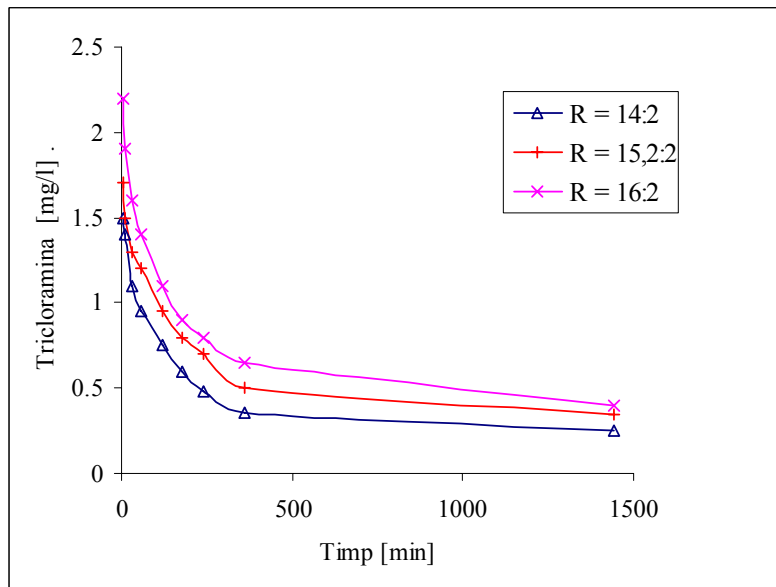


Figura 84. Dependentele concentratiei tricloraminei de timp in intervalul 0-1440 de minute, pentru rapoartele masice 14:2-16:2 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C.

2. Formarea si transformarea dicloraminei la pH=7,0

2. FORMAREA SI TRANSFORMAREA TRICLORAMINEI LA pH = 7,0

La pH=7,0, pentru seria de rapoarte masice 5:1-10:1 tricloramina s-a format de asemenea prin disproporționarea dicloraminei. Concentrațiile maxime, 0,15-0,62 mg/l, formate în 2-3 ore după amestecul soluțiilor de clor și amoniac, au fost inferioare de 1,3 - 2,6 ori celor determinate la pH=6,0, tabelul 53.

Pentru rapoartele 15,2:2 și 16:2, tricloramina s-a format în primele minute, simultan cu monocloramina și dicloramina prin reacția de substituție, tabelul 54. Ulterior, concentrațiile inițiale s-au mărit datorită disproporționării dicloraminei, iar valorile maxime au fost mai mici de 2,0-5,4 ori decât cele determinate la pH=6,0.

Descompunerea NCl_3 prin hidroliză a avut loc în aprox. 4-5 ore, iar valorile remanente s-au situat în intervalul 0,05-0,28 mg/l, figurile 85-88.

Tabelul 53. Dependenta concentrațiilor tricloraminei în funcție de timpul de contact, pentru rapoarte masice clor: amoniac, la pH= 7,0 și 20⁰ C.

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]					
	5:1	6:1	7:1	7,6:1	8:1	10:1
	Concentratii [mg/l]					
10						0,07
30			0,1	0,2	0,25	0,3
60			0,15	0,32	0,37	0,5
120		0,15	0,3	0,32	0,5	0,62
180		0,25	0,35	0,3	0,38	0,25
240		0,24	0,35	0,28	0,3	0,2
360	0,15	0,2	0,25	0,26	0,28	0,18
1440	0,1	0,12	0,15	0,18	0,2	0,1

Tabelul 54. Dependenta concentrațiilor tricloraminei în funcție de timpul de contact, pentru rapoarte masice clor: amoniac, la pH = 7,0 și 20⁰ C.

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]				
	10:2	12:2	14:2	15,2:2	16:2
	Concentratii [mg/l]				
2,5				0,2	0,24
5	0,14	0,18	0,25	0,34	0,38
10	0,22	0,3	0,46	0,5	0,45
30	0,25	0,34	0,54	0,6	0,43
60	0,2	0,35	0,4	0,56	0,36
120	0,18	0,30	0,34	0,5	0,3
180	0,15	0,24	0,27	0,3	0,2
240	0,12	0,16	0,2	0,26	0,16
360	0,05	0,1	0,14	0,2	0,1
1440	0	0	0	0,16	0,05

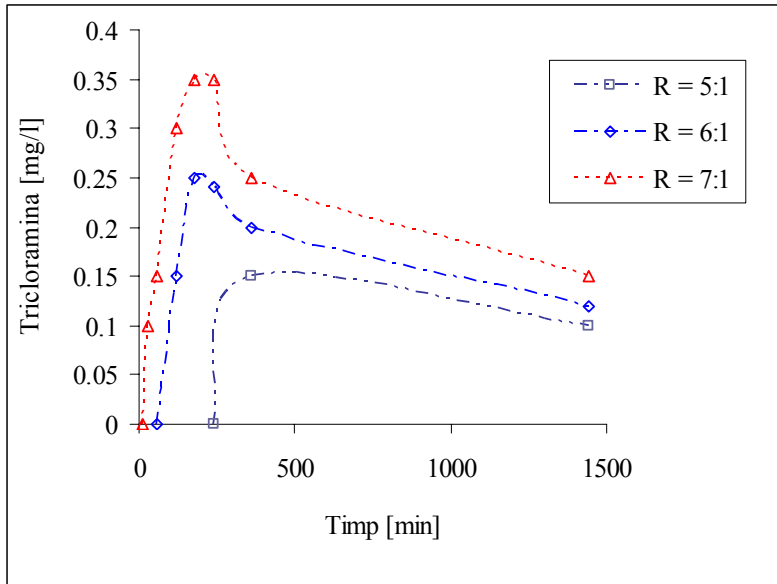


Figura 85. Dependentele concentratiei tricloraminei de timp in intervalul 0-1440 de minute, pentru rapoartele masice 5:1-7:1 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C.

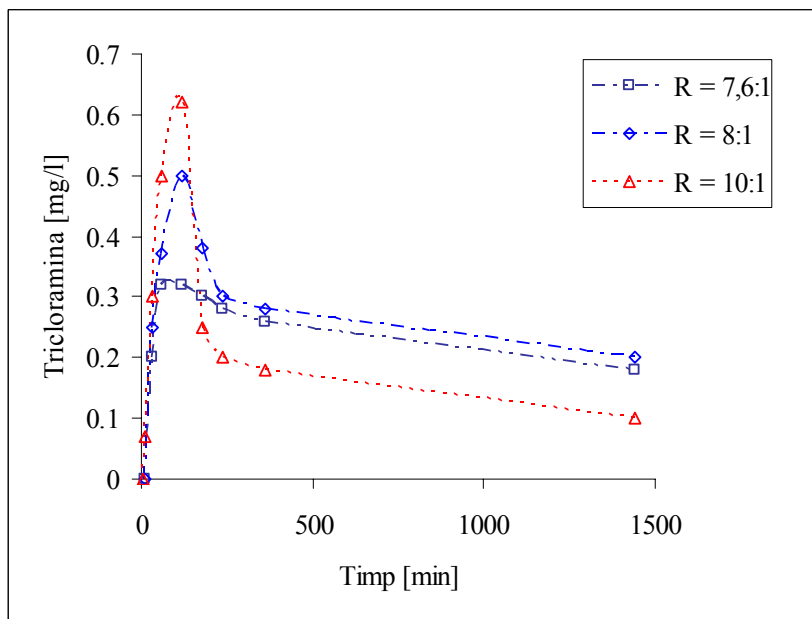


Figura 86. Dependentele concentratiei tricloraminei de timp in intervalul 0-1440 de minute, pentru rapoartele masice 7,6:1-10:1 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C.

2. Formarea si transformarea dicloraminei la pH=7.119

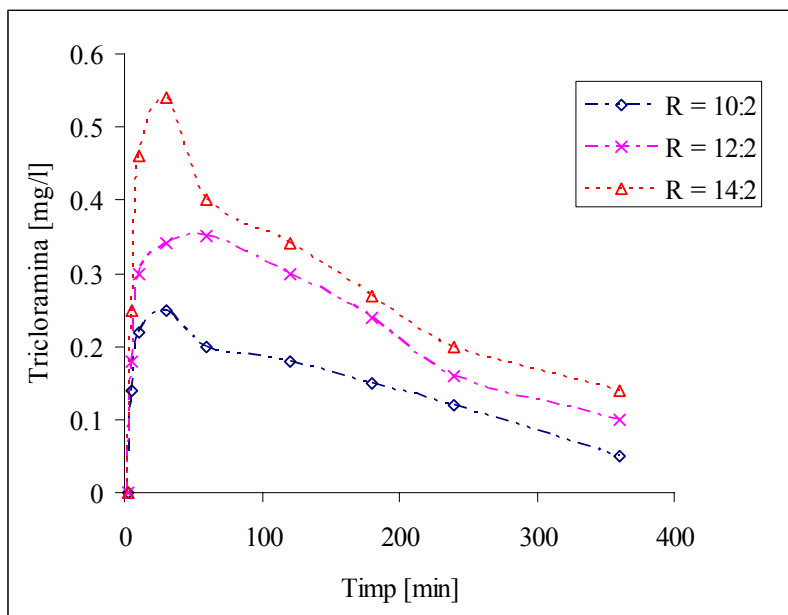


Figura 87. Dependentele concentratiei tricloraminei de timp in intervalul 0-360 de minute, pentru rapoartele masice 10:2-14:2 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C.

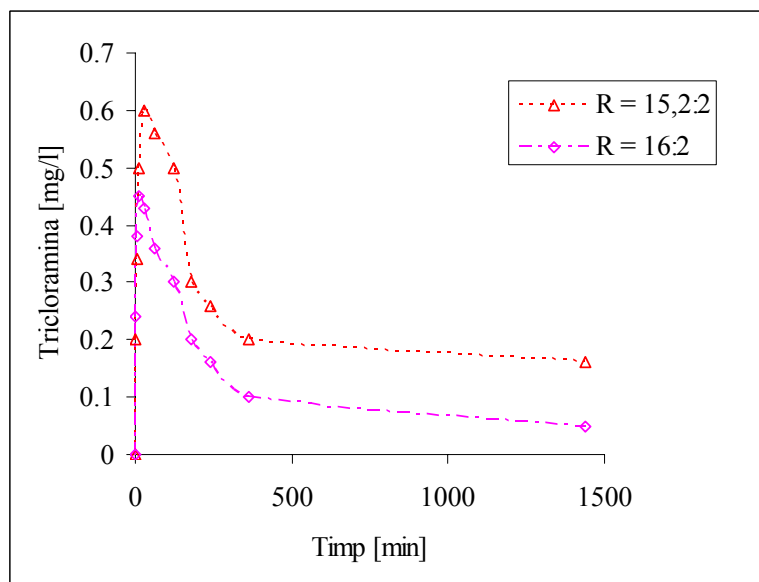


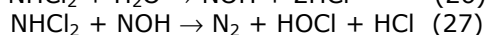
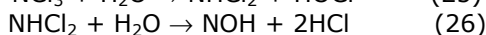
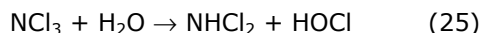
Figura 88. Dependentele concentratiei tricloraminei de timp in intervalul 0-1440 de minute, pentru rapoartele masice 15,2:2 si 16:2 (mg/l:mg/l), la pH=7,0 si 20°C.

3. FORMAREA SI TRANSFORMAREA TRICLORAMINEI LA pH = 8,0

pH-ul slab bazic defavorizeaza formarea tricloraminei pentru ambele serii de rapoarte. Pentru seria A, formarea tricloraminei are loc dupa 2-6 ore, cand se obtin concentratii minime, 0,05-0,15 mg/l, tabelul 55 si figura 89. Valorile maxime sunt 0,10 – 0,21 mg/l. La pH=8,0, formarea tricloraminei s-a realizat prin substitutia cu clor a dicloraminei.

Utilizarea unor concentratii duble ale reactivilor, are ca efecte formarea mai rapida a NCl_3 si concentratii mai mari tabelul 56 si figura 90.

Similar primei serii de rapoarte masice, descompunerea NCl_3 se realizeaza in 4-5 ore dupa obtinerea concentratiilor maxime. Reactiile propuse pentru descompunerea NCl_3 in mediu bazic sunt cele de hidroliza la dicloramina si de formare a radicalului nitroxil, care descompune ulterior dicloramina [79]:



Tabelul 55. Dependenta concentratiilor tricloraminei in functie de timpul de contact, pentru rapoarte masice clor: amoniac, la pH = 8,0 si 20° C.

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]				
	6:1	7:1	7,6:1	8:1	10:1
	Concentratii [mg/l]				
120				0,1	0,1
180		0	0	0,21	0,2
240	0	0,05	0,1	0,2	0,15
360	0,05	0,1	0,14	0,12	0,1
1440	0,03	0,08	0,05	0	0

Tabelul 56. Dependenta concentratiilor tricloraminei functie de timpul de contact, pentru rapoarte masice clor: amoniac, la pH = 8,0 si 20° C.

Timp [min]	Rapoarte masice clor:amoniac [mg/l:mg/l]		
	10:2	12:2	14:2
	Concentratii [mg/l]		
5	0	0,15	0,2
10	0,14	0,24	0,32
30	0,21	0,3	0,35
60	0,24	0,22	0,31
120	0,18	0,14	0,22
180	0,12	0,07	0,15
240	0,07	0,03	0,1
360	0,02	0,01	0,04
1440	0	0	0

3. Formarea si transformarea dicloraminei la pH=8.121

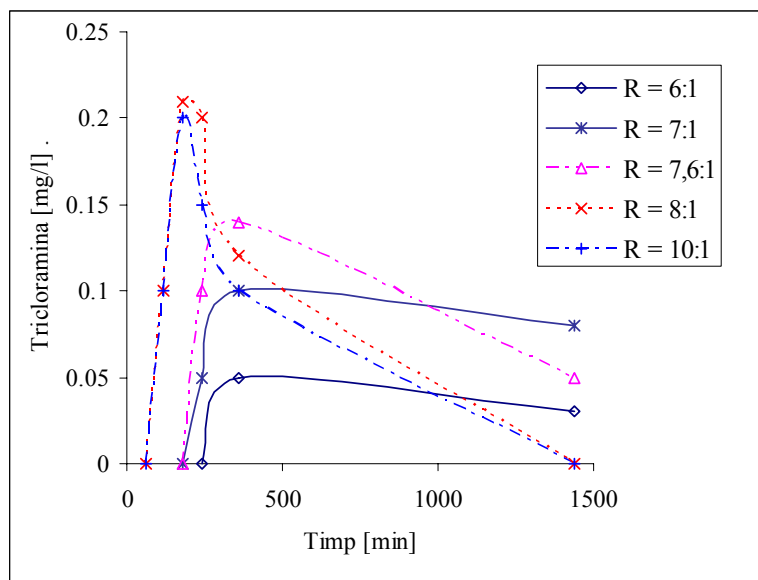


Figura 89. Dependentele concentratiei tricloraminei de timp in intervalul 0-1440 de minute, pentru rapoartele masice 6:1-10:1 (mg/l:mg/l), la pH=8,0 si 20°C.

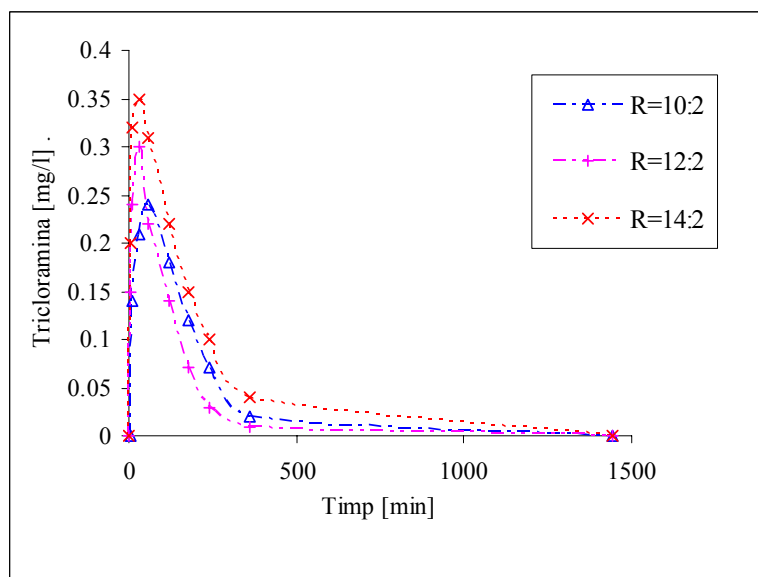


Figura 90. Dependentele concentratiei tricloraminei de timp in intervalul 0-1440 de minute, pentru rapoartele masice 10:2-14:2 (mg/l:mg/l), la pH=8,0 si 20°C.

4. CONCLUZII

Formarea tricloraminei in solutii apoase este dependenta de pH, concentratiile reactantilor, raportul masic clor:amoniac si timpul de contact. La pH=6,0 si 7,0 pentru R = 5:1-10:1 NCl_3 s-a format prin reactiile de disproportionare a mono- si dicloraminei, iar pentru R = 10:1-16:2 prin substitutia dicloraminei cu clor. La pH = 8,0, formarea tricloraminei a avut loc numai prin reactia de substitutie.

Concentratiile maxime s-au obtinut la pH = 6,0 pentru ambele serii de rapoarte, 0,30-1,10 mg/l seria A si 0,50-2,4 mg/l seria B. Valorile determinate la pH=7,0 au fost de 1,3-5,4 ori mai mici, iar cele formate la pH=8,0 au fost minime, 0,02-0,35 mg/l.

Descompunerea tricloraminei a avut loc la pH=6,0 si 7,0 in timp de 3-5 ore dupa formarea concentratiilor maxime, prin reactia de hidroliza cu formare de amoniac si acid hipocloros. In faza urmatoare, amoniacul a fost oxidat de acidul hipocloros. La pH=8,0 hidroliza s-a produs cu formarea dicloraminei, urmata prin descompunere acesteia datorita formarii radicalului nitroxil.

Concentratiile remanente in probele de apa dupa 24 de ore au fost minime pentru variantele studiate, 0,10-0,40 mg/l.

CAPITOLUL XI PROCESUL DE CLORINARE LA BREAKPOINT

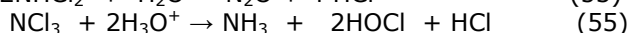
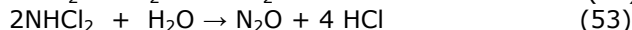
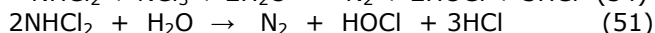
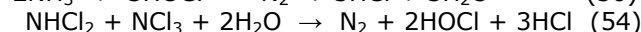
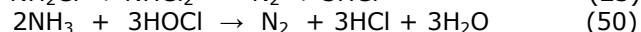
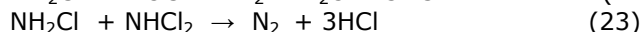
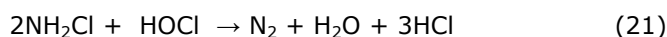
1. ANALIZA PROCESULUI DE BREAKPOINT LA pH=6,0

Clorinarea la breakpoint se realizeaza in functie de compozitia apei, cu rapoarte masice clor : amoniac 7:1 – 12 :1. Este un proces combinat, care consta din fazele:

-tratarea apelor cu clor si cloramine, urmata oxidarea avansata a acestora care are loc in zona raportului masic clor:amoniac 7,6:1 (mg/l:mg/l), denumit breakpoint;
-tratarea apelor cu clorul liber, specia dominanta dupa punctul de breakpoint [173-175].

Rezultatele obtinute pentru studiul procesului de breakpoint la pH = 6,0 si cele doua serii de rapoarte, sunt prezentate in tabelele 57, 58 si figurile 91-94. Pentru rapoartele masice 4,18:1-5:1 la 2 ore dupa amestecul solutiilor de clor si amoniac, a avut loc formarea succesiva in concentratii maxime a monocloraminei, 1,7 mg/l si a dicloraminei, 2,3 mg/l. Tricloramina s-a format incepand cu R=5:1, iar concentratiile ei au crescut progresiv pana la 1,1 mg/l, pentru R = 10:1.

Din analiza evolutiei concentratiilor cloraminelor formate si a clorului rezidual in functie de timp, a rezultat ca incepand cu rapoartele masice 6:1 si 10:2 monocloramina a fost oxidata cu clor si dicloramina. De asemenea, o parte din amoniacul introdus a fost oxidat de clor. Dicloramina a fost partial oxidata de tricloramina si ambele au hidrolizat:



Datorita desfasurarii acestor reactii, a avut loc diminuarea concentratiilor cloraminelor in functie de timp, pentru $R \geq 7,6:1$. Astfel, dupa 6 ore monocloramina nu a mai fost determinata in probe, iar NHCl_2 si NCl_3 s-au aflat in concentratii minime de 0,25-0,50 mg/l si respectiv 0,20-0,50 mg/l, in prezenta clorului rezidual, 0,10-2,3 mg/l, figura 93. Rezultate similare au fost obtinute pentru seria de rapoarte masice B incepand cu $R \geq 12:2$, cand monocloramina a fost oxidata complet, figura 94.

Pentru tratarea apelor in scop potabil, este optima utilizarea conditiilor care asigura oxidarea avansata a cloraminelor si prezenta clorului rezidual in concentratia maxima de 0,50 mg/l. In variantele studiate, acestea s-au realizat pentru rapoartele masice 7,6:1 si 8:1.

124 **Cap. XI.** Procesul de clorinare la breakpoint

Tabelul 57. Evolutia compusilor clorigeni in functie de rapoartele masice clor: amoniac R [mg/l:mg/l], la 2 si 6 ore dupa amestecul reactivilor, pH=6,0 si 20°C.

R	Cl ₂	NH ₂ Cl	NHCl ₂	NCl ₃	Cl ₂	NH ₂ Cl	NHCl ₂	NCl ₃
	Concentratii [mg/l], (2h)				Concentratii [mg/l], (6h)			
1		0,8	0,1			0,75	0,15	
2		1,2	0,45			1,1	0,5	
3		1,6	1			1,4	1,05	
4,18		1,7	1,5	0		1,5	1,6	0
5	0	1,3	2,3	0,3		1,2	2,1	0,1
6	0,05	1,2	1,7	0,4	0	0,8	1,5	0,15
7	0,24	0,05	1,1	0,45	0,15	0	0,5	0,2
7.6	0,5	0	0,5	0,7	0,3		0,3	0,35
8	0,6		0,7	0,8	0,3		0,4	0,5
10	2,5		0,4	1,1	2,4		0,25	0,36

Tabelul 58. Evolutia compusilor clorigeni in functie de rapoartele masice clor: amoniac R [mg/l:mg/l], la 1 si 6 ore dupa amestecul reactivilor, pH=6,0 si 20°C.

R	Cl ₂	NH ₂ Cl	NHCl ₂	NCl ₃	Cl ₂	NH ₂ Cl	NHCl ₂	NCl ₃
	Concentratii [mg/l], (1h)				Concentratii [mg/l], (6h)			
2:2		1,6	0,3			1,45	0,32	
4:2		2,6	0,9			2,3	1,1	
6:2		3,5	2,05	0		3,1	2,4	0
8,36:2		3,6	3,4	0,35		2,8	3,3	0,4
10:2	0,1	2,5	3,6	0,7	0	1,6	3,4	0,46
12:2	1,5	0	1,1	0,7	1,5	0	0,45	0,3
14:2	2,5		1,6	0,85	2,6		0,52	0,36
15,2:2	3,1		1,4	1,2	3,5		0,35	0,5
16:2	4,5		1,4	1,4	5,1		0,25	0,65

1. Analiza procesului de breakpoint la pH=6.125

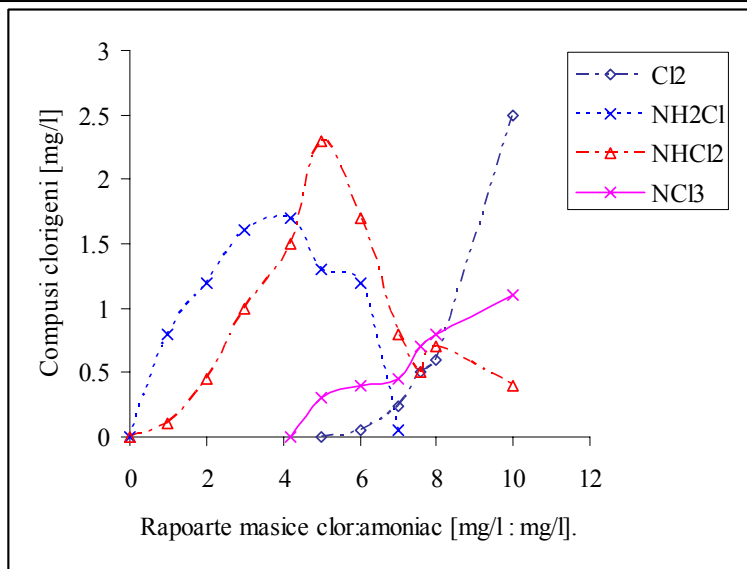


Figura 91. Dependentele concentratiilor compusilor clorigeni de rapoartele masice 1:1-10:1 (mg/l:mg/l), la 2 ore dupa amestecul reactivilor, pH=6,0 si 20°C.

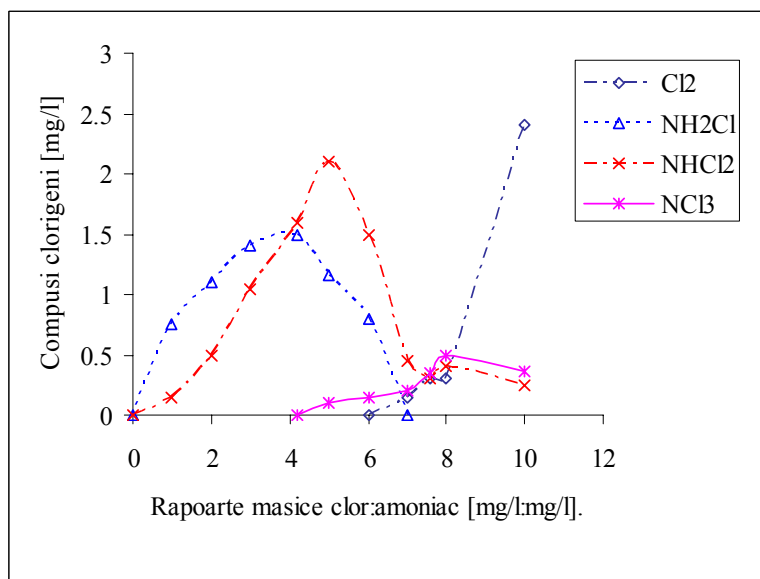


Figura 92. Dependentele concentratiilor compusilor clorigeni de rapoartele masice 1:1-10:1 (mg/l:mg/l), la 6 ore dupa amestecul reactivilor, pH=6,0 si 20°C.

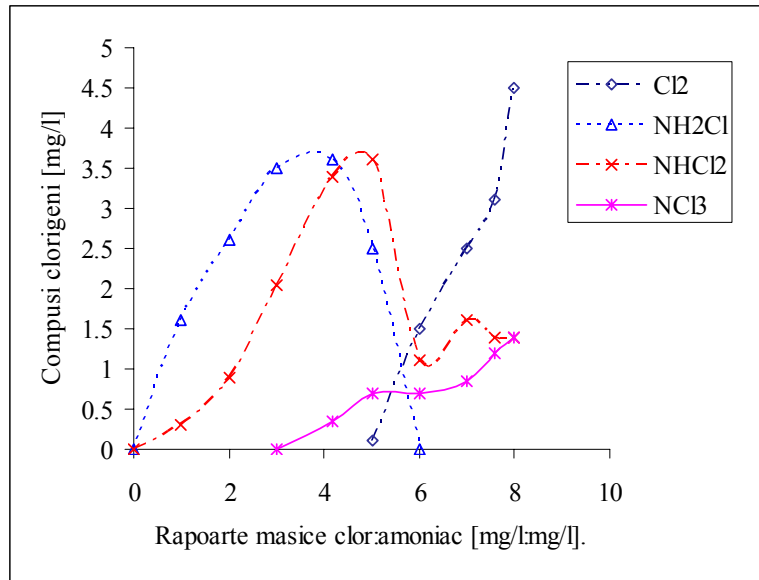


Figura 93. Dependentele concentratiilor compusilor clorigeni de rapoartele masice 2:2-16:2 (mg/l:mg/l), la 1 ora dupa reactivilor, pH=6,0 si 20°C.

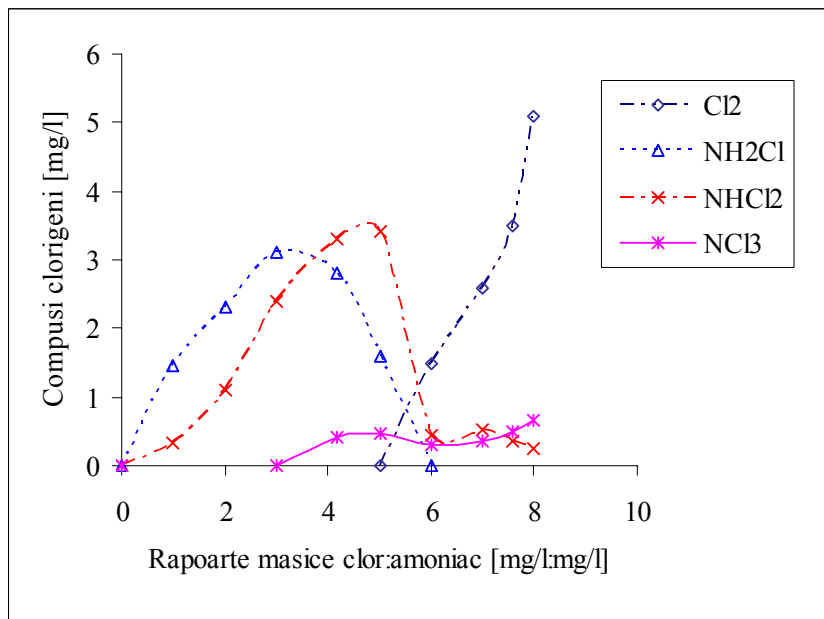


Figura 94. Dependentele concentratiilor compusilor clorigeni de rapoartele masice 2:2-16:2 (mg/l:mg/l), la 6 ore dupa amestecul reactivilor, pH=6,0 si 20°C.

2. Analiza procesului de breakpoint la pH=7,0

2. ANALIZA PROCESULUI DE BREAKPOINT LA pH=7,0

La pH=7,0, distributia compusilor clorigeni in functie de conditiile experimentale este diferita de cea observata la pH=6,0, tabelele 59 si 60. Pana la raportul 5:1, specia dominanta a fost monocloramina, 2,9 mg/l, iar incepand cu 6:1, dicloramina, 1,7 mg/l. Tricloramina s-a format in concentratii reduse, 0,15-0,50 mg/l.

In conditiile cresterii concentratiilor clorului, pentru $R \geq 7,6:1$ a avut loc oxidarea completa a monocloraminei la o ora dupa amestecul reactivilor, figura 95. Dupa 6 ore, datorita reactiilor de oxidare si hidroliza pentru dicloramina si tricloramina, s-au determinat concentratii minime, 0,1-0,16 mg/l si respectiv 0,18-0,28 mg/l, figura 96.

La concentratii mai mari ale reactantilor, seria de rapoarte 2:2-16:2, monocloramina a fost oxidata total incepand cu $R \geq 12:2$, dupa 60 de minute, figura 97. La 4 ore dupa amestecul solutiilor de clor si amoniac, concentratiile dicloraminei si ale tricloraminei au fost 0,44 mg/l si respectiv 0,16 mg/l, sub maximele admise pentru apa potabila, figura 98.

Tabelul 59. Evolutia compusilor clorigeni in functie de rapoartele masice clor: amoniac, R [mg/l:mg/l], la 1 si 6 ore dupa amestecul reactivilor, pH = 7,0 si 20°C.

R	Cl ₂	NH ₂ Cl	NHCl ₂	NCl ₃	Cl ₂	NH ₂ Cl	NHCl ₂	NCl ₃
	Concentratii [mg/l] (1h)				Concentratii [mg/l] (6h)			
1		0,85	0,08			0,8	0,05	
2		1,5	0,3			1,4	0,3	
3		2,26	0,47			2,1	0,45	
4,18		2,9	0,75			2,5	1	0
5	0	2,6	1,35			2,2	1,1	0,15
6	0,26	1,5	1,7	0	0	0,76	1,6	0,2
7	0,45	0,14	0,88	0,15	0,23	0	0,24	0,25
7.6	0,7	0	0,62	0,32	0,4		0,16	0,26
8	1,04		0,57	0,37	0,72		0,12	0,28
10	2,52		0,43	0,5	2,3		0,1	0,18

Tabelul 60. Evolutia compusilor clorigeni in functie de rapoartele masice clor:amoniac, R [mg/l:mg/l], la 1 si 4 ore dupa amestecul reactivilor, pH = 7,0 si 20°C.

R	Cl ₂	NH ₂ Cl	NHCl ₂	NCl ₃	Cl ₂	NH ₂ Cl	NHCl ₂	NCl ₃
	Concentratii [mg/l] (1h)				Concentratii [mg/l] (4h)			
2:2		1,65	0,15			1,6	0,2	
4:2		3,1	0,5			2,6	0,55	
6:2		4,5	0,8			3,7	0,75	
8,36:2		4,8	1,7	0		4,2	1,8	0
10:2	0	1,56	0,34	0,2	0	1,35	0,2	0,12
12:2	1,26	0	0,55	0,4	0,63	0	0,44	0,16
14:2	1,1		0,82	1,2	1,05		0,4	0,2
15,2:2	2,44		0,5	0,56	2,32		0,36	0,26
16:2	2,76		0,35	0,36	2,7		0,18	0,16

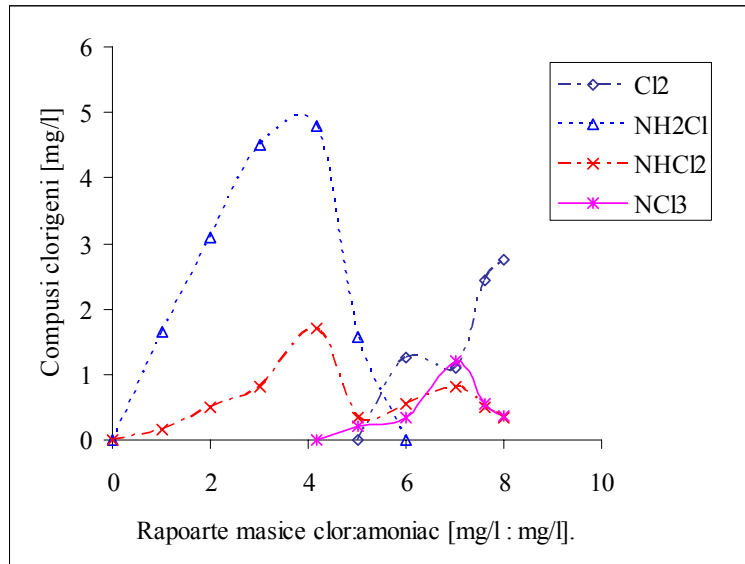


Figura 95. Dependentele concentratiilor compusilor clorigeni de rapoartele masice 1:1-10:1 (mg/l:mg/l), la 1 ora dupa amestecul reactivilor, pH=7,0 si 20°C.

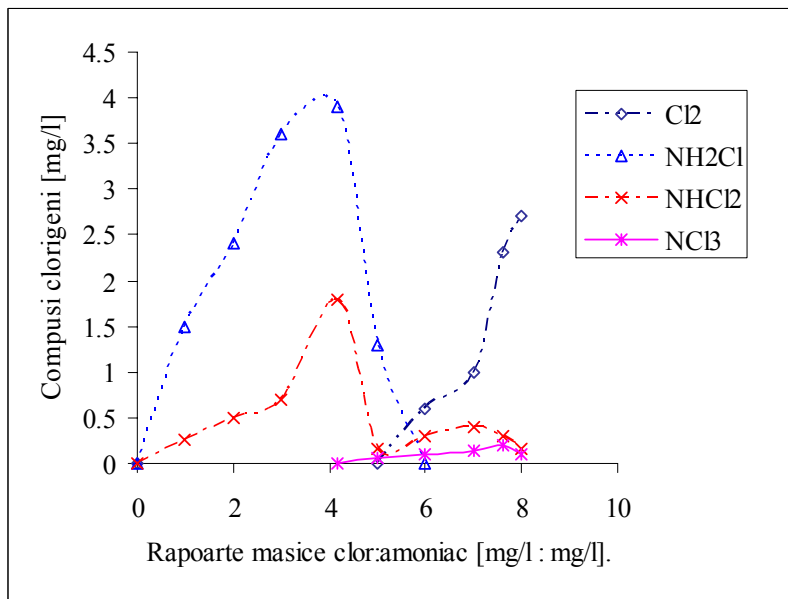


Figura 96. Dependentele concentratiilor compusilor clorigeni de rapoartele masice 1:1-10:1 (mg/l:mg/l), la 6 ore dupa amestecul reactivilor, pH=7,0 si 20°C.

2. Analiza procesului de breakpoint la pH=7.129

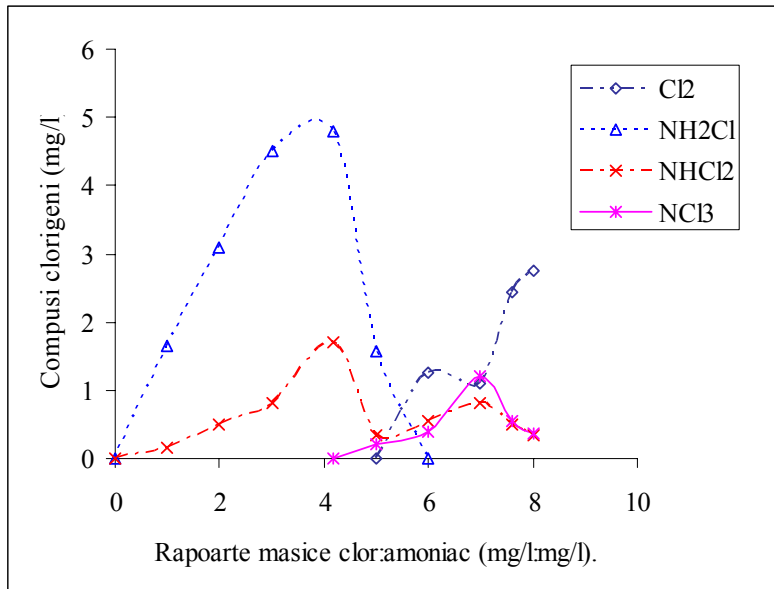


Figura 97. Dependentele concentratiilor compusilor clorigeni functie de rapoartele masice 2:2-16:2 (mg/l:mg/l), la 1 ora dupa amestecul reactivilor, pH=7,0 si 20°C.

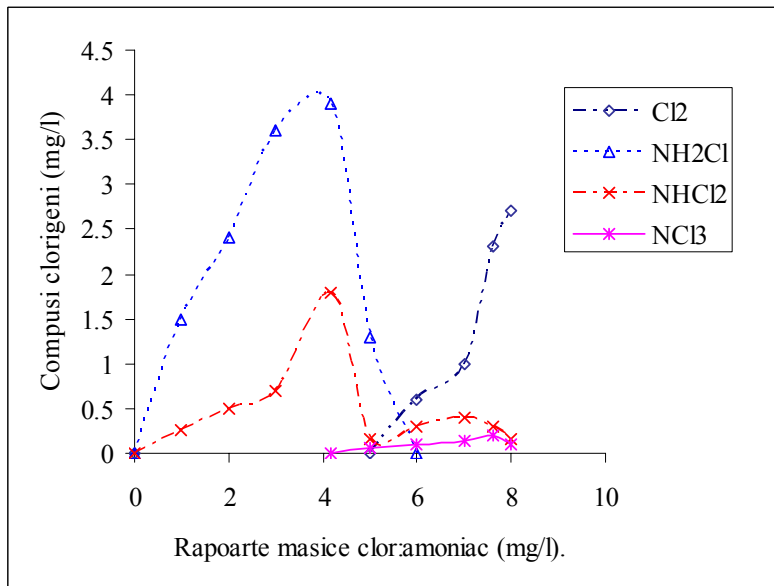


Figura 98. Dependentele concentratiilor compusilor clorigeni de rapoartele masice 2:2-16:2 (mg/l:mg/l), la 6 ore dupa amestecul reactivilor, pH=7,0 si 20°C.

3. ANALIZA PROCESULUI DE BREAKPOINT LA pH = 8,0

Evolutia procesului de breakpoint dupa 30 minute si 2 ore de la prepararea probelor este prezentata in tabelele 61 si 62. La pH=8,0, dicloramina si tricloramina s-au format in concentratii minime. Oxidarea completa a monocloraminei a avut loc pentru raportul 7,6:1, la 30 de minute dupa amestecul reactivilor, cand in solutie s-au aflat clorul liber, 0,60 mg/l si dicloramina, 0,40 mg/l, figura 99. Tricloramina s-a format ulterior, iar dupa 4 ore s-au determinat 0,10 mg/l tricloramina, figura 100.

Similar rezultatelor obtinute la pH=6,0 si 7,0, la concentratii mai mari ale reactantilor, oxidarea monocloraminei a avut loc pentru R =1 2:2 in 30 de minute. In continuare a avut loc variatia decedenta a NHCl_2 si NCl_3 , figurile 101 si 102.

Tabelul 61. Evolutia compusilor clorigeni in functie de rapoartele masice clor: amoniac, R [mg/l:mg/l] la 1 si 4 ore dupa amestecul reactivilor, pH=8,0 si 20°C.

R	Cl ₂	NH ₂ Cl	NHCl ₂	Cl ₂	NH ₂ Cl	NHCl ₂	NCl ₃
	Concentratii [mg/l] (0,5h)			Concentratii [mg/l] (4h)			
2		1,74	0,05		1,69	0,05	
3		2,48	0,16		2,44	0,15	
4,18		3,22	0,3		3	0,2	
5	0,07	2,74	0,43		2,3	0,25	
6	0,16	2,1	0,43	0	1,63	0,2	0
7	0,42	0,8	0,5	0,1	0,26	0,17	0,05
7,6	0,6	0	0,4	0,3	0	0,14	0,1
8	1,1		0,37	0,75		0,08	0,2
10	2,4		0,32	2,25		0,05	0,15

Tabelul 62. Evolutia compusilor clorigeni in functie de rapoartele masice clor: amoniac, R [mg/l:mg/l] la 0,5 si 2 ore dupa amestecul reactivilor, pH=8,0 si 20°C.

R	Cl ₂	NH ₂ Cl	NHCl ₂	NCl ₃	Cl ₂	NH ₂ Cl	NHCl ₂	NCl ₃
	Concentratii [mg/l] (0,5h)				Concentratii [mg/l] (2h)			
2:2		1,6	0,1			1,56	0,08	
4:2		3,2	0,2			3,1	0,15	
6:2		4,8	0,35			4,73	0,25	
8,36:2	0	3,35	0,65	0		3	0,5	0
10:2	0,12	1,2	0,38	0,21	0	0,8	0,23	0,18
12:2	1,4	0	0,5	0,3	1,35	0	0,35	0,14
14:2	3,1		0,7	0,35	2,9		0,43	0,22

3. Analiza procesului de breakpoint la pH=8.131

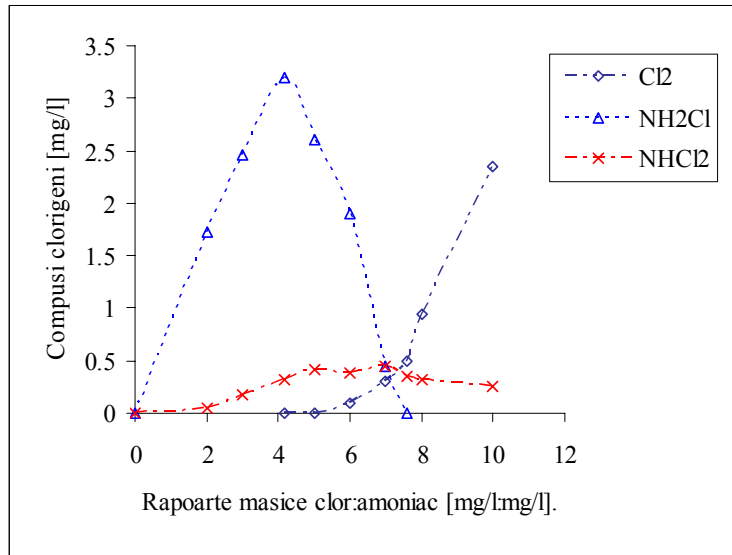


Figura 99. Dependentele concentratiilor compusilor clorigeni de rapoartele masice 2:1-10:1 (mg/l:mg/l), la 0,5 ore dupa amestecul reactivilor, pH=8,0 si 20°C.

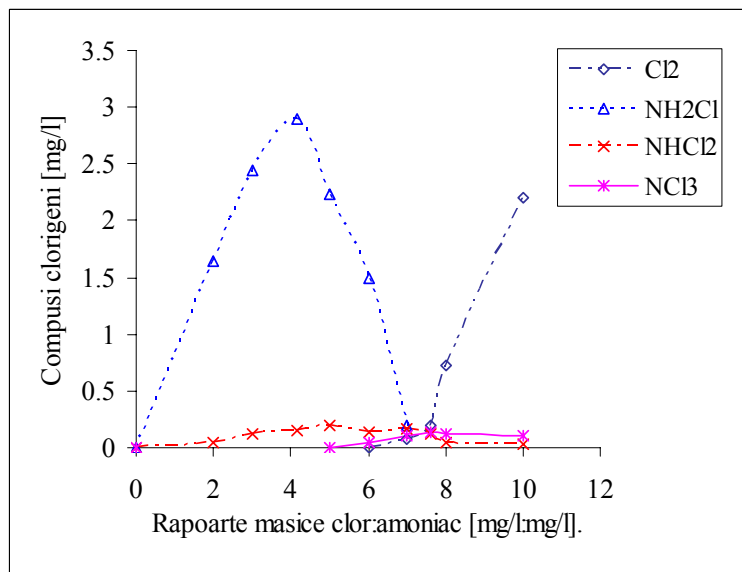


Figura 100. Dependentele concentratiilor compusilor clorigeni de rapoartele masice 2:1-10:1 (mg/l:mg/l), la 4 ore dupa amestecul reactivilor, pH=8,0 si 20°C.

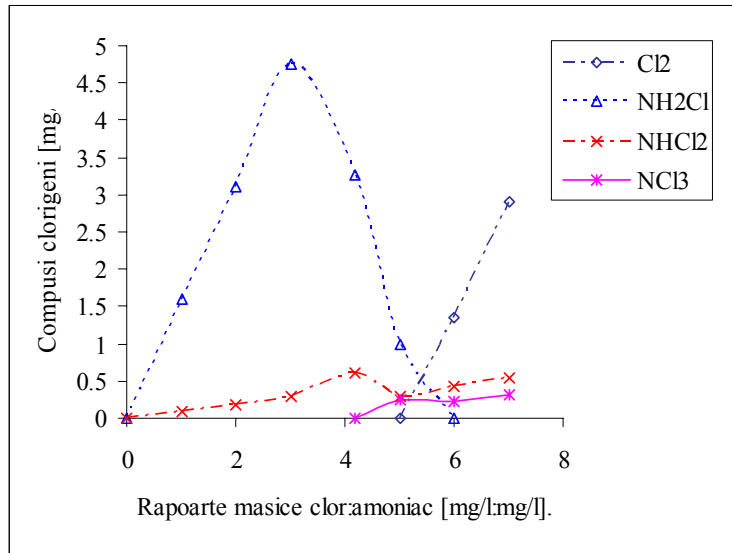


Figura 101. Dependentele concentratiilor compusilor clorigeni de rapoartele masice 2:2-14:2 (mg/l:mg/l), la 0,5 ore dupa amestecul reactivilor, pH=8,0 si 20°C.

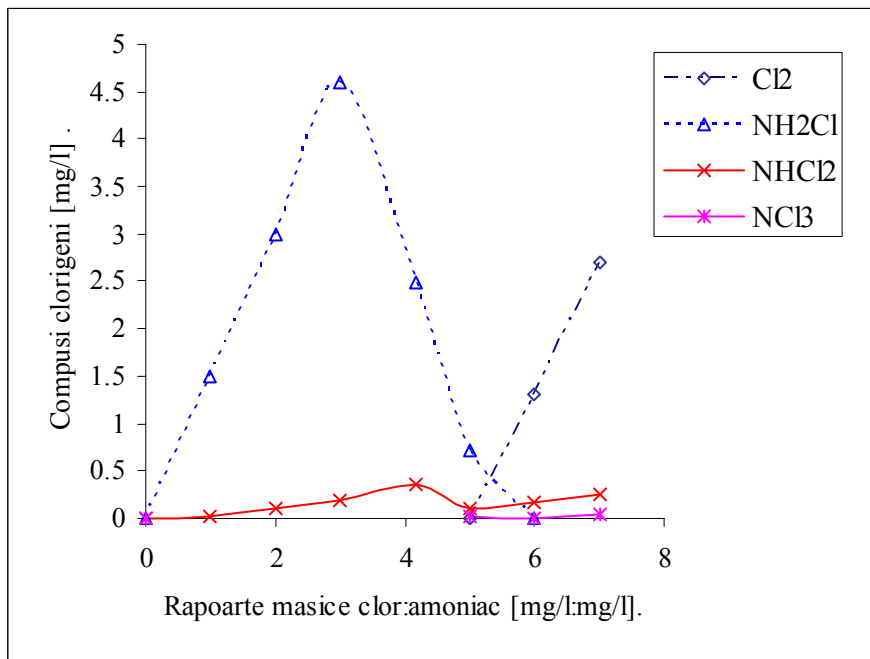


Figura 102. Dependentele concentratiilor compusilor clorigeni de rapoartele masice 2:2-14:2 (mg/l:mg/l), la 2 ore dupa amestecul reactivilor, pH=8,0 si 20°C.

4. CONCLUZII

Clorinarea la breakpoint este un proces combinat, care consta in tratarea apelor cu clor si cloramine, urmata oxidarea avansata a acestora si tratarea ulterioara cu clor.

Din analiza evolutiei concentratiilor cloraminelor formate si a clorului rezidual in functie de timp, a rezultat ca incepand cu rapoartele masice 6:1 si 10:2 monocloramina a fost oxidata cu clor si cu dicloramina, dicloramina a fost oxidata de tricloramina, iar ambele au hidrolizat partial. De asemenea, o parte din amoniacul introdus a fost oxidat de clor.

Raportul masic la care a inceput procesul de breakpoint a fost cel corespunzator oxidarii complete a monocloraminei. El a fost dependent de pH si concentratiile reactantilor. La $\text{pH} = 6,0$ si seria de rapoarte 1:1-10:1, oxidarea NH_2Cl a avut loc pentru $R \geq 7,6:1$, la 2 ore dupa amestecul solutiilor de clor si amoniac. Procesul a fost finalizat dupa 6 ore, cand NHCl_2 si NCl_3 s-au aflat in concentratii minime de 0,25-0,50 mg/l si respectiv 0,20-0,50 mg/l, in prezenta clorului rezidual, 0,10-2,3 mg/l. Rezultate similare au fost obtinute pentru seria de rapoarte masice 2:2-16:2, incepand cu $R \geq 12:2$.

La $\text{pH}=7,0$ procesul s-a realizat incepand la rapoartele 7,6:1, 12:2 si a avut loc in 6 si respectiv 4 ore. Mediul bazic a influentat favorabil procesul de breakpoint, care s-a redus la 4 si respectiv 2 ore, pentru cele doua serii de rapoarte studiate.

Pentru tratarea apelor in scop potabil este optima utilizarea conditiilor care asigura oxidarea avansata a cloraminelor si prezenta clorului rezidual in concentratii mai mici de 0,50 mg/l, care in variantele studiate s-au realizat pentru rapoartele masice 7,6:1 si 8:1.

CAPITOLUL XII PROCESUL DE CLORAMINARE

1. MODUL DE LUCRU

Pentru a studia influența unor parametri cum sunt conținutul organic, pH-ul și raportul masic clor:amoniac asupra formării compusilor organici dizolvați, au fost preparate soluții de acizi humici (Fluka) în apă distilată, având concentrațiile 2, 5, 10, 15, 20, 25 și 30 mg/l, la pH=7,0. În prima serie de experimente, în aceste soluții s-au introdus succesiv clor și amoniac din soluțiile stoc, pentru a realiza raportul masic 4,18:1 (mg/l:mg/l), iar într-o serie similară numai clor, 4,18 mg/l. După 4 ore de contact, au fost analizați indicatorii clor organic volatil (VOCI) și nevolatil (NVOCI).

În a doua serie de experimente, a fost investigată influența pH-ului asupra formării clorului organic în probe conținând aceeași încărcare organică, 30 mg/l compusi humici, la 5 valori ale pH-ului: 6, 7, 8, 9 și 10 (tampon hidroxid de sodiu și fosfat monopotasic), atât cu același raport masic clor:amoniac cât și numai cu clor. Indicatorii clor organic volatil și nevolatil au fost de asemenea analizați după 4 ore [176,177]

Pentru a determina influența concentrației monocloraminei asupra formării clorului organic dizolvat, 6 probe conținând 10,0 mg/l compusi humici au fost tratate cu 4,18 mg/l clor timp de 30 minute. Clorul rezidual determinat după 30 minute, a fost 1,5 mg/l. În probe s-a introdus soluție de clorura de amoniu, pentru a realiza rapoartele masice clor:amoniac, 1:1; 2:1; 3:1; 4,18:1; 5:1; 6:1. După 4 ore au fost analizați indicatorii: monocloramina, dicloramina, clor organic volatil și nevolatil.

În ultima serie de experimente, pentru a evidenția formarea clorului organic dizolvat în probe înainte de introducerea amoniacului, într-un set de 5 soluții conținând 10 mg/L compusi humici și 4,18 mg/l clor, la pH=7,0, a fost determinată formarea clorului organic dizolvat în funcție de timp, după 5, 10, 20, 30 și 60 de minute.

Pentru analiza clorului organic volatil și nevolatil a fost utilizată metoda pirolizei [178,179].

2. INFLUENȚA CONȚINUTULUI DE ACIZI HUMICI. ȘI A pH-ULUI

Influența conținutului organic din probele de apă asupra formării compusilor organici clorurați volatili și nevolatili, în prezența cloraminelor și a clorului este redată în figurile 103 și 104. Formarea clorului organic a fost dependentă atât de concentrațiile compusilor humici cât și de speciile clorului prezente în apă.

În prezența cloraminelor, concentrația maximă de clor organic volatil a fost 0,024 mg/l, iar în prezența clorului, 0,105 mg/l, pentru 30 mg/l compusi humici. Clorul organic nevolatil a prezentat o situație similară, 0,19 mg/l în procesul de cloraminare și 0,58 mg/l în cel de clorinare. Clorul organic atât volatil cât și nevolatil format datorită tratării probelor cu clor a fost substanțial mai mare decât cel rezultat prin cloraminare, de 2,0-5,1 și respectiv 2,0-3,05 ori. Atât în procesul de clorinare cât și de cloraminare, concentrațiile clorului organic nevolatil s-au diminuat cu creșterea pH-ului, iar valorile maxime s-au format în intervalul de pH=6,0-7,5,

2. Influenta continutului de acizi humici si a timpului de contact 135

figurile 105 si 106. Pentru compusii volatili, evolutia a fost diferita: concentratiile maxime s-au format la pH=7,5-8,5, in continuare avand loc diminuarea lor.

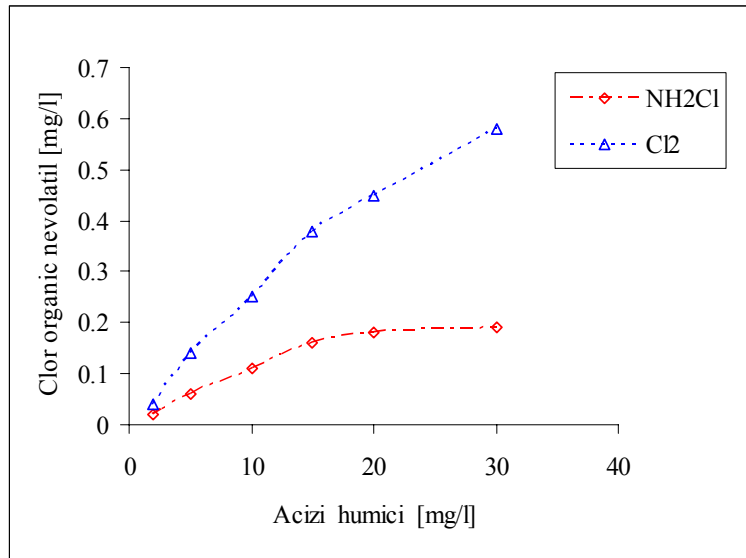


Figura 103. Dependentele concentratiei clorului organic volatil de concentratiile acizilor humici tratati cu clor si cloramine

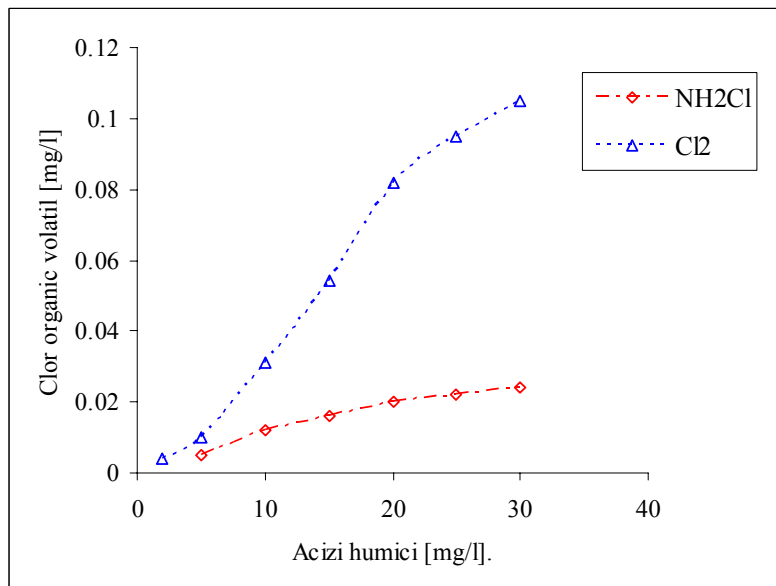


Figura 104. Dependentele concentratiei clorului organic volatil de concentratiile acizilor humici tratati cu clor si cloramine

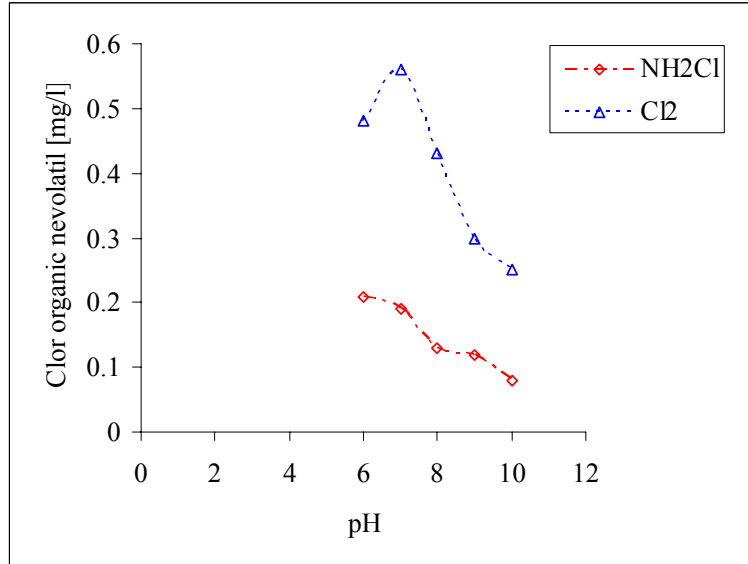


Figura 105. Dependentele concentratiei clorului organic nevolatil de pH la tratarea acizilor humici cu clor si cloramine

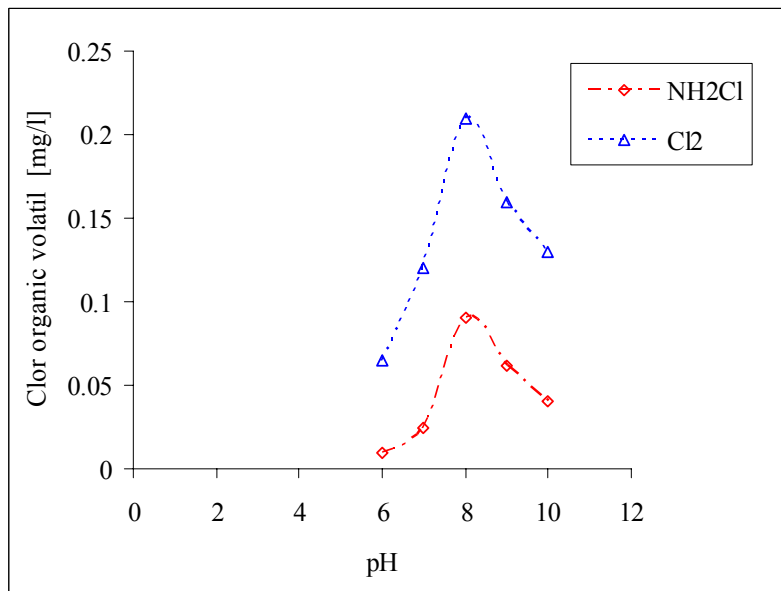


Figura 106. Dependentele concentratiei clorului organic volatil de pH la tratarea acizilor humici cu clor si cloramine

3.INFLUENTA CONCENTRATIEI CLORAMINELOR SI A TAMPULUI DE CONTACT

In probele tratate intai clor, 4,18 mg/l timp de 30 de minute si ulterior cu monocloramina si dicloramina, concentratiile compusilor organici clorurati formati dupa 4 ore, au prezentate variatii minime, tabelul 64. Concentratiile diferite ale NH_2Cl au avut influenta minima asupra formarii clorului volatil, indicand capacitate de clorurare redusa.

Pentru a determina clorul organic format in probe prin tratarea cu clor, anterior introducerii cloraminelor, a fost analizata formarea clorului organic in functie de timp in intervalul 5-60 de minute, tabelul 64. Concentratiile determinate dupa 30 de minute au fost apropiate de cele rezultate prin tratarea combinata cu clor si cloramine din exemplul anterior, timp de 4 ore.

Tabelul 63. Influenta concentratiei cloraminelor asupra formarii clorului organic volatil si nevolatil in probe continand 10 mg/l compusi humici.

Indicator, mg/l	Rapoarte masice clor:ammoniac (mg/l:mg/l)					
	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
	Concentratii, mg/l					
NH_2Cl	0,2	0,68	1,05	1,3	1,4	1,4
NHCl_2	0,0	0,10	0,20	0,25	0,3	0,5
NVOCI	0,12	0,135	0,15	0,15	0,16	0,163
VOCl	0,015	0,015	0,016	0,017	0,018	0,018

Tabelul 64 .Influenta timpului de contact asupra formarii clorului organic volatil si nevolatil, in proba continand 10 mg/l compusi humici tratata cu clor.

Indicator, mg/l	Timp, minute				
	5	10	20	30	60
NVOCI	0,030	0,080	0,120	0,140	0,21
VOCl	0,010	0,012	0,015	0,016	0,027

4.CONCLUZII

Rezultatele obtinute privind formarea comparativa a compusilor organici clorurati volatili si nevolatili, la tratarea comparativa a unor solutii de acizi humici cu monocloramina si clor timp de 4 ore, la $\text{pH}=7,0$ au aratat ca acesti compusi s-au format in concentratii mai mici de 2-5,1 ori si respectiv 2,-3.05 ori in cazul utilizarii monocloraminei.

Atat in procesul de cloraminaie cat si de clorinare, concentratiile clorului organic nevolatil s-au diminuat cu cresterea pH -ului, iar valorile maxime s-au obtinut pentru $\text{pH} = 6-7,5$. Pentru compusii volatili, concentratiile maxime s-au format in domeniul de $\text{pH} = 8-9$. A fost evidentiata capacitatea redusa de clorurare a monocloraminei.

CAPITOLUL XIII

TEHNOLOGII ORIGINALE PROPUSE PENTRU TRATAREA APELOR

1. TRATAREA APELOR DE SUPRAFATA PRIN APLICAREA SECVENTIALA A CLORINARII SI CLORAMINARII

A. Procesul de clorinare si cloraminare secventiala, bazele teoretice

Tehnologia consta in utilizarea combinata a clorului si monocloraminei pentru tratarea apelor de suprafata in scop potabil, urmarind reducerea formarii compusilor organici clorurati, volatili si nevolatili. Aspectul de noutate se refera la sinteza monocloraminei in doua etape, procedeu nedescris in literatura de specialitate.

Tehnologia de tratarea apelor de suprafata este brevetata si consta din urmatoarele faze:

preclorinare cu doze de 1,0-1,5 mg/l clor timp de 10 minute, coagulare cu 2,5-3,0 mg/l (Al^{3+}) sulfat de aluminiu si decantare 1 ora, postclorinare etapa 1 cu 2,0-2,5 mg/l clor 1 ora, cloraminare partiala cu 0,5-1,0 mg/l amoniac 10-30 min, postclorinare etapa 2 cu 0,60 -1,0 mg/l clor care asigura cloraminarea finala.

Datorita utilizarii exclusive a clorului in procesele de tratare, prin reactii de substitutie, aditie si oxidare ale acestuia cu substantele organice dizolvate in apele naturale se formeaza compusi organici clorurati, care in multe cazuri depasesc valorile admise. Acesti compusi potential toxici, sunt cunoscuti sub denumirea globala de compusi organici halogenati adsorbabili (AOX), parametru constituit din doua fractiuni, volatila si nevolatila, cu denumirile de VOX, respectiv NVOX. Ele reprezinta in cea mai mare parte clorul legat organic volatil (purjabil) VOCl si nevolatil (nepurjabil) NVOCl. Compusii volatili, sunt formati in principal din trihalometani. Concentratiile trihalometanilor in apele potabile sunt de la cateva micrograme la 1,0 mg/l, in cazul apelor de suprafata care au concentratii mari ale carbonului organic, pina la 20,0 mg/l. Valorile parametrului AOX nu sunt inca normate pentru apele tratate in scop potabil; se estimeaza ca sunt de 2-8 ori mai mari decat cele ale compusilor organici halogenati volatili. Concentratia maxim admisa in tara pentru trihalometani in apa potabila este de 0,100 mg/l, fiind depasita in multe cazuri prin tehnologiile de tratare actuale.

Formarea produsilor mentionati este dependenta de: concentratiile compusilor humici din ape, dozele de clor aplicate, modul de tratare si pH-ul apei. Pentru rezolvarea problemelor datorate prezentei acestor clase de compusi care se formeaza in ape prin aplicarea procedeelor clasice de tratare, s-au dezvoltat tehnologii specifice. Asigurarea dezinfectantului rezidual secundar sub forma de monocloramina, care are potential de clorurare mai redus decat clorul si stabilitate mai mare reprezinta o metoda in extindere, in unele tari industrializate.

Monocloramina este produsa in apa prin reactia clorului liber cu amoniacul. Sinteza monocloraminei in procesele de potabilizare se realizeaza in prezent prin trei variante, diferite privind modul de introducere a reactivilor in apa:

1. clorinare (10-30 min.), urmata de introducerea amoniacului;

1. Tratarea apelor de suprafata 139

2. introducerea simultana a clorului si amoniacului in apa (tratare concurenta);
3. introducerea amoniacului in apa urmata de introducerea clorului, dupa 1-2 minute (amonoliza).

Inventia se refera la o metoda de tratare a apelor de suprafata prin aplicarea sintezei secventiale a monocloraminei in doua etape, dupa cum urmeaza:

-clorinarea apei cu doze de clor care dupa 10-30 minute asigura concentratii ale clorului liber ce permit formarea monocloraminei corespunzatoare unui raport masic clor: amoniac din intervalul 2,5:1-3:1 (mg/l:mg/l);

-introducerea amoniacului necesar pentru formarea monocloraminei pentru raportul masic clor:amoniac 4,18:1;

-dupa 30-45 minute se introduce clorul necesar pentru a reactiona cu amoniacul nereactionat in raportul masic 2.5:1-3:1.

Scopul inventiei este maximizarea formarii monocloraminei si minimizarea formarii dicloraminei prin reducerea concentratiilor amoniacului nereactionat, diminuarea procesului de formare a compusilor organici clorurati volatili si nevolatili, pentru incadrarea parametrilor mentionati in legislatia nationala si internationala [180-184].

.Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- utilizarea cloraminelor in locul clorului rezidual, previne in mare masura formarea compusilor organici clorurati in procesul de tratare;
- reducerea numarului total de bacterii si colifomi, cloraminele asigurand efecte bactericide;
- elimina gustul si mirosul neplacut, care rezulta din clorinarea fenolilor si a altor compusi organici;
- asigura eliminarea dezvoltarii biologice in bazinele de decantare si in conducte;
- necesita instalatii accesibile din punct de vedere al costurilor;
- realizeaza protectia sistemelor de distributie impotriva contaminarii microbiene;
- reducerea coroziunii datorate clorului liber;
- obtinerea unei cantitati maxime de monocloramina, stabila in timp.

Rezultatele obtinute privind modul de preparare a monocloraminei descris mai sus, atat in apa distilata cit si in probe de apa de suprafata, au confirmat cresterea randamentului la sinteza monocloraminei in doua etape, comparativ cu variantele aplicate in prezent.

B. Clorinarea si cloraminarea secventiala aplicate unor probe de ape de suprafata

a. Cloraminarea secventiala aplicata unor probe de apa distilata

Pentru sinteza monocloraminei intr-o singura etapa, la doua rapoarte masice clor:amoniac 3:1 si 4,18:1, s-a procedat in modul urmat: in probe de apa distilata s-au introdus succesiv clor 3,0 mg/l si amoniac 1,0 mg/l; respectiv, clor 4,18 mg/l si amoniac 1,0 mg/l. Rezultatele obtinute la pH=7,1 (tampon) sunt prezentate in tabelul 65.

Pentru raportul 3:1 (mg/l:mg/l), la o 1 ora dupa amestecul reactivilor s-au determinat 2,3 mg/l NH_2Cl monocloramina, 0,50 mg/l NHCl_2 si 0,31 mg/l amoniac. Dupa 24 de ore, datorita reactiei de disproportinare a monocloraminei, concentratia ei a scazut cu 21,7%, iar cea a dicloraminei a avut variatii minime.

140 **Cap. XIII.** Tehnologii originale propuse pentru tratarea apelor

In cazul raportului masic 4,18 :1, in interval de 1 ora s-au format 2,7 mg/l monocloramina, iar dupa 24 ore concentratia s-a diminuat cu 22,2%.

Pentru formarea monocloraminei in doua etape, in probele de apa distilata s-au introdus clor 3,0 mg/l, iar apoi amoniac 1,0 mg/l; dupa 30 minute s-au introdus 1,18 mg/l clor care sa reactioneze cu amoniacul rezidual din prima etapa. In acest mod, in ambele etape raportul masic clor:amoniac a fost aprox. 3:1.

Concentratiile monocloraminei rezultate au fost mai mari atat dupa 1 ora cit si dupa 24 ore, decit cele obtinute prin introducerea intr-o singura etapa a 4,18 mg/l clor: 3,1 mg/l si respectiv 2,5 mg/l. Aceste valori mai mari cu 12,9 % si respectiv 16%, arata ca prin sinteza in doua etape succesive a NH_2Cl , utilizand raportului masic clor:amoniac 3:1, s-au obtinut concentratii mai mari iar amoniacul rezidual a avut valori minime, 0,05-0,12 mg/l.

Tabelul 65. Evolutia concentratiilor cloraminelor si amoniacului in probe de apa distilata la pH = 7,1, pentru doua rapoarte $\text{Cl}_2 : \text{NH}_3$, la 1h si 20 h dupa introducerea reactivilor.

$\text{Cl}_2 : \text{NH}_3$ [mg/l:mg/l]	$\text{Cl}_2 : \text{NH}_3$ [mmol:mmol]	Timp [h]	NH_2Cl [mg/l]	NHCl_2 [mg/l]	NH_3 [mg/l]
3:1 ^a	0,7:1,0	1	2,3	0,40	0,31
3:1 ^a	0,7:1,0	24	1,8	0,45	0,35
4,18:1 ^a	1,0:1,0	1	2,7	0,70	0,16
4,18:1 ^a	1,0:1,0	24	2,1	0,80	0,20
(3 + 1,18) :1 ^b	(0,7+0,3) :1,0	1	3,1	0,75	0,05
(3 + 1,18) :1 ^b	(0,7+0,3) :1,0	24	2,5	0,60	0,10

^a dozarea clorului intr-o singura etapa; ^b dozarea clorului in doua etape.

b. Cloraminarea secventiala aplicata unor probe de apa de suprafata

Experimente similare s-au efectuat cu trei probe de apa de suprafata recoltate din raul Bega. Probele de apa au fost caracterizate prin indicatorii:

incarcarea organica, exprimata prin consum chimic de permanganat de potasiu, CCO-Mn=15,0 mg/l, pH=7,3, turbiditate=14 NTU, cloruri=6,2 mg/l (1); CCO-Mn=10,5 mg/l, pH=7,5, turbiditate=16 NTU, cloruri= 5,1 mg/l (2); CCO-Mn=12,4 mg/l, pH=7,6, turbiditate= 22 NTU, cloruri= 8,4 mg/l (2).

Rezultatele obtinute privind distributia monocloraminei si dicloraminei, pentru rapoartele masice clor:amoniac 3:1 si 4,17 :1 (mg/l:mg/l) sunt prezentate in tabelele 66, 67 si 68. Pentru raportul masic clor:amoniac 3:1, monocloramina formata a avut valori apropiate in cazul probelor de apa, 2,0-2,2 mg/l, dupa timp de contact de o ora.

1. Tratarea apelor de suprafata 141

Tabel 66. Evolutia concentratiilor cloraminelor in proba de apa de suprafata (1) cu pH = 7,3, pentru doua rapoarte masice Cl₂:NH₃, la 1 si 24 ore dupa introducerea reactivilor.

Cl ₂ :NH ₃ [mg/l : mg/l]	Cl ₂ :NH ₃ [mmol:mmol]	Timp [h]	NH ₂ Cl [mg/l]	NHCl ₂ [mg/l]	NH ₃ [mg/l]
3:1 ^a	0,7:1,0	1	2,1	0,60	0,30
3:1 ^a	0,7:1,0	24	1,7	0,55	0,25
4,18:1 ^a	1,0:1,0	1	2,4	0,70	0,23
4,18:1 ^a	1,0:1,0	24	1,9	0,80	0,16
(3 + 1,18) :1 ^b	(0,7+0,3) :1,0	1	2,9	0,70	0,12
(3 + 1,18) :1 ^b	(0,7+0,3) :1,0	24	2,5	0,60	0,10

^adozarea clorului intr-o singura etapa; ^bdozarea clorului in doua etape.

Din analiza concentratiilor NH₂Cl determinate dupa 1h si 24 h, pentru raportul masic 4,17:1, a rezultat ca pentru ambele probe de apa de suprafata s-au format concentratii mai mari in varianta in care dozarea clorului necesar s-a realizat in doua etape. Acestea au fost superioare cu 17,2-20% dupa 1 ora de la introducerea reactivilor si 21,7-24% dupa 24 de ore valorilor obtinute prin sinteza intr-o singura etapa.

Tabelul 67. Evolutia concentratiilor cloraminelor in proba de apa de suprafata (2) cu pH = 7,5, pentru doua rapoarte masice Cl₂:NH₃, la 1 si 24 ore dupa introducerea reactivilor.

Cl ₂ :NH ₃ [mg/l : mg/l]	Cl ₂ :NH ₃ [mmol:mmol]	Timp, [h]	NH ₂ Cl, [mg/l]	NHCl ₂ [mg/l]	NH ₃ [mg/l]
4,18:1 ^a	1,0:1,0	1	2,0	1,2	0,2
4,18:1 ^a	1,0:1,0	24	1,6	0,6	0,1
(3 + 1,18) :1 ^b	(0,7+0,3) :1,0	1	2,5	0,8	0,1
(3 + 1,18) :1 ^b	(0,7+0,3) :1,0	24	2,1	0,5	0,05

^adozarea clorului intr-o etapa; ^bdozarea clorului in doua etape.

Tabelul 68. Evolutia concentratiilor cloraminelor in proba de apa de suprafata (3) cu pH = 7,6, pentru doua rapoarte masice Cl₂:NH₃, la 1 si 24 ore dupa introducerea reactivilor.

Cl ₂ :NH ₃ [mg/l : mg/l]	Cl ₂ :NH ₃ [mmol:mmol]	Timp, [h]	NH ₂ Cl, [mg/l]	NHCl ₂ [mg/l]	NH ₃ [mg/l]
4,18:1 ^a	1,0:1,0	1	2,2	0,9	0,22
4,18:1 ^a	1,0:1,0	24	1,8	0,7	0,1
(3 + 1,18) :1 ^b	(0,7+0,3) :1,0	1	2,7	0,7	0,1
(3 + 1,18) :1 ^b	(0,7+0,3) :1,0	24	2,3	0,60	0,05

^adozarea clorului intr-o etapa; ^bdozarea clorului in doua etape

c. Tehnologie pentru tratarea apelor de suprafata

Teste preliminare au aratat ca, in faza de preclorinare consumul clorului pentru probele de apa recoltate s-a situat in domeniul 0,50-1,5 mg/l, in timp de 10-30 minute.

In tabelul 69 se prezinta evolutia indicatorilor pentru proba de apa de suprafata (4) tratata prin tehnologia constand din fazele:

- preclorinarea (Cl_2) care asigura dezinfectia primara a apei, s-a efectuat cu 1,0 mg/l clor timp de 10 minute;
- coagularea (C) cu 3 mg/l (Al^{3+}) sulfat de aluminiu si decantarea o ora, au realizat separarea compusilor organici in proportie de 62%;
- postclorinare etapa 1 (Cl_2 1) cu 2,5 mg/l clor, a fost realizata simultan cu coagularea si decantarea;
- cloraminare partiala prin introducerea a 0,6 mg/l amoniac ($\text{NH}_3 + \text{Cl}_2$ 1) si filtrare pe nisip, in 10-30 minute;
- postclorinare etapa 2 (Cl_2 2) cu 0,6 mg/l clor care asigura cloraminarea finala ($\text{NH}_3 + \text{Cl}_2$ 2).

Dupa faza de postclorinare 1, clorul liber, 1,8 mg/l, a fost convertit in principal in monocloramina 1,5 mg/l si 0,25 mg/l dicloramina. Datorita clorului introdus in posclorinare 2, amoniacul nereactionat in faza anterioara a fost transformat de asemenea in cloramine, astfel ca dupa etapa a doua de formare a lor s-au determinat 1,9 mg/l NH_2Cl si 0,35 mg/l NHCl_2 .

Concentratiile trihalometanilor formati dupa preclorinare, 38,2 $\mu\text{g/l}$, au fost indepartate prin coagulare pina la 21,0 $\mu\text{g/l}$ (45,0%). In postclorinare etapa 1 ele s-au marit la 35,2 $\mu\text{g/l}$, iar dupa introducerea amoniacului si conversia clorului in monocloramina, procesul de formare a lor a devenit nesemnificativ, 1,8 $\mu\text{g/l}$.

Compusii organici clorurati adsorbabili AOCl au urmat variatia similara trihalometanilor: reducerea prin coagulare a concentratiei formate in preclorinare, cu 53,8 %; desi dupa postclorinare 1 se formeaza noi cantitati, procesul a devint neglijabil dupa sinteza monocloraminei; fractiunea volatila VOCl a avut valori apropiate de cele ale trihalometanilor.

Proba de apa de suprafata (5) a fost tratata in mod similar prin tehnologia propusa, tabelul 70:

- preclorinare (Cl_2) cu doza de 0,75 mg/l clor timp de 10 minute;
- coagulare (C) cu 2,5 mg/l (Al^{3+}) sulfat de aluminiu si decantare o ora, pentru separarea compusilor organici in proportie de 50 %;
- postclorinarea 1 (Cl_2 1) cu 2,0 mg/l clor, a fost realizata simultan cu coagularea si decantarea;
- cloraminare partiala cu 0,5 mg/l amoniac ($\text{NH}_3 + \text{Cl}_2$ 1) si filtrare pe nisip, timp de 10-30 min;
- postclorinare etapa 2 (Cl_2 2) cu 0,5 mg/l clor, pentru a asigura cloraminarea finala ($\text{NH}_3 + \text{Cl}_2$ 2).

Dupa postclorinare 1, 1,5 mg/l clor liber a fost convertit in principal in monocloramina 1,3 mg/l si 0,2 mg/l dicloramina. In postclorinare 2 s-a realizat etapa a doua de cloraminare, datorita amoniacului rezidual din prima etapa, rezultand in final, 1,6 mg/l NH_2Cl si 0,30 mg/l NHCl_2 .

Si in acest caz, dupa faza de cloraminare formarea compusilor clorurati in proba de apa a fost nesemnificativa. Monocloramina a devenit dezinfectantul principal, insotita de mici cantitati de dicloramina. Schema procesului tehnologic brevetat pentru tratarea apelor de suprafata este prezentata in figura 107 [184].

1. Tratarea apelor de suprafata 143

Concentratiile dicloraminei formate in ambele exemple, au fost de 2,2-2,6 ori mai mici decat valoarea maxim admisa, 0,80 mg/l.

Probele de apa de suprafata (4) si (5) tratate numai cu 5,0 mg/l clor timp de 3 ore, au prezentat valori mult mai mari pentru indicatorul clor organic adsorbabil (AOCl), 250 µg/l si respectiv 210 µg/l. Rezulta ca, tehnologia propusa pentru tratarea apei a redus potentialul de formare al acestui indicator cu 45,6% si respectiv 42,8%, pentru cele doua probe de apa.

Tabelul 69. Evolutia indicatorilor [mg/l] pentru proba de apa (4) tratata prin aplicarea secventiala a clorinarii si cloramarii

Indicatori	proba (4)	Cl ₂	C + Cl ₂ 1		NH ₃ + Cl ₂ 1	NH ₃ + Cl ₂ 2	Limite admise
CCOMn	12,0	11,3	4,5	4,3	4,3	4,3	5,0
Amoniac	0,01	-	-	-	0,18	0,05	0,5
Azotiti	0,01	-	-	-	-	-	0,05
Azotati	2,5	2,5	2,0	1,9	1,8	1,8	45,0
Cloruri	5,1	5,0	4,8	-	4,7	4,6	250,0
Turbiditate	25	24,0	4,0	4,0	3,9	2,8	≤ 5
Fier	0,10	0,10	-	-	-	-	0,2
Mangan	0,01	0,01	-	-	-	-	0,05
pH	7,5	7,4	7,3	7,3	7,2	7,2	6,5-8,0
Cl ₂ liber	-	0,2	0,1	1,5	0,1	-	0,50
NH ₂ Cl	-	-	-	-	1,5	1,9	-
NHCl ₂	-	-	-	-	0,25	0,35	-
AOCl	-	130,0	60,0	125,0	132,0	136,0	-
VOCl	-	48,0	25,0	43,2	60,0	62,0	-
THM	-	38,2	21,0	35,2	36,6	37,0	100,0

Tabelul 70. Evolutia indicatorilor [mg/l] pentru proba de apa (5) tratata prin aplicarea secventiala a clorinarii si cloramarii.

Indicatori	proba (5)	Cl ₂	C + Cl ₂ 1		NH ₃ + Cl ₂ 1	NH ₃ + Cl ₂ 2	Limite admise
CCOMn	7,2	7,0	3,5	3,5	3,4	-	5,0
Amoniac	0,01	-	-	-	0,13	0,02	0,5
Azotiti	0,01	-	-	-	-	-	0,05
Azotati	1,5	1,5	1,2	1,1	1,06	1,02	45,0
Cloruri	3,1	3,0	3,08	9,2	-	-	250,0
Turbiditate,	30,0	30,0	5,0	5,0	4,9	3,6	≤ 5
Fier	0,15	0,15	-	-	-	-	0,2
Mangan	0,01	0,01	-	-	-	-	0,05
pH	7,7	7,5	7,4	7,3	7,3	7,3	6,5-8,0
Cl ₂	-	0,25	0,05	1,4	0,1	-	0,50
NH ₂ Cl	-	-	-	-	1,3	1,6	-
NHCl ₂	-	-	-	-	0,20	0,30	-
AOCl	-	160,0	0,080	115,0	118,0	120,0	-
VOCl	-	55,0	34,0	50,0	66,0	70,0	-
THM	-	45,4	24,7	30,0	31,5	33,0	100,0

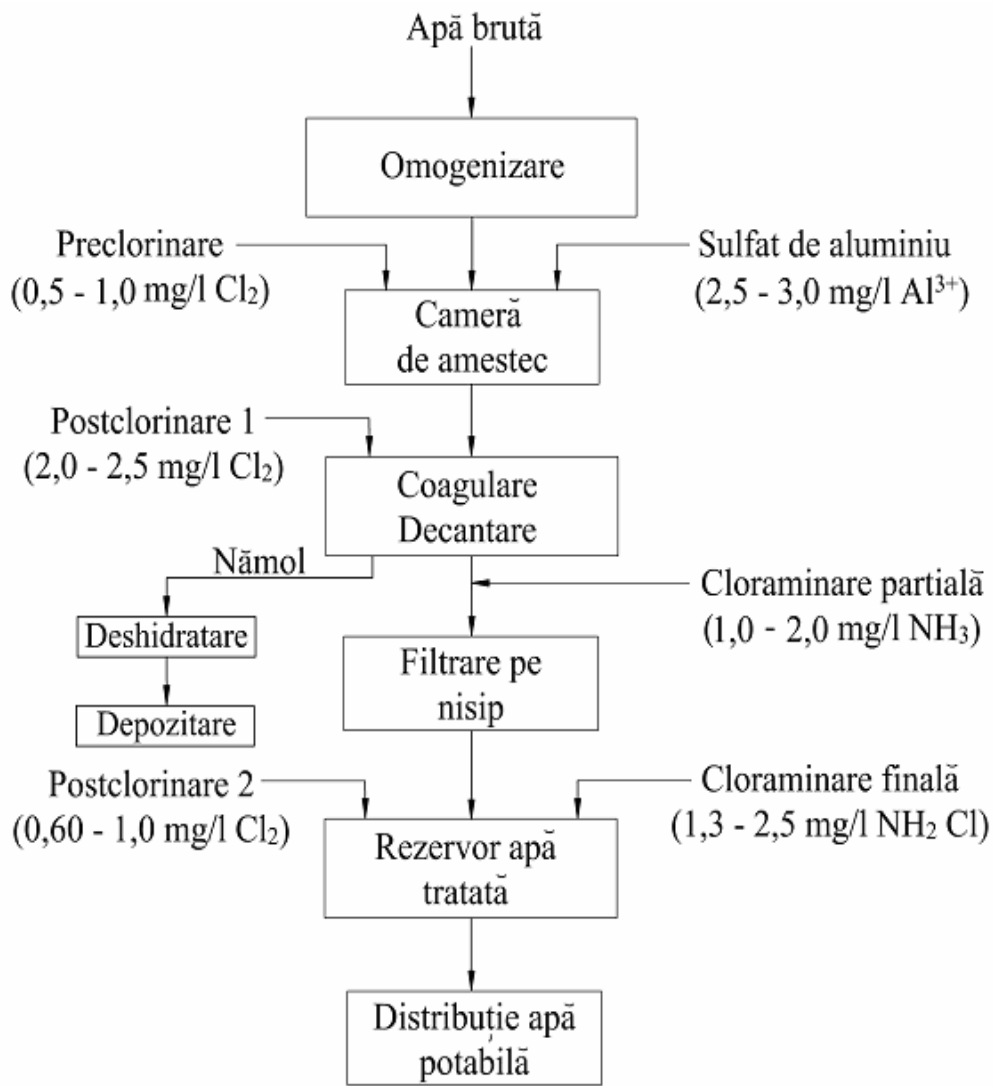


Figura 107. Schema tehnologiei brevetate pentru tratarea apelor de suprafață, prin aplicarea secvențială a clorinării și cloraminării.

C. Concluzii

Tehnologia de tratare a apelor de suprafata in scop potabil realizeaza formarea in concentratii maxime pentru monocloramina, minime pentru dicloramina, reduce potentialul de formare a compusilor organici clorurati, volatili si nevolatili si se aplica prin urmatoarele faze:

- *preclorinare* cu doze de 1,0-1,5 mg Cl₂/l si timp de contact 10 minute;
- *coagulare* cu Al₂(SO₄), cu doze de 2,5-3,0 mg Al³⁺/l urmata de *decantare* 1 ora;
- *postclorinare etapa 1* cu 2,0-2,5 mg Cl₂/l 1 ora;
- *cloraminare partiala* cu 0,5-1,0 mg/l amoniac, timp de contact 10-30 minute;
- *postclorinare etapa 2*, cu 0,60 -1,0 mg/l clor, care asigura *cloraminarea finala*.

Tehnologia asigura formarea cu randament maxim a monocloraminei, prin dozarea secventiala in doua etape a clorului necesar realizarii raportului molar clor:amoniac = 1:1. Concentratiile monocloraminei produse secvential sunt mai mari cu 17,2-20% dupa timp de contact de o ora si 21,7-24% dupa 24 ore, decit cele produse prin dozarea clorului necesar formarii ei intr-o singura etapa. De asemenea, dicloramina este formata in concentratii minime 0,30-0,35 mg/l.

Tehnologia permite reducerea formarii trihalometanilor dupa sinteza monocloraminei, la valori minime, 1,8-3,0 µg/l, prcum si a potentialului de formare a clorului organic adsorbabil cu 42,8- 46,5%.

2. TRATAREA APELOR DE ADANCIME CU BIOXID DE CLOR, CLOR SI MONOCLORAMINA URMATE DE FILTRARE PE ZEOLIT NATURAL

A. Oxidarea fierului si manganului, bazele teroretice

Inventia se refera la aplicarea fazelor de oxidare secventiala cu bioxid de clor si clor, a filtrarii pe zeolit indigen, pentru tratarea apelor de adancime in scop potabil, prin indepartarea avansata a fierului, manganului si conversia amoniului in monocloramina.

Metoda de tratare consta din fazele:

preoxidare cu 1,6-2,6 mg/l bioxid de clor (50% din concentratia stoichiometrica necesara oxidarii fierului si 25% din cea a manganului), timp de 5 minute, sub agitare lenta; *oxidare combinata* cu bioxid de clor 0,72 - 0,90 mg/l (75% din concentratia stoechiometrica pentru oxidarea manganului) si 2,0 - 2,5 mg/l clor, sub agitare lenta 30 minute; *decantare* o ora si *filtrarea* supernatantului cu debitul de 1,2 -1,5 l/h pe zeolit natural cu granulatia de 1 - 3 mm, in coloana cu inaltimea de 20 cm si diametrul interior de 2 cm.

Aspectele de noutate, nedescrise in literatura, constau in oxidarea avansata a ionilor de fier din ape de adancime cu bioxid de clor si clorit in faza de preoxidare, simultan cu oxidarea partiala a manganului, oxidarea avansata a manganului cu bioxid de clor si clorit in faza de oxidare combinata, cand prin introducerea clorului imediat dupa bioxidul de clor, are loc conversia ionilor de amoniu in monocloramina.

Dat fiind compozitia lor, tratarea apelor de adancime are particularitati specifice. Prezenta in concentratii variabile a fierului, manganului, amoniului, a

alcalinitatii si compusilor humici, creeaza probleme care nu pot fi solutionate totdeauna complet de tehnologiile existente. In plus, prin dezvoltarea metodelor si instrumentelor de analiza chimica si fizico-chimica, s-au evidentiat unele aspecte noi care pot aparea prin utilizarea proceselor actuale de tratare a apelor de adancime: formarea nitritilor, a cloraminelor organice, posibilitatea migrarii in sistemele de distributie a bacteriilor specifice fierului si manganului, care intensifica coroziunea si sunt un pericol potential pentru sanatate

. Depunerile datorate bacteriilor asociate manganului si fierului creaza probleme hidraulice datorita aglomerarilor din conducte, rezervoare, avand loc reducerea presiunii si cantitatii de apa, marirea costurilor de functionare

Recent s-a apreciat ca in doze mari manganul produce apatie, instabilitate, insomnie si anemia membrilor. Expunerea timp indelungat poate avea ca rezultat afectarea sistemului nervos; efecte similare se estimeaza si pentru fier.

Tratarea apelor de adancime in scop potabil se realizeaza in mod traditional prin aplicarea proceselor de aerare, filtrare si dezinfectie cu clor: ionii bivalenti de fier si mangan sunt oxidati la formele insolubile de hidroxid feric, bioxid de mangan si are loc indepartarea bioxidului de carbon agresiv. Oxidarea manganului nu se realizeaza complet in conditiile aplicate pentru fier: viteza de oxidare este mai mica, procesul necesita catalizatori, conditii redox si pH cel putin 7,8. Faza de filtrare pe filtre de nisip, coacs, manganizate sau nu, are rol in separarea si partial in oxidarea fierului si manganului; clorul este utilizat in principal ca ultima faza de tratare, dar poate lipsi, pentru apa utilizata in scop industrial.

Se considera ca problemele cauzate de fier si mangan afecteaza mai mult decat alti indicatori sistemele de tratare a apei, atat in Uniunea Europeana cat si in U.S.A.

Controlul eficient pe termen lung al microorganismelor este o problema de interes major, pentru multe sisteme de tratarea apei, in scopul reducerii coroziunii si prevenirii afectiunilor umane: costurile datorate coroziunii produse de dezvoltarile microbiologice sunt enorme.

Conceptiile noi de tratarea apelor se refera la aplicarea secventiala a reactivilor de oxidare datorita sinergiei acestora, identificarea unor combinatii noi de oxidanti, in functie de compozitia apei, filtrarea pe membrane si zeoliti naturali, realizarea unor scheme flexibile de tratare, care sa permita indeplinirea conditiilor de calitate conform legislatiei nationale si europene

Alaturi de clor, in Germania, Franta, S.U.A., se utilizeaza bioxidul de clor, permanganatul de potasiu sau ozonul. Totusi, oxidantii puternici cum sunt clorul si ozonul desi au potential distructiv mare pentru microorganisme, sunt responsabili si de viteze mari ale coroziunii. Cercetarile recente au impus in special bioxidul de clor, iar in prezent se testeaza utilizarea combinata a clorului si bioxidului de clor

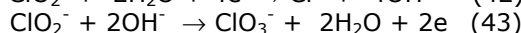
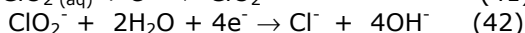
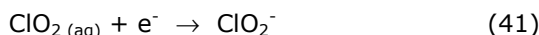
Dupa limitarea concentratiilor trihalometanilor si acizilor haloacetici in apele potabile, s-au dezvoltat metode noi de tratare pentru a se reusi incadrarea in normele admise

Utilizarea bioxidului de clor in concentratii reduse si timp de contact minim necesar, este eficienta pentru inactivarea microorganismelor patogene, cum sunt Legionella, E. Coli, Cryptosporidium si Giardia

El distruge biofilmele si reviviscenta bacteriilor, este activ in domeniu larg de pH, eficient pentru controlul algelor, depunerilor; este mai stabil decat alti reactivi si compatibil cu majoritatea variantelor de tratare. Fiind un oxidant selectiv, bioxidul de clor e util pentru sistemele care au probleme de coroziune; poate fi introdus atat in pretratare cat si dezinfectia finala a apei. In pretratare oxideaza fierul si manganul, imbunatatesta flocularea, gustul si mirosul. In posttratare

asigura concentratia reziduala remanenta timp indelungat, in sistemul de distributie si control microbiologic superior, la pret rezonabil.

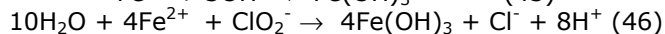
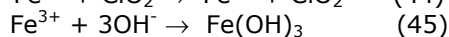
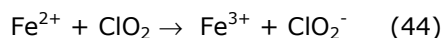
ClO_2 reactioneaza mai repede decat clorul cu formele solubile ale fierului si manganului. In procesul de oxidare bioxidul de clor este redus in principal la clorit si in masura mai mica la clorat si clorura, conform reactiilor:



Cloritul reprezinta 50 -70% din concentratia initiala a ClO_2 , iar cloratul aprox. 5%. Concentratia cloritului este limitata in apa potabila, de ex. la 1,0 mg/l in USA.

Pentru indepartarea cloritului au fost explorate 3 modalitati in ultimii ani. Doua dintre ele implica reducerea chimica a cloritului, cu ionii sulfid (SO_3^{2-}) si ferosi (Fe^{2+}). A 3-a tehnologie foloseste carbunele activ granular (GAC) ca reductor. Utilizarea ionului sulfid este eficienta in domeniul de pH=5,0-6,5, iar peste 7,0 scade considerabil. Carbunele activ granular este limitat datorita perioadei mici de activitate pentru reducerea cloritului. Utilizarea Fe^{2+} pare cea mai promitatoare tehnica pentru indepartarea cloritului; ea fost testata in experimente de laborator si partial in studii pilot si industriale.

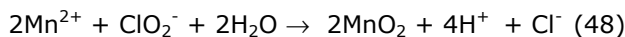
Reactiile pentru oxidarea ionilor ferosi cu bioxidul de clor si cloritul, sunt urmatoarele:



Din ecuatia (44) rezulta ca, pentru a oxida 1,0 mg/l Fe^{2+} sunt necesari 1,2 mg/l bioxid de clor, sau conform ecuatiei (46), 0,30 mg/l clorit. Reactia (24) are loc in 5 -15 secunde, la pH=5-7. Daca in sursa de apa este prezent si manganul, este necesara o cantitate suplimentara de bioxid de clor, pentru a oxida forma solubila de Mn^{2+} la cea insolubila de bioxid de mangan :



Conform ecuatiei (47), pentru 1 mg/l Mn^{2+} sunt necesari 2,5 mg/l ClO_2 . Dar, pentru precipitarea avansata a manganului, este necesar un exces de oxidant. Acesta este furnizat de ionul clorit, format prin reducerea bioxidului de clor care participa de asemenea la oxidarea si precipitarea Mn^{2+} :



Se recomanda evaluarea dozelor necesare de bioxid de clor prin teste de laborator, pentru a verifica valorile teoretice necesare oxidarii fierului si manganului, deoarece calitatea surselor de apa poate varia intre limite destul de mari si conduce la rezultate diferite.

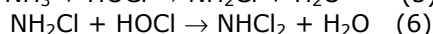
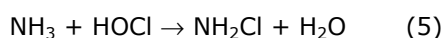
Pentru faza de filtrare, atentia se indreapta spre utilizarea sistemelor cu membrane imersate, pentru tratarea compusilor organici si anorganici din ape, fara a mai utiliza pretratarea conventionala. Procedetul combinat coagulare/filtrare

148 Cap. XIII. Tehnologii originale propuse pentru tratarea apelor

prin membrane imersate, elimina fazele de sedimentare si filtrare rapida pe nisip; el poate fi cuplat cu faza de preoxidare, pentru indepartarea avansata a fierului si manganului [185-187].

Utilizarea zeolitilor naturali pentru filtrarea apei, reprezinta o optiune actuala datorita avantajelor: permite indepartarea particulelor cu dimensiuni de pana la 4 microni, in timp ce nisipul retine din apa particule cu dimensiunea de pana la 40 microni; zeoliti au stabilitate fizica apreciabila si necesita mai putine cicluri de spalare decat nisipul.

Ionii de amoniu prezenti in apele de adancime, pot fi convertiti la monocloramina prin introducerea clorului, cand pentru rapoarte masice clor :amoniu = 2 :1-4 :1, au loc reactiile :



monocloramina se formeaza in concentratii maxime, iar cele ale dicloraminei sunt minime.

Inventia se refera la o metoda de tratare a apelor de adancime in scop potabil, prin oxidarea avansata a ionilor de fier cu bioxid de clor si clorit in faza de preoxidare, simultan cu oxidarea partiala a manganului (1), oxidarea avansata a manganului cu bioxid de clor si clorit in faza de oxidare combinata, cand prin introducerea clorului imediat dupa bioxidul de clor, are loc conversia ionilor de amoniu in monocloramina (2), separarea precipitatelor prin decantare (3) si filtrare pe strat de zeolit indigen (4), dupa cum urmeaza:

1. oxidarea ionilor Fe^{2+} la Fe^{3+} , atat prin bioxidul de clor cat si cu ionii de clorit formati prin reducerea acestuia, in 1- 5 minute, sub agitare lenta (50 rot/min.); datorita actiunii oxidante a cloritului, concentratiile de bioxid de clor necesare reprezinta 50% din cele corespunzatoare stoichiometric; oxidarea partiala a manganului cu bioxid de clor, prin introducerea a 25% din concentratia necesara;

2. oxidarea avansata a ionilor de mangan cu bioxid de clor si clorit, sub agitare lenta 30 minute, prin introducerea diferentei de 75% din bioxidul de clor necesar; cresterea nesemnificativa a concentratiilor cloritului (0,15-0,20 mg/l) in faza de oxidare si regresia lor simultana cu cea a manganului, arata actiunea oxidanta a cloritului;

introducerea clorului in concentratii de 2,5 ori mai mari decat cele ale ionilor de amoniu, imediat dupa bioxidul de clor, asigura conversia ionilor de amoniu in monocloramina si formarea dicloraminei in concentratii minime;

3. decantare timp de 60 minute;

4. filtrarea apei decantate pe zeolit indigen natural (Zona Marsid) cu dimensiunile particulelor de 1-3 mm si separarea avansata a precipitatelor de hidroxid feric si bioxid de mangan [188,189].

Bioxidul de clor oxideaza ionii de Fe^{2+} atat prin reactia directa, cat si prin cloritul rezultat din aceasta. De exemplu, din 1,0 mg/l bioxid de clor rezulta minim 0,5 mg/l clorit, care conform ecuatiei (24) oxideaza 1,66 mg/l ioni ferosi. Prin reactia directa (22), 0,50 mg/l ClO_2 oxideaza 0,41 mg/l Fe^{2+} . Deci, cu 1,0 mg/l bioxid de clor, sunt oxidati $0,41 + 1,66 = 2,07$ mg/l Fe^{2+} , sau 0,5 mg/l ClO_2 pentru aprox. 1,0 mg/l Fe^{2+} .

Pentru a avea oxidant rezidual in concentratii minime, necesare dezinfectiei primare si datorita consumului partial al substantelor organice dizolvate in apa, este necesar un exces de aprox. 20%, rezultand 0,6 mg/l bioxid de clor pentru 1,0 mg/l

2. Tratarea apelor de adancime 149

Fe^{2+} , adica 50% din concentratia necesara pentru oxidarea directa (1,2 mg/l) cu bioxidul de clor.

Corespunzator reactiei (25) pentru precipitarea manganului sunt necesare 2,5 mg/l bioxid de clor pentru 1,0 mg/l mangan, iar excesul de oxidant necesar este asigurat de cloritul format prin reducerea ClO_2 .

Tinand seama de cele de mai sus, se obtine urmatoarea relatie pentru calculul dozei de bioxid de clor, necesara la precipitarea avansata a ionilor de fier si mangan din ape de adancime:

$$D = C_1 \times 0,60 + C_2 \times 2,5 \quad (56)$$

Unde, C_1 si C_2 sunt concentratiile ionilor de fier si mangan.

Scopul acestei inventii este de a indeparta prin fazele de oxidare, decantare si filtrare, ionii de fier si mangan din ape de adancime, pentru incadrarea acestor doi indicatori in limitele admise si de a valorifica prezenta ionilor de amoniu prin conversia lor in monocloramina, utilizata ca dezinfectant secundar.

Avantajele inventiei sunt urmatoarele:

- reactiile bioxidului de clor pentru precipitarea ionilor de fier si mangan din ape au loc in 1 - 5 minute si respectiv, 30 minute;
- oxidarea ionilor de fier se realizeaza cu bioxid de clor sub cantitatea corespunzatoare stoichiometriei, datorita actiunii cloritului care oxideaza de asemenea ionii de Fe^{2+} la Fe^{3+} ;
- oxidarea ionilor de mangan din ape la valori ale pH-ului de 7,1 - 7,25;
- conversia ionilor de amoniu din apele de adancime in monocloramina, pentru asigurarea postdezinfectiei;
- separarea avansata a precipitatelor de hidroxid feric si bioxid de mangan prin decantare si filtrare pe material zeolitic;
- formarea trihalometanilor in concentratii minime;
- mentinerea constanta a pH-ului, datorita oxidarii in proportie redusa a substantelor organice din apele de adancime cu bioxid de clor.

B. Tehnologie pentru tratarea apelor de adancime cu bioxid de clor, clor, monocloramina urmate de filtrare pe zeolit natural

In continuare, se prezinta 3 exemple de tratarea unor probe de ape de adancime prin metoda propusa.

Proba de apa AB1 a avut urmatoarele caracteristici: incarcarea organica, $\text{CCO-Mn} = 2,7 \text{ mg O}_2/\text{l}$; $\text{pH} = 7,2$; turbiditate = 3,5 NTU; fier = 2,2 mg/l; mangan = 0,41 mg/l; amoniu = 1,05 mg/l; azotati = 3,5 mg/l; azotiti = 0,01 mg/l; carbon organic total = 3,8 mg/l.

Evolutia indicatorilor prin aplicarea fluxului de tratare cu fazele: preoxidare cu bioxid de clor \rightarrow oxidare combinata cu bioxid de clor si clor \rightarrow decantare \rightarrow filtrare, este prezentata in tabelul 54 si figura 108.

Cu relatia (56) rezulta urmatoarea doza de bioxid de clor, necesara pentru oxidarea continutului de fier si mangan:

$$D_1 = 2,2 \times 0,60 + 0,41 \times 2,5 = 1,32 + 1,02 = 2,34 \text{ mg/l}$$

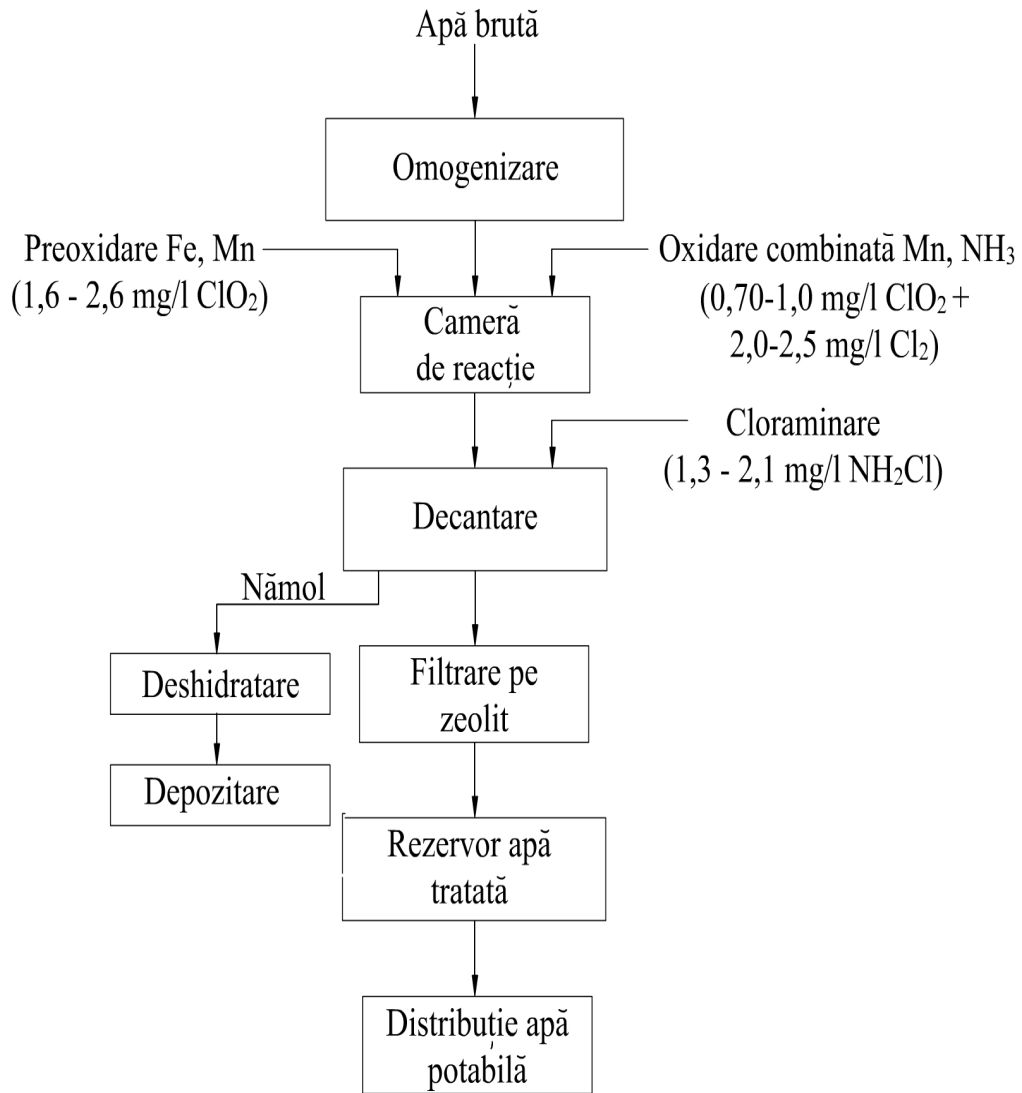


Figura 108. Schema tehnologiei pentru tratarea apelor de adancime, faza de brevetare.

2. Tratarea apelor de adancime 151

Tabelul 71. Evolutia indicatorilor in functie de fazele tratarii, pentru proba de apa de adancime 1.

Indicatori	AB 1	Preoxidare ClO ₂	Oxidare ClO ₂ + Cl ₂	Decantare	Filtrare	Legea 458/2002
pH	7,2	7,2	7,1	7,1	7,1	6,5-9,5
CCO-Mn	2,7	2,6	2,6	2,5	2,5	5,0
Azotiti	0,01	-	-	-	-	0,5
Azotati	3,5	3,4	3,4	3,3	3,3	50,0
Amoniu	1,05	1,0	0,05	0,025	-	0,50
Turbiditate	3,5	15,0	15,2	6,5	1,2	≤ 5
Duritate	10,2	10,1	9,8	9,8	9,7	-
Cloruri	147	145	144	144	144	250
Fier	2,2	0,35	0,15	0,10	0,05	0,2
Mangan	0,41	0,38	0,20	0,12	0,03	0,05
ClO ₂	-	0,25	0,15	0,05	-	-
ClO ₂ ⁻	-	0,40	0,55	0,35	0,25	-
NH ₂ Cl	-	-	1,8	1,7	1,7	-
NHCl ₂	-	-	0,3	0,35	0,30	-
Cl ₂	-	-	0,10	0,10	0,05	0,50
TOC	3,8	3,7	3,5	3,5	3,5	Nici o modificare anormala
THM	-	1,6	3,1	3,3	3,2	100

Faza de *preoxidare* se realizeaza prin introducerea in proba de apa a concentratiei de bioxid de clor necesara pentru oxidarea fierului si 25% din cea corespunzatoare precipitarii manganului, adica 1,6 mg/l bioxid de clor, sub agitare lenta (50 rot/min.); proba devine brun deschis datorita hidroxidului feric, care se formeaza in primele 1-2 minute; turbiditatea probei se mareste la 15 NTU; bioxidul de clor introdus reactioneaza in proportie de 84,3%, iar cloritul rezidual este 0,40 mg/l dupa 5 minute de la introducerea oxidantului; in aceasta faza are loc oxidarea completa a fierului la hidroxid feric si precipitarea partiala a manganului la bioxid de mangan.

In faza de *oxidare combinata*, se introduc succesiv 0,74 mg/l bioxid de clor si 2,5 mg/l clor, pentru precipitarea avansata a manganului si conversia amoniului la monocloramina; faza se desfasoara sub agitare lenta timp de 30 minute; dupa acest interval, concentratia bioxidului de clor rezidual devine 0,15 mg/l, iar cea a cloritului 0,55 mg/l; clorul introdus, este convertit in monocloramina, 1,8 mg/l; clorul liber si dicloramina se gasesc in concentratii minime, de 0,10 si respectiv 0,30 mg/l. In procesul de oxidare carbonul organic se diminueaza cu 7,8%, iar concentratiile trihalometanilor formate in fazele de preoxidare si oxidare sunt minime, 1,6 si respectiv 3,3 µg/l.

Decantarea permite separarea partiala a precipitatelor de hidroxid feric si bioxid de mangan, in 60 minute; dupa acest interval, concentratiile reziduale de fier si mangan sunt 0,10 si respectiv 0,12 mg/l, iar turbiditatea devine 6,5 NTU.

Filtrarea probei decantate se realizeaza pe zeolit natural (zona Mirsid), cu granulatia de 1-3 mm, in coloana de filtrare cu inaltimea de 20 cm si diametrul interior de 2 cm; filtrarea apei s-a realizat cu debitul de 1,2 l/h; in aceste conditii, concentratiile fierului si manganului din efluentul coloanei au fost de 0,05 si respectiv 0,03 mg/l, iar turbiditatea 1,2 NTU.

152 **Cap. XIII.** Tehnologii originale propuse pentru tratarea apelor

A doua proba de apa de adancime, AB2, a fost caracterizata prin: incarcarea organica, CCO-Mn = 2,5 mg O₂ /l; pH = 7,1; turbiditate = 5,2 NTU; fier = 3,9 mg/l; mangan = 0,47 mg/l; amoniu = 1,2 mg/l; azotati = 4,2 mg/l; azotiti = 0,01 mg/l; carbon organic total = 2,9 mg/l, tabelul 59.

Calculul dozei de bioxid de clor, necesara pentru oxidarea ionilor de fier si mangan, conduce la:

$$D_2 = 3,9 \times 0,60 + 0,47 \times 2,5 = 2,34 + 1,17 = 3,51 \text{ mg/l bioxid de clor}$$

Tabelul 72. Evolutia indicatorilor in functie de fazele tratarii pentru proba de apa de adancime 2.

Indicatori	AB 2	Preoxidare ClO ₂	Oxidare ClO ₂ + Cl ₂	Decantare	Filtrare	Legea 458/2002
pH	7,1	7,05	7,05	7,0	7,0	6,5-9,5
CCO-Mn	2,5	2,4	2,3	2,3	2,3	5,0
Azotiti	0,01	-	-	-	-	0,5
Azotati	4,2	4,2	4,1	4,1	4,1	50,0
Amoniu	1,2	1,15	0,10	0,05	0,01	0,50
Turbiditate	5,2	12,4	13,0	7,5	1,5	≤ 5
Duritate	9,8	9,7	9,7	9,6	9,6	-
Cloruri	135	134	134	133	133	250
Fier	3,9	0,60	0,30	0,17	0,10	0,2
Mangan	0,47	0,42	0,25	0,14	0,040	0,05
ClO ₂	-	0,40	0,20	0,15	0,10	-
ClO ₂ ⁻	-	0,60	0,75	0,45	0,30	-
NH ₂ Cl	-	-	2,1	2,05	2,0	-
NHCl ₂	-	-	0,40	0,35	0,35	-
Cl ₂	-	-	0,15	0,10	0,10	0,50
TOC	2,9	2,8	2,7	2,7	2,6	Nici o modificare anormala
THM	-	1,2	2,4	2,6	2,6	100

Preoxidarea cu doza de 2,6 mg/l ClO₂, asigura precipitarea fierului si initiaza oxidarea manganului, sub agitare lenta, in timp de 5 minute; formarea hidroxidului feric incepe imediat dupa introducerea oxidantului, iar proba se coloreaza in brun deschis; oxidantul reactioneaza in proportie de 84,6%; *oxidarea combinata*, se realizeaza cu 0,90 mg/l bioxid de clor si 3,0 mg/l clor, de asemenea sub agitare lenta 30 minute; in aceasta faza are loc oxidarea avansata a manganului si conversia ionilor de amoniu in monocloramina, 2,1 mg/l; clorul rezidual si dicloramina au concentratiile de 0,10 si respectiv 0,35 mg/l;

Decantarea timp de 60 minute, permite separarea partiala a precipitatelor de hidroxid feric si bioxid de mangan, a caror concentratii in supernatant devin 0,17 si respectiv 0,14 mg/l; *filtrarea* probei decantate pe zeolit indigen cu debitul de 1,5 l/h, asigura separarea avansata a precipitatelor: concentratia ionilor de fier din efluent este 0,10 mg/l, iar a celor de mangan 0,04 mg/l.

Turbiditatea initiala creste pana la 13 NTU, in fazele de preoxidare si oxidare; dupa decantare si filtrare, devine minima, 1,5 NTU. Cloritul isi reduce progresiv concentratia ajungand la 0,30 mg/l dupa filtrare, iar bioxidul de clor la 0,10 mg/l. Carbonul organic este oxidat partial, 6,8%, iar concentratiile trihalometanilor formati sunt minime, 1,2-2,6 µg/l.

2. Tratarea apelor de adancime 153

Proba a 3-a de apa, AB3, a avut pentru indicatorii principali, valorile urmatoare: incarcarea organica, CCO-Mn = 2,2 mg O₂ /l; pH = 7,25; turbiditate = 4,3 NTU; fier = 3,1 mg/l; mangan = 0,35 mg/l; amoniu = 0,80 mg/l; azotati = 3,2 mg/l; azotiti = 0,01 mg/l; carbon organic total = 2,2 mg/l, tabelul 60.

Doza de bioxid de clor necesara pentru oxidarea concentratiilor de fier si mangan este:

$$D_3 = 3,1 \times 0,60 + 0,35 \times 2,5 = 1,86 + 0,87 = 2,73 \text{ mg/l ClO}_2$$

Preoxidarea se realizeaza cu doza de 2,0 mg/l ClO₂, sub agitare lenta; are loc oxidarea fierului si partial a manganului in timp de 5 minute; *oxidarea combinata*, cu 0,73 mg/l bioxid de clor si 2,0 mg/l clor asigura oxidarea manganului si formarea monocloraminei, 1,40 mg/l, in 30 minute; *decantarea*, timp de 60 minute, permite separarea partiala a precipitatelor de hidroxid feric si bioxid de mangan; concentratiile fierului si manganului in supernatant sunt 0,15 mg/l si respectiv 0,10 mg/l; *filtrarea* probei decantate pe zeolit indigen, cu debitul de 1,5 l/h contribuie la separarea avansata a precipitatelor: ionii de fier si mangan au concentratii minime, 0,07 mg/l si 0,02 mg/l.

Bioxidul de clor se consuma complet, iar cloritul rezidual este 0,20 mg/l, dupa filtrare. Carbonul organic se diminueaza prin oxidare cu 4,5%, iar concentratiile trihalometanilor formati in fazele de preoxidare si oxidare sunt minime, 0,80-2,1 µg/l. Turbiditatea probei se mareste in fazele de oxidare, pana la 14,0 NTU, iar dupa filtrare devine 1,3 NTU.

C. Concluzii

Tehnologia de tratarea a apelor de adancime in scop potabil realizeaza indepartarea avansata a fierului si manganului, conversia ionilor de amoniu in monocloramina, formarea in concentratii minime a trihalometanilor si se aplica prin fazele:

- *preoxidare* cu doze de 1,6-2,6 mg ClO₂/l, timp de 5 minute si agitare lenta, 50 rot/min ;
- *oxidare combinata* cu 0,72-0,90 mg/l ClO₂/l si 2,0-2,5 mg Cl₂/l, timp de contact 30 minute si agitare lenta, 50 rot/min ;
- *decantare*, timp de 60 minute;
- *filtrare* cu debitul de 1,2 -1,5 l/h pe zeolit natural cu granulatia de 1-3 mm, in coloana cu inaltimea de 20 cm si diametrul interior de 2 cm.

Tehnologia asigura oxidarea avansata a ionilor Fe²⁺ la Fe³⁺, atat prin bioxidul de clor cat si cu ionii clorit formati prin reducerea acestuia, concentratiile bioxidului de clor utilizat reprezentand 50% din valorile stoichiometrice necesare precipitarii hidroxidului feric. Oxidarea avansata a ionilor de Mn²⁺ la bioxid de mangan se realizeaza prin utilizarea dozei stoichiometrice de bioxid de clor si folosirea cloritului rezultat pentru asigurarea excesului de oxidant.

154 **Cap. XIII.** Tehnologii originale propuse pentru tratarea apelor

Tabelul 73. Evolutia indicatorilor in functie de fazele tratarii pentru proba de apa de adancime 3.

Indicatori	AB 3	Preoxidare ClO ₂	Oxidare ClO ₂ + Cl ₂	Decantare	Filtrare	Legea 458/2002
pH	7,25	7,05	7,05	7,0	7,0	6,5-9,5
CCO-Mn	2,2	2,2	2,1	2,0	2,0	5,0
Azotiti	0,01	-	-	-	-	0,5
Azotati	3,2	3,1	3,1	3,0	3,0	50,0
Amoniu	0,80	0,75	0,10	0,05	0,01	0,50
Turbiditate	4,3	12,4	14,0	6,2	1,3	≤ 5
Duritate	9,8	9,7	9,7	9,6	9,6	-
Cloruri	140	139	138	138	137	250
Fier	3,1	0,45	0,22	0,15	0,07	0,2
Mangan	0,35	0,30	0,15	0,10	0,02	0,05
ClO ₂	-	0,35	0,15	0,05	-	-
ClO ₂ ⁻	-	0,45	0,65	0,45	0,20	-
NH ₂ Cl	-	-	1,4	1,35	1,3	-
NHCl ₂	-	-	0,20	0,25	0,20	-
Cl ₂	-	-	0,10	0,05	0,05	0,50
TOC	2,2	2,2	2,1	2,1	2,1	Nici o modificare anormala
THM	-	0,80	1,2	2,1	2,1	100

De asemenea, permite separarea avansata a precipitatelor de hidroxid feric si bioxid de mangan, prin decantare si filtrare pe zeolit indigen natural. Concentratiile fierului si manganului din efluent sunt minime, 0,05-0,10 mg/l si respectiv 0,02-0,04 mg/l.

Prin realizarea raportului masic clor:amoniu = 2,5:1, monocloramina rezulta in concentratii maxime 1,4-2,0 mg/l, iar dicloramina si trihalometanii in concentratii minime, 0,20 - 0,35 mg/l si respectiv 0,8 - 3,3 µg /l.

CAPITOLUL XIV

CONCLUZII GENERALE SI CONTRIBUTII ORIGINALE

Concluziile si contributiile originale se refera la rezultatele obtinute privind formarea si transformarea cloraminelor in functie de conditiile de reactie, analiza procesului de breakpoint, influenta unor factori asupra formarii clorului organic in procesele de cloraminare si clorinare, precum si la elaborarea unor tehnologii originale pentru tratarea apelor de suprafata si adancime in scop potabil

I.1.Formarea monocloraminei este dependenta de concentratiile initiale ale clorului si amoniacului, raportul lor masic si pH. Investigarea formarii monocloraminei pentru doua serii de rapoarte masice (R), 1:1-10:1 (A) si 2 :2-16:2 (B) (mg/l:mg/l), la pH=6,0; 7,0; 8,0 in solutii de apa distilata, a aratat ca aceasta s-a format in concentratii maxime pentru R = 3:1-5:1, dupa cum urmeaza:

1,8-2,3 mg/l (pH = 6.0), 2,4-3,0 mg/l (pH = 7.0), 2,7-3,5 mg/l (pH = 8.0) seria A, in primele minute dupa amestecul reactantilor; in cazul seriei B concentratia maxima, 5,4 mg/l, a fost determinata la pH = 7,0 si raportul 4,18 :1.

I.2.Stabilitatea monocloraminei in functie de timp a fost dependenta de conditiile de formare:

a.)la 24 ore dupa amestecul solutiilor si R=1:1-4,18:1, s-au obtinut urmatoarele procente din concentratiile initiale: 66,6-88,2% (pH = 6,0), 80,0-94,1% (pH = 7,0), 80,0-93,7% (pH = 8); rezultate similare s-au obtinut si pentru seria 2 :2 - 8,36 :2.

b)la rapoarte mai mari stabilitatea s-a redus progresiv, iar pentru $R \geq 7,6 :1$ monocloramina nu s-a mai regasit in solutie dupa timpi de contact de 2h la pH = 6,0, 1h la 7,0 si 30 min. la pH = 8,0, seria A; oxidarea NH_2Cl a avut loc in 30 de min. pentru R =12:2 la pH= 6,0 si 7,0, iar la pH=8,0 si seria B a avut loc descompunerea radicalica.

I.3.Evolutia monocloraminei in functie de timp a fost dependenta de raportul masic $\text{Cl}_2:\text{NH}_3$, concentratii, pH si s-a corelat cu cele ale dicloraminei, tricloraminei si ale clorului liber. Din analiza evolutiei simultane a concentratiilor acestora in interval de 24 ore a rezultat ca, variatia descendenta a monocloraminei a avut loc prin reactii de disproportinare in dicloramina si tricloramina, de autodescompunere, descompunere radicalica si oxidare cu clor si dicloramina.

Concentratiile monocloraminei formate si transformate prin reactiile mentionate, s-au corelat cu rapoartele masice, corespunzator ecuatiilor polinomiale de gradul 3 si 4, cu $r \geq 0,9676$.

I.4.Amoniacul a reactionat cu clorul atat prin formarea de cloramine cat si prin reactia de oxidare directa. Pentru primele patru rapoarte, concentratiile amoniacului rezidual analizate dupa 60 de minute de la amestecul reactivilor si cele doua serii au fost 0,048-0,97 mg/l. Pentru rapoartele 5:1 si 6:1 au fost determinate concentratii minime de amoniac rezidual, 0,030-0,045 mg/l dupa 24 de ore, ce confirma desfasurarea reactiilor de descompunere si disproportinare ale monocloraminei.

I.5. Pentru rapoartele masice clor:amoniac mai mari de 5:1 si 10:2, la 2,5 minute dupa amestecul reactivilor in probe a fost determinat clor rezidual, 0,30-4,3 mg/l. Datorita participarii lui in reactiile substitutie si oxidare, valorile obtinute dupa 24 de ore au fost 0,05-2,6 mg/l.

II.1. Prin amestecul solutiilor de clor si amoniac, simultan cu monocloramina s-a format in primele minute si dicloramina, prin reactia de substitutie. Ulterior a avut loc formarea lenta a dicloraminei pentru rapoartele masice 1:1-6:1 si 2:2-8,36:2 in timp de 3-24 de ore, prin reactia partiala de disproportionare a monocloraminei, la pH=6,0 si 7,0.

Pentru R= 6:1-10:1 si 12:2-16:2 procesul s-a inversat, iar NHCl_2 s-a diminuat progresiv in functie de timp, cu atat mai repede, cu cat a fost mai mare raportul masic clor:amoniac. Concentratiile maxime formate in primele minute pentru aceste rapoarte, 2,35-3,0 mg /l si respectiv 3,5-4,4 mg/l, au avut valori minime dupa 24 de ore, 0,20-0,40 mg/l.

pH-ul a influentat nefavorabil formarea dicloraminei: concentratiile obtinute la pH=7,0 au fost de 1,2-4,75 ori mai mici decat cele de la pH=6,0.

II.2. Din analiza variatiei simultane a concentratiilor cloraminelor si a clorului liber a rezultat ca, diminuarea concentratiilor dicloraminei in functie de timp la pH=6,0 pentru seria de rapoarte 5:1-10:1, a avut loc prin reactiile de disproportionare la tricloramina si hidroliza cu eliberare de acid hipocloros. Pentru concentratii mai mari, 12:2-16:2, dicloramina s-a consumat si in reactiile de oxidare a monocloraminei si tricloraminei

La pH=7,0, transformarea dicloraminei in functie de timp s-a realizat partial prin descompunere radicalica, iar la pH=8,0 prin substitutie cu clor si formarea tricloraminei.

III.1. Formarea tricloraminei in solutii apoase a fost de asemenea dependenta de pH, concentratiile reactantilor, raportul masic clor:amoniac si timpul de contact. La pH=6,0 si 7,0, NCl_3 s-a format prin reactiile de disproportionare ale mono- si dicloraminei pentru R=5:1-10:1 si substitutie a dicloraminei cu clor, pentru R=10:2-16:2. La pH=8,0, formarea tricloraminei a avut loc numai prin reactia de substitutie.

III.2. Concentratiile maxime s-au obtinut la pH=6,0 pentru cele doua serii de rapoarte, 0,30-1,10 mg/l seria A si 0,50-2,4 mg/l seria B. Valorile determinate la pH=7,0 au fost de 1,3-5,4 ori mai mici, iar cele formate la pH=8,0 au fost minime, 0,02-0,35 mg/l.

III.3. Descompunerea tricloraminei a avut loc la pH=6,0 si 7,0 in timp de 3-5 ore dupa formarea concentratiilor maxime, prin reactia de hidroliza cu formare de amoniac si acid hipocloros. In faza urmatoare, amoniacul a fost oxidat de acidul hipocloros. La pH=8,0 hidroliza s-a produs cu formarea dicloraminei, urmata prin descompunere acesteia datorita formarii radicalului nitroxil.

Concentratiile remanente in probele de apa dupa 24 de ore au fost minime pentru variantele studiate, 0,10-0,40 mg/l.

IV.1. Clorinarea la breakpoint este un proces combinat, care consta in tratarea apelor cu clor si cloramine, urmata oxidarea avansata a acestora si tratarea ulterioara cu clor.

IV.2. Din analiza evolutiei concentratiilor cloraminelor formate si a clorului rezidual in functie de timp, a rezultat ca incepand cu rapoartele masice 6:1 si 10:2 monocloramina a fost oxidata cu clor si cu dicloramina, dicloramina a fost oxidata de

tricloramina, iar ambele au hidrolizat partial. De asemenea, o parte din amoniacul introdus a fost oxidat de clor.

IV.3. Raportul masic la care a inceput procesul de breakpoint a fost cel corespunzator oxidarii complete a monocloraminei. El a fost dependent de pH si concentratiile reactantilor. La pH=6,0 si seria de rapoarte 1:1-10:1, oxidarea NH_2Cl a avut loc pentru $R \geq 7,6:1$, la 2 ore dupa amestecul solutiilor de clor si amoniac. Procesul a fost finalizat dupa 6 ore, cand NHCl_2 si NCl_3 s-au aflat in concentratii minime de 0,25-0,50 mg/l si respectiv 0,20-0,50 mg/l, in prezenta clorului rezidual, 0,10-2,3 mg/l. Rezultate similare au fost obtinute pentru seria de rapoarte masice 2:2-16:2, incepand cu $R \geq 12:2$.

La pH=7,0 procesul s-a realizat incepand la rapoartele 7,6:1, 12:2 si a avut loc in 6 si respectiv 4 ore. Mediul bazic a influentat favorabil procesul de breakpoint, care s-a desfasurat in 4 si respectiv 2 ore, pentru cele doua serii de rapoarte studiate.

Pentru tratarea apelor in scop potabil este optima utilizarea conditiilor care asigura oxidarea avansata a cloraminelor si prezenta clorului rezidual in concentratii mai mici de 0,50 mg/l, care in variantele studiate s-au realizat pentru rapoartele masice 7,6:1 si 8:1.

V.1. Rezultatele obtinute privind formarea comparativa a compusilor organici clorurati volatili si nevolatili, la tratarea unor solutii de acizi humici cu monocloramina si clor timp de 4 ore, la pH=7,0 au aratat ca acesti compusi s-au format in concentratii mai mici de 2-5,1 ori si respectiv 2,0-3,05 ori in cazul utilizarii monocloraminei.

Atat in procesul de cloraminare cat si de clorinare, concentratiile clorului organic nevolatil s-au diminuat cu cresterea pH-ului, iar valorile maxime s-au format in pentru pH = 6-7,5. Pentru compusii volatili, concentratiile maxime s-au format in domeniul de pH = 8-9. A fost evidentiata capacitatea redusa de clorurare a monocloraminei.

VI.1. Tehnologia originala de tratare a apelor de suprafata in scop potabil realizeaza formarea in concentratii maxime a monocloraminei, reduce potentialul de formare a compusilor organici clorurati, volatili si nevolatili si se aplica prin urmatoarele faze:

preclorinare - coagulare- decantare -postclorinare etapa 1 - cloraminare partiala -postclorinare etapa 2 -cloraminarea finala.

VI.2. Tehnologia asigura formarea cu randament maxim a monocloraminei, prin dozarea secventiala in doua etape a clorului necesar realizarii raportului molar clor:amoniac = 1:1. Concentratiile monocloraminei produse secvential sunt mai mari cu 17,2-20% dupa timp de contact de o ora si 24% dupa 24 ore, decit cele produse prin dozarea clorului necesar formarii ei intr-o singura etapa. Dicloramina se formeaza in concentratii minime 0,30-0,35 mg/l.

VI.3. Tehnologia reduce formarea trihalometanilor dupa sinteza monocloraminei, la valori minime, 1,8-3,0 $\mu\text{g/l}$, precum si potentialul de formare a clorului organic adsorbabil cu 42,8- 46,5%.

VII.1. Tehnologia originala pentru tratarea a apelor de adancime in scop potabil realizeaza indepartarea avansata a fierului si manganului, conversia ionilor de amoniu in monocloramina, formarea in concentratii minime a trihalometanilor si se aplica prin fazele:

-preoxidare cu ClO_2 timp de 5 minute - oxidare combinata cu ClO_2 si Cl_2 , timp de 30 minute, sub agitare lenta - decantare si filtrare pe zeolit natural.

VII.2.Tehnologia asigura oxidarea avansata a ionilor Fe^{2+} la Fe^{3+} , atat prin bioxidul de clor cat si cu ionii clorit formati prin reducerea acestuia, concentratiile bioxidului de clor utilizat reprezentand 50% din valorile stoichiometrice necesare precipitarii hidroxidului feric. Oxidarea avansata a ionilor de Mn^{2+} la bioxid de mangan se realizeaza prin utilizarea dozei stoichiometrice de bioxid de clor si folosirea cloritului rezultat pentru asigurarea excesului de oxidant.

VII.3.De asemenea, permite separarea avansata a precipitatelor de hidroxid feric si bioxid de mangan prin decantare si filtrare pe zeolit indigen natural. Concentratiile fierului si manganului din efluent sunt minime, 0,05-0,10 mg/l si respectiv 0,02-0,04 mg/l.

VII.4.Prin realizarea raportului masic clor:amoniac=2,5:1, monocloramina rezulta in concentratii maxime 1,4-2,0 mg/l, iar dicloramina si trihalometanii in concentratii minime, 0,20 - 0,35 mg/l si respectiv 0,8 - 3,3 μg /l.

Bibliografie

1. Egeberg P. K., Christy A. A., Eikenes M., *Water Research*, 36, 2002, 925 – 932.
2. Paciolla M. D., Jansen S. A., *Advances in Environmental Research*, 7, 2002, 169 – 178.
3. Ma J., Graham J. D., *Water Research*, 33 (3), 1999, 785 – 793.
4. Diamadopoulos E., Sakellariadis D., Koukouraki E., *Water Research*, 32 (1), 1998, 3325 – 3330.
5. Itoh S., Ikeda D., Toba Y., Sumitomo H., *Water Research*, 35 (11), 2001, 2621 – 2628.
6. Selli E., Baglio D., Montanarella L., Bidoglio G., *Water Research*, 33 (8), 1999, 1827 – 1836.
7. Lindsey M. E., Tarr M. A., *Water Research*, 34 (8), 2000, 2385 – 2389.
8. Van Stempvoort D.R., Lesage S., *Advances in Environmental Research*, 6, 2002, 495 – 504.
9. Kang K. H., Shin H.S., Park H., *Water Research*, 36, 2002, 4023 – 4032.
10. Iriarte-Velasco U., Alvarez-Uriarte J. I., Gonzales-Velasco H. R., *Separation and purification technology*, 57 (1), 2007, 152 -160.
11. Mohamed Y.Z., Aboul Eish, Martha J.M. Wells, *Journal of Chromatography A*, 1116 (1-2), 2006, 272-276
12. Panyapinyopol B., Marhaba T. F., Kanokkantapong V., Pavasan P., *Journal of Hazardous Materials*, 120 (1-3), 2005, 229-236
13. Kim M. H., Yu M. J., *Environmental Research*, 97 (1), 2005, 116-123
14. Dawson J. J. C., Billett M.F., *Water Research*, 32 (5), 1998, 1725 -1731.
15. Boening P. H., Beckmann D. D., Snoeyink V. L., *Journal American Water Works Association*, 72 (1), 1980, 54 – 59.
16. Kitis M., Karanfil T., Wigton A., Kilduff J., *Water Research*, 36, 2002, 3834 – 3848.
17. Maurice P.A., Pullin M.J., Cabanis S.E., Zhou Q., *Water Research*, 36, 2002, 2357-2371.
18. Knulst J.C., Backlund P., Hessen D. O., Riise G., Sodegren A, *Water Research*, 31 (9), 1997, 2177 – 2186.
19. Andersen D.O., Gjiessing E.T., *Water Research*, 36, 2002, 2372 – 2382.
20. Baker H., Khalili F., *Analytica Chimica Acta*, 497, 2003, 235 – 248
21. McCreary J., Snoeyink L.V., *Water Research*, 14 (1), 1981, 151-160.
22. Ochs M., Coordinative and Hydrophobic Interaction of Humic Substances with Aquatic Surfaces, Swiss Federal Institute of Technology, *Ph.D. Thesis, Diss. ETH* No. 9571, Swiss, Zurich, 1991
23. Nanny M. A., Ratasuk N., *Water Research*, 36, 2002, 1572 – 1584.
24. Imai A., Fukushima T., Matsushige K. and Kim Y. H., *Water Research*, 35 (17), 2001, 4019 – 4028.
25. Wu C.H., Lin C.F., Ma H.W., His T.Q., *Water Research*, 37, 2003, 743 – 752.
26. Downard A.J., Panther J., Kim Y. C., Powell K.J., *Analytica Chimica Acta*, 499, 2003, 17-28.
27. Ma H., Allen H.E., Yin Y, *Water Research*, 35 (4), 2001, 985 – 996.
28. Farrah R.S., Goyal M.S., Gerba P.C., Mahajan V.K., Wallis C. and Melnick J.L., *Water Research*, 2, 1978, 303-308.
29. O Loughlin E., Chin Y.P., *Water Research*, 35 (1), 2001, 333-338.

160 Bibliografie

-
30. Hautala K., Peruvouri J., Pihlaja K., *Water Research*, 34 (1), 2000, 246-258.
31. Deflandre B., Gagne J. P., *Water Research*, 35 (13), 2001, 3057-3062.
32. Korshin G. V., Li C. W., Benjamin M. M., *Water Research*, 31 (4), 1997, 946-949.
33. LeChevalier R., Irwin C.N., Craddock J.N., *Advances in Environmental Research*, 6, 2002, 369-375.
34. Roccaro P., Chang H. S., Vagliasindi F. G. A., Korshin G. V., *Water Research*, 42 (8-9), 2008, 1879 - 1888
35. Fabbncino M., Korshin G. V., *Desalination*, 176 (1-3), 2005, 57-69
36. Ferree M. A., Shanon R. D *Water Research*, 35 (1), 2001, 327-332.
37. Gallard H., De Laat J., Legube B., *Water Research*, 33 (13), 1999, 2929-2936.
38. Muzio M. F., Budman H., Robinson C., Craff S., *Water Research*, 35 (7), 2001, 1842-1850.
39. Standard Methods for Examination of Water and Wasterwater, Edited by Andrew D. Eaton, Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg, 19th Edition, Publication Office American Public Health Association 1015 Fifteen Street, NW Washington, Dc 20005, 1995
40. **Bogatu C.**, D. Botau, L. Duda, V. Dalea, P. Negrea, *Journal of Environmental Protection and Ecology* 3 (3), 2001, 570-578.
41. **Bogatu C.**, Branzei E., Laura Duda, A.Iovi, P. Negrea, *Proceedings of the R'02 - 6th World Congress on Integrated Resources Management*, CD, February 12-15, Geneva, Switzerland, 2002
42. **Bogatu C.**, *Proceedings of the "Sixth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe"*, CD, ISBN 0 - 9748192-0-4, paper 158, Prague, Czech Republic, 1-4 September, 2003.
43. **Bogatu C.**, D.Botau, M.Gheju, *Journal of Environmental Protection and Ecology* 3 (1), 2002, 210-214.
44. Korshin V., Chi -Wang L., Benjamin M. M., *Water Research*, 31(7), 1997, 1787-1795.
45. Lawrence J., *Water Research*, 14(1), 1980, 373-377.
46. Guo L., Lehner J. K., White D. M., Garland D. S., *Water Research*, 37, 2003, 1015 - 1022.
47. European Standard EN 1485, "Water quality-Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)", rue de Stassart 36, B-1050 Bruxelles, Belgium, September, 1996
48. Schowanek .D, Rocioppf F., Matthijs E., Boyko R., Gabba M., Buschini A., Gardini G.P., *Water Research*, 30 (9), 1996, 2193 -2205.
49. Jekel M. R., Roberts P. V., *Environmental Science and Technology*, 14 (8), 1980, 970 - 975.
50. Brass H.J, *Journal American Water Works Association*, 74 (2), 1982, 107 - 112.
51. Khun W., Sander R., *Procedees d'oxidation appliques on traitement de l'eau potable*, Karlsruhe University, Germany, 180 - 195, 1978
52. Norman S., *Procedees d'oxidation appliques on traitement de l'eau potable*, Karlsruhe University, Germany, 241- 249, 1978
53. Hand D. W., Crittenden J. C., Gehin J. L., Jykins B. J., *Journal American Water Works Association*, 78 (9), 1986, 87 - 97.
54. Bryant C.W., Amy G. L., Alleman B.C., *Journal Water Pollution Control Federation*, 59 (10), 1987, 890 - 896.
55. Suzuki N., Nakanishi J., *Journal Water Pollution Control Federation*, 59 (8), 1987, 767 - 896.

56. Fam S., Stenstrom M. K., *Journal Water Pollution Control Federation*, 59 (11), 1987, 969 – 977.
57. Michałowicz J., Duda W., Stufka-Olczyk J., *Chemosphere*, 66 (4), 2007, 657–663
58. Canosa P., Rodriguez I., Rubi E., Negreira N., Acela R., *Analytica Chimica Acta*, 575 (1), 2006, 106–113
59. Ge F., Zhu L., Chen H., *Journal of Hazardous Materials*, 133 (1-3), 2006, 99–105.
60. Acero J. L., Piriou P., von Gunten U., *Water Research*, 39 (13), 2005, 2979–2993
61. **Bogatu C.**, Mihaila. E. ASRO STANDARD ROMAN. CALITATEA APEI. Anteproiect, Determinarea halogenilor compusilor organici adsorbabili (AOX), EN 1485:1996, SR EN 2000
62. Coheci V., **Bogatu C.**, Botau D. Simpozionul " Zilele Academice Timisoara", vol.III, 1995, 158-161.
63. Coheci V., **Bogatu C.**, Botau C., Lungu E. *Proceedings of the "Second International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe"*, Budapest, Hungary, 20-23 September, p. 20-23, 1994.
64. Coheci V., **Bogatu C.**, *Simpozion "ICPEAR - 15 ani de activitate in domeniul protectiei mediului"*, Bucuresti, 4-5 noiembrie, p.12, 1993.
65. Coheci V., **Bogatu C.**, Botau D. *Volumul Sesiunii de Comunicari Stiintifice a Universitatii Aurel Vlaicu din Arad*, 5-6 mai, p.118-127, 1994.
66. Ates N., Kaplan S. S., Sahinkaya E., Kitis M., Dilek F. B., Ulku Yetis U., *Journal of Hazardous Materials*, 142 (1-2), 2007, 526–534.
67. Hua G., Reckhow D. A., *Water Research*, 41 (8), 2007, 1667-1678
68. Lebedev A. T., Shaydullina G. M., Sinikova N. A., Harchevnikova N. V., *Water Research*, 38 (13), 2004, 3713–3718
69. Nikolaou A. D., Lekkas T. D., Golfinopoulos S. K., *Chemical Engineering Journal*, 100 (1), 2004, 139–148
70. Nicolau A.D., Golfinopoulos S.K., Kostopoulou M. K., Lekkas T.D., *Water Research*, vol. 36, 2002, 1089 -1094.
71. El Dib M.A., Ali R. K., *Water Research*, 29 (1), 1995, 375-378, 1995
72. Chan K. C.W., Mavinic D. S., Brereton J.A., *Journal Environmental Engineering Science*, 1, 2002, 293-302
73. Judd S. J., Black S. H., *Water Research*, 34 (5), 2000, 1611-1619
74. Golfinopoulos S. K., Kostopoulou M. N., Lekkas T.D., *Water Research*, 32 (6), 1995, 1811-1818.
75. Stevens A. A., Dressman R. C., Sorell R. K., Brass H.J., *Journal American Water Works Association*, (4), 1985, 164 – 154.
76. Doglido J., Zbiec E., Swietlik R., *Water Research*, 33 (14), 1999, 3111 – 3118.
77. White D. M., Garland D. S., Narr J., Woorlard G. R., *Water Research*, 37, 2003, 939 – 947.
78. Means III G.E., Tanaka T.S., Otsuka D.J., and McGuire M.J., *Journal American Water Works Association*, 78, (1), 1986, 62-69.
79. Dore M., *Chimie Des Oxidants Et Traitement Des Eaux, Technique et Documentation – Lavoisier*, 11, rue Lavoisier - F75384 Paris Cedex 08, France, 1989
80. Hill C., *Literature Review of Surface Water treatment Technologies*, St. Johns River Water Supply Project, Orlando, Florida 32801-4322, USA, Final Issued May 2002

81. US EPA, Drinking Water Priority Rulemaking: Microbial and Disinfection Byproduct Rules, Office of Water (4607), *Ground Water and Drinking Water*, EPA 815-F-98-010, December, 1998
82. Lu W., Kiene L., Levi Y., *Water Research*, 33 (3), 1999, 827-835.
83. Jykins B. W., Koffskey W. and Miller R. G., *Journal American Water Works Association*, 78 (11), 1986, 66 – 75.
84. Pisigan R.A., Singley J. E., *Journal American Water Works Association*, 79 (2), 1987, 62-70.
85. Rennecker J. L., Driedger A.M., Rubin S. A., Marinas B. J., *Water Research*, 34 (17), 2000, 4121-4130.
86. Cairo P. R., Lee G. R., Aptowicz B. S., and Blankenship W. M., *Journal American Water Works Association*, 71 (8), 1979, 450 – 453.
87. Metcalf & Eddy, Inc. *Wastewater Engineering, Collection, Treatment, Disposal*, McGraw-Hill Book Company, Printed in the USA, 1972
88. Coheci V., Martin A., **Bogatu C.**, *Simposion „Probleme actuale ale protectiei, tratarii si epurarii apelor in Romania”*, Institutul Politehnic Timisoara, 4-6 octombrie, 1984, 1-32
89. Ozdemir O. N., Ger A. M., *Water Research*, 32 (11), 1998, 3307-3312.
90. Bocelli D.L., Tryby M.E., Uber J.G., Summer R.S., *Water Research*, 37, 2003, 2654-2666
91. Coheci, V., Adriana Martin, Bazele tehnologiei chimice, vol. II, Anexa, *Procese de oxidare si dezinfectie a apei*, Institutul Politehnic Traian Vuia, Timisoara, 1984
92. **Bogatu C.**, Botau D., *Chemical Bulletin of „Politehnica” University of Timisoara*, 39 (53), 1994, 119-123.
93. Botau D., **Bogatu C.**, *Chemical Bulletin of „Politehnica” University of Timisoara*, 39 (53), 1994, 124-126.
94. Nikolau A.D., Kostopoulou M.N., Lekas T.D., *Global Nest the Int. Journal*, 1 (3), 1999, 143-156.
95. Wricke B.G., Schmidt W., Muller U., Werner P.W., Kuhn W., *DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut in Karlsruhe/Dresden*, S-17-78/86, Germany, 1995
96. McGuire M. J., Suffet I.H, Radziul J. V., Assessment of Unit Processes for the Removal of Trace Organic Compounds from Drinking Water, *Journal American Water Works Association*, 70 (10), 1978, 565 – 572.
97. Sontheimer H., *Journal American Water Works Association*, 71 (11), 1979, 612 – 617.
98. Glaze W. H., *Chemical Oxidation: Technologies For The Nineties*, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, February 17-19, vol.III, 1-11, 1993
99. Boncz M. A., Bruning H., Rulkens W. H., Sudhölter E. J. R., Harmsen G. H. and Bijsterbosch J. W., *Water Science and Technology*, vol 35 (4), 1997, 65-72,
100. Tanaka J., Matsumura M., *Advances in Environmental Research*, 7, 2003, 835 – 845.
101. Long B. W., Miller R.F. and Rosenblatt A.A, Pilot Study: *Chemical Oxidation: Technologies For The Nineties*, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, Aprilie 15-17, vol. VI, 26-133, 1996
102. Chang C.C., Lin J.G., Chao A.C, *Chemical Oxidation: Technologies For The Nineties*, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, February 15-17, vol.V, 128-138, 1995
103. Singer P.C., Harrington G. W., Cowman G.A., Smith M. E., Schechter D. S., Harrington L.J., *American Water Works Association Research Foundation*, Order Number 90766, 1998.

104. Speitel G.E., Symons J.M., *American Water Works Association Research Foundation*, Order Number 90758, 1998
105. Batterman S., Zhang L., Wang S., *Water Research*, 34 (5), 2000, 1652 - 1658.
106. Botau D., **Bogatu C.**, Gheju M., Iovi A., *Revista de Chimie*, 52 (3), 2001, 256-260
107. Committee Report, *Journal American Water Works Association*, 71 (10), 1979, 588 - 603.
108. Fisher I., Kastl G., Sathasiva A., Chen P., van Leeuwen J., Daly R., Holmes M., *Water Science and Technology*, 4 (4), 2004, 235-243.
109. US EPA, *Enhanced Coagulation and Precipitative Softening*, Guidance Manual, Office of Water (4067), EPA 815-R-99-012, May, 1999
110. Semmens M.J., Staples A.B., Hohenstein G., and Norgaard G.E., *Journal American Water Works Association*, 78 (8), 1986, 80 - 84.
111. Bratby J.R., *Journal American Water Works Association*, 78 (7), 1986, 106 - 115.
112. Graese S. L., Snoeyink V.L. and Lee R.G., *Journal American Water Works Association*, 79 (12), 1987, 64 - 73.
113. Wiesner M.R., Rook J.J., Fiessinger F., *Journal American Water Works Association*, 79 (12), 1987, 39 - 49.
114. Quinn J. E. and Snoeyink, *Journal American Water Works Association*, 72, (8), 1980, 483-490.
115. Amy G.L., Narbaitz R. M., and Cooper W. J., *Journal American Water Works Association*, 79 (8), 1987, 49-54.
116. Cochechi V., Lungu E., Burtica G., Masu S., **Bogatu C.**, *Revista de Chimie*, 40 (3), 1989, 262-266
117. Bilello L. J., Singley J.E., *Journal American Water Works Association*, 78 (2), 1986, 62-71
118. Garcia -Villanova R. J., Garcia C., Gomes J. A., Garcia M. P., Aedanuy R., *Water Research*, 31 (6), 1997, 1299-1308
119. Samios S., Kousouris L., Tzoumerkas, Lekkas T., Golfinopoulos S., Nikolaou A., Samios S., *Desalination* 213 (1-3), 2007, 253-262.
120. Uyak V., Toroz I., Meri S., *Desalination*, 176 (1-3), 2005, 91-101
121. Toroz I., Uyak V., *Desalination*, 176 (1-3), 2005, 127-141
122. Khun W., *Untersuchungen Zur Bestimmung Von Organischen Chlorverbindungen Auf Aktivkohle*, Ph D Thesis, Universitatea din Karlsruhe, Germania, 1974.
123. Selected physical and chemical standard methods for students, based on *Standard Methods for the examination of water and wastewater, 17 th Edition*, Edited by Clesceri L.S., Greenberg A.E., Trussell R.R., APHA-AWWA-WPCF, American Public Health Association, 1015 Fifteen Street NW, Washington, DC 20005, 1990
124. Driedger M. S., Eyles J., *Social Science & Medicine*, 56 (6), 2003, 1279-1293
125. Richardson S. D., Plewa M. J., Wagner E. D., Schoeny R., DeMarini D. M., *Mutation Research*, 636 (1-3), 2007, 178-242
126. Hrudehy S. E., Hrudehy E. J., Pollard S. J. T., *Environment International*, 32 (8), 2006, 948-957
127. Tokmak B., Capar G., Dilek F. B., Yetis U., *Environmental Research*, 96 (3), 2004, 345-352
128. Ashbolt N. J., *Toxicology*, 198 (1-3), 2004, 255-262
129. Gopal K., Tripathy S. S., Bersillon J. L., Dubey S. P., *Journal of Hazardous Materials*, 140 (1-2), 2007, 1-6.

130. Yuan J., Liu H., Zhou Li-Hong, Ya-Lin Zou, Lu Wen-Qing, *Mutation Research / Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 609 (2), 2006, 129–136.
131. Thurman M.E., Malcom L.R., *Environ. Science Technol.*, 15 (4), 1981, 463-466
132. Palacios M., Pampillon J.P., Rodrigues M.E., Organohalogenated compounds levels in chlorinated drinking waters and current compliance with quality standards throughs the European Union, *Water Research*, vol.34 (3), 2000, 1002-1016.
133. Villanueva C.M., Kogevinas M., Grimalt J.O., *Water Research*, vol. 37, 2003, 953-958.
134. Sorlini S., Collivignarelli C., *Desalination*, 176 (1-3), 2005, 103-111
135. Vedat Uyak, Kadir Ozdemir, Ismail Toroz, *Science of the Total Environmen,t* 378 (3), 2007, 269–280
136. Manuel J., Rodriguez, Jean Serodes, Danielle Roy, *Water Research*, 41 (18), 2007, 4222 – 4232
137. Matamoros V., Mujeriego, R., Bayona J. M., *Water Research*, 41 (15), 2007, 3337 – 3344
138. Richardson S. D., *Trends in Analytical Chemistry*, 22 (10), 2003, 666-684 ???
139. Nikolaou A. D., Golfinopoulos S. K., Arhonditsis G. B., Kolovoyiannis V., Lekkas T. D., *Chemosphere*, 55 (3), 2004, 409–420
140. Dore M, Merlet N., DeLaat J., Goichon J., *Journal American Water Works Association*, 74, (2), 1982, 103-107
141. Johnson J.D., Jensen J. N., *Journal American Water Works Association* , 20 (4), 1986, 156 – 162.
142. Huixian Z., Junhe L., Zhuo C., Chengyong Y., Jinqi Z., Wen Z., *Water Research*, vol.34 (1), 2000, 225-229.
143. Coheci V., **Bogatu C.**, Botau D., Simpozionul International: "Instalatiile pentru Constructii si Protectia Mediului", Universitatea "Politehnica" Timisoara, volumul cu lucrari, 88-91, 1-3 aprilie, 1993
144. Hureiki L., Croue P.J., Legure B., *Water Research*, 28 (12), 1994, 2521-2531.
145. Shull K.E., *Journal American Water Works Association.*, 73, (2), 1981, 101-104.
146. Kraft P., Umphres M., Hand J.M., Tate C., Mc Guire J. M., and Trussell R.R., *Journal American. Water Works Association*, 77, (1), 1985, 38-45.
147. Barrett S.E., Davis M.K., McGuire M.J., Blending Chloraminated and Chlorinated Waters, *Journal American Water Works Association.*, vol.77, (1), 50-61, 1985.
148. Smallwood C. L., Document Manager, *Drinking Water Criteria Document for Chloramines*, Final Draft, ECAO-CIN-D002, EPA, Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, Ohio, USA, March, 1994.
149. Siddiqui M., *Water Research*, 30 (9), 1996, 2160-2170.
150. Yamamori S.H., Matsuda H., Nagase H., Kito H., *Water Science and Technology*, . 26 (9-11), 1992, 2385-2388.
151. Liu Y., Ducoste J., *Environmental Modelling & Software* 21 (8), 2006, 1198 – 1213
152. E. Duirk S. E., Gombert B., Croue J. P., Valentine R. L., *Water Research*, 39 (14), 2005, 3418–3431
153. Charrois J. W. A., E. Hruvey S. E., *Water Research*, 41 (3), 2007, 674 – 682
154. Goel S., Bouwer E. G., *Water Research*, 38 (2), 2004, 301–308
156. Duirk S. E., Valentine R. L., *Water Research*, 40 (14), 2006, 2667-2674
157. Qi Y., Shang C., Lo I. M. C., *Water Research*, 38 (9), 2004, 2375–2383
158. Saunier B.M., Selleck R.E., *Journal of American Water Works Association*, 71 (3), 1979, 164-172.

159. Duong H.A., Berg M., Hoang M.H., Pham H.V., Gallard H., Giger W., Von Gunten U., *Water Research*, 37, 2003, 3242 – 3252.
160. Hubbs A.S., Amundsen D., Olthius P., *Journal American Water Works Association*, vol. 73, (2), 1981, 97-101, 1981.
161. Donnermair M. M., Blatchley E.R.III, Disinfection efficacy of organic chloramines, *Water Research*, 37, 2003, 1557-1570.
162. Brodtmann N.V., Russo P. J., *The Journal American Water Works Association.*, 71, (1), 1979, 40-42.
163. Farren E. A., Reducing trihalomethane concentrations by using chloramines as disinfectant, *Thesis*, Worcester Polytechnic Institute, USA, 2003
164. Simpson K. L., Hayas K. P., *Water Research*, 32 (5), 1998, 1522-1528.
165. US EPA, *Alternative Disinfectants and Oxidants*, Office of Water, EPA-815-R-99-014, Washington DC 20460-0003, 1999, p.41
166. Brosillon S., Wolbert D., Lemasale M., Roche P., Mehrseikh A., *Water Research*, 40 (11), 2006, 2113 - 2124
167. Chis D., **Bogatu C.**, Vlaicu I., Iovi A., Ursoiu I., *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 7(1), 2006, 36-42, 2006
168. **Bogatu C.**, et.al., *Chemical Bulletin, Series of Chemistry and Environmental Engineering*, 50 (64), 1-2, 2005, 95-100
169. **Bogatu C.**, Chis D., Marsavina D., Botau D., Andres L., *Proceeding of 8th International Symposium on Interdisciplinary Regional Research*, Hungary-Romania-Serbia and Montenegro, Szeged, April 19-21, CD, 2005
170. **Bogatu C.**, Iovi A., Vlaicu I., Negrea N., Andres L., *International Symposium „Environmental and Industry”*, October 29-31 Bucharest, Romania, abstracts book, p. 32, 2003.
171. **Bogatu, C.** Andres L., Botau D., Vlaicu I., .Negrea, P, Iovi A., *International Symposium „Environmental and Industry”*, Bucharest, October 19-21, vol. rezumate, p. 80-81, ISBN, 973-87290-8-4, 2005
172. **Bogatu C.**, Pode V., Iovi A., Vlaicu I., *Revista de Chimie*, 60 (2), 2009, 189-192
173. **Bogatu C.**, Vlaicu I., Nicolau M., Chis D., *Proceedings of 6th International Symposium on Contamination in Central and East Europe*, Prague, Czech Republic. paper no.169, published on CD, September 1-4, 2003
174. **Bogatu C.**, Iovi A., Vlaicu I., Negrea N., Andres L., *International Symposium „Environmental and Industry”*, October 29-31 Bucharest, Romania, abstracts book, p. 49 , 2003.
175. **Bogatu C.**, Iovi A.,.Negrea P, Masu S., „*SIMI 2007” Simpozion International „Mediul si Industria”*, Bucuresti, 25-27 Octombrie, vol. rezumate, p.128, 2007..
176. **Bogatu C.**, *Chemical Bulletin, Series of Chemistry and Environmental Engineering*, vol. 47(61), 1-2, 71-74, 2002
177. **Bogatu C.**, Gheju M., Botau D, Mosoarca G., Iovi A., *Chemical Bulletin, Series of Chemistry and Environmental Engineering*, 49(63), 1-2, 131-134, 2004
178. **Bogatu C.**, Gheju M., Mosoarca G, Chis D., Iovi A., *Chemical Bulletin, Series of Chemistry and Environmental Engineering*, 49(63), 1-2, 134-136, 2004
179. **Bogatu C.**, Vlaicu I., *Chemical Bulletin, Series of Chemistry and Environmental Engineering*, 43 (57), 375-379, 1999
180. Vlaicu I., **Bogatu C.**, Dalea V., *Journal of Environmental Protection and Ecology* 2 (1), 91-95, 2001
181. **Bogatu C.**, Leszczynska D., Dzurik A., Nicolau M., Vlaicu I., Mosoarca G., *Chemical Bulletin, Series of Chemistry and Environmental Engineering*, 47(61), 1-2, 38-43, 2002.

166 Bibliografie

182. **Bogatu C.**, Vlaicu I., Negrea P., Iovi A., *Proceedings of the International Symposium on Interdisciplinary Research*, Novi Sad, Yugoslavia, p.157-162, October 3-4, 2002.
183. Mosoarca G., **Bogatu C.**, Petca G., *Chemical Bulletin, Series of Chemistry and Environmental Engineering*, 49(63), 1-2, 43-47, 2004
184. **Bogatu C.**, Masu S., Botau D., Ihos M., Andres L., Rus V., *Brevet de inventie*, Nr. 122635, Metoda de tratare a apelor de suprafata in scop potabil, Data eliberarii, 30.10.2009.
185. Chis D., **Bogatu C.**, Botau D., Vlaicu I., Negrea P., *Chemical Bulletin, Series of Chemistry and Environmental Engineering*, 47 (61), 62-65, 2003
186. Danielescu C., **Bogatu C.**, *Annals of West University of Timisoara, Series of Chemistry*, 16 (4), 113-118, 2007
187. **Bogatu C.**, Pode V., Iovi A., Vlaicu I., Marsavina D., *Revista de Chimie*, 60 (7), 2009, p. 735-739.
188. Masu S., Andres L., Rus V., **Bogatu C.**, Botau D., Coheci D., Ihos M., *Brevet de inventie*, Nr. 122630, Procedeu de obtinere a unor materiale suportate de tip tuf-Aln, Data eliberarii, 30.10.2009.
189. **Bogatu C.**, Vlaicu I., Chis D., Botau D., Marsavina D., Ladislau A., *Cerere de Brevet de inventie nr.a 2006 00131, din 28.02.2006, Metoda de tratarea apelor de adancime in scop potabil prin utilizarea proceselor de oxidare cu bioxid de clor, clor si filtrare pe zeolit natural*, faza de acordare a brevetului.