

Ministerul Educației și Cercetării
Universitatea "POLITEHNICA" Timișoara

Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului
Catedra Inginerie Chimică

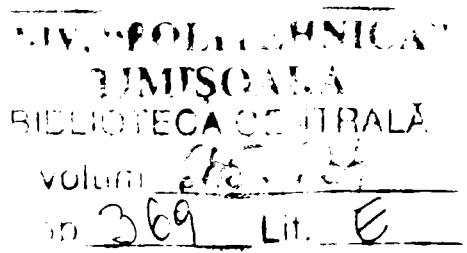
Ing. Diana CHIȘ

**CONTRIBUȚII ASUPRA UTILIZĂRII COMPUȘILOR CLORIGENI
(DIOXID DE CLOR ȘI CLOR) LA TRATAREA
APELOR DE SUPRAFAȚĂ ÎN SCOP POTABIL, PENTRU
ÎMBUNĂTĂȚIREA CALITĂȚII ACESTEIA**

Teză de doctorat

Conducător științific

Prof. Dr. Ing. Delia PERJU

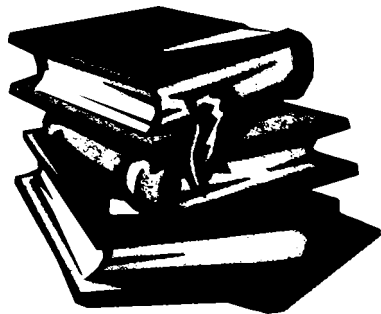


- 2005 -

CUPRINS:**Pagina**

Introducere.	1
Obiectivele lucrării.	9
Capitolul 1 Caracteristicile apelor de suprafață.	10
1.1. Generalități. Caracteristici generale ale apelor de suprafață.	10
1.2. Categori și norme tehnice de calitate a apelor de suprafață	14
Capitolul 2 Aplicarea compușilor clorigeni la tratarea apelor în scop potabil.	17
2.1. Clorul	17
2.1.1. Generalități. Chimia clorului.	18
2.1.2. Obținerea clorului.	19
2.1.3. Utilizarea clorului.	20
2.1.4. Inactivarea patogenică și eficiența dezinfecției.	22
2.1.5. Formarea și controlul DBP.	26
2.1.6. Avantajele și dezavantajele utilizării clorului.	33
2.2. Dioxidul de clor.	37
2.2.1. Generalități. Proprietăți fizico-chimice ale dioxidului de clor.	37
2.2.2. Metode de sinteză ale dioxidului de clor.	39
2.2.3. Utilizări ale dioxidului de clor.	49
2.2.4. Inactivarea agenților patogeni și eficacitatea dezinfecției.	65
2.2.5. Formarea și controlul produșilor secundari.	70
2.2.6. Metode analitice de determinare a compușilor clorigeni.	81
2.2.7. Măsurarea automată a necesarului de clor pe termen lung a apei tratate.	90
2.2.8. Avantaje și dezavantaje ale utilizării dioxidului de clor.	97
2.3. Cloraminele.	99
2.4. Ozonul.	103
Capitolul 3. Automatizarea și optimizarea proceselor tehnologice de tratare a apei în vederea potabilizării.	106

Capitolul 4. Precizarea metodelor de investigare utilizate, a parametrilor măsuŗaŗi.	
Aparatură Ńi echipamente utilizate.....	118
Capitolul 5. Studii experimentale.	
Interpretarea Ńi prelucrarea matematică a rezultatelor obŗinute.	129
5.1. Elaborarea experimentală a modelului matematic.....	129
5.2. Rezultatele determinărilor.	
Interpretarea Ńi prelucrarea matematică a determinărilor experimentale efectuate probelor de apa de suprafaŗă.....	130
5.2.1. Preoxidarea compuŗilor organici din apele de suprafaŗă cu dioxid de clor.....	131
5.2.2. Studiul preoxidării componentilor fulvici Ńi humici din apele de suprafaŗă cu dioxid de clor.	167
5.2.3. Studiul oxidării compuŗilor organici din apele de suprafaŗă tratate prin coagulare, cu dioxid de clor.	188
5.2.4. Tehnologii de tratare a apelor de suprafaŗă Ńn scop potabil prin utilizarea dioxidului de clor, a clorului Ńi a fazei de coagulare.....	201
Capitolul 6. Relaŗii de interdependenŗă dintre parametrii caracteristici.	232
6.1. Relaŗiile de interdependenŗă dintre parametrii caracteristici ai preoxidării compuŗilor organici din proba de apă 1.....	232
6.2. Relaŗiile de interdependenŗă dintre parametrii caracteristici ai preoxidării compuŗilor organici din proba de apă 2.....	235
6.3. Relaŗiile de interdependenŗă dintre parametrii caracteristici ai preoxidării compuŗilor organici din proba de apă 3.....	237
6.4. Relaŗiile de interdependenŗă dintre parametrii caracteristici ai preoxidării compuŗilor organici din proba de apă 4.....	239
Capitolul 7. Testarea performanŗelor modelelor matematice experimentale obŗinute.....	242
Capitolul 8. Concluzii Ńi contribuŗii originale	254
Bibliografie	266



CONTRIBUȚII ASUPRA UTILIZĂRII COMPUȘILOR CLORIGENI (DIOXID DE CLOR ȘI CLOR) LA TRATAREA APELOR DE SUPRAFAȚĂ ÎN SCOP POTABIL, PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA CALITĂȚII ACESTEIA

INTRODUCERE:

Apa, element indispensabil vieții și activității omului, se constituie într-un important indicator al aprecierii gradului de civilizație și al posibilităților de dezvoltare pe care o localitate le oferă locuitorilor săi.

Ca urmare, cercetările privind condițiile de viață ale populației, fie că este vorba de diagnoze ale calității vieții, în general, fie de analize al standardului de viață, în special, pun un accent deosebit pe rolul apei în viața localităților și a oamenilor. În acest sens, relația apă – calitatea vieții este evidențiată, din punct de vedere socio-economic, și prin intermediul unor indicatori, atât obiectivi, cât și subiectivi, care privesc: accesul localităților și al populației la sursele de apă, consumul de apă, calitatea apei, influența apei asupra stării de sănătate a populației, percepția populației privind alimentarea cu apă.

Pentru a evidenția impactul apei asupra calității vieții populației din România, în continuare se va face o analiză a acestor indicatori, apelând la datele statistice, la rezultatele cercetării tehnice din domeniul apei, la publicațiile din sfera igienei și sănătății, la studiile socioeconomice efectuate în cadrul ICCV, precum și la informația oferită de mass-media.

Resursele de apă ale României [18,52,57,60,61,72,77,85,120]

Deși pare a avea o relativă abundență de apă, datorită imaginii create de existența unei rețele hidrografice echilibrate, care acoperă aproape întreg teritoriul țării, România dispune de resurse de apă destul de reduse în comparație cu alte state. Astfel, rezerva naturală medie de apă în țara noastră este apreciată la circa 1700 m³/locuitor/an, față de circa 4200 m³/locuitor/an în Franța. Din acest punct de vedere, România se situează pe locul 12 în rândul țărilor europene. Pentru a ne da seama cât înseamnă această resursă de apă a țării noastre, trebuie să spunem că, în opinia specialiștilor,

țările ale căror rezerve naturale medii se situează sub 1700 m³/locuitor/an sunt deficitare în ceea ce privește apa.

În regimul actual de amenajare, resursele de apă utilizate ale României sunt constituite atât din ape de suprafață, cât și din ape subterane. O serie de particularități ale resurselor de apă (repartiție geografică neuniformă, debite variabile în cursul anului, poluarea unor râuri interioare, poziția excentrică a Dunării în cadrul țării) creează dificultăți în alimentarea cu apă potabilă a populației, în special într-o serie de localități și zone urbane. Aceste disfuncții, cu consecințe grave în plan social și economic, s-au accentuat mai ales în ultimii ani, datorită fenomenului de secetă care afectează grav România.

Studiile efectuate în scopul îmbunătățirii alimentării cu apă au scos în evidență existența a cel puțin 25 de zone și orașe deficitare în ceea ce privește această resursă. Sunt menționate în acest sens zonele Zalău – Șimleu Silvaniei, Sighișoara – Mediaș – Dumbrăveni – Copșa Mică, Azuga – Breaza etc., precum și o serie de orașe, între care, Timișoara, Craiova, Ploiești, Brașov, Drobeta Turnu Severin ș.a. Toate acestea se regăsesc detaliate și în anexele Legii nr.171/1997, privind aprobarea Planului de amenajare a teritoriului național – Secțiunea a II-a – APA. Este vorba de zonele cu disfuncționalități în alimentarea cu apă și/sau canalizare a municipiilor și orașelor, care necesită lucrări hidroedilitare de reabilitare și dezvoltare, de zonele cu localități rurale având resurse reduse de apă, care necesită lucrări prioritare de alimentări cu apă în sistem centralizat, precum și de comunele care solicită astfel de lucrări.

În momentul de față, soluțiile pentru rezolvarea alimentării cu apă la nivelul întregii țări au în vedere atât stabilirea surselor potențiale și realizarea de stații de tratare a apei, cât și reabilitarea și modernizarea sistemelor de distribuție pentru eliminarea pierderilor de apă în rețea.

Modalitatea de alimentare cu apă potabilă a localităților și populației din țara noastră implică două aspecte distincte, și anume:

- alimentarea cu apă în sistem centralizat;
- alimentarea cu apă din surse proprii (fântâni, izvoare).

Alimentarea cu apă potabilă în sistem centralizat a localităților și a populației, pe lângă elementele de confort pe care le aduce locuinței, prezintă avantajul calității și siguranței, datorită posibilităților de tratare, de supraveghere și control permanent al apei introduse în rețea.

În momentul de față, asigurarea apei potabile în sistem centralizat pentru populația din țara noastră se face din surse de suprafață (râuri, lacuri și fluviul Dunărea) în proporție de 18,7%, din surse subterane – 19,5% și din surse mixte (de suprafață și subterane) – 61,8%.

Situația alimentării cu apă în România arată că, din totalul de 22,4 milioane de locuitori, în anul 2000 beneficiau de alimentare cu apă de la rețea circa 14,7 milioane de persoane, reprezentând 65,6% din populația României.

Conform datelor publicate de Institutul Național de Statistică și Asociația Română a Apei, în anul 2000 toate cele 265 de municipii și orașe ale României dispuneau de rețele de alimentare cu apă, de avantajele cărora beneficiau 11,3 milioane de locuitori, respectiv 91,8% din populația urbană.

După cum se vede, mediul urban continuă să aibe încă o situație nesatisfăcătoare a alimentării cu apă, fapt ilustrat, de altfel, și de ponderea locuințelor racordate la rețea, de 86,9% în 1992.

Un alt indicator utilizat frecvent pentru a ilustra infrastructura localităților se referă la **gradul de echipare al străzilor** cu rețele de apă potabilă. „Din punctul de vedere al consumatorului rețeaua de distribuție este cea mai importantă pentru că este sub privirea sa, orice pierdere o vede și face legătura cu lipsa apei la robinetul său”.

Între indicatorii care pun în evidență caracteristicile calitative ale rețelei de distribuție a apei trebuie să menționăm **vechimea rețelei**, precum și **materialele** din care este realizată aceasta.

Din cauza materialelor de slabă calitate (azbociment, oțel neprotejat etc.), și a gradului mare de uzură a rețelei de alimentare cu apă, conductele se sparg permanent și permit infiltrarea apelor uzate, cu încărcătură bacteriană, ceea ce a dus, în multe cazuri, la declanșarea unor epidemii. Se poate da ca exemplu situația creată în orașele Călan și Copșa Mică, care, din cauza unor avarii la rețeaua de apă, s-au confruntat în anul 2001 cu puternice epidemii de enterocolită.

Starea proastă a rețelei poate fi ilustrată și prin **numărul de avarii pe km de rețea de distribuție**. Un studiu de evaluare a indicatorilor de performanță a serviciului pentru douăsprezece companii de apă din țară arată, pentru anul 1999, că acest indicator a avut valori cuprinse între 1,11 (la Cluj) și 9,37 (la Brăila), față de o medie de 3,89 avarii/km de rețea la nivelul companiilor analizate. Orașul București înregistra și el o valoare destul de mare a acestui indicator, de 7,66 avarii/km.

În ultima perioadă de timp, alimentarea cu apă a unei părți a populației urbane din țara noastră este puternic perturbată și suferă restricții severe în timpul perioadelor de secetă prelungită, așa cum s-a întâmplat în anul 2000. Schimbările climatice globale, caracterizate prin creșterea temperaturilor, accentuează fenomenul de secetă meteorologică, care în timp conduce la instalarea secetei hidrologice, respectiv la reducerea debitelor resurselor de apă (de suprafață și subterane). În aceste condiții, apare și se instalează așa-numitul „stres hidric”, când omul percepe seceta hidrologică prin lipsa apei. În mod concret, „stresul hidric” este determinat de o raționalizare strictă a consumului de apă, așa cum s-a procedat în anii 2000 și 2001 în unele orașe situate în cadrul bazinilor hidrografice lipsite de acumulări hidrotehnice importante, cum ar fi Jiul, Ialomița, Trotușul, Bârladul.

În România, situația actuală a gospodăririi calitative și cantitative a apelor reflectă modul în care s-a dezvoltat economia noastră în ultimii ani 30–40 de ani fără să acorde atenție reducerii consumurilor specifice de apă. Nu a existat preocupare pentru economisirea apei, considerându-se că „apa nu costă” fiind „un bun dat de natură”, investițiile pentru lucrările hidrotehnice care să asigure sursa de apă fiind făcute de la buget. Alte cauze care au condus, în timp, la creșterea consumului specific au fost costul redus al apei, pierderile din rețea datorită deficiențelor acesteia și, nu în ultimul rând, nivelul scăzut al conștiinței populației pentru a evita risipa de apă.

La nivelul anului 2000, consumul mediu zilnic de apă potabilă pentru uz casnic, în municipii și orașe, a scăzut la 217 l/om/zi, față de 233 l/om/zi în 1999.

Conform statisticilor, consumul de apă în țara noastră, raportat la cel al unor țări occidentale, este de 2–3 ori mai mare. Valoarea încă ridicată a consumului casnic de apă se datorește, în bună parte, risipei pe care o face populația, pierderilor din rețeaua de distribuție, precum și defecțiunilor de la instalațiile de alimentare cu apă.

Calitatea apei potabile livrată populației. În Europa, cu toate eforturile depuse în ultimul deceniu, calitatea apei nu corespunde încă nivelului dorit.

Raportul prezentat, în 1998, de Agenția Europeană de Mediu (EEA), care descrie starea mediului în 44 de țări europene, arată că, în majoritatea țărilor din Uniunea Europeană, starea mediului acvatic nu este satisfăcătoare. Deși utilizarea apei este diferită, aproape toate țările europene se confruntă cu aceeași problemă privind calitatea apei: eutrofizarea (creșterea algelor), din cauza concentrațiilor mari de nitrați proveniți din agricultură. La aceasta se adaugă poluarea produsă de industrie și de marile aglomerări urbane. Se apreciază că cea mai mare parte a bolilor care afectează astăzi populația planetei are ca sursă originară calitatea deficitară a apei (INFO Buletin, 2001).

Având în vedere numeroasele disfuncționalități care se manifestă în domeniul alimentărilor cu apă și al canalizărilor din România, pentru remedierea problemelor de bază de aici se impun o serie de măsuri, și anume:

- reabilitarea și modernizarea sistemelor de alimentare cu apă și canalizare;
- accesul la tehnologii performante;
- formarea și perfecționarea continuă a personalului din sfera serviciilor de alimentare cu apă și canalizare;
- colaborarea și dezvoltarea relațiilor cu firme de specialitate din alte țări.

Utilizarea unor indicatori, atât obiectivi, cât și subiectivi, pune în evidență principalele caracteristici cantitative și calitative ale alimentării cu apă în țara noastră. Astfel se înregistrează o serie de disfuncții, cu repercusiuni dintre cele mai grave asupra calității vieții populației.

Pentru eliminarea acestora se impun imperativ:

- gospodărirea rațională a actualelor resurse de apă și promovarea unui consum durabil al apei din toate resursele existente;
- realizarea sistemelor de distribuție a apei și îmbunătățirea calității acesteia pentru alinierea la normele UE;
- extinderea sistemului centralizat de alimentare cu apă atât în mediul urban, cât mai ales în mediul rural, care înregistrează cea mai mare rămânere în urmă și în această privință;
- măsuri sporite de reducere a poluării râurilor și lacurilor a căror apă este folosită în scop potabil;
- respectarea legislației în vigoare cu referire la prevenirea și combaterea poluării apelor;
- conștientizarea populației, atât pentru reducerea pierderilor și a risipei de apă, cât și pentru protejarea surselor de apă.

De aceea, în vederea îmbunătățirii calităților fizico-chimice și bacteriologice ale apei potabile, care ajunge la consumator, în această lucrare s-a studiat acțiunea compușilor clorigeni (dioxid de clor și clor) la tratarea apei de suprafață în scop potabil, urmărindu-se eliminarea problemelor care apar în tehnologia actuală de tratare, și anume, produșii secundari de dezinfecție, care în cazul clorului sunt produșii de tip DBP : trihalometani (THM), acizii haloacetici (HAA), clorofenoli. Acești produși secundari ai oxidării compușilor organici din apă cu clorul, sunt precursori ai formațiunilor carcinogene.

Formarea trihalometanilor trebuie urmărită deoarece sunt impuse prin normativele legislative în vigoare, limite de concentrație pentru acești compuși nedorți.

Clorul este utilizat ca și dezinfectant al microorganismelor patogene, la tratarea apei de suprafață (Bega) în scop potabil. Produșii secundari de dezinfecție, cum ar fi trihalometanii (THM), sunt formați pe parcursul inactivării microorganismelor prin reacția clorului cu materia organică naturală din sursa de apă. De fapt, a fost detectat caracterul mutagen al apei potabile, atribuit produșilor secundari de dezinfecție. Au fost conduse multe studii privind caracterul mutagen al apei clorinate. Ca rezultat au fost clarificate unele aspecte ale caracterului mutagen al apei clorinate. Una dintre caracteristicile cele mai reprezentative este aceea că caracterul mutagen este ușor afectat de pH și de temperatura apei, și descrește rapid în condiții alcaline și la temperaturi ridicate ale apei. Caracterul mutagen scade rapid la pH mare, și scade chiar și în condiții neutre.

Cantitatea de cloroform produsă prin clorinarea apei, de obicei crește cu creșterea pH-ului, datorită creșterii gradului de hidroliză odată cu creșterea pH-ului. Caracterul mutagen al mutagenilor organoclorurați cunoscuți, descrește cu scindarea clorului legat organic. Cum scindarea clorului începe cu ionul hidroxid, caracterul mutagen descrește rapid la pH ridicat. Acestea arată că structura unor compuși organoclorurați produși prin clorinare, pot fi modificați prin hidroliză.

Caracterul mutagen al acizilor humici clorinați, descrește cu creșterea pH-ului. Aceasta poate fi atribuită hidrolizei compușilor organoclorurați produși prin clorinarea apei.

Toxicitatea deteminată cu testele mutagene de tip Ames și testele aberațiilor cromozomiale sunt un index al inițierii proceselor carcinogene. Sunt mulți compuși carcinogeni care dau rezultat negativ la testele mutagene. Aceștia sunt așa-numiții carcinogeni non-geno-toxici și sunt cunoscuți ca promotori ai tumorilor. **Cloroformul** este un exemplu de astfel de compus carcinogen non-genotoxic-cytotoxic.

Cercetările asupra produșilor secundari de dezinfecție s-au desfășurat în principal în ceea ce privește influența acestora asupra sănătății omului, și mai puțin în ceea ce privește natura lor de a produce mirosuri neplăcute. Gustul și mirosul apei sunt indicatori organoleptici de calitate ai apei potabile, foarte importanți. Este de fapt, primul contact al omului cu acțiunea devenită aproape un **reflex**, deschiderea robinetului de apă. Consumatorul intră în contact cu apa, în primul rând prin miros și apoi gust, ambele influențate de produșii secundari de dezinfecție cu clor, care uneori conferă apei calități neadecvate.

Ca urmare, s-a impus găsirea unui alt compus de dezinfecție, care să întrunească avantajele utilizării clorului și în același timp să înlature dezavantajele acestuia.

Studiind literatura de specialitate, s-a găsit oportună studierea proceselor și rezultatelor înlocuirii clorului cu dioxid de clor, care are avantajul de a fi un oxidant mult mai puternic decât clorul.

În acest scop, în lucrarea de față, s-au studiat etapele de pre-tratare și post-tratare a apei de suprafață cu dioxid de clor, respectiv tratare combinată dioxid de clor, urmat de dezinfecție cu clor, urmărind oxidarea avansată a compușilor organici dizolvați în ape. S-a efectuat o analiză comparativă a formării compușilor organici halogenați volatili (trihalometani) în procesele de tratare cu dioxid de clor și clor.

Tema lucrării de doctorat a fost gândită și elaborată ca mod de îmbunătățire a parametrilor de calitate impuși pentru apa potabilă distribuită în municipiul Timișoara, având ca sursă apa de suprafață, râul Bega. Prin acest studiu se urmărește realizarea unei baze științifice de date în vederea optimizării etapei de dezinfecție a apelor de suprafață, treaptă importantă a fluxului tehnologic a unei stații de tratare a apei în scop potabil.

Oricare ar fi varianta adoptată, aprecierea stării optime și implicit eficiența procesului condus, se face după valoarea unei funcții denumite funcție de performanță, funcție obiectiv, funcție scop sau criteriu de performanță.

Ca și parametrii analizați în această lucrare, au fost determinați:

- a). concentrația compușilor clorigeni (concentrația dioxidului de clor rezidual, a produșilor secundari formați: clorit și clorat) și evoluția acestora funcție de timpul de contact, pentru patru tipuri de apă de suprafață;
- b). încărcarea organică a apei înainte și după tratarea cu dioxid de clor, precum și variația acesteia funcție de timpul de contact, în cazul celor patru tipuri de apă de suprafață;
- c). determinarea comparativă a compușilor organici halogenați volatili (trihalometani) în cele trei variante: tratare cu clor, tratare cu dioxid de clor, respectiv tratarea combinată (pre-tratare cu dioxid de clor și post-tratare cu clor).

Pentru determinarea concentrației compușilor clorigeni, s-au folosit trei metode de analiză: cea titrimetrică cu N,N-dietil-p-fenilendiamină și sulfat de fier și amoniu (**metoda DPD-FAS**), comparativ cu cea **iodometrică**, precum și metoda de determinare **spectrofotometrică** directă, respectiv indirectă, utilizând un spectrofotometru în domeniul ultraviolet-vizibil.

Pentru încărcarea organică a probelor s-au efectuat determinări ale consumului chimic de oxigen în timp, prin metoda cu permanganat de potasiu (CCO-Mn), respectiv determinări ale carbonului organic total din probe (TOC), folosind un analizor de carbon organic total.

Trihalometanii s-au determinat cromatografic, utilizând un gaz-cromatograf Perkin-Elmer cu detector cu captură de electroni.

Tema lucrării de doctorat se înscrie pe direcția abordării sistemice a studiului calității apei potabile obținută prin tratarea apelor de suprafață, aducându-și contribuția la îmbunătățirea fluxului tehnologic de procesare din punct de vedere al optimizării procesului de dezinfecție.

Prelucrarea matematică a determinărilor experimentale realizate în laborator, oferă o nouă abordare a problemelor care apar în cadrul procesului de potabilizare. Stabilirea unor relații între parametrii ce caracterizează principalele operații din cadrul procesului de potabilizare, mai exact stabilirea unor modele matematice poate conduce la alegerea soluțiilor tehnice optime, pentru îmbunătățirea procesului de tratare și implicit la asigurarea unei ape potabile de calitate superioară.

Modelul matematic al unui sistem este un ansamblu de relații matematice, ecuații și inecuații, care caracterizează și descriu interdependența dintre parametrii constructivi și funcționali ai sistemului. În cadrul modelului matematic variabilele de ieșire sunt exprimate funcție de variabilele de intrare la modele staționare, precum și în funcție de timp la modelele dinamice. Pentru ca un astfel de model matematic să poată fi utilizat într-o problemă de optimizare, trebuie să fie transformat astfel încât toate variabilele să poată fi exprimate în funcție doar de variabilele de intrare ce sunt variabile de decizie în cadrul problemei de optimizare.

Pe baza legilor fizico-chimice ce caracterizează procesul, se stabilește structura modelului (forma ecuațiilor care descriu ecuațiile dintre variabilele procesului). Nu este de dorit ca structura relațiilor să fie prea complexă, mai ales atunci când folosim modelul pentru conducerea optimală cu

ajutorul calculatorului – acesta ar pierde prea mult timp pentru soluționarea ecuațiilor, soluția fiind obținută prea târziu iar în proces putând avea loc între timp alte transformări. Din acest motiv, dacă ecuațiile ce descriu relațiile dintre variabile sunt ecuații diferențiale, parțiale neliniare, se efectuează liniarizarea și reducerea ecuațiilor pentru a obține ecuații diferențiale obișnuite.

Coeficienții ecuațiilor modelului se vor obține prin efectuarea de măsurători asupra procesului și prelucrarea datelor obținute experimental. Datele experimentale trebuie supuse mai întâi unui proces de validare în vederea eliminării seturilor care au fost afectate de erori. Pe baza structurii stabilite pentru ecuațiile modelului și pe baza datelor experimentale validate, se trece la determinarea parametrilor modelului.

Estimarea se poate face numai dacă structura modelului este cunoscută, iar modelul este valabil numai în limitele în care au fost modificate variabilele.

Prin estimare se urmărește ca diferența ce apare între valorile variabilelor de ieșire în cazul modelului și procesului real să fie cât mai mică. De obicei, calculul parametrilor se face pe baza unui **criteriu de eroare**, de cele mai multe ori fiind considerată **eroarea medie pătratică**.

Lucrarea de față are un caracter multidisciplinar, la elaborarea ei fiind apelate cunoștințe și documentări din următoarele domenii:

- chimie analitică;
- chimie fizică;
- optimizare;
- inginerie chimică;
- matematică;
- informatică.

Urmărind evoluția încărcării organice a apei cât și a formării compușilor organici secundari de tipul THM, în urma utilizării dioxidului de clor, s-au propus în această lucrare, trei tehnologii de tratare a apei de suprafață, care să înlăture dezavantajele actualei tratări, datorate utilizării exclusiv a clorului.

Luând în considerare conținutul și modul de tratare al obiectivelor stabilite, prelucrările datelor experimentale, lucrarea de față încearcă să abordeze tema propusă atât prin prisma teoriei sistemelor, cât și a ingineriei chimice, urmărind rezolvarea unei probleme esențiale în livrarea unei ape potabile de o calitate superioară, în municipiul Timișoara.



OBIECTIVELE LUCRĂRII:

1. *Realizarea unei documentări bibliografice referitoare la sursele de apă de suprafață, la caracteristicile fizice, chimice și biologice ale acestora, caracteristici care influențează alegerea procesului tehnologic de potabilizare.*
2. *Documentare referitoare la tehnologii de dezinfecție a apelor de suprafață, la criteriile de alegere a dezinfectantului cel mai potrivit tipului de apă de suprafață, precum și la automatizarea și optimizarea proceselor tehnologice de tratare a apei în vederea potabilizării.*
3. *Prezentarea scopului determinărilor experimentale efectuate:*
 - *cercetări asupra fazelor de pre-tratare și post-tratare cu dioxid de clor și clor, separat cât și combinat, pentru oxidarea avansată a compușilor organici dizolvați în ape de suprafață;*
 - *evaluarea eficienței oxidării compușilor humici și fulvici, separați din ape;*
 - *investigarea procesului combinat de coagulare-oxidare, pentru îndepărtarea avansată a substanțelor humice dizolvate;*
 - *analiza comparativă a formării compușilor organici halogenați volatili (trihalometani), în procesele de tratare cu dioxid de clor.*

Alegerea și precizarea metodelor de investigare utilizate, a parametrilor măsurați. Prezentarea aparatului și a echipamentelor utilizate la efectuarea determinărilor experimentale.
4. *Prelucrarea matematică a rezultatelor determinărilor experimentale efectuate. Determinarea expresiilor modelelor matematice ce caracterizează procesul de oxidare și separare a compușilor organici din apele de suprafață.*
5. *Testarea performanțelor modelelor matematice obținute.*
6. *Propunerea unor procese tehnologice pentru oxidarea compușilor organici din ape cu eliminarea problemelor care apar în procesele clasice de tratare. Prezentarea schemelor proceselor tehnologice propuse.*
7. *Precizarea concluziilor și a contribuțiilor originale.*



Capitolul 1. CARACTERISTICILE APELOR DE SUPRAFAȚĂ

1.1. Generalități. Caracteristici generale ale apelor de suprafață. [52,65,72,73,77,88]

Sursele de apă subterană reprezintă soluția preferabilă din punct de vedere calitativ și mai ales pentru alimentarea cu apă potabilă. Cu toate acestea, debitele mereu crescând necesare orașelor conduc la utilizarea apelor de suprafață care oferă debite importante față de sursele subterane, însă o apă calitativ inferioară, cu variații de temperatură sezoniere și care necesită o serie de corectări ale calității în funcție de utilizarea în diferite scopuri.

Termenul de apă de suprafață cuprinde toate apele de pe suprafață continentelor, atât cele curgătoare cât și cele stătătoare. Își au originea în apele subterane de mare adâncime care alimentează râurile și apele stătătoare.

Captările de apă de suprafață sunt de diferite tipuri, diferențiate și după caracteristicile surselor de apă. Râurile sunt caracterizate prin fenomene de curgere (turbiditate ridicată, forma caracteristică a albiei, variația debitelor și a nivelului), fenomene de iarnă (scurgerea ghețurilor și a sloiurilor), instabilitatea în timp a traseului, variații mari de temperatură, deversarea unor efluenți insuficient epurați conduce la alterarea calității cursurilor de apă și la apariția unei game largi de impurificatori.

În cazul apelor stătătoare, a lacurilor sau rezervoarelor artificiale de stocare, apa este imobilă, în contact cu atmosfera, adâncimile sunt relativ mari, timpul de retenție este de asemenea mare. Stagnarea apei în lac duce la o decantare naturală a materiilor în suspensie, apa lacurilor fiind mai limpede și mai puțin sensibilă la condițiile meteorologice. Stratificarea termică combinată la lacurile adânci, și cu o stratificare minerală, conduce în perioada de vară și toamnă la excluderea aproape completă a circulației apei pe verticală ceea ce atrage după sine scăderea concentrației oxigenului dizolvat în zona de fund și la apariția proceselor de oxidare anaerobă. În perioadele de destratificare termică și minerală, primăvara și toamna, are loc o circulație a apei pe verticală și o uniformizare calitativă a apei lacului.

Conținutul de substanțe organice și nutrienți combinat cu insolarea puternică conduce la posibilitatea dezvoltării unei biomase fito- și zoo-planctonice apreciabile.

Prin contactul cu mediul înconjurător apa se impurifică ajungând să conțină o serie de substanțe dizolvate sau în suspensie care imprimă apei proprietățile organoleptice, fizice, chimice, biologice și bacteriologice.

Proprietățile apei în starea ei naturală nu satisfac de cele mai multe ori (mai ales în cazul apelor de suprafață) condițiile de calitate cerute de consumatori. Corectarea calităților apei, în vederea satisfacerii condițiilor impuse de diverse utilizări, se realizează prin procedee de tratare, determinate de natura și starea de dispersie a substanțelor minerale sau organice conținute în apă, substanțe care, după caz, trebuie total sau parțial eliminate.

Substanțele minerale sau organice se pot găsi în apă în 3 stări de dispersie: ca substanțe dizolvate, ca suspensii coloidale și ca suspensii gravimetrice.

Substanțele dizolvate în apă sunt dispersii moleculare, particulele fiind ca mărime sub 1 μm . În apă pot fi dizolvate substanțe minerale (cloruri, carbonați sau bicarbonați, sulfati, oxizi, azotați de sodiu, potasiu, calciu, magneziu, fier, siliciu), substanțe organice (resturi de plante și animale, compuși conținând carbon, hidrogen și uneori oxigen și azot) sau gaze (oxigen, azot, dioxid de carbon). Substanțele dizolvate imprimă apei reacția caracteristică (pH) care are o deosebită importanță în special în tratarea apei cu coagulanți.

Suspensiile coloidale sunt constituite din cele două faze : apa și substanțele în suspensie care se prezintă sub forma de particule de mai multe molecule cu mărimea între 1 – 100 μm . (compuși de aluminiu, siliciu, fier și compuși organici). Datorită forțelor superficiale, de la suprafața de separație între apă și particule, suspensiile coloidale nu au decât o slabă tendință de depunere și pentru separarea lor din apă este necesar să se trateze apa în prealabil cu un coagulant (de obicei un hidrat metallic) care are proprietatea de aglomera aceste suspensii coloidale, aducându-le în stare de suspensie gravimetrică, pentru a fi astfel separate din apă prin decantare și filtrare.

Particulele în suspensie gravimetrică cu mărimea de peste 100 μm constituie sisteme în care faza solidă se separă din apă în timp relativ scurt, fie prin decantare, în cazul particulelor cu greutate specifică mai mare decât a apei (nisip, argile, resturi de vegetale), fie prin ridicarea la suprafața apei în cazul particulelor cu greutate specifică mai mică decât a apei (uleiuri și grăsimi).

Apele naturale prezintă diferite nuanțe de culori determinate de substanțele existente în ele. Culoarea verde a lacurilor de munte se datorează solurilor calcaroase, galbenul indică prezența hidroxidului de fier coloidal. În funcție de gradul de dispersie a substanțelor se pot defini: culoarea aparentă dată de substanțele în suspensie și culoare proprie sau reală date de substanțele dizolvate. Proprietățile organoleptice ale apelor, gustul și mirosul, apar din diferite cauze. În cazul apelor de suprafață, mirosul și gustul sunt cauzate pe de o parte de dezvoltarea algelor și a altor plante, de produsele metabolismului lor, sau de pătrunderea în ape a unor deșeuri solide sau lichide.

Substanțele care influențează gustul și mirosul apei, pot fi organice sau anorganice, în stare dizolvată sau în suspensie.

În general apele de suprafață au un conținut ridicat de oxigen dizolvat. Concentrația acestuia depinde, în afara presiunii și temperaturii, și de numeroasele fenomene fizice, chimice și biologice care însoțesc ciclul vieții acvatice. Astfel în urma proceselor de degradare în care se consumă oxigen, poate apărea un deficit de oxigen (diferența între concentrația de saturație și concentrația reală) care poate provoca dispariția vieții aerobe. Există o corelație directă între concentrația oxigenului din apă și concentrația substanțelor organice. Concentrația substanțelor organice se exprimă prin consumul biochimic de oxigen. Cunoașterea cantității de substanțe organice existente într-o apă are o importanță foarte mare, acesta definind gradul de impurificare al apei respective.

Valoarea pH-ului determina în mare măsură, atât procesele biologice și chimice, cât și o serie de caracteristici ale apei precum caracterul corosiv al acesteia. Pentru desfășurarea normală a proceselor biochimice este necesar un domeniu de pH cuprins între 6,5 – 8,5. Apele cu pH scăzut au o acțiune corozivă asupra materialelor de construcții cu care vin în contact, iar cele cu bazicitate ridicată produc o înspumare intensă. În cazul apelor naturale, pH-ul este influențat de unii compuși existenți în aceste ape.

Aciditatea apelor naturale este cauzată de cele mai multe ori de dioxidul de carbon liber. Acesta în cea mai mare parte se găsește dizolvat fizic, numai 0,7 % se găsește sub formă de acid carbonic. Apariția acizilor humici se constată în cazul apelor stătătoare, în cazul viiturilor și la trecerea apelor peste anumite soluri bogate în humus. Fenomenele de fermentație anaerobă determină în apele naturale apariția unor acizi organici. Acizii minerali liberi apar în apele de suprafață la deversarea unor ape reziduale industriale.

Amoniacul și nitriții au un nivel scăzut în apele de suprafață, prezența lor în cantități mari, indică procese de putrefacție, cauzate de poluarea apei.

Proprietățile bacteriologice și biologice ale apelor de suprafață sunt date de prezența organismelor vegetale, animale, particule abiotice, organisme care pot dăuna sănătății ca bacterii, viruși, ouă sau larve de paraziți, organisme biologice indicatoare de impurificare.

Proprietățile fizice, chimice și bacteriologice ale apei de la sursă și condițiile de calitate cerute de consumatori, determină procesele tehnologice de tratare a apei. Tehnologia de tratare a apei reproduce de fapt diversele fenomene fizice, chimice și bacteriologice, naturale de tratare, de epurare și de autoepurare a apei, intensificându-le.

Alegerea metodelor de tratare se face ținând seama pe de o parte de natura, starea fizico-chimică și cantitatea substanțelor conținute în apa brută stabilite pe baza unui studiu de laborator sau în stații pilot și pe de altă parte de limitele admise pentru aceste substanțe în apă tratată, de normele de calitate ale consumatorului. La alegerea schemei tehnologice de tratare a apei trebuie

adoptate instalațiile și construcțiile care asigură procesul de tratare cel mai eficient și în același timp cel mai simplu din punct de vedere tehnologic.

Apele naturale conțin în stare dizolvată, în ceea ce privește compoziția în săruri (compoziția salină), în mod obișnuit, un amestec de cloruri, sulfați și bicarbonați de sodiu, potasiu, calciu și magneziu. Adică ionii: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- și Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . În afară de acești ioni, în destul de multe cazuri, mai pot fi prezenți ionii NO_3^- , apoi CO_3^{2-} (și chiar OH^-) și anionii silicici – în apele alcaline, apoi, Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ în concentrații foarte mici și în fine, Fe^{3+} , Al^{3+} în concentrații foarte mici în apele acide. Mai conțin dizolvate în stare coloidală sau în suspensie, substanțe de natură organică provenind din descompunerea florei și faunei acvatice. În stare coloidală mai conțin hidroxid de fier, hidroxid de aluminiu, dioxid de siliciu. În soluție mai conțin gazele: dioxid de carbon, oxigen, hidrogen sulfurat (uneori mai ales prin impurificări).

Prin intervenția unor reziduuri industriale apele pot ajunge să conțină compuși nocivi de plumb, mercur, cupru, cianuri. De asemenea, pot conține deversări menajere (tenside, ș.a.) fecalomenajere (ce se pun în evidență prin prezența Cl^- în concentrații crescute, apoi a NH_3 , NO^- și SH_2 provenind din descompunerea substanțelor albuminoide).

În imensa majoritate a cazurilor, apele naturale trebuie supuse unor procedee, adaptate scopului pentru care urmează a fi folosită apa respectivă. Aceste tratamente cu atât mai necesare, cu cât se face apel din ce în ce mai mult la apele de suprafață, de obicei puternic impurificate.

La alegerea sursei de alimentare cu apă a unui centru populat, trebuie să se țină seama de următoarele criterii:

- calitatea bună a apei;
- cantitatea suficientă pentru satisfacerea tuturor cerințelor;
- siguranța exploatarei instalațiilor;
- costul rațional al investițiilor, exploatarei și întreținerii instalațiilor.

Substanțele în suspensie sau în stare coloidală sunt practic nelipsite. Având în vedere că, pentru o apă potabilă, o condiție indispensabilă este limpezirea perfectă, se impune eliminarea suspensiilor atât din motive estetice, cât mai ales datorită faptului că acestea reprezintă adeseori substanțe care alterează proprietățile organoleptice, fie sunt toxice pentru organismul uman.

Este dovedit astăzi că metodele mecanice – deznisiparea, sedimentarea, filtrarea – nu pot asigura, în condiții economice, calitatea cerută în privința turbidității. Singura metodă eficientă, filtrarea lentă, este rar utilizată, având randament economic scăzut, astfel încât modalitatea practică utilizată este tratarea chimică utilizând coagularea și flocularea.

Este cunoscut faptul că pentru a putea fi folosită de către populația deservită prin sistem centralizat de apă, apa trebuie să îndeplinească o serie de caracteristici fizice, chimice și

bacteriologice. Caracteristicile chimice ale apei naturale sunt în general acceptabile pentru organism, iar cele fizice le putem corecta prin limpezire. Caracteristicile biologice și bacteriologice ce trebuiesc realizate nu pot fi corectate decât printr-o tratare energetică cu reactivi de oxidare astfel ca toate microorganismele să fie distruse.

Metodele utilizate la scară industrială pentru distrugerea germenilor din apă, sunt:

- ◆ metode bazate pe agenți chimici (clor, compuși oxidanți ai clorului, ozon);
- ◆ metode bazate pe agenți fizici (căldură, electricitate, raze ultraviolete);
- ◆ metode biologice (membrane biologice ale filtrelor lente).

Dintre acestea cel mai des folosite sunt cele bazate pe agenți chimici, deoarece prezintă o eficiență mare, o robustețe mare în exploatare și sunt relativ ieftine.

1.2. Categoriile și norme tehnice de calitate a apelor de suprafață. [119]

În scopul protecției împotriva oricărei forme de poluare și de refacere a calității apelor, clasificarea calității apelor se face în condițiile prevederilor Legii apelor nr. 107/1996, cu modificările ulterioare și cu respectarea Normativului privind obiectivele de referință pentru clasificarea calității apelor de suprafață nr. 1.146/10.12.2002.

Obiectivele de referință cese urmăresc prin clasificarea calității apei, au în vedere următoarele:

- abordarea integrată a evaluării calității apei din punct de vedere chimic, biologic și microbiologic;
- armonizarea cu practica de la nivelul Uniunii Europene în domeniul protecției calității apelor de suprafață curgătoare;
- asigurarea condițiilor de implementare a Directivei Cadru a apei;

Valorile limită precizate pentru fiecare clasă prevăzută în tabelul I, corespund limitei maxime admisibile pentru respectiva clasă de calitate.

Clasa I. Limitele maxime admisibile reflectă condițiile naturale de referință sau concentrațiile de fond. În situația substanțelor toxice (sintetice) se adoptă limita de detecție a metodei de analiză sau pragul minim posibil de interes în activitatea de monitoring.

Clasa a II-a. Limitele corespunzătoare acestei clase corespund valorilor țintă și reflectă condiția de calitate pentru protecția ecosistemelor acvatice. În cazul altor substanțe toxice, valorile țintă se stabilesc în baza evaluării de risc.

Clasele III – IV. Valorile limită corespunzătoare acestor clase sunt de 2 – 5 ori mai mari decât cele ale obiectivelor de referință și reflectă ponderea influenței antropice.

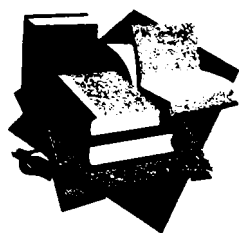
În cazul metalelor, valorile limită se referă atât la concentrația totală a unui metal, cât și la cea sub formă dizolvată. Determinarea conținutului de metale dizolvate implică o filtrare prealabilă a probei.

Evaluarea încadrării în clasele de calitate în scopul stabilirii calității apei se face din punct de vedere chimic, biologic și microbiologic. Pentru probe lunare (12/an) se consideră valoarea corespunzătoare la 90% asigurare, cu excepția oxigenului dizolvat la care se consideră 10% asigurare.

Tabelul I. Clasificarea calității apei de suprafață.

Valori limită pe clase	UM	Clasa de calitate				
		I	II	III	IV	V
A1. Indicatori fizici						
Temperatura	°C	Nu se normează				
pH	-	Cuprins între 6,5 – 8,5				
A2. Regimul oxigenului						
Oxigen dizolvat	mgO ₂ /l	7	6	5	4	< 4
CBO ₅	mgO ₂ /l	3	5	10	25	> 25
CCO-Mn	mgO ₂ /l	5	10	20	50	> 50
CCO-Cr	mgO ₂ /l	10	25	50	125	> 125
A3. Nutrienți						
Amoniu (NH ₄ ⁺)	mg N/l	0,2	0,3	0,6	1,5	> 1,5
Azotiți (NO ₂ ⁻)	mg N/l	0,01	0,06	0,12	0,3	> 0,3
Azotați (NO ₃ ⁻)	mg N/l	1	3	6	15	> 15
Azot total	mg N/l	1,5	4	8	20	> 20
Ortofosfați	mg P/l	0,05	0,1	0,2	0,5	> 0,5
Fosfor total	mg P/l	0,1	0,2	0,4	1	> 1
Clorofila "a"	μg/l	25	50	100	250	> 250
A4. Ioni generali, salinitate.						
Reziduu filtabil uscat la 105 °C	mg/l	fond	500	1000	1300	> 1300
Sodiu	mg/l	fond	50	100	200	> 300
Calciu	mg/l	75	150	200	300	> 300
Magneziu	mg/l	fond	25	50	100	> 100
Fier total	mg/l	fond	0,1	0,3	1,0	> 1,0
Mangan total	mg/l	fond	0,05	0,1	0,3	> 0,3

Cloruri	mg/l	fond	100	250	300	> 300
Sulfati	mg/l	80	150	250	300	> 300
A5. Metale totale						
Zinc	µg/l	fond	100	200	500	> 500
Cupru	µg/l	fond	20	40	100	> 100
Crom total	µg/l	fond	50	100	250	> 250
Plumb	µg/l	fond	5	10	25	> 25
Cadmium	µg/l	fond	1	2	5	> 5
Mercur	µg/l	fond	0,1	0,2	0,5	> 0,5
Nichel	µg/l	fond	50	100	250	> 250
Arsen	µg/l	fond	5	10	25	> 25
A6. Substanțe toxice organice.						
Fenoli (index fenolic)	µg/l	fond	1	20	50	> 50
Detergenți anion-activi	µg/l	fond	500	750	1000	> 1000
AOX	µg/l	10	50	100	250	> 250
Hidrocarburi petroliere	µg/l	fond	100	200	500	> 500
PAH-uri	µg/l	-	-	-	-	-
PCB-uri	µg/l	-	-	-	-	-
Lindan (γ HCH)	µg/l	0,05	0,1	0,2	0,5	> 0,5
p,p' DDT	µg/l	0,001	0,01	0,02	0,05	> 0,05
Atrazin	µg/l	0,02	0,1	0,2	0,5	> 0,5
Triclorometan	µg/l	0,02	0,6	1,2	1,8	> 1,8
Tetraclorometan	µg/l	0,02	1	2	5	> 5
Triclorețan	µg/l	0,02	1	2	5	> 5
Tetraclororetan	µg/l	0,02	1	2	5	> 5
C. Analize biologice						
Index saprobic MZB	< 1,8	1,81-2,3	2,31-2,7	2,71-3,2		
D. Analize microbiologice						
Coliformi totali	500	10000	-	-	-	
Coliformi fecali	100	2000	-	-	-	



-apitolul 2. APLICAREA COMPUȘLOR CLOR-GEN_ LA TRATAREA APELOR ÎN SCOP POTABIL.

Istoria tratării apelor cu clor și derivați ai clorului începe practic în ultimul deceniu al secolului trecut. Printre primele încercări care au fost efectuate, sunt menționate cele din 1894 de către Traube care a folosit ca agent de dezinfectie clorura de var.

În decursul timpului tehnologia tratării cu clor a apei a cunoscut o dezvoltare ascendentă simultan cu perfecționarea ei, devenind cel mai răspândit procedeu de oxidare și dezinfectie aplicat pe plan mondial în domeniul tratării apelor.

În paralel cu utilizarea clorului s-a încercat folosirea unor derivați ai acestuia, ca de exemplu dioxidul de clor, hipocloritul de sodiu, clorura de var. Prima instalație de tratare a apei cu dioxid de clor a fost realizată în 1900 la Ostende, Belgia. Pe măsura îmbunătățirii metodelor de obținere ale dioxidului de clor s-au construit instalații noi care utilizau acest reactiv. De exemplu, în 1944 în U.S.A. pentru tratarea râului Niagara, în Europa pantru tratarea apelor unor orașe mari ca Paris, Bruxelles, Dusseldorf. În 1968 procedeul a fost introdus și în Suedia, dezvoltându-se rapid, astfel că în 20 ani, 15% din stațiile de tratare a apelor din această țară foloseau dioxidul de clor.

Tehnologiile moderne actuale de tratare a apelor utilizează clorul și dioxidul de clor ca agenți complementari.

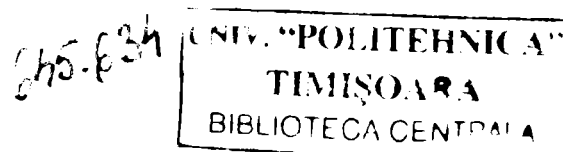
2.1. CLORUL [2,3,4,11,12,14,16,17,23,24,27,31,35,38,43,45,65,79,82,92,112]

Una din recente dezvoltări în domeniul dezinfectiei cu clor, este folosirea unor dezinfectanți multipli și interactivi. În aceste aplicații, clorul este combinat cu un dezinfectant secundar cu scopul de a obține o eficiență ridicată / sau un control eficient al produșilor secundari de tip DBP.

În 1995 Sistemul de Supraveghere al Apelor Comunale (USEPA) au arătat că majoritatea sistemelor de tratare a apelor subterane și de suprafață folosesc pentru dezinfectie clorul.

Clorul are multe proprietăți atractive care concură la folosirea sa pe scară largă. Patru dintre cele mai importante proprietăți ale clorului sunt:

- inactivează efectiv o gamă largă de patogeni prezenți în apă în mod obișnuit;



- [] compușii reziduali din apă în urma dezinfecției cu clor, sunt ușor măsurabili;
- [] este economic;

urmărind rezultatele obținute de-a lungul timpului, s-a observat o îmbunătățire a tratării apei prin folosirea clorului la dezinfecția apelor, în ciuda pericolului asociat cu folosirea acestuia, în special a clorului gazos.

Totuși există unele dezavantaje ale utilizării clorului, cum ar fi:

clorul reacționează cu compușii organici și anorganici din apă, formând produși secundari nedorți, ex. DBP;

riscurile care apar la folosirea clorului, în special a clorului gazos, necesită o atenție specială și un program de răspuns;

doze ridicate de clor creează probleme de gust și miros, nedorite.

Clorul este folosit în tratarea apelor, în primul rând, ca și dezinfectant. Datorită puterii de oxidare a clorului, acesta și-a găsit utilizare și în alte direcții asociate tratării apelor:

- [] controlul gustului și mirosului;
- [] prevenirea creșterii algelor;
- [] întreținerea mediilor de filtrare;
- [] îndepărtarea fierului și manganului;
- [] îndepărtarea hidrogenului sulfurat;
- [] înălbirea unor coloranți organici;
- [] întreținerea calității sistemului de distribuție a apei, prin controlul creșterii nămolului;
- [] recondiționarea și păstrarea capacității conductelor;
- [] recondiționarea fântânilor;
- [] îmbunătățirea coagulării cu silice activă.

2.1.1. GENERALITĂȚI. CHIMIA CLORULUI

În dezinfecție, clorul poate fi folosit într-una din următoarele trei forme: clor gazos, hipoclorit de sodiu, sau hipoclorit de calciu. În cele ce urmează se prezintă o scurtă descriere a proprietăților acestor trei tipuri clor.

2.1.1.1. CLORUL GAZOS

Clorul gazos hidrolizează rapid în apă, formând acid hipocloros (HOCl). Reacția de hidroliză a clorului este:



Adiția clorului gazos în apă, reduce pH-ul apei ca urmare a formării ionului hidrogen.

Acidul hipocloros este un acid slab ($pK_a \cong 7,5$), care disociază lent în ioni de hidrogen și hipoclorit, prezentat în reacția (2):



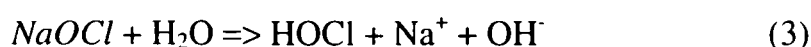
La un pH cuprins între 6,5 - 8,5 această disociere este incompletă și ca urmare, ambele specii sunt prezente: HOCl cât și OCl⁻. La un pH < 6,5, nu apare nici o disociere a HOCl, în timp ce la un pH > 8,5 are loc disocierea completă la OCl⁻. Deoarece efectul germicid al acidului hipocloros este mult mai ridicat decât al hipocloritului, este preferată clorinarea la un pH scăzut.

2.1.1.2. HIPOCLORITUL

Pe lângă clorul în formă gazoasă, acesta se mai prezintă și sub forma de hipoclorit, atât ca și soluție apoasă cât și ca substanță solidă. Cea mai utilizată soluție apoasă de hipoclorit este hipocloritul de sodiu, iar cea mai des întâlnită formă de hipoclorit solid este hipocloritul de calciu.

HIPOCLORITUL DE SODIU. Hipocloritul de sodiu este obținut prin dizolvarea clorului gazos în soluție de hidroxid de sodiu. O soluție obișnuită de hipoclorit de sodiu conține 12,5 % clor liber. 3,8 l de soluție 12,5 % de hipoclorit de sodiu conține echivalentul a 0,45 kg clor.

Reacția hipocloritului de sodiu cu apa este:



Ecuția 3 ne arată ca prin reacția dintre hipoclorit de sodiu și apă se obține acid hipocloros, similar cu hidroliza clorului gazos (ecuația 1). Spre deosebire de hidroliza clorului, prin adaosul hipocloritului de sodiu în apă rezultă ionul hidroxil care duce la creșterea pH-ului apei. În plus, excesul de hidroxid de sodiu este folosit la obținerea hipocloritului de sodiu, care în continuare duce la creșterea pH-ului apei.

HIPOCLORITUL DE CALCIU. Hipocloritul de calciu este obținut prin reacția de precipitare dintre clorul gazos dizolvat într-o soluție de oxid de calciu (var) și hidroxid de sodiu. Hipocloritul de calciu granular are un conținut de aproximativ 65 % clor. Aceasta înseamnă că 0,68 kg de hipoclorit de calciu conține echivalentul a 0,45 kg de clor.

Reacția dintre hipocloritul de calciu și apă este:



Ecuția 4 arată că prin adaosul hipocloritului de calciu în apă se obține de asemenea și acid hipocloros, similar hidrolizei clorului gazos (ecuația 1). Similar soluției de hipoclorit de sodiu, adiția hipocloritului de calciu în apă produce ioni hidroxil care cresc pH-ul apei.

2.1.2. OBȚINEREA CLORULUI

Obținerea clorului onsite este o practică recent introdusă și utilizată.

2.1.2.1. CLORUL

Clorul gazos poate fi obținut prin mai multe procedee, cum ar fi electroliza alcalină a saramurii sau acidului clorhidric, reacția dintre clorura de sodiu și acidul azotic, sau prin oxidarea acidului clorhidric. Aproximativ 70 % din necesarul de clor în Statele Unite ale Americii este obținut prin electroliza soluțiilor de saramură și a soluțiilor caustice într-o celulă de electroliză cu diafragmă. Cum clorul este un compus stabil, el poate fi obținut „off-site” și transportat în cilindrii sau tancuri sub presiune, în formă de gaz lichefiat.

2.1.2.2. HIPOCLORITUL DE SODIU

Soluții diluate de hipoclorit de sodiu (< 1%) pot fi obținute prin metode electrochimice „on-site” a unei soluții de saramură. Soluțiile de hipoclorit de sodiu sunt cunoscute ca înălbitor, respectiv sub denumirea de „apă Javelle”. Soluțiile obținute la scară industrială au o concentrație de 10 – 16%. Stabilitatea soluției de hipoclorit de sodiu depinde de concentrația de hipoclorit, temperatura de stocare, durata și locul de stocare (dacă are sau nu contact cu lumina), impuritățile conținute. Descompunerea hipocloritului în timp poate influența negativ dozarea sa, precum și, poate duce la producerea compușilor secundari nedorți cum ar fi ionii clorit și clorat. Datorită problemelor de depozitare, este dorită producerea hipocloritului „on-site”.

2.1.2.3. HIPOCLORITUL DE CALCIU

În vederea obținerii hipocloritului de calciu, acidul clorhidric este obținut prin adaosul monoxidului de clor în apă urmată de neutralizarea soluției cu var. Apa este îndepărtată din soluție, rezultând hipoclorit de calciu granulat. În general, soluția finală conține 70 % clor activ și 4 – 6% var. Stocarea hipocloritului de calciu impune probleme de maximă protecție. Nu este admisă stocarea în apropierea surselor de căldură, sau în locuri în care poate veni în contact cu materii organice de orice fel.

2.1.3. UTILIZAREA CLORULUI

Cea mai importantă utilizare a clorului în tratarea apei este la dezinfecția. În plus, clorul mai are și alte utilizări în procesele de tratarea apei, cum ar fi controlul organismelor dăunătoare, oxidarea compușilor responsabili cu gustul și mirosul, oxidarea fierului și manganului, îndepărtarea culorii, precum și în procesele de filtrare și sedimentare.

Tabelul 1. Unele utilizări și dozări ale clorului.

Nr. crt.	Aplicația	Doza de clor	pH optim	Timp de reacție	Eficiență	Observații
1	Îndepărtarea fierului	0.62 mg/mgFe	7.0	< 1 oră	bună	
2	Îndepărtarea manganului	0.77 mg/mgMn	7 – 8 9.5	1-3 ore minute	cinetică slabă	timpul de reacție crește la pH mic
3	Controlul masei biologice	1 – 2 mg/L	6 - 8	variază	bună	Formarea compușilor secundari DBP
4	Controlul indicatorilor Gust / miros	variază	6 - 8	variază	variază	Eficiența depinde de compuși
5	Îndepărtarea culorii	variază	4.0 – 6.8	minute	bună	Formarea compușilor secundari DBP
6	Scoici “Zebra mussels”	2 – 5 mg/L 0.2 – 0.5 mg/L ^(a)		-nivel de șoc -nivel de întreținere	bună	Formarea compușilor secundari DBP
7	“Asiatic clams”	0.3– 0.5 mg/L ^(a)		continuu	bună	Formarea compușilor secundari DBP

În stațiile de tratarea apei de suprafață, clorul se folosește la preclorinare, clorinare intermediară înaintea filtrării, postclorinare după etapele de filtrare și decantare, sau la reclorinarea sistemului de distribuție a apei.

Tabelul 2. Diferitele utilizări ale clorului în fiecare punct al tratării apei.

Nr. crt.	Punctul de introducere a clorului	Efectele scontate
1	Captare	Controlul florei microbiene (zebra mussel, Asiatic clam)
2	Camera de amestec	Dezinfecție, oxidarea fierului și manganului, controlul gustului și mirosului, oxidarea hidrogenului sulfurat

3	Influentul treptei de filtrare	Dezinfecție, controlul creșterii florei biologice în filtru, oxidarea fierului și manganului, controlul gustului și mirosului, controlul algelor, îndepărtarea culorii
4	Postclorinare, la iesirea din etapa de filtrare	Dezinfecție
5	Reclorinarea sistemului de distribuție	Întreținerea potențialului de dezinfecție

Tabelul 3, prezintă dozele uzuale ale diferitelor forme ale clorului folosit în tratarea apelor. Gama largă a dozei de clor gazos utilizat, arată capacitatea sa atât de dezinfecție cât și de oxidant. Deși hipocloritul de sodiu și cel de calciu pot fi folosite în ambele scopuri (oxidare și dezinfecție), costurile ridicate le limitează utilizarea.

Tabelul 3. Doze de clor utilizate în stații de tratare a apei

Nr.crt.	Compuși cu clor	Doza recomandată a fi folosită
1	Hipoclorit de calciu	0.5 – 5 mg/L
2	Hipoclorit de sodiu	0.2 – 2 mg/L
3	Clor gazos	1 – 16 mg/L

(sursă SAIC, 1998, adaptat după raportul EPA asupra sistemelor publice de apă).

2.1.4. INACTIVAREA PATOGENICĂ ȘI EFICIENȚA DEZINFECȚIEI

MECANISMUL INACTIVĂRII

Cercetările au arătat că clorul este capabil de producerea unor evenimente letale asupra sau în vecinătatea membranei celulare, cu afectarea ADN-ului. În bacterii, s-a dovedit că clorul afectează respirația celulară, transportul și posibil activitatea ADN. S-a găsit că clorinarea cauzează o scădere imediată în utilizarea oxigenului în E-coli și Candida parapsilosis.

Rezultatele dovedesc de asemenea că clorul distruge (denaturează) membrana peretelui celular, favorizează trecerea prin membrana celulară și produce o slabă sinteză a ADN-ului pentru E-coli, Candida parapsilosis și Mycobacterium fortuitum. Acest studiu evidențiază de asemenea că inactivarea cu clor este rapidă și nu necesită reproducere bacteriană.

Aceste observații demonstrează mutația sau leziunile ca mecanism principal de inactivare când aceste mecanisme necesită cel puțin o generație de replicare pentru ca inactivarea să apară.

EPECTELE ASUPRA MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR

Câțiva factori de mediu influențează eficiența inactivării cu clor, incluzând apa, temperatura, pH-ul, timpul de contact, amestecarea, turbiditatea, substanțe interferente și concentrația clorului

disponibil. În general, nivelul cel mai ridicat de inactivare patogenă este atins cu clor rezidual mare, timp de contact mare, temperatură ridicată a apei, bună amestecare combinată cu pH scăzut, turbiditate scăzută și absența substanțelor interferente. Dintre factorii de mediu, pH-ul și temperatura au cel mai mare impact în inactivarea patogenă cu clor. Efectul pH-ului și temperaturii asupra inactivării patogene, sunt discutate în continuare.

pH. Eficiența germicidă a acidului hipocloros (HOCl) este mult mai mare decât a ionului hipoclorit (OCl⁻). Distribuția speciilor de clor între HOCl și OCl⁻ este determinată de pH, cum am spus anterior. Deoarece HOCl domină la pH scăzut, clorinarea determină o dezinfecție mai bună la pH scăzut. La pH ridicat, OCl⁻ domină, ceea ce creează o scădere a eficienței dezinfecției.

Eficiența inactivării a clorului gazos și hipocloritului este aceeași la același pH, după adăugare de clor. Oricum se poate specifica a adăugarea de clor gazos va scădea pH-ul (ecuația 1) în timp ce adăugarea de hipoclorit va crește pH-ul apei (ecuația 3 și 4).

În orice caz, fără o ajustare a pH-ului, pentru a menține același pH al apei tratate, clorul gazos va avea o eficiență a dezinfecției mai bună decât hipocloritul.

Impactul pH-ului în dezinfecția cu clor a fost demonstrată în teren. De exemplu, studii asupra inactivării virușilor au arătat ca este necesar un timp de contact cu 50 % mai mare la pH = 7,0 decât la pH = 6,0 pentru a atinge nivele comparabile ale inactivării.

Aceste studii demonstrează de asemenea că o creștere a pH-ului de la 7,0 la 8,8 sau 9,0 necesită o creștere a timpului de contact de 6 ori pentru a atinge același nivel de inactivare a virușilor. În timp ce aceste studii au evidențiat o scădere a inactivării odată cu creșterea pH-ului, alte studii au evidențiat un efect invers. Un studiu din 1972 raportează că virușii au fost mult mai sensibili la clor liber la un pH ridicat, decât la pH scăzut.

Temperatura. Pentru temperaturi obișnuite de tratare ale apei potabile, inactivarea patogenă crește cu temperatura. Studiile asupra virușilor indică faptul ca timpul de contact trebuie crescut de două sau trei ori pentru a atinge nivele de inactivare comparabile, atunci când temperatura apei este mai mică de 10 °C.

EFICIENȚA DEZINFECȚIEI

De la introducerea sa, s-au făcut numeroase investigații pentru a determina eficiența germicidă a clorului. Chiar dacă există diferențe mari în ceea ce privește susceptibilitatea diferiților patogeni, în general, creșterea dificultății în dezinfecția cu clor este dată de bacterii, viruși și protozoare.

Inactivarea bacteriană. Clorul este un dezinfectant foarte eficient în inactivarea bacteriilor. Un studiu făcut de-a lungul anilor 1940, a investigat nivele de inactivare în funcție de timp pentru *E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhi* și *Shigella dysenteriae*.

Rezultatele studiului au indicat că HOCl este mult mai eficient decât OCl⁻ pentru inactivarea acestor bacterii. Aceste rezultate au fost confirmate de câteva cercetări a căror concluzie este că HOCl este de 70 până la 80 ori mai eficient ca OCl⁻ în inactivarea bacteriană.

Inactivarea virală. Clorul s-a dovedit a fi cel mai eficace virulicid. Unul dintre cele mai comprehensive studii pe viruși s-a făcut în 1971, folosind apa tratată din estuarul Potomac. Testele și-au propus să determine rezistența a 20 de viruși euterici diferiți la clor liber în condiții constante de 0,5 mg/l clor liber, pH = 7,8 și temperatura de 2 °C.

În acest studiu, cel mai puțin rezistent virus s-a dovedit a fi reovirusul și a necesitat 2,7 minute pentru a atinge 99,99 % inactivare. Cel mai rezistent virus a fost găsit ca fiind un poliovirus, care a necesitat mai mult de 60 minute pentru un procent de 99,99 % inactivare.

Domeniul CT corespunzător cerut pentru atingerea a 99,99 % inactivare pentru toți 20 virusii a fost între 1,4 la peste 1,4 – 30 mg · min/l.

Studii asupra supraviețuirii virușilor au fost realizate deopotrivă în laborator cât și în teren. Toate testele de inactivare virală în acest studiu au fost derulate de clor rezidual de 0,4 mg/l, pH= 7,0, temperatură de 5 °C și timpi de contact de 10,100 sau 1000 minute. Rezultatele testului au arătat că din 20 culturi testate numai două tulpini de poliovirus au atins 99,99 % procent de inactivare după 10 minute (CT = 4 mg · min/l), șase tulpini de poliovirus au atins 99,99 % inactivare după 100 minute (CT= 40 mg · min/l) și 11 poliovirusi plus un Cocksackievirus strain (12 dintr-un total de 20 viruși) au atins 99,99 % inactivare după 1000 minute (CT = 400 mg · min/l).

Inactivarea protozoarelor. S-a demonstrat că clorul are succes limitat în inactivarea protozoarelor. Datele obținute într-un studiu de-a lungul anului 1984, indică că rezistența chisturilor de *Giardia* este de două ori mai mare decât a enterovirusilor și mai mult de trei ori mai mare decât a enterobacteriilor (Hoff et al., 1984). Necesarul CT pentru inactivarea chisturilor de *Giardia* când se folosește clorul ca și dezinfectant a fost determinat pentru diferite pH-uri și condiții de temperatură. Aceste valori ale CT cresc la temperatură scăzută și pH mare (tabelul 2-13).

Clorul are un impact scăzut asupra viabilității ovocitelor *Cryptosporidium* când este folosit în doze relativ mici, în tratamentul apei (e.g. 5mg/l). Aproximativ 40 % îndepărtare a *Cryptosporidium* se atinge la CT de 30 și 3600 mg · min/l. Alt studiu stabilește ca „practic nu s-a obținut nici inactivare” când ovocitele au fost expuse la concentrații de clor în domeniul 5 – 80 mg/l la pH = 8, o temperatură de 22 °C și timp de contact 48 – 245 min. Valori ale CT în domeniul

3000 – 4000 mg · min/l sunt necesare pentru a atinge 1-log la inactivarea *Cryptosporidium* la pH = 6,0 și temperatură de 22 °C.

Pe parcursul studiului, o încercare în care ovocitele au fost expuse la 80 mg/l de clor liber timp de 120 min s-a demonstrat ca produc o inactivare mai mare de 3-log.

CURBE CT

Clorul este considerat a fi un dezinfectant puternic, eficient în inactivarea bacteriilor și virușilor și în câteva circumstanțe, Giardia. Datorită eficienței ridicate a clorului în inactivarea virușilor, valorile CT sunt aproape întotdeauna guvernate de inactivarea protozoarelor. De ex., fig 1 arată valorile de CT necesare pentru a atinge între 0,5 și 3-log inactivare la viruși și Giardia. Cum s-a arătat, valorile de CT cerute pentru a atinge o eficiență a dezinfecției recomandată pentru sistemele de filtrare convenționale (i.e. 0,5-log pentru Giardia și 2-log pentru viruși, ca nivel de inactivare) sunt 23 și respectiv 3 mg · min/l.

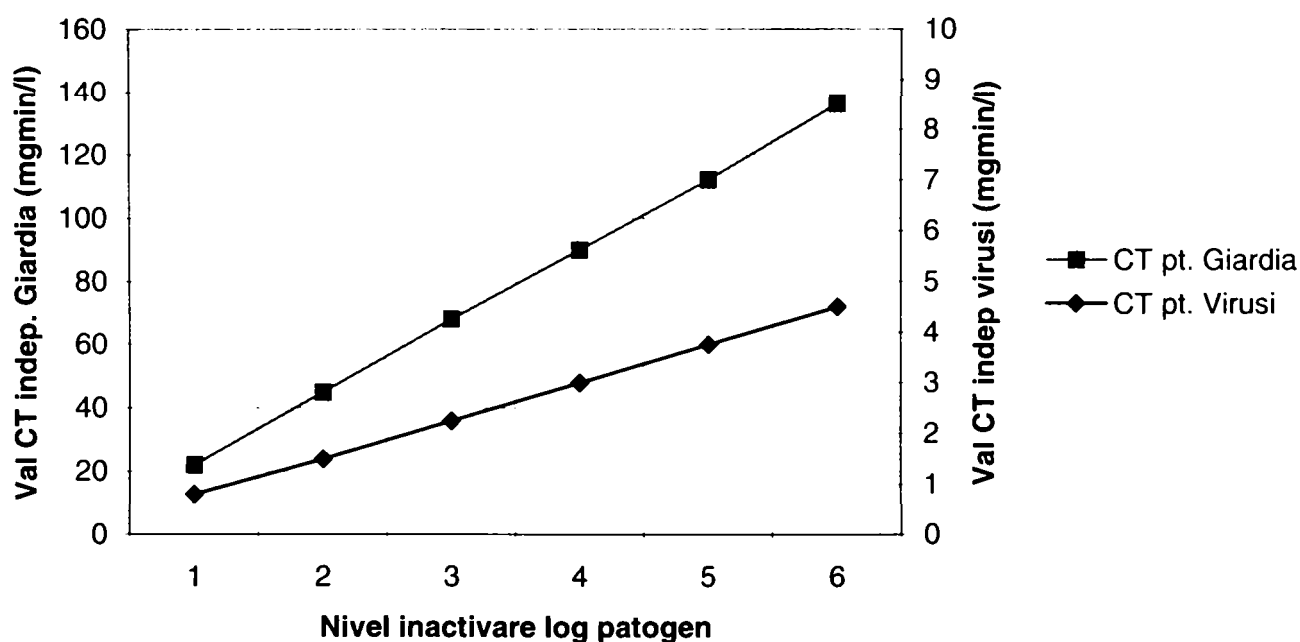


Figura 1. Necesarul de clor liber pentru Giardia și viruși CT

Valorile CT pentru inactivarea Giardia la diferite valori de pH și temperatură la o doză de clor de 3,0 mg/l sunt arătate în fig. 2 și 3. Cum s-a arătat, eficiența inactivării cu clor liber, descrește cu creșterea pH și/sau descreșterea temperaturii. Valorile CT arătate în figura 2 și 3 sunt bazate pe studii pe animale infectate. Valorile de CT cuprinse în domeniul 0,5 – 3 log inactivare la temperaturi de 0,5 și 5 °C, s-au bazat pe un model multiplicativ și aplicând o cinetică de ordinul I la mai mult de 99 %, intervalul de încredere a valorii fiind de 99,99 %. Valorile CT la temperaturi mai mari de 5 °C au fost estimate pentru fiecare 10 °C descreștere a temperaturii.

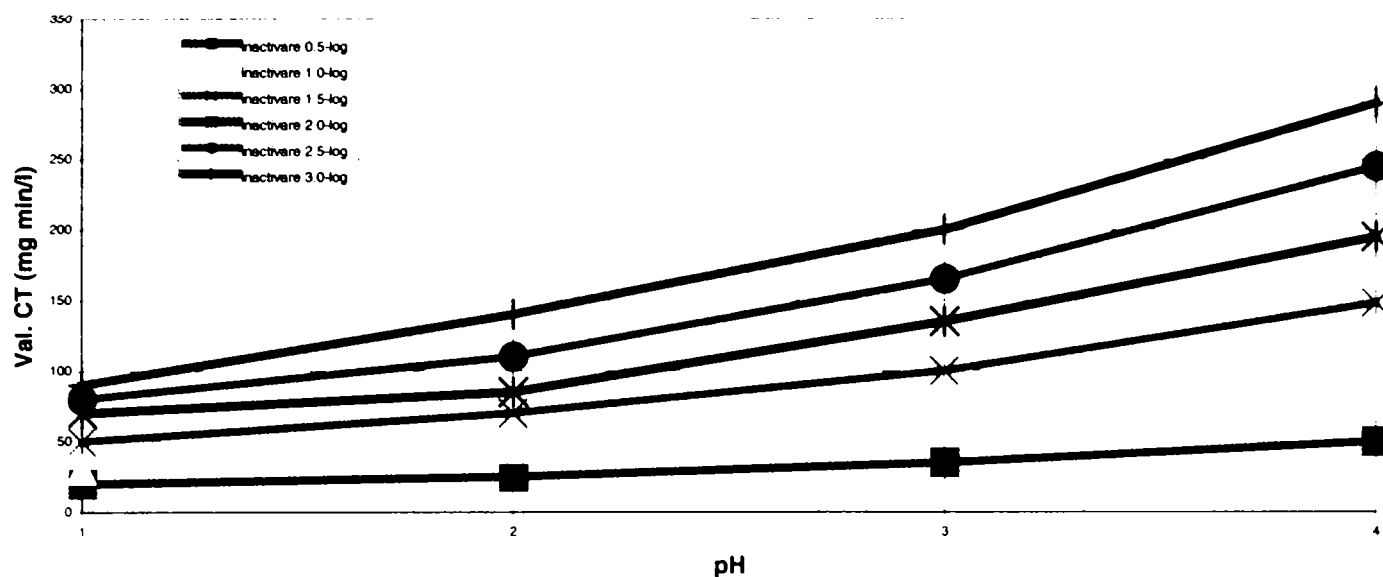


Fig. 2. Valorile CT pentru inactivarea chisturilor de Giardia cu clor liber la temperatura de 10°C (doza de clor de 3,0 mg/l)

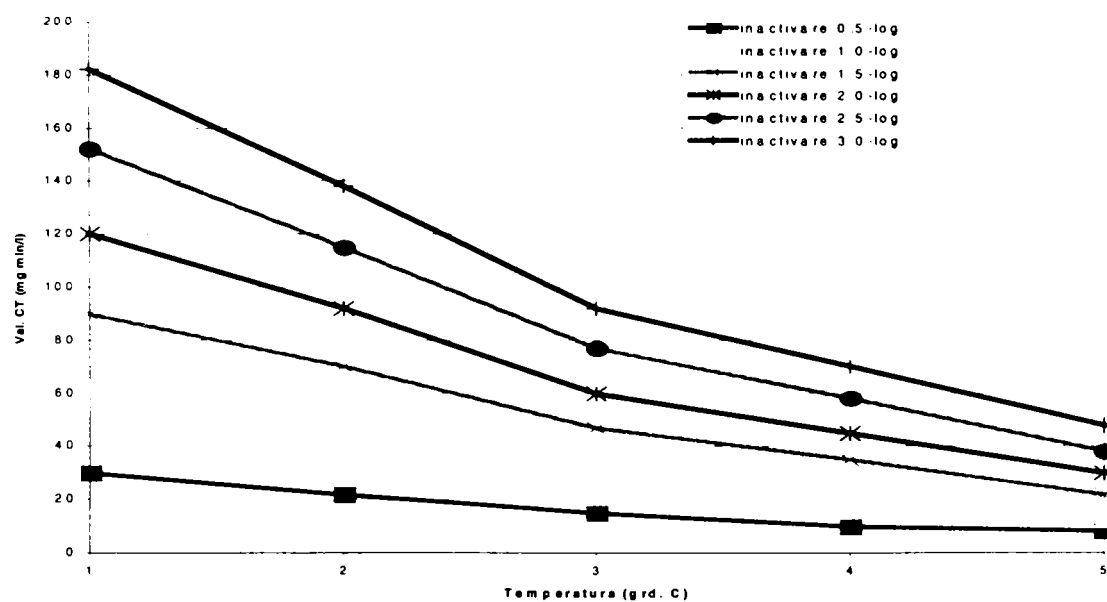


Fig. 3. Valorile CT pentru inactivarea chisturilor de Giardia cu clor liber, pH= 7.0 (doza Cl₂ = 3.0 mg/l)

2.1.5. FORMAREA ȘI CONTROLUL DBP

2.1.5.1. FORMAREA DBP

Compușii organici halogenați se obțin prin reacția dintre materia organică naturală (NOM) cu clorul sau bromul liber din apă. Clorul liber este introdus direct în apă ca produs principal sau

secundar de dezinfecție. Bromul liber rezultă din oxidarea de către clor a ionului bromură din apă. Factorii care influențează formarea acestor produși halogenați de tip DBP-uri, sunt tipul și concentrația NOM, forma și doza de clor folosită, timpul, concentrația ionului bromură, pH, concentrația azotului organic și temperatura. Azotul organic influențează semnificativ formarea azotului conținut în DBP-uri, incluzând acetonitrili, halopicine și halocianide.

Formarea DBP-urilor este strâns legată de valoarea TOC în punctul dezinfectiei. Formarea DBP este de asemenea corelată cu cantitatea de clor consumată. Valori ridicate ale TTHM apar la pH mare (9,4) mai degrabă decât la pH scăzut (5,0), în timp ce HAA nu au o tendință clară funcție de pH. Supravegherea a 35 utilități de apă, sub îndrumarea MWDSC au arătat valorile medii ale concentrațiilor de TTHM și HAA de 39 respectiv 19 $\mu\text{g/l}$ (i.e. cantitatea de THM formată este mai mare decât cea de HAA). Totuși, s-a găsit în apele din Carolina de Nord, o situație inversă: mai mult HAA decât THM produs. Ei justifică aceasta ca urmare a unui pH scăzut și a valorilor diferite ale TOC precum și a concentrației bromurii în apele din Carolina de Nord. Compușii de tip THM și HAA cu clor și brom, sunt formați atunci când se utilizează clorul, în tratarea apei cu conținut de brom.

Formarea THM-urilor și a HAA-urilor trebuie urmărită deoarece sunt impuse limite de concentrație pentru acești compuși nedorți. În unele cazuri, clorinarea apei este limitată de formarea THM-urilor, pe când în alte cazuri limitativă este formarea HAA-urilor. Distribuția acestor compuși este influențată de valoarea TOC și de concentrația bromului din apă, precum și de pH-ul apei în timpul clorinării.

Clorul este utilizat pe scară largă ca și dezinfectant al microorganismelor patogene, la tratarea apelor în scop potabil. Produșii secundari de dezinfecție, cum ar fi **THM**, sunt formați pe parcursul inactivării microorganismelor prin reacția clorului cu materia organică naturală din sursa de apă. De fapt, a fost detectat caracterul mutagen al apei potabile, atribuit produșilor secundari de dezinfecție. Au fost conduse multe studii privind caracterul mutagen al apei clorinate. Ca rezultat au fost clarificate unele aspecte ale caracterului mutagen al apei clorinate. Una dintre caracteristicile cele mai reprezentative este aceea ca caracterul mutagen este ușor afectat de pH și de temperatura apei, și descrește rapid în condiții alcaline și la temperaturi ridicate ale apei. Caracterul mutagen scade rapid la pH mare, și scade chiar și în condiții neutre. Rezultatul testelor asupra aberațiilor cromozomiale ale apei clorinate, au arătat că activitățile ce induc aberații cromozomiale ale apei tratate descresc gradual. Aceste rezultate arată ca caracterul mutagen al apei clorinate este instabil și ușor modificabil. Pentru determinarea toxicității sunt realizate bioteste *in vitro* ale proceselor carcinogene. Testul de aberație cromozomială ce utilizează celule pulmonare de hamster chinezesc este folosit ca și index al activității de inițiere, iar testul de transformare ce utilizează celule fibroblastice de șoarece este folost ca și index al activității promotoare.

Cantitatea de cloroform produsă prin clorinarea apei, de obicei crește cu creșterea pH-ului, datorită creșterii gradului de hidroliză odată cu creșterea pH-ului. Caracterul mutagen al mutagenilor organoclorurați cunoscuți, descrește cu scindarea clorului legat organic. Cum scindarea clorului începe cu ionul hidroxid, caracterul mutagen descrește rapid la pH ridicat. Acestea arată că structura unor compuși organoclorurați produși prin clorinare, pot fi modificați prin hidroliză. Examinând efectul pH-ului asupra stabilității caracterului mutagen al apei clorinate, s-a observat că caracterul mutagen al acizilor humici clorinați, descrește cu creșterea pH-ului. Aceasta poate fi atribuită hidrolizei compușilor organoclorurați produși prin clorinarea apei.

Descreșterea activității ce induce aberațiile cromozomiale începe ca urmare a hidrolizei.

De asemenea s-a arătat ca anumiți produși secundari contribuie la activitatea ce induce aberațiile cromozomiale, pe când alți produși secundari contribuie la activitatea ce induce transformările. Producții secundari care contribuie la activitățile ce induc aberațiile cromozomiale scad cu hidroliza. Pe de altă parte, producții secundari care contribuie la activitățile ce induc transformări, din contră, cresc cu hidroliza.

TOX conține componenți care pot fi ușor hidrolizați, precum și unii care sunt dificil de hidrolizat. Aceste rezultate sugerează că concentrația ușor scăzută de TOX sau TOX în care structura este modificată prin hidroliză, contribuie la activitatea ce induce aberațiile cromozomiale. TOX descrește gradual, după o inițială rapidă descreștere, și 75% din TOX rămâne în apă chiar și în a 5-a zi. Componentul cu puternică activitate ce induce aberațiile cromozomiale poate fi ușor hidrolizat, iar cantitatea de TOX rămasă după o descreștere inițială, poate avea o slabă activitate de inducere a aberațiilor cromozomiale. De asemenea se pare că partea componentei modificate din TOX contribuie la activitatea ce induce transformări.

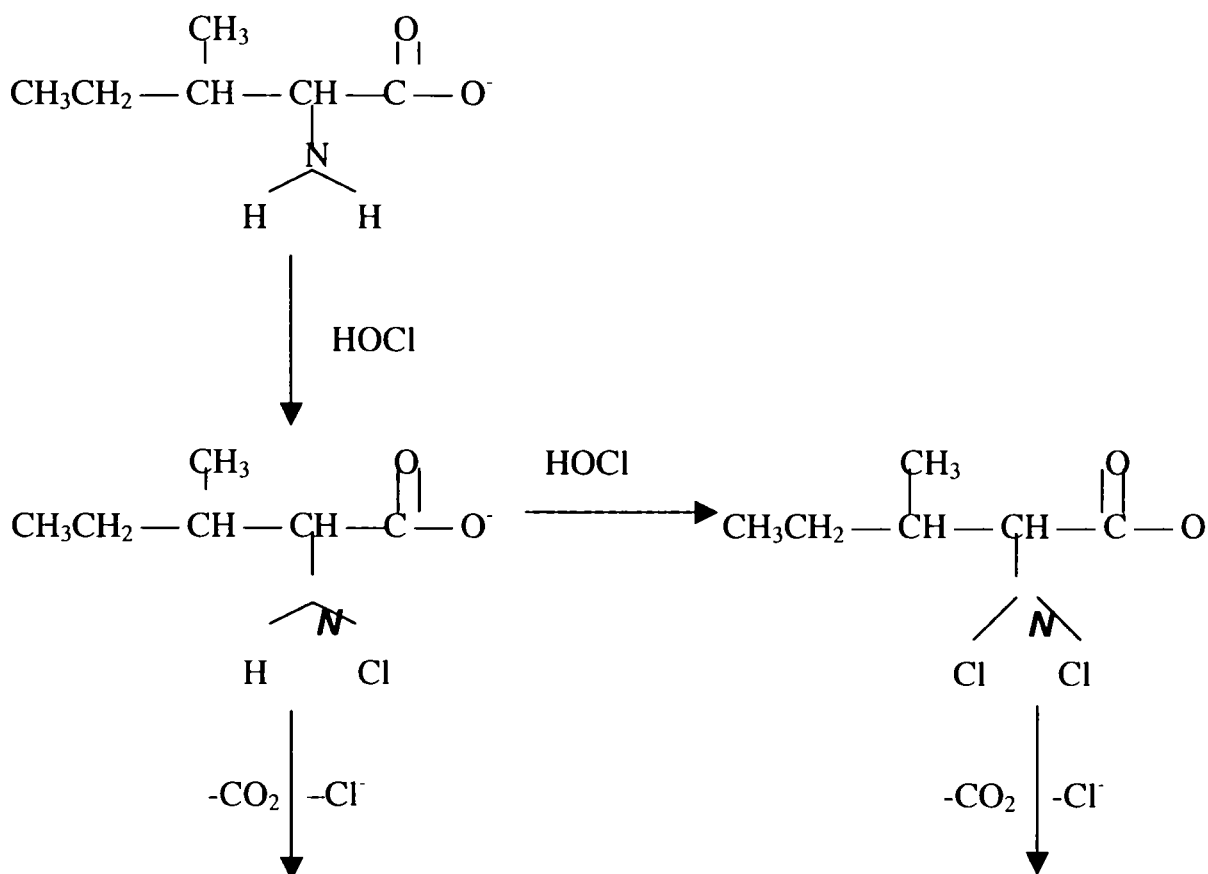
Toxicitatea deteminată cu testele mutagene de tip Ames și testele aberațiilor cromozomiale sunt un index al inițierii proceselor carcinogene. Sunt mulți compuși carcinogeni care dau rezultat negativ la testele mutagene. Aceștia sunt așa-numiții carcinogeni non-geno-toxici și sunt cunoscuți ca promotori ai tumorilor. Este larg acceptată teoria conform căreia activitatea promotoare tumorială plus activitatea de inițiere sunt necesare pentru evaluarea efectelor carcinogene a unor chimicale. De ex. cloroformul este un compus carcinogen non-genotoxic-cytotoxic.

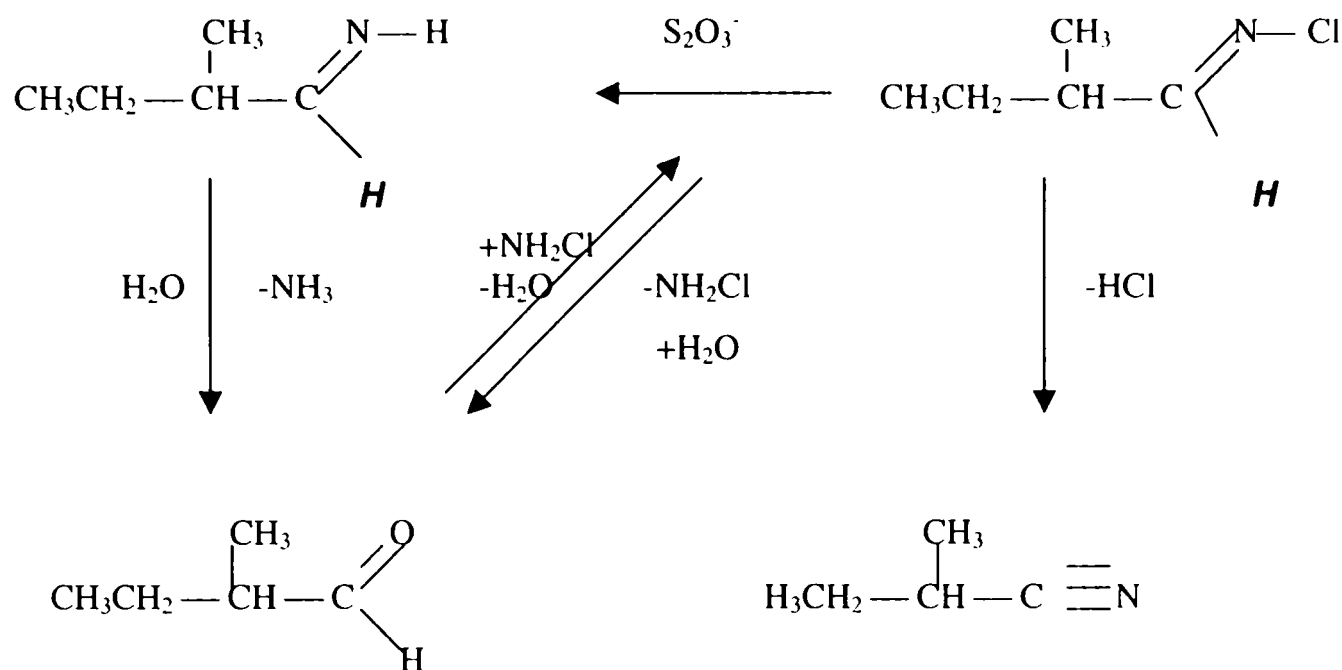
S-a arătat că concentrația trihalometanilor și acizilor haloacetici crește în sistemul de distribuție al apei. Compusul MX (3-chloro-4-dichloromethyl-5-hidroxi-2(5H)-furanona) un puternic mutagen prezent în apa clorinată și un carcinogen este instabil și descrește gradual după ce este format prin clorinarea apei.

Cloratul este un produs secundar de degradare a hipocloritului pe timpul stocării sale.

Cercetările asupra produșilor secundari de dezinfecție s-au desfășurat în principal în ceea ce privește influența acestora asupra sănătății omului, și mai puțin în ceea ce privește natura lor de a produce mirosuri neplăcute. S-au studiat în ultimul timp aldehidele mirositoare, ca fiind formate în urma clorinării unor aminoacizi obișnuiți prezenți în apă, aldehide formate din 4 amino-acizi (izobutilaldehida din valină, isovaleraldehida din leucină, 2-metilbutilaldehida din isoleucină, fenilacetaldehida din fenilalanină) în urma reacției cu 4 dezinfectanți: clorul liber, monocloramină, dioxid de clor și ozon. Doar clorul liber și monocloramina produc aldehide mirositoare în cantități mari, în condițiile tratării apei. Factorii care influențează producerea aldehidelor pH, temperatura, timp de reacție, raport molar (dezinfectant / precursori de aminoacizi). Cea mai mare cantitate de aldehide a fost obținută cu clorul liber, la pH=9, raport molar = 1.5, timp de reacție 2h și o temperatură de 20 °C. La pH = 7 s-au obținut cantități ceva mai mici. În aceste condiții se produce cantitatea maximă de aldehide (% teoretic) pentru fiecare precursor de amoniacid, după cum urmează: isobutilaldehida = 66%, 2-metilbutilaldehida = 74%, isobutilaldehida = 85%, fenilacetaldehida = 87%.

Cercetările din domeniu au sugerat că clorul reacționează cu anumiți aminoacizi pentru a forma aldehide. Reacții similare cu aminoacizii dizolvați au fost observate în cazul clorinării apelor potabile. Mecanismul și cinetica reacției aminoacizilor cu clorul liber în condițiile specifice tratării apei:





Etapele de reacție ale clorinării unor aminoacizi, adaptat după Nweke și Scully (1989).

Recent, mecanismele de reacție au fost propuse și pentru cercetarea clorinării și a cloraminării aminoacizilor din apele reziduale. În concordanța cu literatura de specialitate din domeniu, a clorinării compușilor organici cu azot, mecanismul primar de formare a aldehydelor din aminoacizi, începe cu N-clorinarea via transferul de Cl^+ . Transferul de Cl^+ poate apare direct din monocloramine sau acidul hipocloros și via produșilor de hidroliză a monocloraminei la amoniac și produși acid hipocloros. N-cloroaminoacizii formați prin transferul Cl^+ trec prin reacțiile de decarboxilare și declorinare pentru a forma aldehyde, nitrili și N-cloroaldimine.

Conform cercetărilor la concentrații ridicate ale aminoacizilor (între 1,9 – 13,4 mM) cinetica transferului de Cl^+ și preferința pentru una din reacțiile arătate depinde de agentul de dezinfecție folosit (clor liber, monocloramină, dioxid de clor), de raportul molar dezinfectant / aminoacid și de pH.

Reacția aminoacizilor cu clorul liber:

Cantitatea maximă de aldehydă a fost obținută pentru toți aminoacizii studiați la diferite rapoarte molare clor / aminoacizi, pentru raportul 1,5. Crescând raportul clor liber / aminoacid peste 5, a dus la scăderea concentrației de aldehydă. Conform mecanismelor descrise, inițial se formează intermediar cloror aminoacizii. Dacă raportul clor liber/aminoacid este ridicat, se formează dicloroaminoacidul, urmată de decarboxilare/declorinare pentru a forma nitrili. Dacă raportul este mic, monocloroaminoacizii se descompun cu pierdere de CO_2 și NH_3 pentru a forma aldehyde. Rezultatele acestui studiu arată că raportul molar clor liber/aminoacid optim este de 1,5 pentru

formarea monoclororaminoacidului care se descompune la aldehide, mai degrabă decât să reacționeze în continuare pentru a forma diclorocompuși. Pentru un raport mai mare de 1,5 sunt posibile două căi de reacție: se formează o proporție mai mare de dicloroaminoacizi, descompunându-se direct în N-cloroaldimine și nitrili; sau, monocloramine prin reacția clorului liber cu formele cu azot prin descompunerea monocloroaminoacidului, urmată de reacția monocloraminei cu aldehidele pentru formarea N-cloroaldiaminei cu pierderea HCl cu formare de nitrili.

Producerea de aldehide variază cu timpul de reacție, crescând de la 10 la 60 % în cazul 2-metilbutilaldehidei și de la 10 la 40 % în cazul isobutilaldehidei în 15 minute și 2 h de reacție a isoleucinei și respectiv, valinei. La un timp mai îndelungat de reacție cu clorul liber, pot avea loc reacții în continuare a aldehydelor cu monocloramimele formate ca și produși secundari, pot duce la scăderea concentrației aldehydelor.

Efectul variației pH-ului între 6 – 10 este mic, totuși cantități mai mari de aldehide au fost observate a fi obținute la clorinarea leucinei, isoleucinei și valinei la pH=9, mai degrabă decât la pH=7. Este acceptată o relație directă între pH și raportul aldehydă/nitril. La valori mari de pH, raportul aldehydă/nitril crește, datorită probabil formării monocloroaminoacidului. La pH acid, produșii de tip nitril devin predominanți, datorită creșterii producerii de intermediari de tipul dicloroaminoacizi. S-a studiat efectul concentrației H^+ în domeniul de pH = 6-9 asupra descompunerii N-cloro-L-serinei și s-a concluzionat că în acest domeniu descompunerea este independentă de pH.

Rezultatele experimentale ale clorinării leucinei au arătat că temperatura are o influență majoră, timpul de reacție una mai mică, iar pH-ul are doar influențe marginale asupra formării isovaleraldehidei. Cantitatea maximă în cazul clorinării a fost observată pentru raportul clor/aminoacid de 1,5, timp de reacție de 2h, pH = 9 și temperatura de reacție de 20 °C (isobutilaldehida=66%, 2-metilbutilaldehida=74%, isobutilaldehida=85%, fenilacetaldehida=87%).

2.1.5.2. CONTROLUL DBP

Produșii de tip DBP pot fi controlați prin mai multe metode, cum ar fi: îndepărtarea precursorilor de formare a lor, modificarea strategiei de clorinare, înlocuirea dezinfectantului, sau chiar îndepărtarea DBP-urilor. Deoarece DBP sunt greu de îndepărtat odată ce sunt formați, strategiile de control se focalizează asupra uneia din primele trei metode expuse.

Studiile au arătat că îndepărtarea precursorilor de formare a TTHM tinde să ducă la îndepărtarea potențialului de formare și a celorlalți produși DBP. În general, cu cât reducerea TOC

este mai mare, formarea agregatelor de tip DBP este mai mică. Cercetări recente au arătat că introducerea clorului în timpul tratării apei, poate reduce formarea DBP-urilor.

Pentru a evalua impactul pretratării asupra formării compușilor DBP, s-au realizat experimente pe JAR TEST, efectuate astfel încât să simuleze tratarea apei, constituită din agitare rapidă, coagulare, floclare și sedimentare. Clorul a fost introdus în diferite puncte, pentru a simula impactul său asupra formării DBP-urilor. Rezultatele au arătat clar avantajele postclorinării în timpul tratării apei, pentru îndepărtarea precursorilor în timpul proceselor de floclare și sedimentare. Tabelul 2-21 prezintă rezultatele acestor studii.

Tabelul 4. Procentul de reducere a formării DBP prin adăugarea clorului cât mai târziu la tratarea apei.

Nr. crt.	Punctul de adaos al clorului	TTHM(%) bază	TTHM(%) mărit	HAA5(%) bază	HAA5(%) mărit
1	înaintea agitării rapide	bază	17	bază	4.7
2	după agitarea rapidă	1.6	21	5.3	21
3	în timpul floclării	8.7	36	14	36
4	după sedimentare	21	48	35	61

(sursa USEPA, 1997b, după Summers et al., 1997)

linie de bază = doza de bază de coagulant (alum) folosită pentru îndepărtarea optimă a turbidității (≈ 30 mg/l);

mărit = doza mărită de coagulant (alum) folosită pentru îndepărtarea optimă a TOC (≈ 52 mg/l).

Tabelul 4, de asemenea, arată avantajele **coagulării avansate** în reducerea formării de DBP. Reducerea de 21% a THM prin schimbarea punctului de adăugare a clorului după sedimentare, este dublată folosind coagularea avansată (48 %). Îndepărtarea compușilor HAA crește de la 45 la 61% folosind coagulare avansată și adaos de clor după faza de sedimentare. Deci, controlul DBP prin alegerea dozei optime, a locului de dezinfecție și a condițiilor de-a lungul îndepărtării precursorilor, poate reduce semnificativ formarea DBP, iar prețurile de cost fiind mici.

Scopul pretratării trebuie să cuprindă:

1. îndepărtarea precursorilor de THM;
2. reducerea concentrației compușilor cu amoniac la 0,1 mg/l;
3. reducerea concentrației compușilor organici la 0,05 mg/l;
4. limitarea necesarului de clor la clorinare, la 0,5 mg/l.

Aceste concepte de bază ajută la îmbunătățirea calității tratării apei de suprafață, astfel încât conținutul de clor liber din apă să nu depășească limitele impuse de legislație pentru conținutul de THM din apă.

2.1.6. AVANTAJELE ȘI DEZAVANTAJELE UTILIZĂRII CLORULUI

În continuare sunt prezentate avantajele și dezavantajele utilizării clorului ca și dezinfectant în instalațiile de tratare a apei în scop potabil .

Datorită mai multor factori, cum ar fi calitatea apei brute, dozele folosite, debitele utilizate, unele din aceste avantaje și dezavantaje s-ar putea să nu se aplice unui sistem particular.

AVANTAJE:

- oxidează fierul solubil, manganul și sulfurile;
- intensifică îndepărtarea culorii;
- accentuează gustul și mirosul;
- intensifică coagularea și filtrarea particulelor contaminante;
- este un biocid eficient;
- este metoda cea mai facilă și ieftină, indiferent de mărimea sistemului;
- este cea mai răspândită metodă de dezinfecție și de asemenea, cea mai cunoscută;
- este disponibil ca și hipoclorit de calciu, respectiv de sodiu. Folosirea acestor soluții este mai avantajoasă pentru sistemele mici, decât clorul gazos, deoarece sunt mai ușor de folosit, mai sigure și necesită mai puțin echipament decât clorul gazos;
- asigură o cantitate în exces.

DEZAVANTAJE:

- poate cauza deteriorarea în timpul coagulării, filtrării, a substantelor organice dizolvate;
- formează produși halogen-bisubstituiți;
- apa tratată poate avea probleme de gust și miros, funcție de calitatea apei și de dozele utilizate;
- clorul este un gaz corosiv;
- în cazul clorului sunt necesare facilități (filtre) suplimentare pentru eventuale scurgeri de gaz;
- hipocloritul de calciu și sodiu sunt mai scumpi decât clorul gazos;
- hipocloritul de sodiu se degradează în timp și prin expunere la lumină;
- hipocloritul de sodiu este o substanță chimică corosivă;
- hipocloritul de calciu trebuie depozitat într-un loc rece, uscat, deoarece reacționează cu umiditatea și căldura;
- din cauza impurităților din hipocloritul de calciu se poate produce un precipitat, deci e necesar un dezincrustant;

- concentrațiile mari de soluții de hipoclorit sunt instabile și pot produce clorat ca și produs secundar;
- este puțin eficient la pH mare;
- formează compuși secundari oxigenați biodegradabili și care pot mari creșterea masei biologice, când nu se menține o doză corespunzătoare de clor rezidual;
- eliberarea de constituenți legați în sistemul de distribuție (e.g. arsenul) și schimbarea stării redox;
- un mare dezavantaj al dezinfecției cu clor, este faptul că acesta se descompune în sistemul de distribuție și reacționează cu materialul din care sunt confecționate pereții conductelor.

Este general acceptată teoria conform căreia clorul se pierde de-a lungul sistemului de distribuție, fie datorită reacțiilor cu compușii conținuți în masa de apă, fie datorită reacțiilor cu pereții conductelor. Cel mai simplu model de cuantificare a descompunerii clorului în sistemul de distribuție, folosește o reacție de ordinul I în raport cu clorul:

$$dC / dt = - kc$$

$$\text{sau, } C_t = C_0 \exp(-kt)$$

Când considerăm descompunerea clorului in situ, reacțiile asociate cu masa de lichid sunt frecvent separate de cele asociate reacțiilor cu pereții conductelor. Totuși, AWWARF, a definit constanta de descompunere a clorului ca și suma constantei masei de apă și a pereților conductelor:

$$k = k_b + k_w$$

unde, k este constanta de descompunere de ordinul I (h^{-1}), k_b este constanta de descompunere a clorului, de ordinul I, în masa de apă (h^{-1}), iar k_w este constanta de descompunere de ordinul I, a clorului, în pereții conductei.

Acest model are avantajul simplității, iar constantele de descompunere permit compararea celor două. Măsurarea descompunerii clorului în pereții conductelor au fost elaborate atât în condiții de laborator, cât și în condițiile din teren. Factorii care influențează descompunerea clorului asociată pereților conductelor, prin măsurări ale concentrației de clor în mai multe conducte din sistemul de distribuție.

Investigațiile in situ sunt limitate datorită atât timpului de transport pe de o parte, indentificării locurilor adecvate de măsurare, și a timpului de efectuare a acestor cercetări.

Rata de desompunere este calculată efectiv prin determinarea diferenței concentrației de clor între două puncte și estimarea timpului de transport a apei între cele două puncte.

Impactul parametrilor care influențează descompunerea in situ este bine documentată și s-a demonstrat că au efecte semnificative asupra concentrației clorului în rețea. Majoritatea cercetărilor au folosit pentru rata de descompunere, reacții de ordinul I, iar factorii care influențează descompunerea asociată pereților conductei, sunt:

- materialul conductei și diametrul;
- concentrația inițială a clorului;
- coroziunea,
- biofilmul.

Clorul este un agent oxidant puternic, care reacționează ușor cu fierul. Cu toate acestea, constanta de descompunere în cazul fontei variază într-un domeniu larg, $0,03 - 1,64 \text{ h}^{-1}$. Aceasta se explică prin condițiile specifice fiecărei conducte. Media constantei de descompunere pentru fier-betonului ductil (DICL) a fost de $0,13 \text{ h}^{-1}$, ușor mai ridicată decât în cazul PVC ($0,09 \text{ h}^{-1}$) sau a MDPE ($0,05 \text{ h}^{-1}$) și, cu mult mai mică decât în cazul conductelor din fier. În consecința reactivitatea conductelor din punct de vedere al constantei de descompunere a clorului asociată pereților conductei, este:

CI > SI > DICL > PVC > MDPE
 “cast iron” “spun iron” “cement-lined ductile iron” “medium density polyethylene”

S-a observat că cimentul asigură un strat de protecție pentru fier împotriva atacului clorului.

Conductele sunt împărțite în reactive (CI și SI) și conducte relativ inactive (MDPE, PVC, DICL). Conductele noi din plastic nu au o cerință de clor.

Viteza de curgere afectează turbulența, difuzia și grosimea stratului limită, care toate influențează rata de transfer a clorului către pereții conductelor. Ar fi de așteptat o relație pozitivă între acestea, prin care transferul clorului spre pereții conductelor este limitată pe măsură ce viteza crește rata de transfer a clorului. Se observă o relație liniară între viteza fluxului de apă și rata de descompunere in situ pentru conductele din fontă. O relație similară pozitivă a fost găsită și pentru conductele din PVC, MDPE, și DICL.

Curgerea în toate tipurile de conducte studiate a avut loc în regiunea de tranziție a curbei Moody, cu numărul Reynolds în intervalul $1,7 \times 10^4 - 1,7 \times 10^5$.

Relația dintre numărul Reynolds și constanta de descompunere indică faptul că turbulența are un efect similar asupra descompunerii, la fel ca și viteza de curgere.

Diametrul conductei este invers proporțional cu raportul suprafață / volum de apă. Cu cât raportul suprafață / volum este mai mare, cu atât aria suprafeței ce traversează porțiunea respectivă de conductă este mai mare. Cercetări anterioare au arătat că rata de descompunere scade cu diametrul conductei. Este dificil a defini impactul diametrului in situ al conductei asupra descompunerii clorului.

Temperatura influențează unii parametrii care au influență asupra descompunerii clorului. Experimentele sugerează că o descompunere a clorului asociată pereților conductei, crește la temperaturi mari, însă relațiile nu au putut duce la o concluzie finală.

Biofilmul care se dezvoltă pe suprafața internă a conductei poate duce la o cerință inițială de clor, chiar ea, sau poate proteja suprafața de penetrarea clorului, astfel reducând decompunerea.

CONCLUZII

Tabelul 5. Sumar al motivelor favorabile utilizării clorului ca și dezinfectant:

Nr. crt.	Considerații	Descriere
1	Generare	Clorinarea se poate desfășura folosind clor gazos sau alți compuși clorinați ce pot fi în formă solidă sau lichidă. Clorul gazos poate fi generat printr-un număr de procese care includ electroliza soluțiilor alcaline de saramură sau a acidului clorhidric, reacția dintre clorura de sodiu și acidul azotic sau oxidarea acidului clorhidric. Atâta timp cât clorul este un compus stabil, clorul gazos, hipocloritul de sodiu și cel de calciu sunt obținute comercial.
2	Principalele utilizari	Principala utilizare a clorinării este dezinfecția. Clorul este folosit de asemenea, ca agent de oxidare, în controlul gustului și mirosului, prevenirea creșterii algelor, întreținerea mediilor filtrante, îndepărtarea fierului și manganului, distrugerea hidrogenului sulfurat, îndepărtarea culorii, menținerea calității apei în sistemul de distribuție și îmbunătățirea coagulării.
3	Eficiența inactivării	Motivul general al creșterii dificultății dezinfecției cu clor sunt bacteriile, virușii și protozoarele. Clorul este un dezinfectant extrem de eficient. Oricum, clorul este puțin eficient pentru chisturile de Giardia. Ovocitele de Cryptosporidium sunt foarte rezistente la clor.
4	Formarea produșilor secundari	Când este adăugat în apă, clorul liber reacționează cu materia organică (NOM) și cu bromul, formând produși nedorți de tipul DBP, THM, HAA, și alții.
5	Locul introducerii	La stocarea apei brute, precoagulare / post – stocare apă brută, presedimentare / postcoagulare, postsedimentare / prefiltrare, postfiltrare (dezinfecție) sau în sistemul de distribuție.
6	Considerații speciale	Deoarece clorul este un oxidant puternic corosiv, trebuie luate în considerare aspectele legate de stocare și manipulare, la amenajarea unei stații de tratare. De asemenea, trebuie luate în considerare preocupările legate de sănătate asociate cu manevrarea și folosirea clorului.

2.2. DIOXIDUL DE CLOR [2,5,6,7,8,9,10,13,15,19,20,21,22,23,24,25,27,28,29,30,32,33,34,36,37,38,39,40,41,42,44,45,46,47,48,49,50,51,53,63,67,68,69,70,71,72,74,76,80,81,83,89,90,92,93,105,113]

2.2.1. GENERALITĂȚI.

PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE ALE DIOXIDULUI DE CLOR.

Dioxidul de clor este un produs chimic important descoperit în 1814 de Sir Humphrey Davey. De la începutul secolului XX-lea, când a fost pentru prima dată utilizat la un izvor mineral (SPA) în Ostend, Belgia, dioxidul de clor este cunoscut ca un puternic dezinfectant al apei. În 1944, uzina de tratarea apei din New York, a fost prima care a utilizat dioxidul de clor. În prezent, numărul uzinelor care folosesc în mod curent acest reactiv este în SUA, aprox. 900. Și în celelalte țări industriale, se extinde utilizarea dioxidului de clor în procesele de tratare a apelor. Producerea dioxidului de clor direct în locul de utilizare este de multe ori mai eficientă tehnic și economic. Producția zilnică mondială de dioxid de clor este de aprox. 2.200 tone.

Dioxidul de clor a fost utilizat la tratarea apelor potabile în SUA, Canada, Germania în ultimii 50 de ani fie în combinație cu alt reactiv, fie singur. El este eficient într-un domeniu larg de pH și s-a dovedit util pentru controlul gustului, mirosului, al dezvoltării algelor, oxidarea fierului și manganului. Oxidează fenolii fără a produce clorofenoli. Preoxidarea cu dioxid de clor îmbunătățește procesul de coagulare și prelungește durata de funcționare a filtrelor.

În ultimii ani dioxidul de clor este utilizat tot mai mult în industria de tratare a apelor datorită faptului că nu reacționează cu compușii humici pentru a produce compuși organici halogenați. Alegerea punctului de introducere a dioxidului de clor este dependentă de procesul de tratare precum și de apa care este tratată. Caracterizarea corespunzătoare a apei și alegerea punctelor de introducere, a dozelor de dioxid de clor prezintă un rol important în ceea ce privește eficiența dioxidului de clor pentru realizarea obiectivelor dorite. Dioxidul de clor este utilizat și la tratarea apelor reziduale.

Dioxidul de clor este o moleculă mică, volatilă și foarte energetică. El nu este utilizat comercial aproape niciodată sub formă de gaz la concentrații mari datorită instabilității. Mirosul este evident la o concentrație de 0,1 ppm în aer. Poate fi comprimat sub forma unui lichid de culoare închisă, are punctul de fierbere 11°C și punctul de topire -59°C. Comprimat, dioxidul de clor lichid este exploziv la temperaturi mai mari de -40°C. De aceea nu poate fi înmagazinat și trebuie produs la locul de utilizare. Concentrații ale dioxidului de clor gazos la presiunea parțială de 76 mm Hg (10% concentrație) la presiunea atmosferică în aer uscat poate produce explozia. La concentrații mai mari energia eliberată prin explozie este și mai mare.

Una din cele mai importante proprietăți fizice ale dioxidului de clor este solubilitatea mare în apă. Este de 10 ori mai solubil decât clorul. Totuși, spre deosebire de clor, dioxidul de clor nu reacționează cu apa, dar există în apă sub formă de gaz dizolvat. Din acest motiv poate fi mai ușor separat din apă decât clorul. Dioxidul de clor nu hidrolizează în apă dar este un gaz solubil la temperaturi mai mari de 11°C într-un domeniu larg de pH (2 până la 10). Soluțiile de dioxid de clor sunt galben-verzui și au un puternic miros de clor. Soluțiile apoase trebuie protejate de lumină, deoarece dioxidul de clor este supus fotolizei razelor UV și chiar luminii fluorescente, viteza procesului fiind în funcție de timpul de expunere și intensitatea luminii.

Proprietățile fizice ale dioxidului de clor sunt menționate în tabelul nr. 1

Tabelul nr. 1. Proprietăți fizice ale dioxidului de clor

solubilitate în apă	2,9 g/l la 20 ⁰ C; 10 g/l în apă rece
punct de fierbere	11 ⁰ C
punct de topire	- 59 ⁰ C
Densitate	2,4
greutate moleculară	67,5
iritant respirator	47 mg/l
limita minima de explozie	11 %
potențial de oxidare	E = 1,57 V

POTENȚIALUL DE OXIDARE

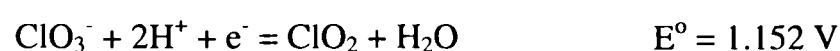
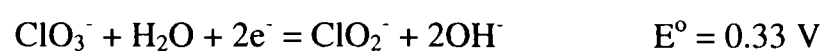
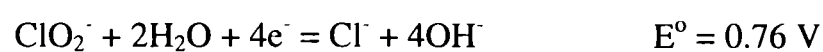
Metabolismul microorganismelor și în consecință capacitatea lor de supraviețuire este influențat de potențialul de oxido-reducere (POR) al mediului în care trăiesc.

Dioxidul de clor (ClO₂) este un compus neutru al clorului în starea de oxidare +IV. Dezinfectia se datorează oxidării. Este o moleculă mică, volatilă, cu energie ridicată, un radical liber, chiar în soluții apoase diluate. În concentrații ridicate, reacționează violent cu agenți reducători. Într-un recipient închis, este stabil, dar în absența luminii. Dioxidul de clor activează ca un oxidant cu o selectivitate ridicată, datorat mecanismului unic de transfer de 1- electron, când este redus la clorit (ClO₂⁻).

Reacțiile principale de oxido-reducere sunt:



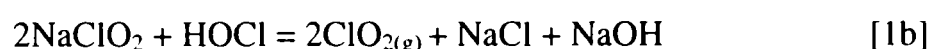
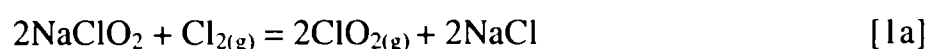
Reacțiile secundare sunt:



În apa potabilă, ionul clorit (ClO_2^-) este produsul final predominant, cu un randament de transformare al dioxidului de clor la clorit de 50 – 70 % iar 30 % se transformă în clorat (ClO_3^-) și clorură (Cl^-).

2.2.2. METODE DE SINTEZĂ A DIOXIDULUI DE CLOR

Dioxidul de clor utilizat în vederea obținerii apei potabile, este obținut folosind soluții de clorit de sodiu (NaClO_2). Dioxidul de clor poate fi obținut prin reacția dintre cloritul de sodiu cu clorul gazos ($\text{Cl}_{2(g)}$), acidul hipocloros (HOCl), sau acid clorhidric (HCl). Reacțiile principale sunt :



Reacțiile [1a],[1b] și [1c] explică cum pot diferi generatoarele, deși folosesc aceeași materie primă și cum unele necesită un control al pH-ului iar altele nu sunt dependente de un pH scăzut. În majoritatea generatoarelor au loc mai multe reacții. De ex., formarea și acțiunea acidului hipocloros ca și intermediar (obținut în soluții apoase de clor) de multe ori „acoperă” reacția generală de producere a dioxidului de clor.

Tabelul 2 oferă informații asupra unor generatoare comerciale. În sistemele convenționale cloritul de sodiu reacționează în mediu de acizi, cu clor în soluție apoasă, respectiv clor gazos. Tehnologiile emergente menționate în tabel includ sisteme electrochimice, o matrice inertă a cloritului de sodiu (un curent ce trece prin clor gazos) și o tehnologie emergentă pe bază de clorat, ce folosește peroxid de hidrogen concentrat și acid sulfuric.

Tabelul 2. Generatoare comerciale de dioxid de clor.

Nr crt	TIPUL DE GENERATOR	REAȚII PRINCIPALE Reactanți, produși secundari, reacții principale	OBSERVAȚII
1	ACID – CLORIT: (Sistem direct acid)	$4\text{HCl} + 5\text{NaClO}_2 = 4\text{ClO}_{2(aq)} + \text{ClO}_3^-$ <ul style="list-style-type: none"> □ pH scăzut □ ClO_3^- posibil a fi obținut □ viteza de reacție mică 	Productivitate limitată (25-30 lb/zi) Se necesită pompe de blocare alimentare materie primă. Randamentul maxim ~ 80%
2	CLOR în soluție APOASĂ	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = [\text{HOCl} / \text{HCl}]$	Exces de Cl_2 sau acid pentru

	<p>– CLORIT: (ejectoare de Cl₂ gazos cu pompe chimice pentru lichide sau pompe auxiliare pentru evacuarea apei)</p>	<p>[HOCl /HCl] + NaClO₂ = ClO_{2(g)}+H/OCl⁻+NaOH+ClO₃⁻</p> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> pH scăzut <input type="checkbox"/> ClO₃⁻ posibil a fi obținut <input type="checkbox"/> viteza de reacție relativ mică 	<p>neutralizarea NaOH. Conversie ridicată, dar randament doar de 80-92%. Efluent corosiv, datorat pH-ului acid. Un sistem de pompă pentru 3 reactivi HCl, hipoclorit, clorit apa de diluție în cuva de reacție.</p>
3	<p>RECIRCULAREA SOLUȚIEI DE CLOR „FRENCH LOOP” (saturarea soluției cu clor prin reutilizarea buclei anterioare pentru a se amesteca cu soluția de clorit)</p>	<p>2HOCl+2NaClO₂=2ClO₂+Cl₂+2NaOH</p> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> este necesar un exces de Cl₂ sau HCl, datorită formării NaOH 	<p>Pentru o eficiență maximă este necesară o concentrație de ~ 3g/l. La un exces de Cl₂ de 10% s-a raportat un randament de conversie de 92-98%. Are un efect corosiv asupra pompelor</p>
4	<p>CLOR GAZOS – CLORIT (Cl₂ gazos și o soluție de 25% clorit de sodiu)</p>	<p>Cl_{2(g)} + NaClO_{2(aq)}=ClO_{2(aq)}</p> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> pH neutru <input type="checkbox"/> reacție rapidă 	<p>Sistem fără pompe. Efluentul are un pH neutru. Nu este necesar un exces de Cl₂. Randamentul este de 95-99%</p>
5	<p>CLOR GAZOS – CLORIT SOLID (Cl₂ gazos umidificat este pompat printr-o matrice stabilă conținând clorit de sodiu solid)</p>	<p>ClO_{2(aq)}+ NaClO_{2(aq)}= ClO_{2(g)}+NaCl</p> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> viteza de reacție este rapidă <input type="checkbox"/> tehnologie nouă 	<p>Cl₂ gazos este diluat cu N₂ sau aer filtrat pentru a produce un curent gazos de ClO₂. Randamentul este > 99%.</p>
6	<p>ELECTROCHIMIC (din soluția de 25% de clorit, recirculată printr-o celulă de electroliză, se obține o generare continuă a ClO₂)</p>	<p>NaClO_{2(aq)}= ClO_{2(aq)}+e⁻</p> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> tehnologie nouă 	<p>Un curent rece de apă, în contrasens, acceptă ClO₂ gazos produs în celulă, după ce difuzează printr-o membrană gaz-pemeabilă.</p>
7	<p>SISTEMUL ACID/PEROXID/CLORURĂ</p>	<p>2NaClO₃+H₂O₂+H₂SO₄=2ClO₂+O₂+NaSO₄+H₂O</p>	<p>Necesită H₂O₂ și H₂SO₄ concentrate; pH acid;</p>

2.2.2.1 GENERATOARE COMERCIALE

Metoda convențională soluție de *clor-clorit* e un proces în două trepte. Prima dată clorul gazos reacționează cu apa pentru a forma acidul hipocloros și acid clorhidric. Aceștia vor reacționa cu cloritul de sodiu pentru a obține dioxidul de clor. Raportul clorit de sodiu:acid hipocloros trebuie atent controlat. O cantitate insuficientă de clor va duce la rămânerea unei mari cantități de clorit nereacționat. Un exces de clor, poate duce la formarea ionului clorat, care este un produs de oxidare al dioxidului de clor.

1. Sistemul Acid- Soluție de clorit

Dioxidul de clor poate fi obținut în generatoare de acidifiere, prin acidularea soluției de clorit de sodiu. Mai multe reacții stoechiometrice au fost găsite pentru această metodă. Când dioxidul de clor este obținut în acest mod, acidul clorhidric este preferat. (reacția [1c]):

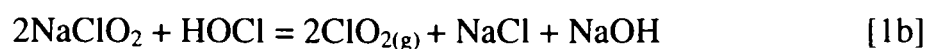


Când dioxidul de clor este produs din clorit de sodiu prin activarea cu acid clorhidric, compoziția finală este dependentă de un număr important de variabile: temperatură; eficiența și viteza agitării; concentrația cloritului de sodiu; concentrația acidului clorhidric; pH-ul reacției.

Când reacția este catalizată de prezența ionilor de clorură activarea acidă a cloritului de sodiu are un randament maxim de 80 % în dioxid de clor.

2. Clor gazos – Soluție de clorit

Ionul de clorit (din clorit de sodiu dizolvat) reacționează cu acidul clorhidric și acidul hipocloros pentru formarea dioxidul de clor, sistem cunoscut ca „sistem convențional”. (reacția [1b]):



Dacă clorul gazos și ionul clorit reacționează în condiții ideale (nu cele ce se formează de obicei în sistemele cu soluții apoase de clor) pH-ul efluentului rezultat poate fi apropiat de 7. De multe ori se folosește un exces de clor. Acest fapt reduce pH-ul și duce reacția mai departe. Reacția este mai rapidă decât cea cu acid-soluție de clorit, dar mult mai redusă decât celelalte metode comerciale descrise în continuare.

Pentru a avea un randament mai mare, se utilizează un exces de clor, care coboară pH-ul și accelerează viteza de reacție. Această metodă are un randament mai mare decât prima metodă. S-au raportat randamente maxime atunci când pH-ul este în domeniul 3,5-4,0. Și în acest caz randamentul în dioxid de clor este dependent de variabilele: temperatură, eficiența și viteza amestecării, puritatea și concentrația reactivilor, cantitatea de ioni de clorură prezentă.

3. Recircularea soluției de clor sau “bucla franceză”

Prin acest sistem, clorul gazos este injectat într-o buclă de apă cu circulație continuă. Aceasta elimină nevoia ca un mare exces de clor gazos să fie alimentat în generator, întrucât clorul molecular se va dizolva în apele alimentate și astfel se menține un nivel scăzut al pH-ului apei de alimentare. Bucelele generatorului mențin corul la nivelul de saturație. pH-ul scăzut are ca rezultat creșterea producției de clor (peste 95%).

Clorul din efluentul generatorului poate reacționa cu ClO_2 , formând clorat, dacă a stat în baia de acumulare o perioadă suficient de mare de timp. Acest tip de generator este dificil de manevrat datorită sistemului de pornire, a controlului cantității de alimentare cu NaClO_2 (pompa dozatoare) și a clorului (rotametrul) și a buclei de recirculare (pompa). Uneori sistemul conține și un al doilea rezervor de dozare pentru o depozitare continuă a soluției de clor, astfel înlăturând multe din dificultățile de pornire sau recirculare.

4. Amestecul clor gazos – clorit

Soluția de NaClO_2 poate fi “vaporizată” și astfel ea reacționează sub vid cu molecula de clor gazos. Acest proces utilizează reactanți concentrați și este mult mai rapidă decât aceea care utilizează soluție de clor. Productivitatea este mai ușor mărită, și câteva instalații au raportat o productivitate mai mare de 30.000 kg/zi.

5. Metoda acid – hipoclorit de sodiu – clorit de sodiu

Această metodă se utilizează atunci când clorul gazos nu este disponibil. Mai întâi, hipocloritul de sodiu este amestecat cu HCl sau alt acid pentru a forma acid hipocloros. NaClO_2 este apoi adăugat acestui amestec de reacție, rezultând dioxid de clor.

Această metodă este denumită uneori și metoda celor trei reactivi; sau metoda acid-hipoclorit; întâi este produs acidul hipocloros prin reacția acidului clorhidric cu hipocloritul de sodiu, apoi acesta reacționează cu soluția de clorit pentru a produce dioxidul de clor.

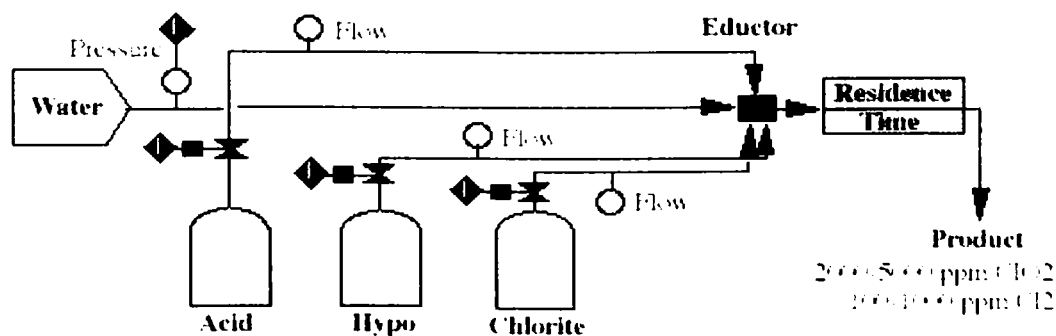
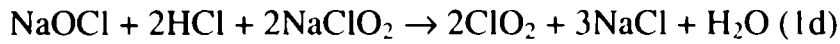


Fig. 1. Instalația de sinteză a dioxidului de clor prin “metoda celor trei reactivi”.

Procedeele necesită un exces de acid clorhidric pentru producerea acidului hipocloros. Un avantaj al acestui proces este acela că nu este necesară prezența clorului gazos:



Randamentele obținute prin această metodă pot ajunge până la 99%. Acest procedeu se dezvoltă în prezent sub forma a două variante practice: instalații care utilizează ejectoare și instalații cu pompe dozatoare. Avantajele utilizării sistemului cu ejector sunt următoarele: diluția reactivilor este instantanee; un timp scurt de reacție; se utilizează soluții concentrate de reactivi și este posibilă realizarea unei capacități de 2 tone dioxid de clor / oră; sistemul poate fi proiectat pentru a fi și portabil.

6. Metoda gaz-solid.

Prin această metodă se produce dioxid de clor de înaltă puritate în aer sau azot. Clorul gazos este trecut printr-un cartuş conținând un pat fix de clorit de sodiu solid.

Reacția chimică dintre clorul gazos diluat și cloritul solid produce două molecule de dioxid de clor pentru fiecare moleculă de clor gazos. Se utilizează un exces de clorit de sodiu pentru a asigura transformarea completă a clorului gazos.

În această reacție se produce dioxid de clor pur fără ioni de clorit, clorat sau clor elementar.

Tehnologia gaz-solid are o serie de avantaje fundamentale, comparativ cu celelalte metode pentru generarea dioxidului de clor:

- a.) se obține dioxid de clor pur, un produs gazos pur, care este mai ușor de analizat decât dioxidul de clor din soluții, deoarece nu conține poluanți.
- b.) este o metodă accesibilă, instalațiile fiind simple, funcționarea și întreținerea lor necesită doar reglarea alimentării cu clor. Operatorii nu manipulează direct reactivii.

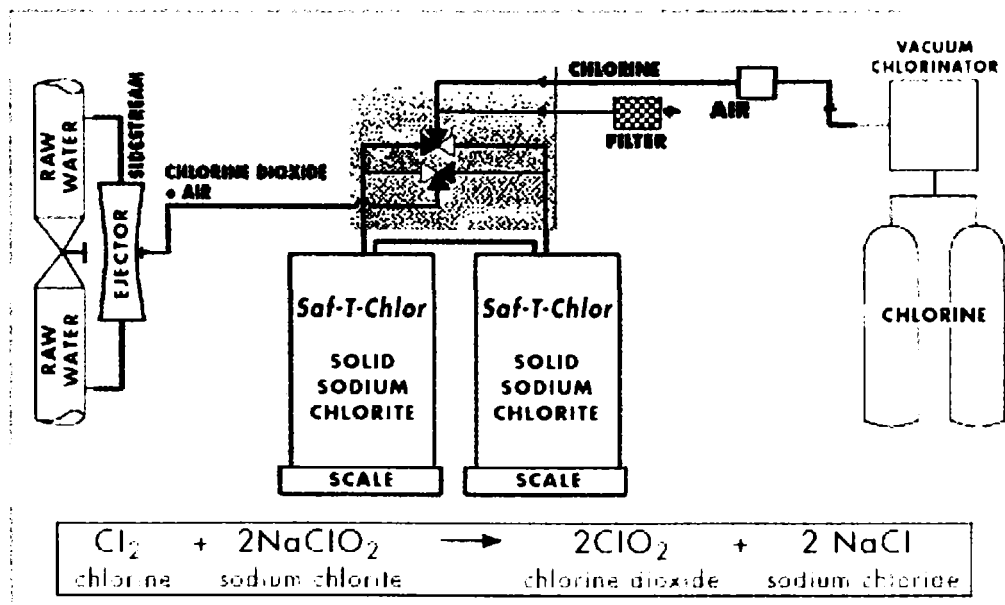


Fig. 2. Instalația de generare a dioxidului de clor prin metoda gaz-solid.

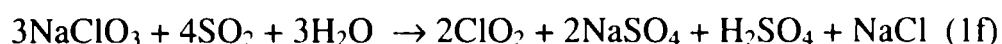
7. Metoda clorat de sodiu – acid sulfuric

Un grup de metode, utilizează pentru obținerea dioxidului de clor, cloratul de sodiu și acidul sulfuric. Stoichiometria reacției care utilizează ca agent de reducere clorura de sodiu este următoarea:

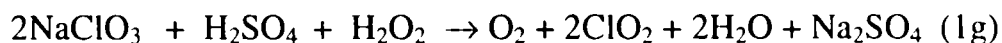


Unul din dezavantajele utilizării ionilor de clorură ca agent de reducere, este acela că pentru fiecare mol de dioxid de clor format, se formează o jumătate de mol de clor gazos și totodată se produce o mare cantitate de sulfat de sodiu.

O altă posibilitate o reprezintă utilizarea dioxidului de sulf, conform reacției:



În acest caz, există pericolul contaminării dioxidului de clor cu dioxid de sulf și este semnalată prezența clorului. Datorită dificultăților menționate, s-a recurs la utilizarea apei oxigenate, conform stoichiometriei principale:



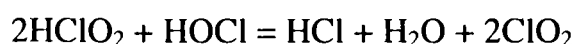
Această metodă are câteva avantaje: se formează mai puțin sulfat de sodiu, nu se mai formează agenți organici reducători, nu se mai formează clor, iar viteza de reacție este mai mare. Comparativ cu variantele care utilizează dioxidul de sulf și metanolul, varianta cu peroxid de hidrogen are randamentul cel mai mare la formarea dioxidului de clor, 95%.

Marea majoritate a generatoarelor folosesc NaClO_2 ca precursor chimic pentru a produce ClO_2 pentru potabilizarea apei de băut. De curând, a fost introdusă metoda de obținere a dioxidului de clor din NaClO_3 , în care NaClO_3 este redus de un amestec de H_2O_2 concentrată și H_2SO_4 concentrat. Sistemul clorat este în mod obișnuit utilizat în fabricarea celulozei și hârtiei, dar a fost testat la 2 uzine de tratare a apei din USA.

Influența pH-ului asupra generării dioxidului de clor

Dacă se formează HClO , unul din produșii secundari ai reacțiilor cu soluția de NaClO_2 , este NaOH . Cum NaOH este un stabilizator frecvent al NaClO_2 , pH-ul rezultat al amestecului poate fi prea mare. Un pH ridicat încetinește formarea ClO_2 și impune o eficacitate mai scăzută reacției de formare a cloratului. Acest proces este similar procesului în care ClO_2^- și ionul hipoclorit reacționează în apa de băut, formând ionul clorat. Neutralizarea efectelor caustice poate fi influențată de stabilitatea diferită a fiecărei categorii și surse de NaClO_2 , care sunt aprobate a fi utilizate în apa de băut, de către AWWA Standard.

La un pH foarte scăzut al soluției de lcor, acidul cloros (nu ionul clorit) poate fi direct oxidat la ClO_2 ca în reacția:



La acest pH scăzut, clorul gazos rămâne “dizolvat” în apă, având o concentrație mai mare decât de obicei, permițând ca reacția: $\text{NaClO}_2 + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{ClO}_2(\text{g}) + 2\text{NaCl}$ să continue.

Puritatea dioxidului de clor

Generatoarele de dioxid de clor sunt exploatate astfel încât să se obțină un randament maxim la obținerea dioxidului de clor, în același timp minimizând obținerea produșilor secundari, cum ar fi clorul gazos și alți oxidanți. Randamentul specificat în obținerea dioxidului de clor este mai mare de 95%. În completare, excesul măsurabil de clor trebuie să fie mai mic de 2% (masic) în efluentul generatorului.

Randamentul generatorului este definit ca:

$$\text{Randament} = \frac{[\text{ClO}_2]}{[\text{ClO}_2] + [\text{ClO}_2^-] + (67,45/83,45) [\text{ClO}_3^-]} \times 100$$

unde : $[\text{ClO}_2]$ = concentrația dioxidului de clor, mg/l;

$[\text{ClO}_2^-]$ = concentrația cloritului, mg/l;

$[\text{ClO}_3^-]$ = concentrația cloratului, mg/l;

(67,45/83,45) = raportul maselor moleculare ale ClO_2^- și ClO_3^- .

Deoarece orice ion de clorit introdus în generator se poate transforma în ClO_2 , ClO_2^- sau ClO_3^- , puritatea amestecului rezultat poate fi calculată cunoscând concentrația fiecărei specii, care se determină prin măsurători analitice. Determinarea purității nu necesită nici măsurători ale curgerii, nici metodele producătorului de determinare a productivității teoretice, a eficienței, sau conversiei compușilor utilizați ca materie primă. Această abordare nu necesită măsurători ale curgerii, care pot introduce erori de până la 5% datorate calculului.

La utilitățile ce folosesc dioxidul de clor, trebuie măsurat excesul de clor (ca și clor activ liber - FAC) în efluentul generatorului, precum și ale speciilor de ClO_2^- . FAC poate apărea ca și fals dioxid de clor rezidual sau să rezulte la obținerea compușilor halogenați de tip PCB. Excesul de clor este definit ca :

$$\text{Exces de clor} = \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{ClO}_2] + [\text{ClO}_2^-] + (67,45/83,45) [\text{ClO}_3^-] \times 70,91/2 \times 67,45} \times 100$$

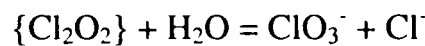
unde : $70,91/(2 \times 67,45)$ = raportul stechiometric al maselor moleculare ale Cl_2 și ClO_2^- .

$$\text{PURITATEA} = \frac{[\text{ClO}_2]}{[\text{ClO}_2] + [\text{FAC}] + [\text{ClO}_2^-] + [\text{ClO}_3^-]} \times 100$$

Acest calcul practic (bazat pe greutatea masică) permite utilizarea unei varietăți de metode analitice pentru evaluarea performanțelor generatorului, în locul metodelor nestandardizate specificate de producător.

2.2.2.2. PROIECTAREA REACTOARELOR

Dacă acidul hipocloros se formează în condiții acide, scăderea concentrațiilor optime ale precursorilor reactanților, va determina creșterea concentrației cloratului în reactor prin inițierea reacției: $\{\text{Cl}_2\text{O}_2\} + \text{HOCl} = \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+$. De asemenea, dacă precursorii slabi ai reactanților sau cantități mari de apă sunt adăugate în reactor, cloratul va fi predominant:



Aceste limitări explică de ce generatoarele adesea utilizează soluție clorit 25% și clor gazos (sau soluții aproape saturate). Soluțiile de NaClO_2 cu o tărie ridicată (37%) sunt susceptibile să cristalizeze la temperatura mediului, de aproximativ 25 °C.

Datorită acestor efecte ale diluției, unele sisteme funcționează mai bine ca reactoare “discontinue”, ce produc ClO_2 de concentrații ridicate, decât ca și reactoare continue ce produc ClO_2 cu concentrații scăzute sub 1 g/l. Soluțiile sunt pompate sau injectate din recipientul de acumulare. Prelucrarea ciclică adeseori evită depozitarea soluțiilor generate o perioadă îndelungată (peste 24 ore).

Sistemul tip buclă poate obține rate de conversie ridicate, dacă excesul de clor este întotdeauna prezent. Excesul de clor permite să înceapă mecanismul de reacție al clorului molecular, pH-ul scăzut al amestecului minimizează de asemenea, contribuția ionului OH^- format, prin neutralizarea lui. Aceste soluții pot fi încă impurificate de excesul de clor necesar conducerii conversiei ionului clorit, dar nu cu același grad găsit în sistemele bazate pe soluții de clor, unde se operează în condiții diluate. Generatorul cu buclă funcționează bine la capacitatea ridicată, deoarece ionul clorit este mai disponibil în acest mod de producție.

Reactoarele convenționale sau acide produc ClO_2 prin intermediul $\{\text{Cl}_2\text{O}_2\}$, atâta timp cât concentrațiile ridicate ale reactanților (de aproximativ 20 – 30 g/l) sunt menținute în camera de reacție, înainte de diluție. Faza de vapori, bucla de recirculare și generatoarele cu clorit solid pot obține o eficiență ridicată prin împiedicarea ionului clorit să reacționeze în etapa “lentă” descrisă anterior. Aceasta este desăvârșită de stabilirea condițiilor ce determină reacția imediată între clorit și

clorul gazos, sau molecular, la o viteză de reacție de sute de ori mai rapidă decât a clorului hidrolizat în apă. Acest lucru minimizează impactul concurenței între clorul hidrolizat sau acidificat $[\text{ClO}_2^- : \text{Cl}_{2(\text{g})}]$ și împiedică reacția directă a ionului clorit cu acidul hipocloros.

În toate generatoarele, cantitățile mari de exces de clor pot avea ca rezultat peroxidarea cloritului și formarea directă a cloratului în soluție apoasă.

Recalibrarea acestor reactoare este necesară dacă reactantul de clorit de sodiu nu are concentrația corectă sau dacă precalibrarea dispozitivului de curgere trebuie schimbată.

Dacă soluția apoasă de clor este amestecată cu soluția de NaClO_2 sunt predominante următoarele mecanisme, fiecare putând afecta viteza de formare a dioxidului de clor:

clorul gazos reacționează cu apa formând HOCl și HCl și apoi cu cloritul formând ClO_2 (apa și cloritul concurând pentru clor simultan);

formarea ionului clorat;

numai 4 moli de ClO_2 se obțin din 5 moli de NaClO_2 prin acidificare directă. Acest lucru devine important la pH scăzut și nivele ridicate ale ionului clorură.

Practic, condițiile optime în care lucrează generatoarele diferă foarte mult. De exemplu, la reactorul coloană nu trebuie injectată în permanență apă în faza de vapori a sistemului. Acesta este motivul pentru care cloritul uscat nu se va uda. Diluarea excesivă a reactanților va scădea eficiența conversiei datorită favorizării formării cloratului față de ClO_2 . Agenerarea discontinuă trebuie să fie îndeplinită la o concentrație maximă a ClO_2 . Schimbările în concentrațiile ClO_2 în rezervorul discontinuu, trebuie minimizezate, iar calibrarea pompei, nu are voie să includă un domeniu larg al variației concentrației dioxidului de clor. Generatoarele mai recente, bazate pe clor gazos, ce utilizează cloritul de sodiu uscat, într-o matrice solidă, nu se amestecă cu gazele simple $\text{Cl}_2 : \text{ClO}_2^-$. Urmele de apă prezente se datorează expunerii continue a ClO_2^- pe suprafața inertă, în interiorul coloanei reactorului.

Generatoarele de ClO_2 au camere de amestecare simple. Reactoarele sunt în general umplute cu fragmente de teflon, inele ceramice sau inele "Raschig", pentru a genera turbulența hidraulică necesară amestecării.

Rezervoarele "FRP" sau "HDLPE" (polietilenă liniară de înaltă densitate), fără izolatori interiori sau sonde de căldură, sunt recomandate pentru stocarea soluției de NaClO_2 25 – 38 %. Duzele trebuie să conțină orificiu de ventilare, linii de nivel locale și indicatori de temperatură. Pompele de transvazare trebuie să fie centrifugale, din oțel inoxidabil, sticlă fibroasă, teflon, rășină și "epoxi". Pompele trebuie izolate sau echipate cu mecanism dublu de etanșare. Țevăria este confecționată din CPVC, dar este acceptat esterul vinilic sau teflonul. Oțelul carbon și oțelul inoxidabil nu sunt recomandate.

Depozitarea ClO_2 include următoarele:

- depozitare și manipulare într-un spațiu indicat;
- utilizarea unor materiale necombustibile, ca betonul folosit în construcții;
- depozitare în vase curate, ermetice, și netransparente. Expunerea la lumină, radiații ultraviolete și căldură excesivă va reduce tăria produșilor;
- evitarea depozitării și manipulării combustibililor sau a materialelor reactive, la fel și a acizilor și materialelor organice în zona depozitării NaClO_2 ;
- conductă de alimentare cu apă în apropierea zonei de depozitare și manipulare pentru curățenie;
- folosirea unui material inert la contactul cu soluții oxidante tari și / sau soluții acide;
- controlul aerului și a unei ventilații corespunzătoare;
- reactor cu orificii de vedere din sticlă, dacă acesta nu este făcut dintr-un material transparent;
- controlul debitului pe toate conductele de alimentare chimice, conductele de apă și a conductelor de ClO_2 ;
- diluarea cu apă să nu fie prea ridicată pentru a evita depunerile de calciu și pH-ul să fie aproape neutru;
- testarea frecventă și on-site a tăriei soluției chimice;
- contactul aerului cu soluția de ClO_2 trebuie controlat pentru a limita potențialul pentru concentrații explozive, ce se găsesc în interiorul generatorului. Concentrații mai mari de 8 – 10 % (volum) ClO_2 în aer trebuie evitate. Pot fi aplicate două metode : operarea sub vid sau depozitarea sub presiune (de la 45 – 75 psig).

Soluția de clorit de sodiu alimentează pompele ce sunt, de obicei, pompe cu membrană pentru valori (viteze) controlate ale lichidului de alimentare. Dacă se utilizează pompe centrifugale, singurul material acceptat pentru etanșare este teflonul. Motorul pompei trebuie în totalitate împrejmuțit, răcirea cu aer făcându-se prin legături etanșe. Conductele de apă pentru dispozitivele de etanșare trebuie să prezinte un manometru de presiune și supapă de reglare a debitului pe partea de evacuare. Fiecare pompă conține o cameră de calibrare. Țevile prin care trece cloritul de sodiu trebuie să asigure sprijinul necesar pentru minimizarea îmbinărilor. Legăturile flexibile la pompe trebuie să asigure minimizarea riscului de defectare datorită vibrații. Țeava trebuie să fie înclinată spre punctele de scurgere și legarea supapelor tubului asigură la punctele strategice un rambleiaj hidraulic și o drenare eficientă. Apa pentru alimentarea conductelor rambleiajului hidraulic trebuie introdusă doar prin conectarea temporară a tuburilor protejate de un dispozitiv de siguranță în curent invers. Conectarea tuburilor la conductele de apă trebuie să aibă supape de ventilație pentru a elibera presiunea înaintea tubului deconectat după folosire.

Debitele sunt măsurate cu debitmetre magnetice, debitmetre masice sau cu rotametre pentru un control precis. NaClO_2 este foarte reactiv, în special în formă uscată și trebuie luate măsuri de protecție împotriva potențialelor condiții explozive. Concentrația soluției de ClO_2 sub 10 g/l nu va produce o presiune a vaporilor suficient de ridicată pentru a prezenta un risc de explozie, sub influența temperaturii și presiunii mediului înconjurător.

În tratarea apei, concentrația soluției de dioxid de clor, rareori depășește 4 g/l pentru temperaturi mai mici de 40 °C. Dacă temperaturile depășesc 50 °C, vasele de stocare trebuie să fie ventilate corespunzător, datorită nivelelor ridicate de ClO_2 . Aceste condiții sunt rar întâlnite în sistemele de potabilizare a apei.

2.2.3. UTILIZĂRI ALE DIOXIDULUI DE CLOR

Aplicațiile dioxidului de clor sunt prezentate sintetic în tabelul nr.3.

Tabelul nr. 3. Utilizarea dioxidului de clor

Domeniul	Utilizare
Tratarea apelor	Dezinfecția apelor în scopul potabilizării Controlul compușilor organici clorurați Controlul gustului și mirosului Eliminarea fierului și manganului Tratarea și dezinfecția apelor reziduale
Tratarea apelor industriale	Controlul microbiologic al apei de racire și de proces Eliminarea fierului și manganului Controlul mirosului Oxidarea fenolilor
Industria celulozei și hârtiei	În procesul de albire

El este utilizat în industria celulozei și hârtiei pentru albire, fiindcă produce fibre mai rezistente și mai strălucitoare decât clorul și nu formează compuși organici clorurați, nocivi.

Utilizarea dioxidului de clor la tratarea apelor

Utilizarea dioxidului de clor este menționată la tratarea apelor în scop potabil, precum și a efluenților uzinelor de tratare a apelor reziduale municipale. Acest oxidant are cel puțin patru avantaje majore: capacitatea de dezinfecție nu este afectată de variații ale pH-ului, în domeniul 5-9;

prezența amoniacului și a azotului organic nu afectează capacitatea sa germicidă; dacă este prezent, nitritul este oxidat la nitrat; dioxidul de clor este un puternic agent de inactivare a virusilor; cantitățile de trihalometani și alți compuși halogenați ce se formează, sunt ne semnificative.

Concentrațiile necesare depind de calitatea apelor care trebuie tratate și sunt în general situate în domeniul 2-5 mg/l, iar doza maximă, raportată în mod excepțional este de 12 mg/l.

Când poziția para a fenolului nu este substituită, poate avea loc clorinarea acestui compus, ca etapă intermediară în procesul de oxidare la chinonă și acid hipocloros prin tratare cu dioxid de clor. Dar, în majoritatea cazurilor compușilor organici dizolvați în apele naturale, acizii humici și fulvici, această poziție este ocupată. Un mecanism similar a fost raportat și în cazul stirenului substituiți. Timpii de înjumătățire, au fost cuprinși între 1,3-5,2 min⁻¹ pentru o cinetică de ordinul întâi. Reacțiile sunt accelerate de substituenții donori de electroni. Aminoacizii care conțin o parte aromatică, reacționează cu dioxidul de clor.

Produceții de reacție anorganici ai dioxidului de clor sunt ionii de clorat și clorit; ionii de clorit sunt produși imediat după reacția cu compușii organici din ape, după consumarea a 30-50% din ClO₂ introdus. Formarea ionilor de clorat este marginală în condiții de funcționare optime, în sensul că poate rezulta din aproximativ 10% dioxid de clor reacționat. Disproporționarea dioxidului de clor poate avea loc în reactoare, în timpul perioadelor de staționare dacă, liniile pentru dozare sunt lungi iar ClO₂ concentrat nu este diluat corespunzător.

Sărurile de mangan și fier sunt oxidate, astfel că formarea temporară de precipitate, trebuie integrată în schema globală de tratare.

Alături de clorură, ionul clorit este produsul de reacție principal, la tratarea apelor cu dioxidul de clor. În general, media este de 0,4 mg clorit/mg dioxid de clor injectat; sunt totuși posibile fluctuații mari, în funcție de natura apei și condițiile de tratare. Ionul clorat este prezent în cloritul comercial, în concentrații mai mici de 0,5 mg clorat/g dioxid de clor. Concentrația ionului de clorat format este în medie de 0,13 mg/4,8 mg/l dioxid de clor introdus în apă.

Dioxidul de clor reacționează prin inserția oxigenului și nu a clorului în moleculă, un proces care are loc în două etape. În prima etapă, care are loc totdeauna, este transferul unui electron, formându-se ionul clorit. Dacă pH-ul este suficient de scăzut, sau agentul de reducere destul de puternic, are loc a doua etapă, în care se produce transferul a 4 electroni formându-se ionul de clorură. Dioxidul de clor reacționează rapid cu toți agenții de reducere anorganici, și câteva clase de compuși organici, cum sunt fenolii, mercaptanii, alți compuși organici cu sulf, amine secundare și terțiare. Oxidarea compusilor organici cu dioxid de clor are loc până la faza de acizi organici și nu mineralizează complet compusul. În tabelul 4, sunt prezentate condițiile de reacție ale dioxidului de clor cu diferiți compuși.

Tabelul 4. Condițiile de reacție a diferiți compuși cu dioxidul de clor.

Compus	Condiții	Doza ClO ₂	Produsul
Cianura	pH = 7 – 9	5,2 : 1	Cianat
Cianura	pH > 9	10,4 : 1	Dioxid de carbon și azot
Hidrogen sulfurat	pH = 5 – 9	3,2 : 1	Acid sulfuric
Fier (II)	pH > 5	1,2 : 1	Fier (III)
Mangan (II)	pH > 5	2,45 : 1	Mangan (IV)
Amine secundare	pH = 5 – 9	9,6 × azotul conținut	Amine primare și aldehide
Amine terțiare	pH = 5 – 9	19,3 × azotul conținut	Amine primare și aldehide
Compuși organici cu sulf	pH = 5 – 9	4,5 × sulful conținut	Sulfonat
Fenoli	pH = 7 – 9	2,87 : 1	Benzochinona
Fenoli	pH > 9	10 : 1	Acizi dicarboxilici

CONTROLUL TRIHALOMETANILOR

Cercetătorii au sugerat o posibilă legătură între clorinarea apei și creșterea ratei mortalității datorate cancerului. Creșterea cazurilor de cancer a fost asociată producerii de trihalometani, THM. USEPA stabilește ca și limită de contaminare cu THM a apei potabile la valoarea de 0,1 mg/l. Cercetările în domeniul reducerii THM în apa potabilă, au condus ca în anul 1983, EPA să citeze ca dezinfectant recomandat a fi folosit în stațiile de tratare a apei, este dioxidul de clor, cu eficiență în controlul producerii de THM.

Reacția dioxidului de clor cu compușii humici (precursori ai THM) nu duce la formarea THM-urilor. Pretratarea cu dioxid de clor, oxidează precursorii de THM, care sunt îndepărtați în timpul coagulării, sedimentării și filtrării înaintea dezinfecției finale. Atunci când clorul este folosit doar ca și dezinfectant final, concentrația THM-urilor din apă scade cu 50-70 % în apa potabilă finală.

La începutul anilor '70, s-a găsit că formarea trihalometanilor este urmare a clorinării apelor naturale cu conținut de substanțe humice. De atunci, și alte substanțe sunt identificate a fi precursori ai THM, cum ar fi acidul fulvic, algele, și diferite substanțe aromatice.

În 1976, cloroformul a fost considerat că duce la creșterea incidenței unor formațiuni tumorale. Conform noilor normative, valorile maxime admise (în U.S.A.) pentru trihalometani totali (TTHM) și acizi haloacetici (HAA) sunt de 0,08 mg/l și respectiv, 0,06 mg/l (Federal Register, 1998). *Căutarea unor alternative pentru clor în scopul dezinfecției și oxidării, au fost obiective*

primordiale în tratarea apelor. Dioxidul de clor a fost recomandat în ambele cazuri, atât ca dezinfectant, cât și ca preoxidant.

Comparând aplicațiile clorului și dioxidului de clor la doi efluenți reziduali, nu s-au găsit cantități însemnate de THM în apa uzată, nici în cazul clorului, nici în cazul dioxidului de clor. Doar în cazul utilizării dioxidului de clor au fost găsite cantități de halogeni organici totali (TOX). La utilizarea clorului s-au găsit atât TOX cât și THM. Aproximativ 1% din doza de clor aplicată a fost transformată în halogeni organici.

A fost desfășurat un studiu în Evansville, Indiana, pentru evaluarea utilizării dioxidului de clor la pretratare, în scopul reducerii cantității de THM produși. Autorii au raportat o producție medie anuală de TTHM cu concentrații cuprinse între 50 $\mu\text{g/l}$ până la 80 $\mu\text{g/l}$, în cazul utilizării dioxidului de clor la predezinfecție. În timpul studiului ce s-a desfășurat pe durata unui an, pe stația pilot, autorii au raportat o scădere a THM de aproximativ 60% în apa finală tratată, atunci când se utilizează dioxid de clor la predezinfecție. Efluentul generatorului de ClO_2 contribuie cu aproximativ 0,2 mg Cl_2/l la o doză de ClO_2 de 1,6 mg/l. Investigațiile includ de asemenea, determinarea îndepărtării carbonului organic total (TOC) când s-a utilizat atât clor cât și dioxid de clor la predezinfecție, dar nu s-au înregistrat diferențe ale valorilor medii ale TOC în nici unul dintre cazurile studiate. Dioxidul de clor crește costurile de dezinfecție (ex. în Carolina de Sud, consumatorii au avut o creștere de 1,77 \$/an).

Tratarea cu dioxid de clor a apelor, a redus concentrația precursorilor de THM și TOX, dar măsura în care au fost reduși depinde de raportul $\text{ClO}_2:\text{TOC}$. Un raport de 0,4 sau mai mare a fost necesar pentru a obține o reducere de 10%. De asemenea s-a raportat că ionul clorit este produsul final al reacției dintre dioxid de clor și acidul fulvic, inducând că dioxidul de clor reacționează întâi datorită transferului de 1 electron.

Într-un studiu din Indianapolis, la Compania de Apă apa de suprafață a fost tratată cu dioxid de clor de puritate avansată (1 mg/l până la 6 mg/l) și alumină. S-a raportat un ClO_2 rezidual de 0 mg/l până la 3,85 mg/l și concentrația de THM între 1,4 – 10,4 $\mu\text{g/l}$, comparativ cu 69 – 69,9 $\mu\text{g/l}$ în cazul utilizării clorului. Autorii au arătat de asemenea, că valorile de TTHM găsite în probe în cazul tratării cu ClO_2 provin de la prepararea soluțiilor de dioxid de clor, care au avut la bază apa potabilă ce conținea aproximativ 1,5 – 2,0 $\mu\text{g/l}$ TTHM.

Combinarea membranelor microfiltrante cu coagularea în amonte este cunoscută pentru îmbunătățirea fluxului microfiltrării apelor de suprafață cu conținut de materie organică naturală. Acest proces este important în reducerea formării THM din apele de suprafață. Utilizarea membranelor de separare, opuse tehnicilor de clarificare a apei, permit reducerea timpului de floculare – în intervalul de 15 – 60 secunde – și astfel, o stație mult mai compactă.

Datele prezentate în literatură, indică existența unei valori prag a concentrației de coagulant, sub care apar efecte nocive ale operării stației, evidențiate prin gradientul de presiune. Aceasta indică că procesul de creștere a flocoanelor are loc până la un anumit nivel critic al dimensiunii flocoanelor, înaintea microfiltrării pe membrane, care de altfel este aparent parțial ireversibilă fiind îmbâcsită de flocoanele solide. Valoarea prag a concentrației de coagulant pentru sistemul de microfiltrare, este în jurul valorii de 0,035 mM, cu un pic al pantei gradientului de presiune apărând la o valoare de 0,02 – 0,03 mM. Peste valoarea prag, panta gradului de presiune scade până la 0.

Precoagularea în amonte de microfiltrare, poate îmbunătăți performanțele ulterioare cu referire la reducerea rezistenței hidraulice, asigurând procesul de creștere a flocoanelor peste nivelul critic. Doze mici de coagulant duc la agregări incomplete a particulelor coloidale și precipitarea materiei humice, având loc îmbâcsirea internă a membranei. În procesele convenționale de clarificare a apei, dozarea optima a coagulantului în amonte de microfiltrare, corespunde agitării coagulantului și timpului de reacție, ca și dozei aplicate și pH-ului, deși doza pare să fie cel mai important parametru.

În acord cu datele experimentale, rezistența la filtrare a nămolului, în cele două cicluri, de filtrare și spălare, urmează o relație logaritmică a concentrației de coagulant, la doze de coagulant peste 0.

Presiunea medie de filtrare a celor două cicluri, scade exponențial în timp. O analiză rudimentară bazată doar pe costuri asociată energiei pompelor de filtrare și coagulantului, indică că o doză optimă de coagulant există, cum se adaugă suficient coagulant pentru a produce o regenerare semnificativă a fluxului operațional. În acest punct optim, conform datelor din literatură, doar cel mult 25% din costuri sunt atribuite pompării apei prin membranele filtrante, restul reprezentând costuri cu coagulanții chimici.

Se presupune că:

- îndepărtarea TOC are loc în timpul precipitării cu fier;
- fierul hidrolizează formând $\text{Fe}(\text{OH})_3$ insolubil;
- toate suspensiile solide sedimentabile sunt îndepărtate din apă prin filtrare, formând nămol. Frația volumică a solidelor din apă depozitate în namol, este data de :

$$\phi_s = (1,91 D + \Delta\text{TOC} + \text{TSS}) / \rho$$

unde, D = doza de coagulant "Fe", mg/l;

ΔTOC = masa în mg de TOC îndepărtată prin filtrare / l de filtrat;

TSS = concentrația de suspensii solide, mg/l;

ρ = densitatea solidelor din namol, presupusă a fi $1,5 \times 10^6$ mg/l.

Frația volumică a solidelor variază liniar cu doza de coagulant.

Cercetările arată că clorinarea apei de suprafață cu conținut ridicat acizi humici și fulvici, duce la valori mari de metani halogenați. Deoarece la vremea respectivă tehnicile analitice erau limitate, s-a putut face considerație doar asupra valori de trihalometani totali, și nu pe componente. Cu îmbunătățirea tehnicilor de analiză, s-au putut determina componenții individuali ai THM. Identificarea THM-urilor în apa clorinată a putut fi folosită la determinarea potențialului efect al acestora asupra sănătății umane. Cloroformul, bromdiclormetanul cât și alți compuși secundari de tipul DBP, sunt considerați carcinogeni.

În contrast cu clorul, reacția dintre substanțele humice (precursori ai THM) și dioxidul de clor nu duce la formarea de THM (deși uneori s-au detectat cantități mici de THM, care se datorează însă clorului conținut ca și impuritate în dioxidul de clor).

Dioxidul de clor reacționează mult mai încet la concentrațiile din apă potabilă decât s-ar fi așteptat, conform cercetărilor anterioare efectuate pe concentrații ridicate de dioxid de clor. Cum era de așteptat, clorul în reacție cu compușii humici, a dus la formarea cloroformului, pe când în urma reacției dioxidului de clor cu acești compuși nu s-a obținut cloroformul (fig. 3).

Nici un compus de tip THM nu a fost depistat în tratarea apei cu dioxid de clor. Dioxidul de clor are ca și produși secundari de dezinfecție: produși de oxidare, nu produși de clorinare. Selectivitatea ridicată a dioxidului de clor datorată necesarului mult mai mic de dioxid de clor față de clor, în apă naturală și a necesarului relativ constant de dioxid de clor față de variația necesarului de clor, pentru aceeași apă.

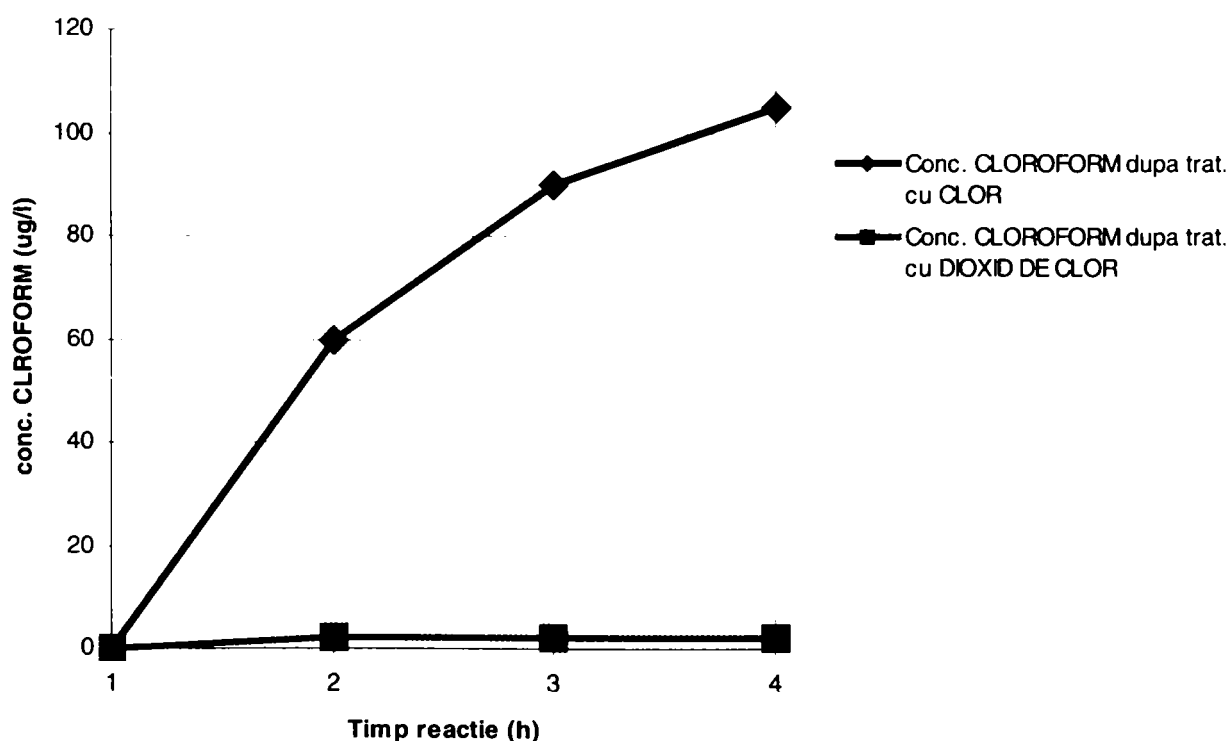


Figura 3. Formarea cloroformului în ape cu conținut humic, după tratare cu clor, respectiv dioxid de clor.

Post-dezinfectia cu dioxid de clor: rezultatele au arătat că valoarea TTHM a fost redusă de la mai mult de 30 $\mu\text{g/l}$, valoare obținută în urma post-dezinfectiei cu clor, la mai puțin de 5 $\mu\text{g/l}$ în urma tratării cu dioxid de clor. De asemenea, valoarea HAA a scăzut de la mai mult de 20 $\mu\text{g/l}$, la mai puțin de 8 $\mu\text{g/l}$ în urma tratării apei cu dioxid de clor. În plus, inactivarea Giardia, a crescut de la mai puțin de 1-log reducere, la o reducere de 3-log. Tot prin aceste cercetări s-a demonstrat că prin tratarea cu dioxid de clor, se asigură cantitatea necesară de dezinfectant remanentă în sistemul de distribuție al apei.

În concluzie, dioxidul de clor favorizează doar reacțiile de oxidare. Clorul va produce reacții de oxidare, dar și într-o proporție mare, reacții de adiție/substituție, rezultând formarea compușilor organici halogenați de tip THM. Deoarece s-a încercat utilizarea a diferite metode de îndepărtare a THM odată formați în urma tratării apei cu clor, cea mai indicată ar fi utilizarea în loc de clor, a dioxidului de clor ca și dezinfectant, tratarea cu dioxid de clor fiind superioară în prevenirea, respectiv îndepărtarea substanțială a THM formați inițial.

CONTROLUL GUSTULUI ȘI MIROSULUI

Dioxidul de clor a fost prima dată utilizat în tratarea apei potabile la Stația “Niagara River Plant”, New York, 1944. A fost utilizat cu succes la controlul gustului și mirosului dat de compușii fenoli/clorfenoli, alge, cu costuri mult mai bune comparativ cu alte metode cum ar fi: clorul sau cărbunele activ.

O stație de tratarea apei în Alberta, Canada, a reușit îndepărtarea gustului și mirosului datorat clorfenolilor prin tratare cu dioxid de clor. Rezultatele au indicat îndepărtarea efectivă a gustului și mirosului datorat clorfenolilor. Cercetările au aratat că dioxidul de clor a îndepărtat cu succes și mirosurile și gustul datorat metaboliților algelor și bacteriilor, care sunt cauza gustului și mirosului de pește. Dioxidul de clor a împiedicat de asemenea, dezvoltarea masei acvatice în bazinele de apă.

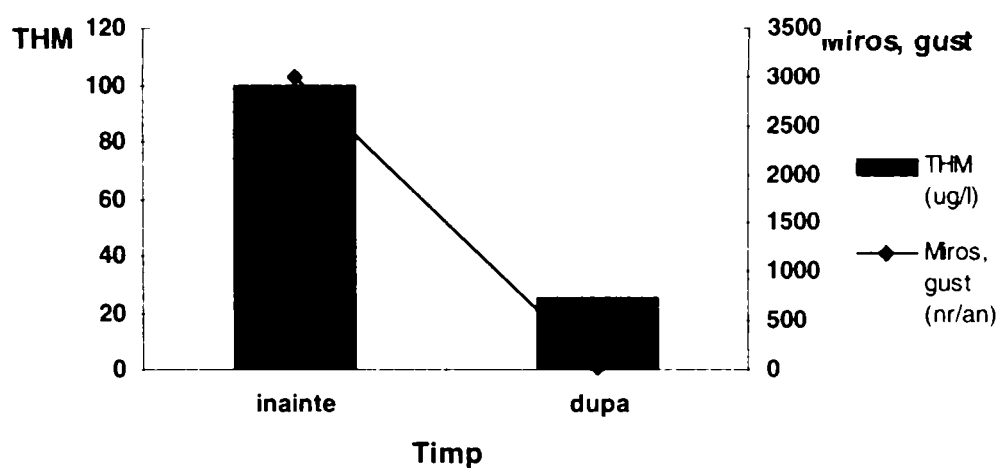
Deși dioxidul de clor oxidează anumiți compuși răspunzători ai gustului și mirosului, unii sunt rezistenți. Dioxidul de clor reduce geosmin-ul și 2-metilsoborneol-ul (MIB) cu doar 30% la doze și timpi de contact considerabil mai mari decât în cazurile uzuale folosite la tratarea apelor. Rezultate similare s-au înregistrat și pentru geosmin și MIB, prin utilizarea ClO_2 cu valori de 17% și respectiv 2%, dar a găsit că ozonul reduce valoarea geosmin-ului și MIB-ului cu 73% și respectiv 86%, la o doză de 4 mg/l.

Într-un oraș din Statele Unite, aproximativ 12 – 36 milioane galoane de apă sunt dezinfectate zilnic. Stația de tratare a experimentat peste 100 de mirosuri și gusturi diferite, pe zi.

Prima dată s-a folosit ca și dezinfectant, clorul, pentru dezinfecția apelor de suprafață. Această stație a produs însă valori ridicate ale THM în apa potabilă dezinfectată. Se impunea deci, a reduce problemele legate de gust și mirosul neplăcut, inhibarea THM, și totodată o dezinfecție adecvată.

Prin programul de utilizare a dioxidului de clor, reclamațiile au scăzut la un număr de doar aprox. 2/lună, iar valorile THM au ajuns sub limita impusă de USEPA. Programul demarat începând cu 1998, consumatorii fiind foarte mulțumiți.

În figura 4, este prezentată comparativ controlul THM și problemele legate de gust și miros, înainte și după utilizarea ClO₂.

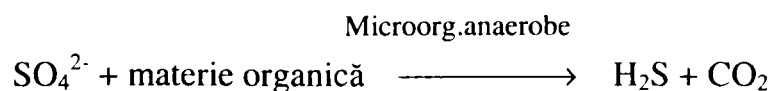


Spre deosebire de alți oxidanți, dioxidul de clor poate fi utilizat într-un domeniu larg de pH, pentru oxidarea sulfurilor fără a forma sulf coloidal.

Sulfurile există în apa uzată sub trei forme: hidrogen sulfuros (H₂S) gaz, specia ionică a hidrogenului sulfuros, nevolatilă (HS⁻) și sulfura (S²⁻). Raportul dintre aceste trei specii este funcție de pH. La pH = 6, 90 % se găsește sub formă de H₂S. La pH = 10, 100 % este prezentă sub formă de S²⁻.

Sulfurile sunt produse atât prin acțiune biologică, de către bacteriile anaerobe, fie prin activități chimice, produse de un număr mare de industrii chimice, petroliere, industria hârtiei și textilelor.

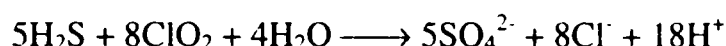
În mod natural, H₂S apare prin descompunerea anaerobă a substanței organice și este ușor recunoscută prin mirosul caracteristic de ouă stricate. În absența oxigenului dizolvat și în prezența consumului biochimic de oxigen, *Desulfobriodesulfuricans* (SRB) și alte bacterii sulfat-reducătoare, transformă sulfatul în sulfură.



Gradul de formare al sulfurilor este dependent de concentrația ionului sulfat, a substanței organice, a oxigenului dizolvat, a pH-ului, temperaturii, timpului de retenție, vitezei de deplasare.

Sulfurile pot fi îndepărtate din sistem fie prin precipitare cu fier, fie prin oxidare. Diferiți oxidanți, printre care clorul, peroxid de hidrogen și permanganatul de potasiu sunt utilizați la oxidarea sulfurilor.

Dioxidul de clor este eficient acolo unde oxidanții alternativi nu-și mai fac efectul. Dioxidul de clor reacționează rapid cu hidrogenul sulfurat gazos sau cu ionul sulfură. La pH = 5 – 9, minim 3,36 mg/l dioxid de clor oxidează aproape instantaneu 1 mg/l sulfură sau sulfat.



Cianurile sunt folosite pentru solubilizarea ionilor metalici soluții bazice. Compușii cu cian sunt foarte toxici și trebuie îndepărtați din apa reziduală. Cianura este un agent chelatic foarte puternic, reacționează rapid cu ionii metalelor în tranziție, formând complecși stabili, extrem de rezistenți la oxidare. Ca urmare, compușii cu cian se pot grupa în oxidabili și neoxidabili.

Cianuri oxidabile: cuprind cianurile disociabile cu acizi slabi și complecșii cian-metale instabile. Cianurile disociabile cu acizi slabi, cuprind anionul cianură (CN⁻) și cianura de hidrogen (HCN). Complecșii cian-metale instabile cuprind complecșii cadmiului, cuprului, nichelului, argintului sau zincului, care sunt ușor descompuse.

Cianuri neoxidabile cuprind complecșii cian-metale nelabile, tipic complexul fier-cianură (Fe(CN)₆^{2- sau 3-}), sau cobalt. Numai cianurile oxidabile pot fi tratate cu dioxid de clor.

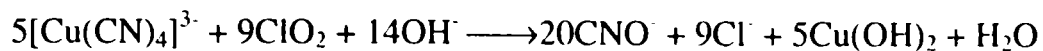
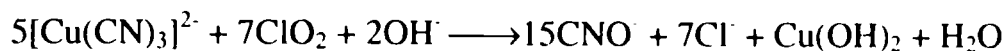
Sunt mai multe metode de îndepărtare a cianurii din apa reziduală. Oxidarea se folosește doar atunci când nivelul cianurilor oxidabile este mult prea mare pentru a putea fi tratate biologic. Dioxidul de clor este unic în capacitatea sa de a acționa la un pH moderat bazic, toți ceilalți oxidanți necesitând un pH mai mare de 12. În cazul tratării cu clor, aceasta e necesară pentru hidroliza clorurii de cianogen toxică (CNCl) în formă gazoasă. Clorura de cianogen nu se formează în timpul tratării cu dioxid de clor.

Dioxidul de clor oxidează cianura simplă la cianat (o substanță mai puțin toxică) și/sau dioxid de carbon și azot. Produsul final depinde de condițiile de reacție. Cu cianura liberă, reacția cu dioxid de clor este instantanee. Condiții puternic alcaline accelerează reacția dintre dioxidul de clor și cianurile oxidabile. Totuși la pH > 10 apare descompunerea puternic alcalină a dioxidului de clor la clorat. Intervalul optim de pH este 8 – 10.

În condiții neutre sau alcaline la pH < 10, aproximativ 2,5 mg/l dioxid de clor oxidează 1 mg/l ion cianură la cianat.



Cianura este cel mai des întâlnită complexată cu fier (și cobalt) care nu sunt oxidabile cu dioxid de clor. Complecșii cianurici cu Ag^+ , Cu^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} și Cd^{2+} se descompun destul de ușor și sunt distruse de dioxidul de clor:



Reacția dioxidului de clor cu complecșii cianurici are loc în două trepte. În prima treaptă are loc conversia cianurii la ionul cianat cu formare de clorit. Reacția a doua este o oxidare catalitică (prin tranziția ionului metalic) la clorură.

Dioxidul de clor oxidează de asemenea, tiocianatul la sulfat și cianat. În soluții neutre, 3,5 mg/l dioxid de clor oxidează 1 mg/l ion tiocianat.



DEZINFECȚIA APEI POTABILE

Capacitatea de dezinfecție a dioxidului de clor a fost recunoscută în 1940, când a fost introdusă în tratarea apei. Dioxidul de clor poate fi utilizat ca un eficient bactericid, într-un domeniu larg de pH și un eficient virulicid. Dioxidul de clor este un dezinfectant superior clorului și cloraminelor împotriva *Giardia lamblia*, *Giardia muris*, și *Cryptosporidium parvum*. Valoarea CT în cazul inactivării *Cryptosporidium* cu dioxid de clor e cu trei grade mai mic decât aceeași valoare în cazul clorului liber sau cloraminelor la pH = 7 și 25 °C (CT de 78 pentru o inactivare de 90% în cazul ClO_2 , 7200 pentru 90% inactivare din partea cloraminelor, și 7200 pentru 99,9% inactivare în cazul clorului liber).

Valoarea CT corespunzătoare inactivării *Cryptosporidium* cu dioxid de clor în proporție de 99,9% este de 140 (pH 7 și 25 °C), plecând de la o infecție animalică. Efectul sinergic asupra inactivării *Cryptosporidium parvum* în urma pretratării cu dioxid de clor, urmată de adaos de clor liber sau monocloramină. S-a găsit că dioxidul de clor (1,3 mg/l pentru 120 minute) urmată de clor liber (1,6 mg/l pentru 120 minute) duce la reducerea infecțiozității cu 99,9% (3 log-unit). Similar, s-a descoperit că dioxidul de clor (1,5 mg/l pentru 120 minute) urmată de monocloramină (2,8 mg/l pentru 180 minute) duce la o reducere a infectării cu 99,84% (2,8 log-unit). Inactivarea datorată dioxidului de clor, clorului liber, și monocloraminei luate separat, au fost de 1.7 (98%), 0.0, și respectiv 0.0 log-units. Ipoteza cercetărilor a fost că efectul sinergic demonstrat prin dezinfecția secvențială este cauzată de “cu cât condițiile de oxidare sunt mai puternice, cel de-al doilea oxidant va penetra mai rapid peretele ovocitelor”.

Un grup de cercetători din China, au studiat efectul dezinfecției cu dioxid de clor asupra unor viruși, alge și plancton animal din apă, precum și influența dioxidului asupra inactivării unor

microorganismele în diferite condiții, cum ar fi doza de dezinfectant, timp de contact, valoarea pH-ului. Influența și efectele au fost comparate cu cele ale clorului lichid, și s-a observat că efectul de îndepărtare al algelor este similar în cele două cazuri, însă inactivarea virusilor și a planctonului animalic este mult mai eficient în cazul dioxidului de clor, decât al clorului lichid. Virușii sunt anihilați efectiv într-un domeniu mai larg de pH.

Microorganismele din apă, în afara bacteriilor, includ și viruși, alge și plancton animal. Microorganismele au influențe diferite asupra sănătății omului. Mulți viruși produc epidemii cauzatoare de boli sau chiar moarte, ex: miocardite, poliomielită, hepatită, encefalită, pojar, herpes. În consecință, inactivarea virușilor este prioritară în tratarea apei. Virusul este fel de un micro-parazit cu DNA sau RNA într-un înveliș proteic. Virușii sunt foarte dificil de îndepărtat prin filtrare; trebuie utilizați dezinfectanți ca dioxidul de clor sau alții, pentru inactivarea virușilor.

Algele și planctonul animal crește și se reproduce cu ușurință în lacuri și rezervoare. Microorganismele din apă influențează procesul de filtrare și calitatea apei tratate.

Dioxidul de clor este mult mai eficient decât alți dezinfectanți uzuali, ca și clorul sau cloraminele, în inactivarea virușilor din apă.

Tabelul 5. Efectul de inactivare a planctonului animal, al clorului comparativ cu dioxidul de clor, la pH = 7,0 și timp de contact de 20 minute.

Cl ₂ mg/l	Rezultate experimentale	ClO ₂ mg/l	Rezultate experimentale
1.0	<i>Paramecium, Lionotus</i> și <i>Euglena</i> înoată încet	1.0	<i>Paramecius</i> a fost inactivat. <i>Lionotus</i> și <i>Euglena</i> sunt reduși.
2.0	<i>Paramecius, Lionoluses</i> , dispar. <i>Euglenas</i> scade.	2.0	<i>Lionoitus</i> și <i>Euglena</i> dispar.
3.0	<i>Opercularia</i> dispare.	3.0	<i>Vorticella</i> și <i>Amoeba</i> dispar.
4.0	<i>Vorticella</i> scade; <i>Membranipora</i> dispare.	4.0	<i>Rotara</i> dispare.
5.0	<i>Vorticella</i> dispare.	5.0	<i>Nematodele</i> dispar.
6.0	<i>Rotara</i> dispar.	6.0	-
7.0	<i>Nematodele</i> sunt inactivate.	7.0	-

DEZINFECȚIA APEI REZIDUALE

Recentele directive europene 9991/271 și 91/676/CEE de protecția apelor au atras atenția asupra calității efluenților. În ultimii ani, a crescut interesul pentru dezinfecția apelor reziduale, ca ultimă treaptă de epurare, în scopul reutilizării acestora în domeniul agriculturii cât și recreativ.

Dezinfecția este treapta cea mai importantă în tratarea apelor reziduale pentru a putea fi reutilizate la irigații, în industrie, recircularea în circuitul subteran, și pe termen lung, la reutilizarea în scop potabil. Pericolul reutilizării apelor reziduale este sănătatea omului, riscul infectării organismului. Bacteriile și virușii pot afecta sănătatea persoanelor care vin în contact cu aceste ape, înaintea tratării lor. În unele țări, conținutul biologic al efluentului deversat poate avea un conținut (medie geometrică) de maxim 1000 coliformi totali/100 ml apă, sau 200 coliformi fecali/100 ml apă, într-o perioadă de 30 zile. În California, un conținut de 23 coliformi totali/100 ml apă, este utilizată la irigarea pășunilor agricole. Pentru irigarea terenurilor agricole se recomandă un nivel de 2.2 coliformi totali/100 ml apă. Ministerul Sănătății din Israel impune dezinfecția efluentului tratat biologic care este apoi reutilizat în irigarea solului, astfel încât după 1 oră de contact să se mai găsească clor rezidual activ, în concordanță cu tipul de teren irigat.

În mod normal nu este ușor a se atinge aceste criterii ale efluenților reziduali dezinfecțiați cu clor. Clorul are dezavantaje majore atunci când este utilizat la dezinfecția apelor uzate, datorate reacției sale cu compușii organici formând cloro-compuși, respectiv cu amoniacul, formând cloramine, care sunt mai puțin efectivi decât clorul liber, precum și datorită dozelor mari necesare inactivării virușilor și distrugerii bacteriilor.

Cerințele pentru realizarea unui nivel ridicat de inactivare patogenă și pentru a minimiza alterarea apei purificate (reziduuri ale dezinfecțanților, produși secundari de dezinfecție) au făcut necesară dezvoltarea tehnologiilor "alternative". Puținele cercetări în domeniu au dus la necesitatea cercetării mai amănunțite a unor aspecte cum ar fi: dozarea, timpul de contact, alterarea calității apelor epurate, parametrii ce pot influența treapta de dezinfecție.

Conform acestei strategii, un grup de cercetători din Italia, au urmărit comparativ dezinfecția cu dioxid de clor și cea cu hipoclorit de sodiu, cel mai utilizat dezinfecțant, într-o stație pilot a stației de epurare orășenești, a orașului Genova, Italia, unde alimentarea s-a realizat cu apă uzată de la treapta biologică.

Performanțele dezinfecțantului la reducerea poluării microbiene:

Rezultatele analizelor microbiologice asupra efluentului la intrare și la ieșire după dubla dezinfecție, au fost corelate cu concentrația inițială a biocidului (C_0) și cu timpul de contact (t_R). Gradul de supraviețuire exprimat ca și logaritmul din gradientul populației microbiene la ieșire (N) și la intrare (N_0) al fiecărui bazin au fost măsurate la diferite valori ale $\log C_0 \cdot t_R$. Cele două modele de

regresie (linia NaClO și ClO_2) obținute pentru fiecare parametru microbiologic studiat au fost comparate testând diferențele semnificative dintre pantele acestora, și desigur coincidența acestora. Ambele teste au fost efectuate pe baza diferențelor produse de dispersia punctelor de-a lungul dreptelor. Acțiunea celor doi dezinfecțanți asupra celor trei parametri microbiologici studiați (coliformi fecali, streptococi fecali, *Escherichia coli*) nu sunt diferite una de alta. Din contră, activitatea bactericidă a dioxidului de clor asupra coliformilor totali este ușor mărită comparativ cu cea a hipocloritului în toate intervalele C_{0-t_R} studiate.

Coefficienții de regresie au fost utilizați la calcularea concentrația minimă necesară de hipoclorit și cea a dioxidului de clor cu scopul reducerii nivelului fiecărui indicator microbiologic sub nivelul admis prin normele legale. Tratarea efluentului cu hipoclorit a arătat o rezistență neașteptată a coliformilor totali la acțiunea biocidă a acestuia, precum și o comportare similară a streptococilor fecali.

Persistența celor doi dezinfecțanți la ieșirea din stația pilot, a fost evaluată funcție de concentrația lor inițială și de timpul de contact.

Nu s-au indentificat urme de dioxid de clor în efluentul dezinfecat. Aceasta, se datorează probabil necesarului efluentului de dioxid de clor, care este de 6.9 mg/l, cu o abatere standard de 0.7 mg/l, valoare care este superioară concentrației inițiale introduse de biocid.

Pe de altă parte, în efluentul dezinfecat cu clor, s-a găsit clor rezidual, indiferent de durata timpului de contact studiat, ceea ce sugerează o reacție rapidă între agentul oxidant și matricea efluentului.

Rezultatele obținute au arătat că atât dioxidul de clor cât și clorul au acțiune bactericidă similară împotriva celor 4 microorganisme (coliformi totali, coliformi fecali, streptococi fecali, *Escherichia coli*) studiate. Totuși, dacă compararea se realizează luând în considerare greutatea moleculară a celor doi dezinfecțanți, este evident că primul biocid (dioxidul de clor) este mai eficient decât celălalt. Este confirmat și de faptul că concentrația inițială echivalentă a hipocloritului de sodiu în apa uzată trebuie să fie de două ori mai mare decât cea a dioxidului de clor, pentru a obține același grad de îndepărtare microbiană.

Un grup de cercetători din Israel au investigat fezabilitatea utilizării dioxidului de clor, ca alternativă la dezinfecția cu clor a efluenților și pentru a asigura calitatea apei epurate pentru a putea fi reutilizată în diverse domenii, precum și, efectul timpului de contact și al pH-ului asupra dezinfecției microorganismelor.

EFECTUL TIMPULUI DE CONTACT

Efectul ClO_2 asupra microorganismelor a fost studiat pe efluentul tratat biologic al stației de epurare a orașului Haifa. Au fost studiate efectele dozelor utilizate, a timpului de contact și al pH-ului asupra distrugerii coliformilor totali, a coliformilor fecali, a streptococilor, a numărului total de germeni și a E-coli.

Dezinfecția efluenților cu ClO_2 au arătat că 98.9 % din coliformii fecali au fost distruși după 30 minute, la o doză de 2.7 mg/l ClO_2 . Această doză destul de mică este insuficientă a distruge după doar 5 minute. Prin creșterea dozelor de ClO_2 s-a îmbunătățit eficiența distrugerii microorganismelor, timpul necesar de contact devenind mai mic. O doză de 10.8 mg/l ClO_2 a fost suficientă pentru a reduce coliformii fecali din efluent de la 3.3×10^{14} , în primele 20 minute și două organisme au supraviețuit după un timp de contact de 30 minute. Astfel de doze de ClO_2 califică utilizarea efluentului din punct de vedere bacteriologic pentru irigare, conform specificațiilor legale din Israel precum și a normelor stricte din California.

EFECTUL pH-ului ASUPRA DEZINFECȚIEI

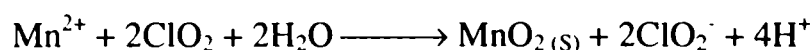
S-a studiat eficiența dezinfectiei cu ClO_2 în domeniul de pH = 4-10. Se observă că pH-ul joacă un rol important în distrugerea microorganismelor. O doză de 9.86 mg/l ClO_2 este eficientă în distrugerea microorganismelor în domeniul de pH acid și neutru (până la 8.2) pe când în domeniul alcalin se observă o supraviețuire crescută a microorganismelor.

În concluzie, acest experiment a demonstrat eficiența ridicată a dezinfectiei efluenților cu ClO_2 , atingând calități ridicate bacteriologice ale apei tratate. O eficiență ridicată a dezinfectiei efluenților este obținută cu doze relativ mici de ClO_2 și timpi de contact mici, în domeniul de pH acid și neutru.

OXIDAREA MANGANULUI

Manganul solubil (Mn^{2+}) care se găsește frecvent în sursele de apă subterană și în rezervoare, poate cauza colorarea textilelor, și confera apei o colorație neagră. Pentru evitarea acestor probleme s-a impus o limită a concentrației de mangan în apă (MCL) de 0,05 mgMn/l (Federal Register, 1979). În timpul tratării apei, Mn^{2+} este îndepărtat prin oxidare, iar precipitatul rezultat, dioxidul de mangan (MnO_2), este apoi îndepărtat prin sedimentare și / sau filtrare. Dioxidul de clor a fost demonstrat a fi un eficient oxidant al manganului și reacționează mai rapid decât clorul.

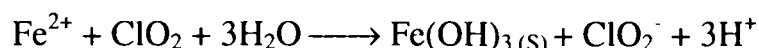
Reacțiile de oxido-reducere dintre Mn^{2+} și dioxidul de clor duc la formare de clorit, ce presupune transferul de un electron între ClO_2 și ClO_2^- . Cloritul nu poate oxida Mn(II) . Reacțiile dintre dioxidul de clor și mangan la pH neutru sunt:



Din stoechiometrie se observă că 2,45 g dioxid de clor sunt necesare pentru a oxida 1 mg mangan solubil. Dioxidul de clor este eficient în domeniul de pH = 4 – 8 și o temperatură mai mică de 50 °F (10 °C). Doze de dioxid de clor mai mari de 3 mg/l au fost necesare pentru a reduce concentrația manganului la valori sub 0,05 mg/l, când concentrația carbonului organic total (TOC) a fost de 8 mg/l. În aplicațiile tratării apei, astfel de doze ridicate de dioxid de clor nu sunt practicabile decât dacă se are în vedere reducerea concentrației de clorit obținute sub valoarea limită admisă (MCL), prin adădire de ioni feroși sau compuși cu sulf reducător. Manganul formează complecși slabi cu acizii organici și este capabil a fi oxidat de către dioxidul de clor.

OXIDAREA FIERULUI

Fierul, asemenea manganului, poate cauza colorarea textilelor, stimulează dezvoltarea bacteriilor feruginoase în sistemul de distribuție. Valoarea admisă pentru evitarea acestor neajunsuri a fost stabilită la 0,3 mg/l (MCL) (Federal Register, 1979). Dioxidul de clor poate oxida rapid fierul la hidroxidul feros (Fe(OH)_3), insolubil, care poate fi îndepărtat prin sedimentare și filtrare. Oxidarea fierului cu dioxid de clor în condițiile specifice de tratare a apei, sunt prezentate în continuare:



Din stoechiometrie rezultă că 1,2 mg dioxid de clor sunt necesare pentru oxidarea 1 mg fier solubil. Și ionul clorit poate oxida Fe(II) ; reacția este prezentată în continuare:



Dioxidul de clor oxidează și fierul care este complexat cu compuși organici. Fe(II) complexat este stabil în prezența dioxidului de clor, chiar dacă doza de ClO_2 a fost cu mult peste cea corespunzătoare stoechiometriei.

REAȚIA CU COMPUȘII FENOLICI DIN APE

Dioxidul de clor este utilizat atât la tratarea apelor naturale în scop potabil, cât și a apelor reziduale cu compoziția cea mai diversă. Potențialul de oxidare ridicat și selectivitatea sa, îl fac ideal pentru multe aplicații specifice. ClO_2 a fost utilizat cu succes pentru a oxida fenolii,

mercaptanii, cianurile și diferiți compuși conținând sulf. Uneori, dioxidul de clor este utilizat împreună cu alți oxidanți, în procesele de tratare a apelor.

În cazul oxidării fenolilor, se iau în considerare trei categorii de ape : (1) care conțin 10 ppm sau mai puțini fenoli; (2) între 10-100 ppm ; (3) concentrații mai mari de 100 ppm. Pentru fiecare dintre aceste categorii, se recomandă un anumit tip de tratare. De exemplu, pentru concentrații de fenoli de 10 ppm sau mai mici, varianta preferată este tratarea doar cu dioxid de clor, datorită eficienței și selectivității, în cazul concentrațiilor scăzute de fenoli. Pentru concentrații cuprinse între 10-100 ppm, atât dioxidul de clor cât și peroxidul de hidrogen, pot fi luați în considerare, în funcție de condițiile particulare ale sistemului de tratare respectiv. Atunci când, concentrațiile compușilor fenolici sunt mai mari de 100 ppm, soluția preferată este cea a peroxidului de hidrogen catalizat cu ioni de fier. În acest caz, dioxidul de clor poate fi utilizat ca etapă finală de tratare, pentru a realiza concentrații ale fenolilor în efluent, mai mici de 5 ppm.

Multe unități industriale produc ape reziduale care sunt deversate direct în uzinele de tratare municipale. Un exemplu, îl reprezintă rafinăriile, care colectează uleiuri și alți lubrifianți. Uleiurile sunt reprocesate pentru obține lubrifianți de bază, care sunt reintroduși pe piață. După reprocesarea uleiurilor, produșii reziduali ajung în ape reziduale care sunt stocate în tancuri mari. Înainte de a fi deversate, aceste ape sunt tratate cu dioxid de clor, pentru diminuarea concentrațiilor poluanților, în primul rând a fenolilor. La prezența fenolilor contribuie mai mulți factori: aditivi adăugați în uleiuri, care conțin fenoli introduși pentru protecția materialului; contribuția majoră provine din straturile de catalizator, pe măsură ce acesta se degradează. Transformarea compușilor aromatici în benzen, toluen, și fenoli în loc de olefine, reprezintă de asemenea o contribuție majoră la impurificarea apelor. Concentrația fenolilor se situează în domeniul 2-400 ppm, dar poate ajunge până la 2.000 ppm.

REAȚIA ACIZILOR HUMICI ȘI FULVICI DIN APE CU DIOXIDUL DE CLOR

Reacțiile dintre dioxidul de clor și materia organică naturală din ape nu sunt foarte bine cunoscute încă. În lucrarea “Preoxidarea acizilor humici și fulvici din apele de suprafață cu dioxid de clor” s-au analizat reacțiile acizilor humici și fulvici separați dintr-o apă de suprafață (Bega) cu dioxidul de clor. Dioxidul de clor a fost obținut prin reacția solid-solid dintre cloratul de potasiu și acidul oxalic: se pot obține soluții ce conțin 6,6 g/l dioxid de clor cu un conținut de aproximativ 5% clor liber, fără clorit sau clorat. Pentru analiza speciilor s-au folosit metoda cu DPD-FAS, respectiv metoda spectrofotometrică.

Separarea acizilor humici și fulvici dintr-o probă de apă de suprafață a fost posibilă datorită solubilității diferite funcție de pH. Procesul de oxidare a fost investigat prin analizarea evoluției în

timp a diferitelor doze de dioxid de clor aplicate (1,0; 2,0; 4,0 mgClO₂/l) și la un consum chimic de oxigen de 7,5 – 13,0 mgO₂/l.

Consumul de dioxid de clor a fost de aproximativ 1 mg/l pentru fracția humică și de până la 2 mg/l pentru fracția fulvică, după 1 oră de la adaosul de dioxid de clor. Pentru ambele fracții s-au determinat două trepte de reacție: una rapidă, în primele 15 minute de contact, când 40% din oxidant este consumat de acizii fulvici și 18% de acizii humici; urmată de o etapă lentă, de până la 24 ore, când dioxidul de clor rămas este consumat în totalitate. Formarea cloritului reprezintă aproape 90% din doza inițială de dioxid de clor, după 24 ore de contact.

Gradul de oxidare determinat prin luare în considerare a gradului de îndepărtare a consumului chimic de oxigen a fost de 23% pentru probele de acizi fulvici și de 7% pentru probele cu acizi humici, după 24 ore de contact. Determinările de absorbție în ultraviolet, la o lungime de undă de 208 nm, în timp, au arătat același ordin de descreștere al conținutului de substanțe organice, cu 12% și respectiv, 2% pentru cele două specii. Se observă că oxidarea materiei organice naturale conținută în apele de suprafață se datorează în special fracției fulvice și în mai mică măsură fracției humice.

Dacă apa de suprafață este coagulată cu sulfat de aluminiu, consumul de dioxid de clor în prima oră de contact nu se modifică: de la 0,7 – 0,9 mg/l înaintea coagulării la 0,9 – 1,0 după coagulare.

2.2.4. INACTIVAREA AGENȚILOR PATOGENI ȘI EFICACITATEA DEZINFECȚIEI

Pentru tratarea apei, dioxidul de clor are numeroase avantaje față de clor și alți dezinfecțanți. Spre deosebire de clor, dioxidul de clor rămâne în forma sa moleculară la pH-ul caracteristic apelor naturale. Dioxidul de clor este un puternic oxidant și dezinfecțant. Mecanismele de dezinfecție nu sunt prea bine înțelese, dar par să difere în funcție de tipul de microorganism.

2.2.4.1. MECANISME DE INACTIVARE.

Nu s-au observat distrugerii grosiere la nivelul celulelor bacteriene sau a capsulelor virale, la concentrații scăzute de dioxid de clor, utilizate în dezinfecția apei potabile. De aceea, studiile s-au concentrat în principal asupra a două mecanisme mai subtile care conduc la inactivarea microorganismelor: determinarea reacțiilor chimice specifice între dioxidul de clor și biomolecule și studierea efectului pe care dioxidul de clor îl are asupra funcțiilor fiziologice.

În primul mecanism de dezinfecție dioxidul de clor reacționează cu cisteina aminoacizilor, cu tritofanul și tirozina, dar nu și cu acidul ribonucleic viral. Din această cercetare s-a concluzionat că ClO₂ inactivează virușii prin modificarea proteinelor din învelișul viral. Cu toate acestea ClO₂

reacționează cu ARN poliovirusului și diminuează sinteza ARN. S-a demonstrat de asemenea că ClO_2 reacționează cu acizii grași liberi. Nu este clar în momentul de față dacă acțiunea ClO_2 este la nivelul periferic al structurilor sau la nivelul acizilor nucleici. Probabil că reacțiile în ambele zone contribuie la inactivarea patogenă.

Al doilea tip de mecanism de dezinfectie se concentrează pe efectul ClO_2 asupra funcțiilor fiziologice. S-a presupus că mecanismul principal de inactivare constă în întreruperea sintezei proteice. Un studiu mai recent arată că ClO_2 modifică permeabilitatea membranei exterioare.

2.2.4.2. EFECTELE FACTORILOR DE MEDIU

Pentru a determina efectul pH-ului, al temperaturii, al materialelor în suspensie asupra eficacității dezinfectiei cu ClO_2 s-au efectuat numeroase studii. Cele ce urmează reprezintă rezumatul efectelor acestor parametri asupra inactivării patogenilor.

Efectul pH-ului

Studiile au demonstrat că pH-ul are o influență mult mai mică asupra inactivării patogenilor în cazul ClO_2 decât în cazul dezinfectiei cu clor la valori ale pH-ului ce variază între 6 – 8,5. Spre deosebire de clor, ClO_2 determină creșterea randamentului de inactivare a virusului *polio I* și a chisturilor *Naegleria gruberi* odată cu creșterea pH-ului.

Rezultatele studiilor pe *E.coli* sunt neconcludente. S-a constatat că gradul de inactivare obținut cu ClO_2 crește cu creșterea pH-ului. Un studiu anterior, însă, susținea că efectul bactericid al ClO_2 nu este influențat de pH în domeniul 6 – 10. Un studiu recent, pe *Cryptosporidium* a demonstrat că efectul de inactivare a ovocitelor, în cazul utilizării ClO_2 a fost dublu la pH = 8 față de pH = 6. Un alt studiu a arătat că eficacitatea inactivării chisturilor de *Giardia* cu ClO_2 crește la pH ridicat și că acest rezultat poate fi datorat modificărilor fizice sau chimice în structura chisturilor de *Giardia*, mai degrabă decât efectul pH-ului asupra scindării ClO_2 . Sunt necesare încă studii pentru a elucida impactul pe care îl are pH-ul asupra eficacității ClO_2 .

Temperatura

La fel ca în cazul clorului, scăderea temperaturii duce la scăderea eficacității dezinfectiei cu ClO_2 , figura 1 pentru inactivarea chisturilor de *Naegleria gruberi*. Curba arată CT necesară pentru a atinge o inactivare de 99% pentru temperaturi între 5 – 30 °C.

Scăderea temperaturii de la 20 °C la 10 °C reduce eficiența dezinfectiei cu ClO_2 pe *Cryptosporidium* cu 40%, la fel ca în cazul *Giardiei* și a virusilor.

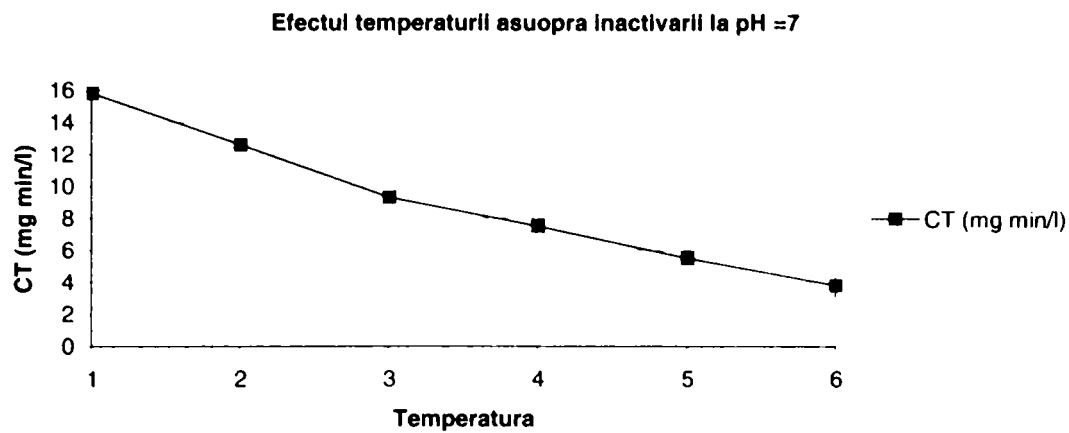


Fig. 5. Efectul temperaturii asupra inactivării la pH=7.

Materiile în suspensie

Materiile în suspensie și agregarea patogenilor afectează eficiența dezinfecției cu ClO_2 și reducerea eficacității ClO_2 datorate bentonitei este de 11% la turbidități sub 5 NTU și 25% la turbidități între 5 – 17 NTU.

În studiile de laborator, coloniilor de virus *polio I*, le-a trebuit un timp de inactivare cu ClO_2 de 2,7 ori mai mare decât virușilor izolați. Agregatele cistice de *Naegleria gruberi* sunt mult mai rezistente la acțiunea ClO_2 decât germenii izolați sau agregatele mai mici.

2.2.4.3. EFICACITATEA DEZINFECȚIEI

S-au efectuat mai multe cercetări pentru a determina eficiența germicidă a ClO_2 de la introducerea acestuia în 1944, ca dezinfectant pentru apa potabilă. Majoritatea studiilor s-au făcut în comparație cu clorul; unele s-au raportat la ozon. ClO_2 este un dezinfectant mai eficient decât clorul, dar mai puțin eficient decât ozonul.

a). Inactivarea bacteriilor

Informații cantitative au fost publicate încă din 1949, demonstrând eficiența ClO_2 ca bactericid. În general, s-a dovedit că ClO_2 este superior sau cel puțin egal cu Cl_2 . S-a demonstrat că și în prezența suspensiilor ClO_2 a fost eficient împotriva *E.coli* și *Bacillus anthracoides* la doze între 1 – 5 mg/l. Pe ortolidin-arsenit (OTA), ClO_2 rezidual, la mai puțin de 1 mg/l a fost eficient împotriva *Eberthella typhosa*, *Shigella dysenteriae* și *Salmonella paratyphi* B. În aceleași condiții de temperatură și pH o cantitate ușor crescută de OTA a fost necesară pentru inactivarea *Pseudomonas aeruginosa* și *Staphylococcus aureus*.

S-a arătat că ClO_2 a fost mai eficient decât Cl_2 la inactivarea sporilor *B. subtilis*, *B. mesentericus* și *B. megatherium*. Mai mult decât atât, ClO_2 s-a dovedit tot atât de eficient ca și Cl_2 , sau chiar mai eficene la inactivarea *Salmonella typhosa* și *S. paratyphi*.

În anii 1960 Bernanrde a adus contribuții importante în materie. Dioxidul de clor s-a dovedit a fi mai eficient decât clorul în dezinfecția apelor de canal, viteza de inactivare fiind mult mai mare.

Cercetarea s-a efectuat pe efluenți secundari de la uzinele de tratare a apelor reziduale. Unul din obiective a fost determinarea legăturii dintre dozare, timpul de contact și eficiența bactericidă. Dozările au fost comparate pentru 2, 5 și 10 mg/l ClO_2 și Cl_2 . Timpii de contact au fost 5, 15 și 30 minute. Rezultatele sunt ilustrate în figura 4. După cum se observă ClO_2 a dovedit o eficiență mai mare la concentrații mari și timp de contact mic, dar după 30 minute ClO_2 a avut aceeași eficiență bactericidă sau chiar ușor mai mică decât clorul.

Eficiența reziduurilor de ClO_2 (respectiv Cl_2) în inactivarea formelor coli totale și a f2 colifag virus, în scurgerile introduse într-un sistem de distribuție a apei. Cantitatea inițială de 0,85 și 0,95 mg/l ClO_2 au dus la o inactivare a formelor coli totale de 2,8 pe scara logaritmică și 4,4 pentru virusul colifag, la peste 240 minute de contact.

b). Inactivarea protozoarelor

S-a demonstrat că ClO_2 are o eficiență de inactivare a *Giardia* mai mare decât Cl_2 . La un timp de contact de 60 minute și doze de ClO_2 de la 1,5 la 2 mg/l, la temperatura de 1 – 25 °C, pH = 6 și 9, inactivarea obținută este de 3 pe scara logaritmică. În funcție de temperatură și pH, *Cryptosporidium* este de 8 până la 16 ori mai rezistent la ClO_2 decât *Giardia*. Deși o parte din ovocistele de *Cryptosporidium* rămân activi, un grup de cercetători a descoperit că un timp de contact de 30 minute la o concentrație de 0,22 mg/l ClO_2 reduc semnificativ virulența ovocistelor. Alți cercetători au obținut rezultate care arată că pentru CT în domeniul 60 – 80 mg/l se obține o inactivare de 1 – 1,5 –log a raportat că valorile CT necesare pentru o inactivare 1-log sunt situate în domeniul 27 – 30 mg min/l. Pentru 2-log de inactivare, valorile CT au fost aproximativ 40 mg min/l și 70 mg min/l pentru o inactivare de 3-log. Pentru *Cryptosporidium*, Finch a stabilit că o inactivare de 3-log se obține cu dioxid de clor de concentrație reziduală 2,7 – 3,3 mg/l, la un timp de contact de 120 minute, pH = 8,0 și temperatură de 22 °C.

S-au studiat inactivarea chisturilor de *Naegleria gruberi* cu ClO_2 . Ambele studii au ajuns la aceeași concluzie, că ClO_2 este un excelent dezinfecțant împotriva chisturilor și în același domeniu ClO_2 este mai eficient decât Cl_2 (sau cel puțin la fel de eficient). Dioxidul de clor este mai eficient decât clorul la pH mare. Oricum ambii autori au avertizat că CT necesară pentru o inactivare de 2-log este mult mai ridicată decât cea folosită pentru tratamentul obișnuit al apei la timpul respectiv.

c) Inactivarea virușilor

Dioxidul de clor s-a dovedit și un virucid eficient. Studiile de laborator au demonstrat că eficiența inactivării se îmbunătățește dacă virușii nu sunt într-o formație gregană. În 1946 s-a raportat eficiența ClO₂ împotriva virusului poliomieltic. Acest studiu a demonstrat de asemenea că ClO₂ și Cl₂ reclamă rezultate similare.

d) Valorile CT

Dioxidul de clor este privit ca un dezinfectant puternic și eficient în inactivarea agenților patogeni. Figurile 6,7 prezintă valorile CT pentru inactivarea *Giardia* respectiv viruși.

În figura 6 sunt prezentate valorile CT pentru *Giardia muris*. Valorile medii al CT pentru o îndepărtare 2-log, au fost extrapolate folosind o cinetică de gradul I și multiplicată cu un factor de corecție de 1,5 pentru a obține valori CT pentru alte inactivări x-log. Datorită informațiilor reduse pentru alte valori ale pH-ului decât 7, același valori CT se utilizează pentru toate valorile pH-ului. Deoarece ClO₂ este mai eficient la pH = 9, decât la pH = 7, valorile CT din diagrama sunt mai potrivite pentru pH mai mare decât pentru valori mici de pH.

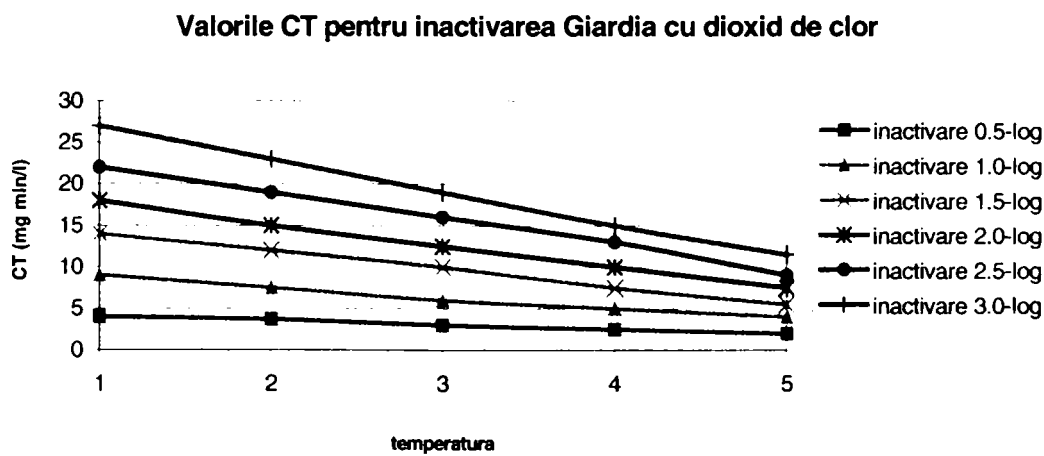


Figura 6. Valorile CT pentru inactivarea Giardia cu dioxid de clor.

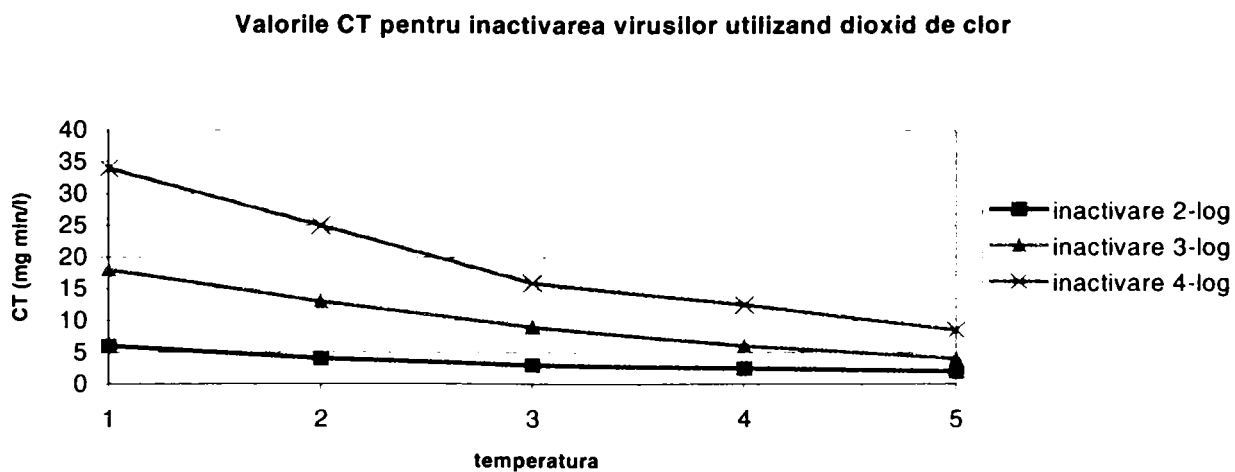


Figura 7. Valorile CT pentru inactivarea virușilor cu dioxid de clor.

2.2.5. FORMAREA ȘI CONTROLUL PRODUȘILOR SECUNDARI

Produșii secundari obținuți la utilizarea dioxidului de clor sunt cloritul, cloratul și produșii organici. În această secțiune se discută formarea produșilor secundari și metodele de diminuare sau eliminare a lor.

2.2.5.1. Producerea cloritului și cloratului.

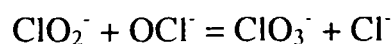
Cloritul (ClO_2^-) și cloratul (ClO_3^-) sunt produși în cantități diferite în timpul tratării apei cu dioxid de clor și apar ca produși finali. Factorii principali care influențează concentrațiile de dioxid de clor, clorit și clorat în apa potabilă sunt:

- doza utilizată / cantitatea de oxidant necesară;
- cantitățile alese de NaClO_2 și Cl_2 în timpul generării ClO_2 ;
- expunerea apei cu conținut de ClO_2 la radiația solară;
- reacțiile dintre Cl_2 și ClO_2^- dacă se utilizează clor liber;
- nivelul de ClO_3^- din soluția de NaClO_2 de alimentare.

Reacțiile incomplete sau cele nestoechiometrice de adiție ale reactanților (ClO_2^- și Cl_2) pot duce la existența ClO_2^- nereacționat în fluxul de dioxid de clor de alimentare. Soluțiile diluate de dioxid de clor sunt stabile în condiții de oxidare minime. Cantitatea de clorat este cu atât mai mare în procesul de producere a dioxidului de clor cu cât excesul de clor este mai mare. Tot așa un pH mic sau un pH ridicat poate crește cantitatea de clorat în procesul de generare a dioxidului de clor.

Numeroase materii anorganice și biologice găsite în apa brută reacționează cu dioxidul de clor. Ionii clorură și clorit sunt speciile dominante rezultate din aceste reacții, deși cloratul poate apărea dintr-o mulțime de motive la utilizarea dioxidului de clor. Reacțiile redox cu materia organică joacă rolul dominant în degradarea dioxidului de clor în clorit în apa potabilă. Ionul clorit este produsul principal de reducere a dioxidului de clor. Distribuția cloritului și cloratului este influențată de pH și de radiația solară. Aproximativ 50 – 70% din dioxidul de clor utilizat la tratarea apei, în reacțiile de oxidare este transformat în clorit. Utilizarea a 2 mg ClO_2 / l se estimează să producă 1 – 1,4 mg ClO_2^- / l.

Cloritul este relativ stabil în prezența materiilor organice, dar poate fi oxidat la clorat dacă către clorul liber, dacă se adaugă ca dezinfectant suplimentar.



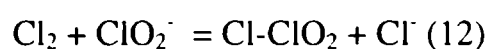
Cloratul se produce așadar, prin reacția cloritului cu clorul în timpul dezinfecției secundare. În plus, dioxidul de clor disociază în condiții de alcalinitate mare ($\text{pH} > 9$) în clorit și clorat conform reacției:



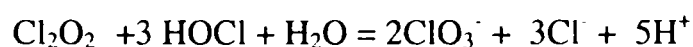
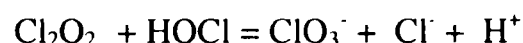
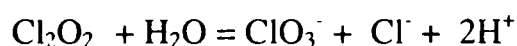
În procesele de tratare care necesită pH ridicat, se recomandă utilizarea dioxidului de clor, după ce s-a ajustat pH-ul la valori mai mici.

Dacă apare posibilitatea producerii de reacții fotochimice, acestea modifică concentrația de dioxid de clor, clorit și clorat din apele tratate cu dioxid de clor. Mai mult decât atât, în bazinele de stocare descoperite, dioxidul de clor rezidual este transformat de radiația solară, ducând la creșterea concentrației de clorat. Radiația ultravioletă activează reacția dintre dioxid de clor și ionul Br^- .

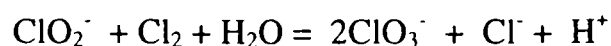
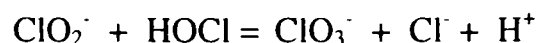
Unul dintre produșii secundari cei mai nedorți în generatoarele de dioxid de clor este ionul clorat. Formarea lui este posibilă datorită producerii unui dimer intermediar Cl_2O_2 , din clorit și clor:



În unele generatoare care funcționează cu concentrații relativ mici ale reactanților, se formează o cantitate semnificativă de clorat prin reacțiile Cl_2O_2 :



În condiții de aciditate mare ($\text{pH} < 3$), se produce mai curând transformare dimerului Cl_2O_2 la clorat decât la dioxid de clor, iar în același timp are loc oxidarea directă a cloritului la clorat. Reacțiile care descriu formarea ionului clorat sunt următoarele:



Deasemenea, ionul clorat se poate produce în următoarele condiții:

- rapoarte excesiv de mari $\text{Cl}_2(\text{g}) : \text{ClO}_2^-$;
- prezența unor concentrații mari de clor liber la pH scăzut în soluții apoase;
- soluții de clorit diluate, menținute la pH mic;
- disproporționarea catalizată de baze a dioxidului de clor, la valori ale pH-ului mai mari de 11;
- amestecuri de reacție, aflate în condiții de aciditate mare;

Un exces de acid hipocloros, va oxida direct ionii de clorit la clorat și mai puțin la dioxid de clor.

Când se formează acid hipocloros în generator, iar concentrațiile reactanților sunt scăzute, va avea loc o creștere a nivelelor cloratului. Majoritatea generatoarelor utilizează soluții de clorit de

sodiu de aprox. 25 % și soluții saturate de clor sau clor gazos. Concentrații mai mari ale cloritului, de ex. 37 % sunt susceptibile de cristalizare la 25⁰ C.

Datorită efectelor de diluție, unele sisteme de producere a dioxidului de clor, funcționează intermitent în condiții mai bune (producând concentrații mari de dioxid de clor) decât generatoarele continue (care produc concentrații mai scăzute, sub 1 g/l de dioxid de clor). În toate generatoarele, un exces mare de clor poate avea ca rezultat oxidarea cloritului și formarea cloratului.

Consecința practică este că, diferite generatoare funcționează în condiții optime diferite. De ex., reactoarele coloană nu trebuie alimentate continuu cu exces de vapori de apă. Supradiluarea reactanților va reduce gradul de conversie datorită formării cloratului.

Generatoarele de dioxid de clor, sunt camere de amestec relativ simple; ele sunt frecvent umplute cu materiale care produc turbulența hidraulică, necesară amestecării.

O schimbare instantanee în tratamentul în scopul dezinfecției de la clor liber la dioxid de clor, a fost evitată prin înlocuirea graduală executată pe parcursul a două săptămâni.

Sistemul de distribuție poate răspunde nefavorabil la schimbările bruște de tratament, cu riscul desprinderii biofilmului în apă, reclamații ale consumatorilor privind gustul, mirosul apei. S-au prelevat probe de apă din sistemul de distribuție înainte și după conversia de la clor liber la dioxid de clor și s-au analizat doza reziduală, cantitatea de bacterii, produșii secundari ai dezinfecției. După teste, sistemul a fost convertit din nou pe clor. Prelevarea s-a făcut pe parcursul a 15 săptămâni, din 5 locuri diferite de-a lungul sistemului de distribuție.

Dioxidul de clor rezidual mediu în rețea = 0,27 mg/l și 0,20 mg/l la capăt de rețea. Consumul mediu de dioxid de clor a fost de 50% la o temperatură medie a apei de 16,1 °C. Pentru comparație, nivele de dioxid de clor < 0,3 mg/l au fost măsurate la intrarea în două sisteme de distribuție diferite. În orice caz, dioxidul de clor a fost complet disipat la capătul acestor sisteme. Dispariția dioxidului de clor a fost de asemenea semnalată la temperaturi mari și cantități mari de substanțe organice.

În cazul utilizării dioxidului de clor, numărul mic de bacterii poate fi datorat faptului că dioxidul de clor este un oxidant mai puternic decât clorul, ceea ce duce la distrugere a mai multor celule bacteriene. Dioxidul de clor este foarte eficient pentru dezinfecție, posibil pentru că poate foarte ușor penetra peretele celulei bacteriene. Afinitatea sa pentru compușii cu sulf (formă redusă) incluzând grupe sulfhidril, a fost sugerat ca mod de dezinfecție bacteriană. Dioxidul de clor nu are impact negativ asupra calității bacteriene a apei în rețea.

Dioxidul de clor este un dezinfectant mai puternic chiar decât monocloramina sau clorul liber și există studii care au examinat abilitatea acestuia de a controla refacerea bacteriană în sistemul de distribuție.

Pe lângă dioxidul de clor, **cloritul** (ClO_2^-) unul din produșii săi secundari, poate de asemenea să influențeze nivelul bacteriilor. Cloritul are proprietăți bacteriostatice și întârzie rata de refacere bacteriană în sistemul de distribuție a apei potabile. Mai mult, într-un studiu implicând 5 stații de tratare, s-a demonstrat prezența ClO_2^- în sistemul de distribuție, (0,05 – 0,9 mg/l) ceea ce determină o semnificativă inactivare a bacteriilor azot-oxidante (AOB), rezultând o nitrificare mai slabă.

Cloritul variază între 0.39 – 1.00 mg/l (medie 0.68 mg/l) și 0.33 – 0.90 mg/l, (medie 0.69 mg/l) în efluentul stației de tratare și respectiv în sistemul de distribuție. Important, cloritul a fost sub nivelul recomandat de 1.0 mg/l în USA (USEPA, 1998).

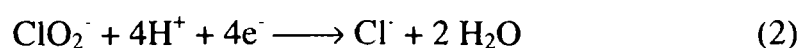
Media zilnică maximă a concentrației de clorit măsurată în sistemul de distribuție a fost de aproximativ 0,9 mg/l cu o valoare maximă de 1,0 mg/l. Trebuie notat că pe parcursul perioadei studiate, media de dioxid de clor rezidual a fost de 0,27 mg/l. Nu s-au observat schimbări drastice în nivelul de clorit ca funcție de timpul de retenție. Această observație poate fi legată de faptul că sistemul de distribuție a fost prea scurt (timp de retenție prea scurt) pentru a obține schimbări drastice la speciile dezinfectante. O situație diferită a fost observată pentru un sistem de distribuție mai lung. Dioxidul de clor dispare în rețea și numai clorit rezidual se mai găsește la extremitățile sistemului. Cloritul dispare total în capetele de rețea moarte (fără consum).

Concentrația de clorat rămâne sub 0,1 mg/l pe parcursul studiului. Formarea cloratului a fost legată nu de reacția dioxidului de clor ci de producerea inefficientă a dioxidului de clor.

În timpul generării dioxidului de clor, dezideratul cel mai important a fi urmărit este eliminarea produșilor secundari nedorți, cum ar fi: ClO_2^- , ClO_3^- , sau chiar clor în exces. Acești compuși pot apărea atunci când materia primă este contaminată, generatorul este impropriu controlat, sau un exces de clor. Produsul principal de reacție al dioxidului de clor în apă, este ionul clorit. Reducerea sa se datorează transferului de 1 electron, formând ClO_2^- .

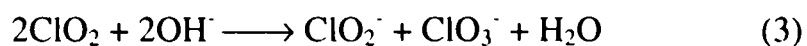


Ionul clorit care de altfel este un oxidant, reacționează în mai mică măsură decât dioxidul de clor, în condițiile actuale dintr-o stație de tratare a apei. Ionul clorit este redus la clorură (Cl^-) prin reacția următoare:

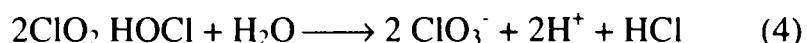


Această reacție nu apare până ce compuși reduși, ca de ex. ionul feros (Fe^{2+}), fenolul sau materia humică nu este prezentă. Obișnuit, 50 – 70% din dioxidul de clor reacționat se regăsește sub formă de clorit, ducând la clorură sau ionul clorat.

În soluții bazice, dioxidul de clor se transformă în clorit și clorat:

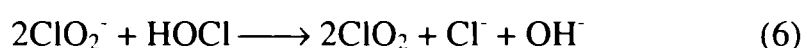


În anumite condiții, clorul și dioxidul de clor pot reacționa ducând la formarea de clorat:

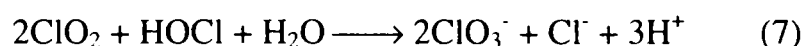


Dioxidul de clor se descompune fotochimic printr-o serie de reacții, ducând la clorură și clorat. În experimentele conduse, apa tratată cu dioxid de clor și menținută la întuneric nu a conținut clorat. Ionul clorit reacționează cu clorul în apa tratată reformând dioxidul de clor în aceeași măsură în care acesta este generat. Această reacție depinde însă de pH-ul apei și de concentrația reactanților. În soluții bazice, când este prezent ionul hipoclorit (OCl^-) cloratul este obținut în cantități relativ mari, după cum se observă din reacțiile următoare.

În soluții acide, când ionul clorit este în exces, se formează mai mult dioxid de clor decât clorat:



În soluții neutre, clorul și dioxidul de clor reacționează, ducând la formarea cloratului și clorurii :



Cloratul este un produs secundar de dezinfecție a apelor potabile și rezultă prin mai multe căi:

- dioxidul de clor oxidează substanța organică ducând la clorit, care apoi este oxidat la clorat cu ozon (1) sau hipoclorit (2) dacă sunt folosite combinațiile dioxidului de clor cu acești dezinfecțanți;
- este un produs secundar al generării dioxidului de clor (3);
- poate fi prezent în soluțiile comerciale de hipoclorit (4,5);
- ozonizarea apelor cu conținut de clor rezidual (1) sau dioxid de clor rezidual (6).

Cloratul este măsurat în general prin *cromatografie de ioni*. Recent s-a dezvoltat metoda ion-cromatografică urmată de reacția post-coloană cu bromură și iodură pentru analiza oxihalogenurilor iodate, bromurate, și clorurate. Oxidarea iodurii de către oxihalogenuri duce la iod (I_2) care în continuare duce triiodură (I_3^-) în exces de iodură. Triiodura are un coeficient de absorbție moleculară foarte mare 38200 l/mol/cm la 288 nm. Limita de detecție a metodei este de 0,1 $\mu\text{g/l}$. Totuși cloratul nu poate fi determinat astfel, datorită unei reacțivități foarte scăzute față de iodură. Pentru o oxidare rapidă a iodurii la clorat este necesară o soluție concentrată de acizi, condiții care însă nu sunt specifice unei reacții post-coloană convenționale.

2.2.5.2. Producții secundari organici produși de ClO₂

Dioxidul de clor produce în general puțini produși de dezinfecție organici. Formarea produșilor secundari organici nehalogenați rezultați din tratarea apelor cu dioxid de clor nu este suficient studiată și este de așteptat ca acești produși să fie de același tip ca și produșii de oxidare obținuți la utilizarea ozonului. Utilizarea dioxidului de clor nu produce trihalometani (THM) și produce doar o cantitate mică de organice halogenate totale (TOX).

În 1994 s-a efectuat un studiu condus de Richardson, pentru identificarea produșilor de dezinfecție semivolatili, produși de tratarea apelor cu dioxid de clor. S-au luat probe de la o uzină din Evansville Indiana, care au suferit următoarele tipuri de tratări:

- ClO₂ apos;
- ClO₂ apos, FeCl₂, Cl₂, filtrare dublă (nisip, antracit);
- ClO₂ apos;
- ClO₂ apos, FeCl₂, Cl₂, filtrare dublă (nisip, antracit).

Folosind o tehnică de determinare multispectru, s-au identificat mai mult de 40 specii de produși de dezinfecție (cei mai mulți sub ng/l), inclusiv acizi carboxilici și anhidridă maleică, izolate din XAD concentrați, unele dintre ele găsindu-se în prescripțiile legislative aferente. Trihalometanii nu s-au găsit după tratarea cu dioxid de clor, dar s-au regăsit la tratarea ulterioară cu clor.

Sunt cunoscute multe încercări de a defini compușii organici polari. Unele se bazează pe proprietățile fizice, cum ar fi coeficientul de partiție apă-octanol, în timp ce altele accentuează abilitatea acestora de a se împărți în solvenți polari. Oricare dintre acestea se ia în considerare, acești compuși care există în matricea apoasă, sunt dificil de identificat și îndepărtat prin proceduri analitice tradiționale.

Cum materia organică naturală a fost identificată a fi sursa principală a acestor compuși secundari ai clorinării apei s-a propus oxidarea NOM la o formă care nu mai poate fi atacată de clor în continuare.

Tehnicile adiționale de identificare acestor compuși sunt:

- derivatizarea;
- microextracții în fază solidă, folosind probe polare;
- separare cu HPLC.

2.2.5.3. Controlul produșilor secundari ai dezinfecției cu dioxid de clor

EPA recomandă o concentrație totală de ClO₂, ClO₂⁻, ClO₃⁻ mai mică decât 1 mg/l. Concentrații mai mari de 0,4 – 0,5 mg/l duc la probleme organoleptice. Din aceste motive, utilizarea

dioxidului de clor în ape cu carbon organic total (TOC) mare duce la concentrații de dioxid de clor rezidual limitate. În apele cu condiții scăzute de oxidare, dioxidul de clor rezidual poate dura câteva zile.

Cloratul odată format, este stabil în apa potabilă. Nu se cunoaște nici un procedeu de eliminare a cloratului format.

Pentru clorit s-au dovedit eficiente trei strategii de eliminare a sa:

- adăugare de compuși cu sulf în stări inferioare de oxidare;
- tratare cu cărbune activ granulat sau pulbere;
- adăugare de săruri feroase FeCl_2 , FeSO_4 .

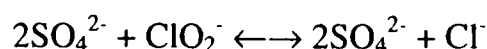
REDUCEREA CU COMPUȘI REDUCĂTORI AI SULFULUI

Adăugarea de agenți reducători pe bază de sulf s-a dovedit eficientă, dar nerecomandabilă datorită condițiilor în care decurge reacția: pH scăzut, concentrații mari de SO_2 și pirosulfit. Utilizarea de tiosulfat de sodiu este de asemenea eficientă, dar necesită doze ridicate, pH mic, timp de contact mare, ceea ce nu duce la o soluție fezabilă.

Folosirea ionului sulfit s-a dovedit limitată din cauza dependenței reacției de reducere de pH. Reacția este eficientă în domeniul de $\text{pH} = 5 - 6,5$ însă la $\text{pH} = 7$ este foarte încetă. Alt dezavantaj al folosirii SO_3^{2-} este formarea ionului clorat, ClO_3^- . Cloratul se formează la $\text{pH} = 4 - 8,5$, și $8,5 - 11$.

Folosirea GAC este limitată de timpul de viață scurt al carbonului, mai ales când acesta este preîncărcat.

Reducerea ClO_2^- cu dioxid de sulf - ion sulfit ($\text{SO}_2\text{-SO}_3^{2-}$), care se desfășoară după următoarea reacție în domeniul de $\text{pH} = 4,0 - 7,5$:



S-a arătat că îndepărtarea ClO_2^- a fost mai rapidă la un pH acid. Autorii au raportat că reducerea completă a ClO_2^- a avut loc în mai puțin de 1 minut când o zecime din excesul masic de dioxid de sulf/sulfit ($\text{SO}_2\text{-SO}_3^{2-}$) au reacționat cu $0,5 - 7,0 \text{ mg ClO}_2^-/\text{l}$ la $\text{pH} \leq 5$ și o reducere completă în mai puțin de 15 minute la $\text{pH} = 6,5$. Autorii au mai arătat că oxigenul dizolvat interferează în reacția $\text{SO}_2\text{-SO}_3^{2-} / \text{ClO}_2^-$ concurând cu $\text{SO}_2\text{-SO}_3^{2-}$.

O reducere completă a ClO_2^- se obține în urma adăugării de $\text{SO}_2\text{-SO}_3^{2-}$, dar cantități semnificative de ClO_3^- s-au format în domeniul de pH de $4,0 - 8,5$. S-a observat o creștere a concentrației de ClO_3^- când reacția $\text{SO}_2\text{-SO}_3^{2-} / \text{ClO}_2^-$ a avut loc în prezența oxigenului dizolvat. Aplicarea agenților reducători pe bază de sulfură nu a fost o strategie viabilă la îndepărtarea ClO_2^- în timpul tratării apei. Tiosulfatul de sodiu pentru îndepărtarea eficientă a ClO_2^- și au găsit ca acesta

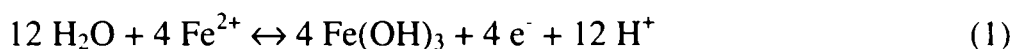
este eficient într-un domeniu de pH = 4,5 – 6,5, dar reacția este puternic dependentă de pH și de timpul de contact. Nu s-au găsit cantități importante de ClO_3^- .

Media reducerii cloritului prin trecerea sa peste cărbune activ granular a fost de 64%, dar eficiența acestor filtre a scăzut în cele 6 luni de experiment. Aparent, eficiența filtrelor de GAC are viață scurtă, și dacă sunt utilizate doze mai mari de ClO_2 concentrația de clorit va trebui redusă fie cu coagulant feros sau compuși ai sulfului.

REDUCEREA CU FIER FEROS

Folosirea ionului feros pare să fie tehnica cea mai promițătoare de îndepărtare a cloritului și a fost testată cu succes în laborator, stație pilot și studii full-scale.

Reacțiile stoichiometrice de reducere a cloritului de către ionul feros sunt date de ecuațiile (1) – (3):



Conform ecuației (3), 3,31 mg Fe(II) sunt necesare pentru a reduce 1 mg ClO_2^- .

În experimentele de laborator, s-a determinat că raportul este de aproximativ 3,1mg Fe(II) / 1mg ClO_2^- . Acest rezultat demonstrează că majoritatea cloritului este redus la clorură. Studiul arată de asemenea că, reacția a fost completă în 5 - 15 secunde, la un pH = 5 – 7 și, că prezența $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{S})}$ nu influențează negativ acțiunea coagulantă a alaunului, în experimentele Jar Test conduse. S-a determinat că orice exces de Fe(II) va fi oxidat de către oxigenul dizolvat când pH > 7.

Obiectivul principal al studiului condus de a fost evaluarea impactului reducerii cloritului cu ionul feros asupra performanțelor procesului, folosind o stație pilot. În particular studiul a fost axat pe decantarea și filtrarea hidroxidului feric solid, format ca urmare a reacției de oxidare/reducere. Concentrația suspensiilor solide totale prefiltrate, precum și măsurarea turbidității s-au folosit pentru evaluarea sedimentării. Performanța filtrului pilot a fost evaluată prin conținutul de particule a apei, determinarea turbidității și a concentrației fierului. Planul experimental a prevăzut aplicarea Fe(II) la agitarea rapidă, la predecantare și prefiltrare, fără modificări (altele decât alimentarea cu Fe(II)).

Fe(II) / ClO_2^- reacționează complet după aproximativ 15 secunde și la pH = 5 – 7. Pentru că pH-ul de reacție pe parcursul studiului a fost în acest domeniu, nu a fost necesar un bazin de reacție separat pentru reducerea cloritului. Ionul feros a fost aplicat la valori corespunzătoare stoichiometriei, pentru ca fierul nereactionat să nu influențeze filtrarea.

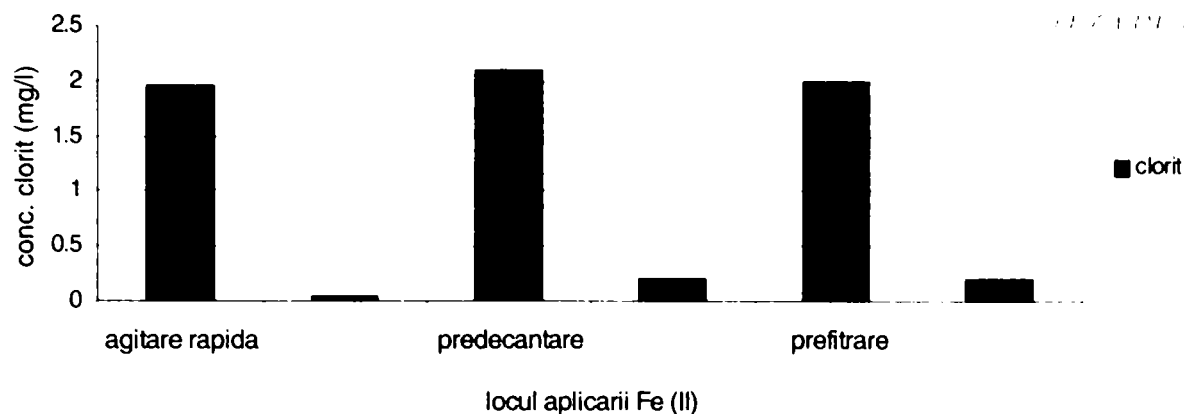


Fig. 8. Gradul de îndepărtare a ionului clorit la adaosul ionului feros în diferite trepte ale

Posibila interferență a oxigenului dizolvat în reacția $\text{Fe(II)}-\text{ClO}_2^-$ a fost de asemenea studiată. Reacția $\text{Fe(II)}-\text{ClO}_2^-$ nu a fost influențată de oxigenul dizolvat la pH neutru. Fe(II) rezidual remanent când dozele utilizate sunt în exces față de cantitatea necesară stoichiometrică a fost eliminat prin reacția cu oxigenul dizolvat la $\text{pH} = 7,0$. La $\text{pH} \leq 6,3$ excesul de Fe(II) nu a fost îndepărtat prin reacția cu oxigenul dizolvat. În studiile pe ape coagulate cu alumină, adăția de Fe(II) nu a interferat la îndepărtarea carbonului organic dizolvat, sau la creșterea turbidității apei decantate.

Sărurile feroase pot fi utilizate la îndepărtarea compușilor toxici, de tip ioni clorit, reducându-i pe aceștia la ioni clorură, netoxici, în apele ce sunt dezinfectate cu dioxid de clor. Această metodă vine în favoarea utilizării dioxidului de clor ca și dezinfectant preferat clorului, fără limitarea dozelor, asigurând o calitate foarte bună apei potabile. Această metoda se folosește la utilizarea dioxidului de clor ca și predezinfecție a apelor de suprafață, încărcate cu materie organică (NOM).

Adăția de Fe^{2+} în apa de suprafață predezinfectată cu dioxid de clor, a cauzat apariția ionilor clorit, ca rezultat al activării dioxidului de clor ca și dezinfectant și ca oxidant al acizilor humici și fulvici, pentru a fi complet îndepărtați reducându-i la ioni clorură. Utilizarea Fe^{2+} la îndepărtarea ionilor clorit, este o recomandare utilă la dezinfecția cu dioxid de clor, pentru a asigura calitatea apei potabile livrate consumatorilor.

REDUCEREA CU CĂRBUNE ACTIV GRANULAR

Ionul clorură (Cl^-) a fost produsul final predominant într-un studiu în care o soluție de $11 \text{ mgClO}_2^-/\text{l}$ la un $\text{pH} = 7$ a fost trecut peste o coloană cu cărbune activ granular (GAC). În timpul acestui studiu, s-a observat că gradul de îndepărtare a ClO_2^- a scăzut semnificativ după ce $80 - 90 \text{ mg ClO}_2^- / \text{g}$ cărbune au fost îndepărtați. În alt experiment, autorii au găsit că capacitatea GAC de reținere a ClO_2^- a fost redusă atunci când peste coloana GAC a fost trecută o soluție de ClO_2^- și acid vanilic. Ei au presupus că grupările funcționale de la suprafața GAC care altfel ar fi fost

disponibile reținerii ClO_2^- au devenit indisponibile când compuși organici sunt adsorbiți, astfel eficiența îndepărtării ClO_2^- este redusă.

Evaluarea îndepărtării ClO_2^- cu GAC a făcut parte și dintr-un studiu al reutilizării apelor potabile conduse de Denver Water Department. Rezultatele de pe o coloană experimentală au arătat că reducerea completă a ClO_2^- a fost atinsă atunci când debitul de încărcare a coloanei a fost sub 15 ml/min pentru 10 mg ClO_2^- /l. Autorii au arătat că la o rată de încărcare mai mare, timpul de reacție pentru completa îndepărtare a ClO_2^- a fost depășit. Ei au arătat că o reducere de 80% a fost atinsă după 6 luni de operare. Pe durata testelor efectuate pe stația pilot, reducerea completă a ClO_2^- a fost atinsă (doza de ClO_2 aplicată este de 1,5 mg/l) cu un timp de contact de 30 – 40 minute (echivalentul hidraulic al unei rate de încărcare de 4,7 gpm/sf). Nu au fost semnalate diferențe între performanța cărbunelui activ virgin și al celui reactivat. Reducerea ClO_2^- a avut loc cu 67% pentru o rată hidraulică de încărcare 5,1 gpm/sf.

Creșterea timpului de contact permite o mai bună posibilitate de reducere a ClO_2^- la Cl^- pe suprafața GAC. Cercetătorii de asemenea au raportat că ClO_2^- reactionează cu GAC printr-un mecanism dual, care pare a fi o adsorbție inițială a ClO_2^- pe sitele active, urmată de reducerea ClO_2^- la Cl^- , sitele respective devenind inactive. ClO_2^- a fost oxidat la ClO_3^- de către GAC când clorul liber a fost prezent în apa folosită. Ei au arătat că s-a înregistrat un domeniu larg de variație a eficienței îndepărtării ClO_2^- , iar ei au atribuit aceste variații în parte metodelor analitice mult diferite, precum și gradelor de încărcare diferite. S-a raportat producerea de ClO_3^- când apă cu conținut atât de ClO_2^- cât și de clor, a fost trecută peste o coloană GAC de 1,4 m; nu s-a înregistrat ClO_2^- remanent în apă.

Îndepărtarea ClO_2^- pe GAC descrește cu creșterea pH-ului. Tipul de GAC și doza utilizată influențează eficiența îndepărtării ClO_2^- . Producția de ClO_3^- ca produs final a fost influențată de concentrația ClO_2^- a influentului, concentrația cărbunelui activ și tipul acestuia, precum și de pH. Atunci când se utilizează concentrații mici ale ClO_2^- în influent (<50 mg/l) la pH 7, similar condițiilor din stația de tratare, care reactionează cu o cantitate mare de GAC în reactor, produsul final major este Cl^- (>90%). Concentrația ionului clorat a fost sub limita de detecție.

Autoritatea "Golf Coast Water Authority", a arătat că un filtru pilot de GAC folosit la îndepărtarea ClO_2^- a fost eficientă pentru o durată scurtă de timp (20,000 bed volumes). Nu a fost aplicat un adaos anterior filtrării cu GAC de clor, ca urmare concentrația de ClO_3^- a rămas neschimbată de-a lungul filtrului.

În concluzie, GAC pare să fie doar marginal eficient pentru îndepărtarea ClO_2^- și ca urmare este prea scump a fi utilizat în acest scop. Cum unii cercetători au obținut rezultate în care se arată că îndepărtarea ClO_2^- pe filtre GAC a fost completă când influentul GAC conținea clor, situație în care s-a obținut clorat, care este un compus nedorit.

REDUCEREA CU CĂRBUNE ACTIV PULBERE

Cărbunele activ pulbere (PAC) are o eficiență de îndepărtare a ClO_2^- limitată. Numai 35 - 50% din ClO_2^- conținut într-o apă (cu concentrația inițială de 20 mg/l ClO_2^-) a fost reținută după 30 minute de contact cu 50 mg/l PAC. La sfârșitul perioadei de contact, în apă s-a depistat prezența ionului clorat, la un pH = 5,5 – 6,0. Formarea cloratului este atribuită unor secvențe de reacții în care ClO_2^- în condiții acide (pH = 5,5 – 6,0) formează ClO_2 , care în continuare oxidează ClO_2^- la ClO_3^- . S-a observat că reducerea ClO_2^- pe cărbune activ pulbere a fost mai eficientă atunci când particulele de PAC au fost “îmbogățite” cu floccule de aluminiu. Ex. 1 mg ClO_2^- /l a fost redus cu 78% dintr-o soluție ce a stat în contact cu 50 mg PAC/l “îmbogățit” cu floccule de aluminiu, pentru 4 ore. Cinetica îndepărtării ClO_2^- cu PAC corespunde unei reacții de ordinul doi.

Evaluând efectul pH-ului asupra îndepărtării ClO_2^- cu cărbune activ pulbere de tip Ceca 20B, după o perioadă de contact de 4 ore, 20 mg/l PAC au îndepărtat 67,1% ClO_2^- dintr-o soluție ce conținea 5,56 mg ClO_2^- /l la un pH = 5,5, în timp ce numai 13,0% ClO_2^- au fost îndepărtați dintr-o soluție cu 4,81 mg ClO_2^- /l la un pH = 7,5. Cum îndepărtarea ClO_2^- a fost mai avansată în soluția aflată la pH 5,5, cantitatea de ClO_3^- a fost la rândul ei mai mare. Concentrație a ionului clorat de 1,0 mg/l s-au găsit atunci când doza inițială de clorit a fost de 5,0 mg/l. În domeniul de pH de 6,5 – 7,5 concentrația ClO_3^- a fost < 0,05 mg/l. Gradul de epuizare al cărbunelui la pH 5,5 (187 mg ClO_2^- îndepărtat / g PAC / 4ore) a fost mult mai mare decât la pH 7,5 (31 mg ClO_2^- îndepărtat / g PAC / 4ore). S-a observat că gradul de îndepărtare inițială a ClO_2^- este rapid la început, pentru ca apoi să descrească după 2 până la 4 ore contact cu PAC. Autorul susține că reacțiile de oxido-reducere sunt cele responsabile îndepărtării ClO_2^- de către PAC, deoarece la sfârșitul experimentelor ionul Cl^- s-a calculat a fi între 86 – 117% din totalul speciilor de clor.

Îndepărtarea ClO_2^- cu 2 tipuri de PAC, una cu cărbune obținut din lemn (Westvaco Nuchar SA PAC) și alta din cărbune bituminos (Ceca 20B PAC): după o perioadă de contact de 4 ore la pH 5,5, cărbunele obținut din lemn a îndepărtat 28,3% din ClO_2^- iar cel din cărbune bituminos a realizat o îndepărtare de 67,1%. În apa tratată cu cărbune pe bază de lemn nu a fost detectată nici urmă de ClO_3^- , însă în apa tratată cu cărbune bituminos s-a notat prezența cloratului. Gradul de utilizare a cărbunelui pe bază de lemn a fost mult mai scăzut decât cel al cărbunelui bituminos (77 mg ClO_2^- îndepărtat / g PAC / 4 ore și respectiv, 187 mg ClO_2^- îndepărtat / g PAC / 4 ore).

Eficiența îndepărtării a 12 tipuri diferite de PAC în prezența respectiv, absența clorului. După o perioadă de 15 minute de contact, 4 dintre PAC-uri au realizat o reducere a concentrației de ClO_2^- cu mai mult de 40% în absența clorului, pe când alte 5 tipuri de PAC au realizat o reducere mai mare de 40% din soluții ce conțineau clor. După 60 minute de contact, în absența clorului, fiecare PAC a realizat o reducere a ClO_2^- de 50%, iar trei dintre ele au realizat o îndepărtare de

70%. Întrucât anumite PAC-uri au realizat o îndepărtare mai bună în absența clorului, iar altele în prezența sa, nu s-a putut stabili influența clorului la îndepărtarea ClO_2^- .

S-a precizat de asemenea, că îndepărtarea ClO_2^- nu depinde de:

- conținutul de metale (aluminiu, bor, fier, magneziu, mangan, zinc);
- procentul de PAC ce traversează un ecran de 325 mesh;
- materia primă din care a fost obținut PAC;
- indexul de iod al cărbunelui, care este un indicator al suprafeței totale a PAC-ului, incluzând pasajele mici;
- densitatea cărbunelui activ pulbere.

2.2.6. METODE ANALITICE DE DETERMINARE A COMPUȘILOR CLORIGENI

Sunt cunoscute mai multe metode pentru determinarea cantitativă a ClO_2 , ClO_2^- , și ClO_3^- , cum ar fi: titrarea amperometrică, titrarea cu N,N-dietil-p-fenilendiamină (DPD), titrare iodometrică, roșu de clorfenol, și cromatografia de ioni. Metoda amperometrică este utilizată pentru monitorizarea ClO_2 , iar cromatografia de ioni pentru determinarea ClO_2^- . Metoda cu “verde B lisamin” este utilizată pentru detecția ClO_2 în cantități mici, în prezență de clor, dar nu este încă aprobată EPA.

Pentru analiza dioxidului de clor din soluții apoase se pot folosi metode chimice cât și instrumentale. Spectrofotometria, amperometria, și cromatografia de ioni sunt folosite pentru determinarea tuturor celor trei specii: dioxid de clor, clorit și clorat. Indicatorul roșu de clorfenol prin reacția cu dioxidul de clor produce o scădere a absorbanței la 570 nm, limita de detecție fiind 0,12 mg/l. Metoda iodometrică permite diferențierea speciilor de clor, dioxid de clor, clorit și clorat, însă această procedură induce multe erori.

O metodă nouă folosește verde lisamin B și peroxidaza HRP, care catalizează conversia cloritului la dioxid de clor și aceasta oxidează colorantul; are loc o scădere a lungimii de undă.

Datorită tehnologiilor moderne de tratarea apei potabile prin utilizarea unui amestec de clor și dioxid de clor, este necesară găsirea unei metode de determinare distinctivă a speciilor clor, dioxid de clor, cloramine. A fost testat un nou compus, ABTS, acidul (2,2-amino-bic(3-etilbenzotiazol)-6-sulfonic). Acest compus este incolor și este rapid oxidat prin transferul unui electron la forma $\text{ABTS}^{\bullet+}$, un radical stabil cu maximul specific de absorbție la $\lambda_1 = 405 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 650 \text{ nm}$, $\lambda_3 = 728 \text{ nm}$ și $\lambda_4 = 815 \text{ nm}$.

Analiza directă a probelor de apă conținând dioxid de clor este posibilă datorită colorației galben-verzui, cu un maxim de absorbție la 360 nm. N,N-dietil-p-fenilendiamina este oxidată de dioxidul de clor la radicalul semichinonă cu două maxime specifice în domeniul vizibil, la 511 și 552 nm.

METODA AMPEROMETRICĂ

Metoda amperometrică se poate folosi pentru determinarea ClO_2 , Cl_2 , ClO_2^- , și ClO_3^- . Aceasta presupune determinarea titrimetrică a iodului ce se formează când iodura este oxidată de către speciile interesate prin titrare. Titrantul este fie oxidul de fenilarsin (PAO) sau tiosulfatul de sodiu. Prin această procedură se desfășoară ami multe trepte de titrare ce urmează unor diverse pretratări și ajustări ale pH-ului, ce permit diferențierea speciilor.

Nu se face diferențierea între clorul liber și cel combinat prin aceasta metodă. Metoda este folosită la măsurarea concentrațiilor de ClO_2 în curentul produs de generatoarele de dioxid de clor (10 mg/l până la 1000 mg/l pentru speciile individuale) și în apa potabilă tratată (0,1 până la 1 mg/l).

Limita de detecție a metodei pentru ClO_2 este de 0,05 mg/l. Este importantă precizia de-a lungul etapelor de titrare, deoarece o eroare într-una din etapele titrării afectează calculele consecutive. Această metodă se bazează pe calculul diferenței dintre două numere mari, și diferențe mici în volumele de titrant pot duce la erori cumulative mari. Metoda este supusă unui număr mare de interferențe (ex. oxigenul dizolvat, manganul, cupru, nitrat) în domeniul scăzut de pH necesar pentru analiza speciilor ClO_2^- și ClO_3^- . Și cloraminele pot interfera în determinarea ClO_2 de vreme ce ele interferă în metoda amperometrică în cazul determinării clorului liber.

Această metodă, este utilizată doar pentru verificarea concentrației soluțiilor stoc de ClO_2 . Nu este utilizată pentru monitorizarea dioxidului de clor în stația de tratare sau în sistemul de distribuție.

METODA IODOMETRICĂ

USEPA a elaborat *Metoda APHA 4500-ClO₂-B*, bazată pe analiza **iodometrică**; se măsoară concentrația dioxidului de clor în apă prin titrare cu iodură care este redusă formând iodul. Iodul este apoi măsurat colorimetric atunci când se formează culoarea albastră prin producerea complexului amidon-iod. Limita de detecție a metodei este de 20 μg/l [1].

Metoda iodometrică este utilizată în varianta colorimetrică pentru diferențierea speciilor de dioxid de clor, clorit, clorat și clor din ape.

Metoda iodometrică, dă rezultate precise. Totuși dioxidul de clor, clorul, cloritul nu sunt diferențiați ușor prin această tehnică. Metoda este destinată în primul rând pentru standardizarea soluțiilor de dioxid de clor.

Tabelul 6. Echivalentul masic pentru calculul concentrației speciilor dioxid de clor, clorit, clorat și clor.

pH	Specia	Masa moleculară mg / mol	Număr electroni transferați	Greutatea echivalentă, mg / Eq
7	Dioxid de clor	67 452	1	67 452
2; 0.1	Dioxid de clor	67 452	5	13 490
7; 2; 0.1	Clor	70 906	2	35 453
2; 0.1	Clorit	67 452	4	16 863
0.1	Clorat	83 451	6	13 909

Metoda cu N, N-dietil-p-fenilendiamina are avantajul că este accesibilă și permite să distingă între bioxidul de clor și diferite forme ale clorului. În absența ionului iodură, clorul liber reacționează instantaneu cu indicatorul N,N-dietil-p-fenilendiamină producând o colorație roșie; clorul prezent, este titrat cu FAS; pentru determinarea dioxidului de clor, se introduce glicina, care convertește clorul liber în acid cloroaminoacetic, dar nu are influență asupra dioxidului de clor și permite diferențierea lui; introducerea succesivă a unei cantități mici de iodură, permite determinarea monocloraminei și dicloraminei; de asemenea, într-o proba separată și acidulată cu acid sulfuric se determină ionul clorit.

Se prepară o soluție pură de dioxid de clor prin introducerea acidului sulfuric diluat într-o soluție de clorit de sodiu; sau prin reacția acidului cloric ori a cloratului de potasiu cu acidul oxalic. Dioxidul de clor se determină imediat după colectarea probei, care nu trebuie expusă la lumină solară sau artificială; trebuie evitată aerarea sau agitarea. El eliberează iodul din iodura de potasiu în soluția acidulată cu acid acetic; iodul eliberat este titrat cu o soluție standard de tiosulfat de sodiu, cu indicator amidon. Soluția de dioxid de clor analizată este utilizată pentru prepararea soluțiilor standard. O sticlă plină cu soluție de dioxid de clor, păstrată la întuneric, își menține concentrația mai mult timp decât una parțial plină.

Metodele amperometrice sunt utile când este necesară evaluarea diferitelor forme ale clorului în soluții.

Metodele amperometrică și iodometrică sunt utilizate pentru determinarea concentrațiilor mari de ioni de clorit. Metodele iodometrice secvențiale sunt utile pentru probe ce conțin mai mult de 1 mg/l clorit sau clorat.

În ultimele decenii bioxidul de clor a fost utilizat intens pentru tratarea apei în scop potabil în multe țări. O garanție pentru protecția consumatorului este prezența unei concentrații reziduale suficiente de reactiv bactericid în apa potabilă. Astfel este important să se determine exact concentrațiile de dioxid de clor la robinet. În timpul tratării apei potabile și distribuției bioxidul de

clor poate da o varietate de reacții de disproporționare și reducere producând în primul rând ioni de clorură dar și clorit, clorat care pot cauza anemia hemolitică. Pentru determinarea acestor specii a fost propusă utilizarea **metodei cu indigo carmin** [14].

În soluție tampon fosfat (pH = 6,8), 2 moli de dioxid de clor oxidează un mol de indigo carmin. Concentrația reactivului bactericid poate fi determinată prin măsurarea diferenței în absorbția colorantului la 610 nm înainte și după reacția cu bioxidul de clor. Această metodă este selectivă pentru că cloritul și cloratul nu reacționează cu acest colorant în soluție de tampon fosfat. Deși metoda spectrofotometrică poate fi utilizată cu succes pentru concentrații ale dioxidului de clor până la 30 $\mu\text{g/l}$, pentru determinarea unor concentrații mai scăzute este necesară o metodă mai sensibilă, cum este striparea electrochimică. Limita de detecție în acest caz este 1 $\mu\text{g/l}$.

La pH = 2, un mol de indigo carmin reduce un mol de clorit. Astfel, concentrația cloritului poate fi determinată prin măsurarea absorbției colorantului la pH = 2. La pH = 0, colorantul reacționează atât cu cloritul cât și cloratul. O măsurare la pH = 0 permite determinarea concentrațiilor cloratului pentru că micșorarea absorbției datorită prezenței cloritului poate fi calculată.

Stabilitatea soluțiilor de indigo carmin în tampon fosfat are loc timp de câteva zile. Nu este surprinzător faptul ca prezența cloritului și cloratului nu conduce la o schimbare în absorbție pentru că ei nu reacționează cu colorantul la pH = 6,8. O reducere a absorbției în soluția colorantului ce conține dioxid de clor se observă după aproximativ 20 de ore. Aceasta înseamnă că concentrația dioxidului de clor trebuie să fie determinată în primele ore care urmează introducerii colorantului în probă.

Supravegherea soluțiilor concentrate de ClO_2 pentru determinarea randamentului reacției ridică probleme diferite față de supravegherea concentrațiilor reziduale mici.

ClO_2 are o culoare galben-verde, suficient de intensă pentru a produce o colorație observabilă în apă chiar și pentru concentrații scăzute de 0,2-0,3 mg/l. ClO_2 prezintă un maxim de absorbție caracteristic pentru $\lambda = 360 \text{ nm}$, iar ClO_2^- pentru 265 nm; absorbția ClO_2 este de zece ori mai intensă decât cea a ClO_2^- . Utilizarea acestor maxime de absorbție permite determinarea randamentului de producere a ClO_2 . Interferențele datorate HOCl și ClO_2^- sunt neglijabile la această lungime de undă; ClO_2^- este determinat spectrofotometric în cuve cu lungimea de 10 cm. Această metodă prezintă două dezavantaje: cuvele de absorbție trebuie schimbate când se supraveghează simultan atât ClO_2 cât și ClO_2^- ; absorbțiile sunt prea intense pentru supravegherea concentrațiilor mai mari de 60 mg/l.

Când generatorul de ClO_2 este monitorizat ca mai sus, poate fi minimizat excesul de Cl_2 și ClO_2^- . Au fost obținute randamente mai mari de 96% pentru ClO_2 pornind de la cantități stoichiometrice de clor și clorit de sodiu.

METODA CU VERDE DE LISAMIN B

Metoda cu verde de lisamin B (LGB) pentru determinarea ClO_2 a fost recent dezvoltată. Această metodă colorimetrică nu este influențată de nici o interferență ce intervine la celelalte metode cu DPD, roșu de clorfenol, titrare amperometrică. Verdele de lisamin B are un potențial redox mai mare (+1,0V) decât clorul combinat, ClO_2^- și ClO_3^- și ca urmare nu este influențat de aceste specii. Autorii au mărit pH-ul pentru a se asigura că clorul liber va exista aproape în întregime sub formă de hipoclorit, reducând astfel interferențele produse de clorul liber sub formă de acid hipocloros, care are un potențial redox mai mare decât al LGB. Însă, dioxidul de clor disproporționează în soluții bazice. S-a arătat că o soluție de LGB în prezența unui tampon de amoniac-clorură de amoniu la $\text{pH} = 9$, prezintă condițiile optime. Principiul metodei este oxidarea colorantului verde de lisamin B, care rezultă în reducerea absorbantei.

Metoda presupune adăugarea unei soluții tampon de $\text{pH} 9,0$ și a soluției LGB în probă, iar absorbanta probei este determinată spectrofotometric la 614 nm în cuve de 1 cm . Tamponul de $\text{pH} 9,0$ asigură ca clorul liber să fie sub formă de hipoclorit, un oxidant mai slab decât acidul hipocloros, care e mai puțin probabil că reacționează cu soluția reactivului de LGB. La pH mai mare, disproporționarea dioxidului de clor devine semnificativă.

În metoda cu LGB nu apar interferențe din partea clorului liber, ClO_2^- , ClO_3^- , și permanganat la concentrații de până la 5 mg/l . Limita de detecție a metodei este de $0,017 \text{ mg/l}$ pentru un drum optic de 1 cm . Limita superioară a domeniului liniar a fost de $1,8 \text{ mg/l}$. Studiind efectul temperaturii, s-a observat că s-au putut determina concentrații mai mari pe măsură ce temperatura scade. O eroare de 30% a apărut atunci când probele au fost analizate la $4 \text{ }^\circ\text{C}$ iar curba de calibrare a fost realizată la $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Eroarea a fost sub 10% când temperatura a fost de $12 \text{ }^\circ\text{C}$. Nu se recomandă o diferență de temperatură mai mare de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ între probe și etaloane. Studiind interferența culorii, s-a stabilit că dacă absorbanta matorului este atribuită atât reactivului LGB cât și culorii naturale, modificările în absorbantă urmare a adăugării de dioxid de clor, se vor datora nu numai oxidării LGB dar și compușilor cauzatori de culoare:

$$[\text{ClO}_2]_{\text{MĂSURAT}} \propto \Delta \text{Culoare}_{\text{REACTIV}} + \Delta \text{Culoare}_{\text{MATRICEA APEI}} \quad (14)$$

Cinci ape diferite cu diferite grade de culoare au fost analizate și valoarea maximă a erorii estimate a fost de $0,05 \text{ mg/l}$. S-a observat că după 10 minute ClO_2 nu a oxidat culoarea ci a reactionat numai cu LGB.

CROMATOGRAFIA DE IONI

Cromatografia de ioni (IC) este folosită la determinarea concentrației ionilor din apa potabilă. Este de asemenea utilizată la determinarea anumitor produși anorganici obținuți în urma

dezinfecției, cum ar fi oxihalogenii clorului și bromului, deoarece nu este influențat de compușii ce influențează celelalte metode.

Metoda 300.0 B, dezvoltată de USEPA, specifică pentru analiza ClO_2^- și ClO_3^- , ce presupune utilizarea unei coloane schimbătoare de ioni (Dionex AS9) care este astfel concepută încât să sporească separarea ClO_2^- și ClO_3^- de ceilalți anioni eluați (NO_3^- și Cl^-). Proba este injectată în faza mobilă (eluantul) care transportă proba de-a lungul fazei staționare (coloana). O coloană de protecție, care este versiunea redusă a coloanei analitice, este amplasată înaintea coloanei analitice pentru a o proteja de contaminare. Anionii se separă pe baza afinității diferite pentru faza staționară.

După trecerea prin coloană, anionii separați trec printr-o micromembrană supresoare de anioni, care atenuează semnalul de "bază" al eluantului. După ce fiecare anion este trecut peste acel supresor, un detector conductometric măsoară conductivitatea. Timpul de retenție pentru fiecare anion este caracteristic configurației sistemului particular. Conductivitatea efluentului coloanei este măsurată în timp cu ajutorul unui integrator, care determină aria înălțimii fiecărui pic.

Concentrația necunoscută a fiecărui anion poate fi determinată prin compararea înălțimii picului sau ariei picului folosind curba de calibrare trasată cu ajutorul unei serii de soluții etalon. Concentrațiile sunt apoi măsurate funcție de înălțimea sau aria picului, și se determină regresia. Formula de regresie este apoi folosită la calculul concentrațiilor necunoscute. Limita de detecție a metodei 300.0 B este de 0,01 mg/l pentru ClO_2^- și de 0,003 mg/l pentru ClO_3^- .

Utilizând *metoda 300.0 B*, probele pentru determinarea ClO_2^- trebuie analizate imediat deoarece ClO_2^- nu este stabil în prezența clorului. ClO_2^- devine instabil după 1 oră, în prezența clorului. În ceea ce privește ClO_3^- acesta este stabil cel puțin 30 zile. *Metoda 300.0 B* permite menținerea probelor de clorat până la 28 zile.

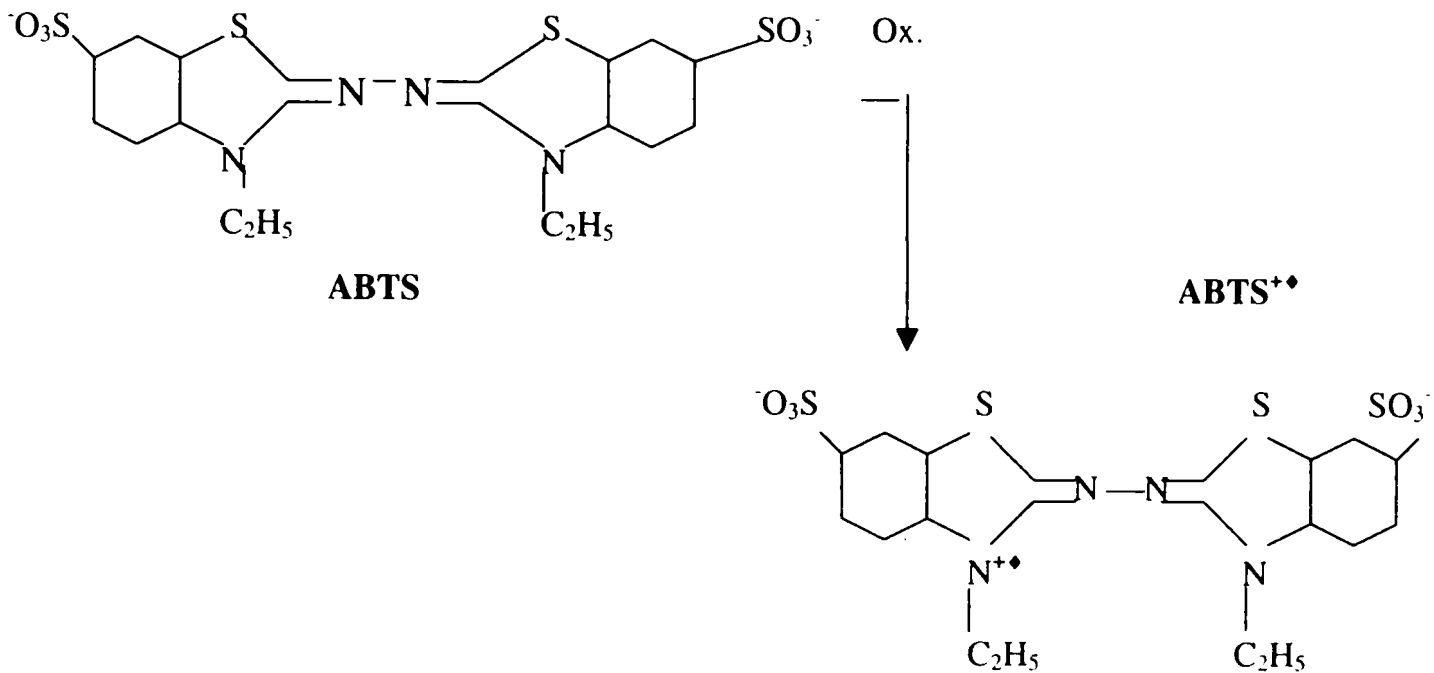
Prin adaosul unei substanțe conservante (etilendiamina) crește stabilitatea probei de clorit până la 18 zile. De asemenea, s-a confirmat faptul că cloratul este stabil cel puțin 18 zile fără adaos de conservant.

METODA CU ABTS

Clorul, cloraminele și dioxidul de clor sunt analizate cu o metodă colorimetrică folosind reactivul ABTS (2,2-azino-bi-3-ethylbenzotiazolin-6-sulfonat) fără să interfere una cu cealaltă. Speciile de clor oxidează ABTS la ABTS^+ compus colorat în verde, care are absorbanta maximă la mai multe lungimi de undă, ex. 405 sau 728 nm. Cloraminele sunt determinate selectiv în urma reacției clorului și dioxidului de clor cu azoțiții. Dioxidul de clor este măsurat selectiv după inactivarea clorului cu glicină în prezența mercurului (II). Limita de detecție a celor trei specii

obținută este de 5 μg/l. Avantajul utilizării reactivului ABTS în locul DPD este stabilitatea mult mai mare a compusului colorat și ușoara distincție între cele trei specii.

ABTS – structura chimică: 2,2-azino-bis(3-etilbenzotiazolin)-6-sulfonat și a produsului său de oxidat (**ABTS^{+•}**)



Pentru *determinarea selectivă a monocloraminei*, HOCl și ClO₂ sunt distruse prin adaos de azotit înainte adăugării de ABTS. Azotitul reacționează rapid cu ClO₂ și HOCl și foarte lent cu NH₂Cl. Timpul necesar reacției NH₂Cl cu 200 μM azotit este de 7 ore la pH = 8 și de 42 minute la pH = 7. În cazul reacției azotitului cu HOCl timpul de reacție este sub 1 secundă, iar pentru ClO₂ este de 30 secunde. După adaosul de azotit, 4 minute timp de reacție sunt suficiente pentru distrugerea completă a ClO₂ și a HOCl. Apoi, se adaugă reactivul ABTS.

Stabilizarea clorului liber. Dacă în apă este adăugat un exces de amoniu, clorul liber este rapid convertit la monocloramină la pH = 8. Monocloramina reacționează mult mai încet cu materia organică conținută în apă decât clorul liber, și ca urmare nu are loc consum de clor liber în timp ce are loc dezvoltarea culorii. Prin acest procedeu clorul liber poate fi fixat la o valoare inițială.

Pentru *determinarea selectivă a dioxidului de clor*, se adaugă glicina care elimină HOCl ce duce la formarea acidului cloroaminoacetic. Hg(II) este adăugat în probă pentru a bloca orice urmă de iodură prin complexarea acestora. Iodura prezentă în probă sau în soluția tampon de fosfat este catalizator al reacției acidului cloroaminoacetic și al NH₂Cl cu ABTS. În prezență de Hg(II), reacția ABTS cu acidul cloroaminoacetic și cu NH₂Cl este foarte încetă, timp în care reactivitatea ClO₂

nu este afectată. Reacția cu ClO_2 este completă după 2 minute, pe când HOCl , NH_2Cl și ClO_2^- nu reacționează.

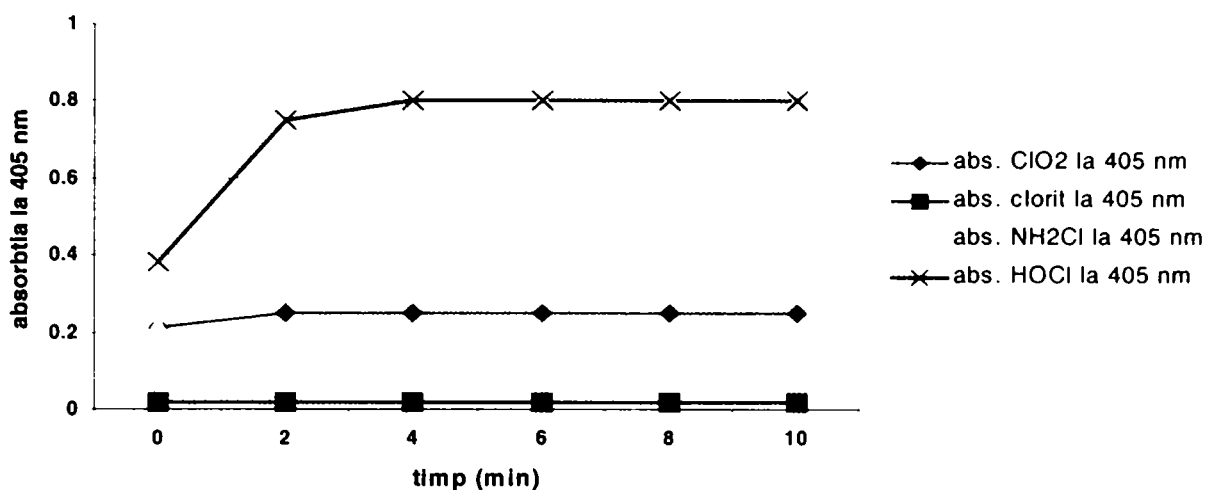


Fig. 9. Cinetica de reacție a speciilor de clor ($12,2 \mu\text{M HOCl}$, $12,2 \mu\text{M NH}_2\text{Cl}$, $8,4 \mu\text{M ClO}_2$, $10\mu\text{MNaClO}_2$) cu ABTS în prezență de iodură ($6 \mu\text{M}$)

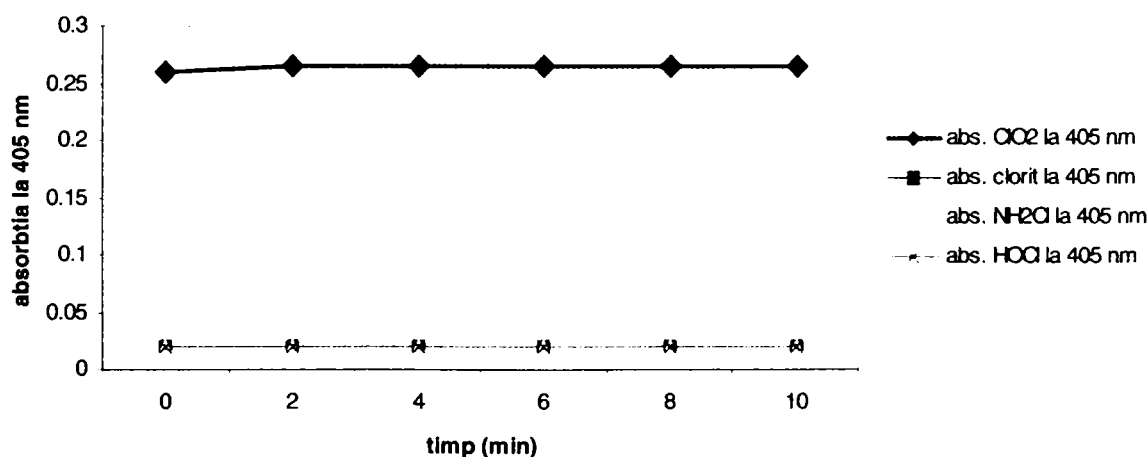


Fig. 10. Cinetica reacției speciilor de clor ($12,2 \mu\text{M HOCl}$, $12,2 \mu\text{M NH}_2\text{Cl}$, $8,4 \mu\text{M ClO}_2$, și $10 \mu\text{M ClO}_2^-$) cu ABTS, în prezență de glicină și Hg(II) .

Stabilitatea $\text{ABTS}^{+\bullet}$: compusul colorat $\text{ABTS}^{+\bullet}$ este stabil în apa naturală minim 30 minute. Nu s-au observat modificări ale absorbției, în timp ce cu metoda cu DPD o descreștere rapidă a absorbției s-a observat (aprox. 30%). Deci, utilizând ABTS este posibilă și determinarea în teren.

METODA TITRIMETRICĂ CU DPD-FAS

Metoda cu N,N-dietil-p-fenilendiamină (DPD) și sulfat de fier și amoniu (metoda DPD-FAS), permite deasemeni analiza secvențială a dioxidului de clor, cloritului, clorului liber și legat. USEPA a elaborat o metodă standardizată: *Metoda 4500-ClO₂ D*. Diferențierea se realizează prin utilizarea glicinei, care convertește clorul liber în acid cloroaminoacetic, dar nu are efect asupra dioxidului de clor.

Metoda cu DPD-FAS este descrisă la capitolul 4 “Precizarea metodelor de investigare utilizate, a parametrilor mășurați. Aparatura și echipamentele utilizate”.

METODA SPECTROFOTOMETRICĂ DE ANALIZĂ A DIOXIDULUI DE CLOR

Analiza spectrofotometrică a probelor de apă conținând dioxid de clor este posibilă fie direct, datorită colorației galben-verzui, cu un maxim de absorbție la 360 nm, fie indirect cu ajutorul reactivului DPD (N,N-dietil-p-fenilendiamina) care este oxidat de dioxidul de clor la radicalul semichinonă cu două maxime specifice în domeniul vizibil, la 511 și 552 nm.

Metoda directă constă în obținerea spectrului în ultraviolet-vizibil a soluțiilor apoase galben-verzui datorate dioxidului de clor; colorația este destul de intensă pentru a produce un semnal chiar la concentrații mici de 0,2 – 0,3 mg/l. Spectrul în UV-VIS al acestor soluții, în domeniul 450 – 190 nm, a avut un maxim la 360 nm.

Metoda indirectă: în soluțiile apoase la pH = 6,2 – 6,5 (soluții tampon de fosfat) și în prezență de DPD, o colorație roșie specifică este produsă, datorită oxidării compușilor organici la radicalul semichinonă. Are un spectru larg cu trei maxime de absorbție $\lambda_1 = 326$ nm, $\lambda_2 = 511$ nm, $\lambda_3 = 552$ nm. Pentru a evita interferențele datorate clorului liber, se adaugă în soluție 2 ml glicină 10%: glicina reacționează instantaneu cu clorul, convertindu-l în acid cloroaminoacetic. Apoi, se adaugă probei câte 5 ml soluție tampon, respectiv DPD. Această metodă este utilizată pentru concentrații ale dioxidului de clor mai mici de 5,0 mg/l. În locul titrării obișnuite cu sulfat feros de amoniu (FAS), în procedura colorimetrică sunt măsurate absorbanțele la 511 nm pentru fiecare etapă a analizei.

Această metodă este de asemenea descrisă în amănunțime la capitolul 4 “Precizarea metodelor de investigare utilizate, a parametrilor mășurați. Aparatura și echipamentele utilizate”.

2.2.7. MĂSURAREA AUTOMATĂ A NECESARULUI DE CLOR PE TERMEN LUNG A APEI TRATATE : [28, 16]

Un grup de cercetători francezi, au studiat și realizat automatizarea măsurării cererii de clor pe termen lung, realizată prin cuplarea unui automat programabil și un spectrofotometru la un calculator.

Măsurarea clorului liber s-a efectuat automat cu metoda colorimetrică cu N,N-dietildifenilen-1,4-diamina (DPD) (Afnor, 1984 – Analiza apelor: dozajul clorului liber și total prin metoda colorimetrică cu N,N-dietildifenilen-1,4-diamina. Norma franceză, NFF 90-038) cu câteva modificări.

Modelul cinetic al consumului de clor dezvoltat de Jadas-Hecart în 1992, a fost utilizat pentru interpretarea datelor.

Fiabilitatea tehnicii a fost testată comparând rezultatele obținute pe de o parte prin metoda automată și pe de altă parte prin metoda manuală clasică pentru apele naturale și soluțiile model (acizi fulvici, acizi aminați liberi și combinați). Câteva date de cerere de clor pe termen lung privind apele supuse tratării la uzina Mery sur Oise au fost studiate și sunt prezentate în continuare.

Experimentele s-au făcut pe probe de apă naturală din stația de tratare și pe soluții organice (acizi fulvici, aminoacizi liberi și combinați). Analizele s-au făcut în diferite faze ale tratării stației Mery sur Oise (Paris, Franța): captare – floclare-sedimentare – filtrare pe nisip – ozonizare – filtrare pe GAC. (fig. 11).

Pentru automatizarea metodei, s-a avut în vedere dezvoltarea și implementarea automatizării metodei. Toți pașii realizați pe parcursul măsurătorilor sunt prezentați în fig. 12.

Clorinarea matorului a demonstrat lipsa poluării probelor. Folosirea acestei metode automate permite analiza unui număr mare de probe cu economie de timp și acuratețe.

Modelarea necesarului de clor în timp:

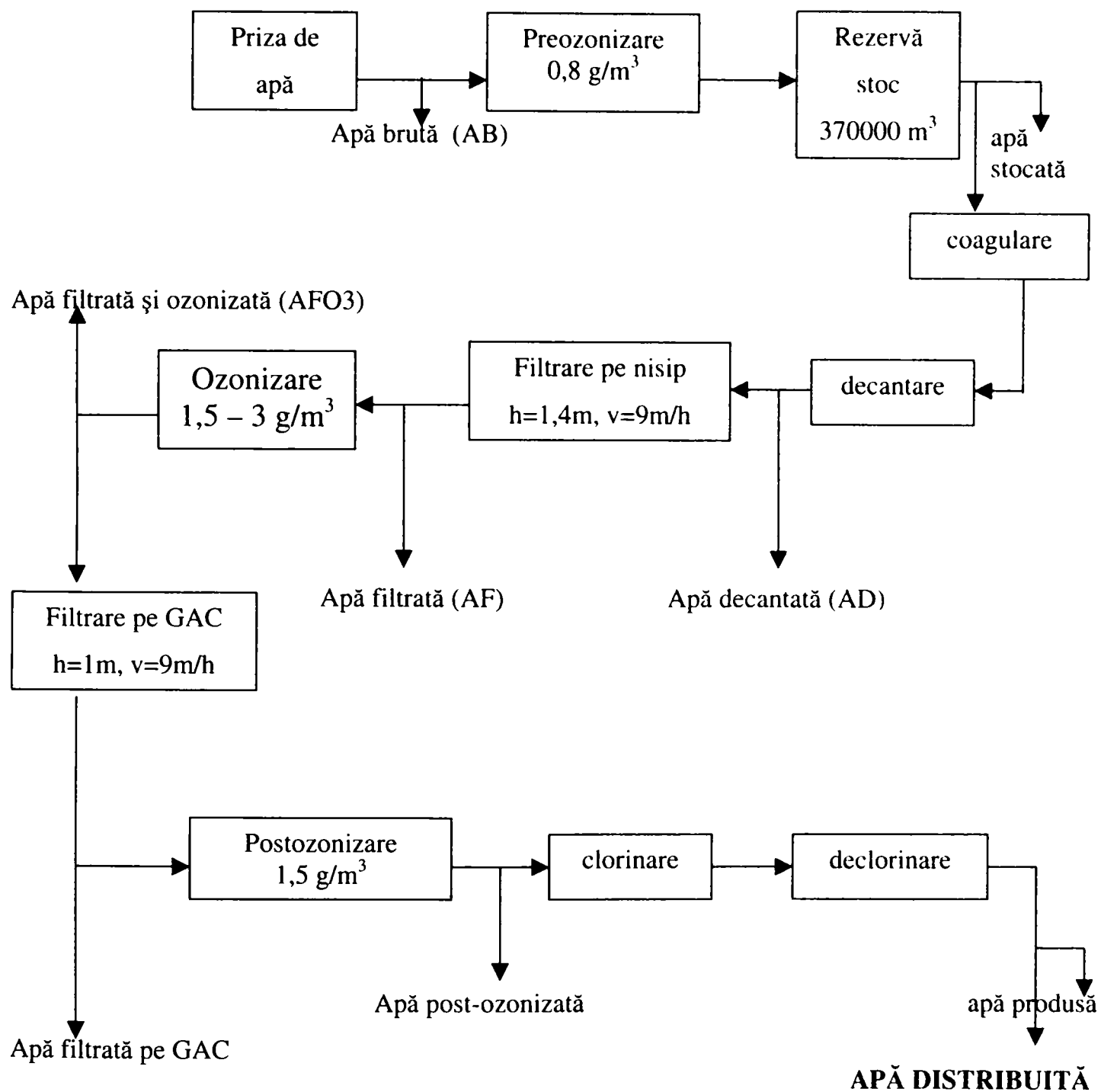
Un model cinetic care descrie evoluția cererii de clor în timp (Jadas-Hecart et al., 1992) s-a folosit în acest experiment. După acești autori, cererea de clor poate fi împărțită în două faze:

- o fază inițială în care se produce un consum rapid de clor de-a lungul primelor 4 ore de reacție, numit cerere inițială;
- o fază secundară cu un consum mai scăzut, după 4 ore, numită cerere de clor în timp.

Necesarul de clor este unul din principalii parametri utilizați pentru estimarea calității unei ape tratate și în consecință a stabilității acesteia în sistemul de distribuție. El permite optimizarea fazei de clorinare și permite un control al producerii de compuși organohalogenati. Necesarul de clor al unei ape poate fi determinat în diferite condiții. Tehnologul caută întotdeauna să determine cererea de clor într-un timp scurt (în general 2 ore) care să oxideze azotul amoniacal și substanțele rapid consumatoare de clor, și să mențină un minim de clor liber de-a lungul perioadei alese (break-

point). El ar putea să studieze consumul de clor într-o perioadă de timp mai mare (până la câteva zile) pentru a evalua necesarul de clor al apei din rezervorul de stocare și în rețea.

Fig. 11. Stația de tratare a apei Mery sur Oise.

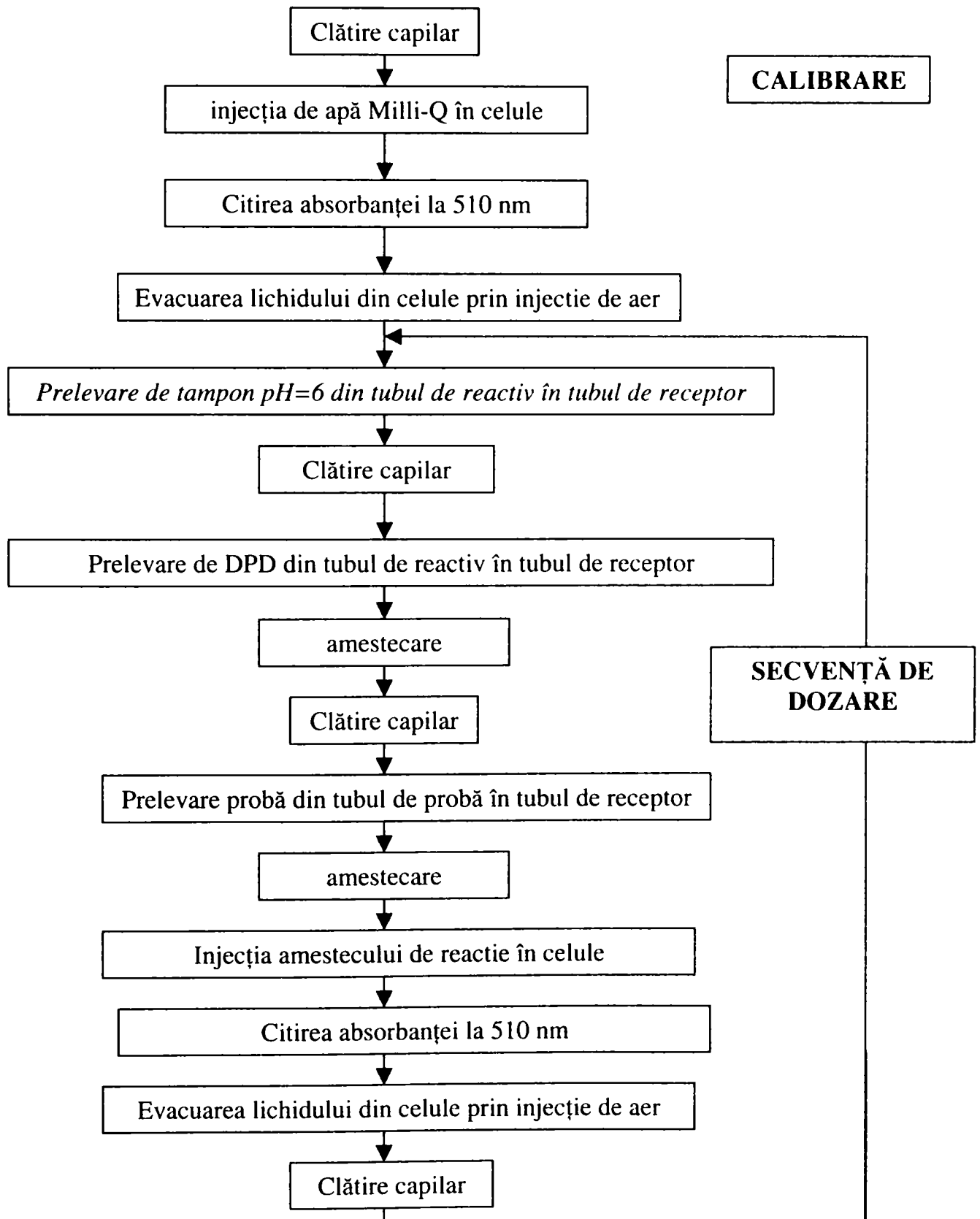


Potențialul de cerere de clor a câtorva compuși macromoleculari (substanțe humice, proteine) nu poate fi stabilit decât după câteva săptămâni. Pe de altă parte, consumul de clor al unei ape presupune reacții care cuprind mai multe faze: un consum rapid în primele ore de reacție și un consum mult mai lent care necesită 300 – 400 ore de contact. În acest caz, determinarea cererii de clor necesită doze de clor inițiale crescute (pentru ca la sfârșitul reacției să avem prezent clor rezidual). Manevra constă în urmărirea clorului rezidual prezent într-o probă. Condițiile de lucru

sunt stricte pentru a evita contaminarea. Diferitele probleme ale metodei ne-au condus la ideea automatizării măsurării clorului liber rezidual

Fig. 12. Măsurarea automată a necesarului de clor.

Receptor = tubul în care se face amestecul reactivului și a probei pentru a se face dozajul clorului.



Punerea la punct și validarea metodei:

Problemele apărute la primele încercări au fost datorate prelevării (contaminării exterioare) și interferențelor între probe. De aceea, capacelor de la tuburi le-au fost adăugate niște septuri, fiecare cuvă a spectrofotometrului a fost clătită cu praba de analizat.

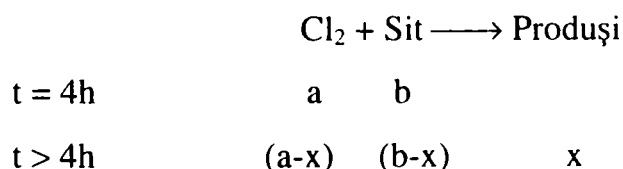
Un studiu de repetabilitate a analizei s-a făcut pe probe de apă naturală (pH ≈7-8) clorinate și analizate în triplu exemplar, dozele de clor aplicate variind de la 7 la 18 mg Cl₂/l. Eroarea relativă la măsurarea probelor puternic clorinate (apă brută și decantată) a fost de 0,2 – 2% și, de 1,5 – 5% la probele mai puțin clorinate (filtrate pe nisip și pe GAC). Precizia de determinare a fost de 1% în cazul apelor brute și 3,5 – 7% la apele filtrate pe nisip și pe GAC.

Curbele de consum de clor obținute prin tehnica automată au fost comparate cu rezultatele dozajului manual și s-a observat o bună concordanță între valorile obținute prin ambele tehnici.

Modelarea cererii de clor: **modelul Jadas-Hecart** divide curba consumului de clor în două faze:

- faza primară, de consum rapid în 4 ore, numit “cerere inițială”;
- o fază de consum lent după mai multe ore și/sau pe termen lung.

Cercetarea acestui autor permite să se demonstreze că viteza de degradare a clorului în cea de-a doua fază (după cererea inițială) poate fi exprimată de o lege cinetică de ordinul 2:



$$\frac{dx}{dt} = k (a-x) (b-x)$$

k = constanta cinetică aparentă a reacției

a = concentrația reziduală în clor după 4 h de la contact

x = consum de clor la t > 4h

b = concentrația sitului reactiv la t = 4h, sau potențialul de necesar de clor în timp

b este calculată pe calculator.

În concluzie, după câteva dificultăți de punere în lucru, automatul permite determinarea cu o bună precizie a necesarului de clor. Verificarea realizată prin comparația dozajului manual clasic și datele cunoscute privind moleculele model, au arătat că cele două tehnici conduc la rezultate comparabile. Practic, automatizarea permite tratarea unui număr de probe mai mare cu o economie de timp considerabilă.

O buna cunoaștere a potențialului de cerere de clor în timp sau necesarul de clor în fiecare etapă de tratament pentru o doză de clor dată, poate ajuta pe tehnolog să adapteze traseele de tratare pentru eliminarea compușilor consumatori de clor, pentru a reduce cantitatea de clor aplicată și deci riscul de a produce compuși organohalogenai indezirabili.

Conform EPA, cerințele de dezinfecție a apei dintr-un sistem public de distribuție a apei, sunt:

a). *Fiecare sistem de distribuție al apei, în care nu avut loc filtrare, trebuie să asigure dezinfecția, după cum urmează:*

1). Dezinfecția trebuie să asigure îndepartarea în proporție de 99,9% (3-log) a chisturilor de *Giardia lamblia* și 99,99% (4-log) inactivarea virușilor (se acceptă o singură probă neconformă pe lună). În fiecare zi se calculează valoarea CT, și se determina dacă este suficient pentru inactivarea *Giardia lamblia* și a virușilor.

2). Sistemul de dezinfectie trebuie sa fie prevăzut cu (i) compuși redundanți, incluzând energie suplimentară cu pornire automată și sistem de alarmare pentru a asigura aplicarea continuă a dezinfectantului, în apa distribuită populației; sau (ii) să aibe un sistem automat de oprire în momentul în care în sistemul de distribuție, concentrația dezinfectantului este $< 0,2$ mg/l;

3). Concentrația dezinfectantului în apa ce intră în sistemul de distribuție, nu trebuie să fie $< 0,2$ mg/l mai mult de 4 ore;

4). concentrația reziduală a dezinfectantului în sistemul de distribuție, măsurată ca și clor total, clor legat sau dioxid de clor, nu trebuie să fie nedetectabilă în mai mult de 5% din cazuri / lună.

b). *cerințele de dezinfecție a sistemelor care asigură filtrarea:* fiecare sistem public de apă care asigură filtrarea trebuie să asigure și o dezinfecție după cum urmează: dezinfecția trebuie să fie suficientă astfel încât să asigure o îndepartare de 99,9% a *Giardia lamblia*, și 99,99% a virușilor. Concentrația dezinfectantului în apa ce intră în sistemul de distribuție, nu trebuie să fie $< 0,2$ mg/l mai mult de 4 ore. Concentrația reziduală a dezinfectantului în sistemul de distribuție, măsurată ca și clor total, clor legat sau dioxid de clor, nu trebuie să fie nedetectabilă în mai mult de 5% din cazuri / lună.

Producerea unei ape potabile care să se încadreze în limitele de calitate impuse de normele actuale, la ieșirea din stația de tratare nu înseamnă neapărat că asigură o bună calitate a apei potabile la robinetul consumatorului. Reformarea populației bacteriene pe pereții conductelor sistemului de distribuție (SD) contribuie la degradarea calității apei potabile. Reformarea bacteriană poate genera o serie de probleme:

1. promovează apariția bacteriilor patogene în apa distribuită ;

2. favorizează creșterea organismelor superioare (protozoarelor, vertebratelor, crustaceelor s.a.) care pot fi direct observate în apa potabilă ;
3. dau culoare și un gust rău apei potabile (Mallevalle și Suffet, 1987).

Multe studii au fost conduse pentru identificarea principalilor factori ce influențează reformarea bacteriilor heterotrofe în conductele SD. Aceștia au fost identificați a fi:

1. concentrația substratului organic din apa tratată ce poate fi utilizată de bacteriile heterotrofe, determinat ca și carbon organic dizolvat biodegradabil (BDOC);
2. concentrația clorului liber rezidual în apa distribuită;
3. timpul de staționare al apei potabile în SD, de la stația de tratare până la robinetul consumatorului;
4. temperatura apei;
5. caracteristicile materialului din care este confecționată conducta.

au studiat dinamica reformării bacteriilor în sistemul de distribuție al orașului BRUSSELS.

Punctele de prelevare au fost stabilite la diferite distanțe în SD, de la ieșirea din stația de tratare. S-a determinat conductivitatea pentru a determina originea apei în fiecare punct de prelevare. Temperatura apei, de asemenea favorizează identificarea originii apei. Apa de suprafață are variații mai mari de temperatură de-a lungul anului, decât apa subterană. Rezultatele arată și că temperatura apei crește cu timpul de staționare în SD. Această creștere este observată în timpul verii la apa subterană, iar în toamnă la apa de suprafață.

Valorile BDOC la ieșirea din stația de tratare au un interval larg de variație de-a lungul anului. Cele mai mari valori ale BDOC au fost înregistrate vara, când temperatura apei a atins valori maxime. Probele de apa subterană în SD au avut o valoare medie a BDOC mai mică decât cele de apa de suprafață din SD.

S-a determinat și cantitatea de biomasă bacteriană în suspensie. Aceasta a avut valori maxime în timpul verii, când temperatura apei și concentrația de BDOC sunt mari. Concentrația de biomasă în suspensie a avut valori foarte mici în apa subterană.

Calitatea și originea apei distribuite au un mare impact asupra dinamicii bacteriene în SD. Calitatea bacteriană a apelor de suprafață și a celor mixte au fost cele mai afectate. Fără a cunoaște timpul de staționare a apei și evoluția caracteristicilor apei din SD (proporția amestecului apelor de diferite origini, valoarea BDOC, concentrația clorului liber rezidual) este dificil de a afla exact care parametru are impactul cel mai mare asupra reformării populației bacteriene în SD. La concentrații ale clorului liber rezidual sub 0,07 mgCl₂ /l și la valori ale BDOC mai mari de 0,25 mgC /l în cazul apelor de suprafață au apărut probleme legate de reapariția bacteriilor în SD. În cazul unui amestec de ape (suprafață și subterană) este favorizată creșterea bacteriilor la capetele SD unde nu este consum.

Timpul de staționare al apei și scăderea concentrației clorului liber rezidual au efecte conjugate. Problema reformării bacteriilor în SD este amplificată vara, când valoarea BDOC și temperatura apei ating valorile cele mai ridicate. Consumul de BDOC, în strânsă legătură cu reformarea bacteriană, este proporțională cu valorile de BDOC la ieșirea din stația de tratare.

Ca acțiune corectivă a acestei situații nedorite, s-a sugerat implementarea unei etape de filtrare biologică pe cărbune activ granular, care are rolul de a reduce valoarea BDOC a apei de suprafață distribuite, sub valoarea de 0,25 mg C/l. Aceasta va reduce și necesarul de clor al apei tratate, ajutând astfel la menținerea unei concentrații mai mari de 0,07 mgCl₂ /l în SD. Concentrația dioxidului de clor și a produșilor săi secundari formați în orice punct particular din sistemul de distribuție sunt rezultatul unei serii ciclice complexe de reacții ce presupun formarea ClO₂, reducerea la ClO₂⁻ și/sau formarea de ClO₃⁻, și apoi ClO₂ se reformează când clorul liber oxidează ClO₂⁻.

Dioxidul de clor în sistemul de distribuție reacționează, producând mirosuri nedorite, cum ar fi “miros de urină de pisică”, “clor”, “petrol”, “kerosen”, în casele consumatorilor. Raportări ale gustului și mirosului apei în sistemul de distribuție atunci când se utilizează dioxid de clor la dezinfecția apei, au fost găsite deja în 1940 când s-a raportat un gust de kerosen în sistemul de distribuție al Massachusetts. Gustul oxidării a fost atribuit dioxidului de clor, și ca urmare a desprinderilor de nămol de pe conductele sistemului de distribuție, care au antrenat combustibilul avioanelor (kerosenul), care s-a infiltrat în stația de tratare a apei cu mulți ani în urmă în urma unui accident. Cauza actuală a mirosului de “kerosen”, care rezultă de fapt în urma reacției dintre organicele volatile prezente în aerul încăperii locuinței și dioxidul de clor volatilizat de la robinet. Cea mai comună sursă de compuși organici volatili care sunt precursori ai mirosurilor neplăcute este tâmplăria (tapetarea) dar și vopselele, săpunurile lichide ce conțin hidrocarburi. S-a făcut o legătură între cele mai multe reclamații referitoare la miros și redecorări interioare ale caselor (tâmplăria, tapetarea pereților, zugrăvirea pereților etc.). Mirosurile pot fi îndepărtate fie prin substituirea cu moncloramina a clorului în sistemul de distribuție al apei, fie prin îndepărtarea ClO₂⁻ la stația de tratare înaintea clorinării sistemului de distribuție.

Rolul temperaturii, a clorului și a materiei organice în producerea de produși de coroziune ai cuprului în ape cu duritate mică (moi):

Cuprul metalic este în mod obișnuit folosit ca material de confecționat țevi, relativ rezistent la coroziune. Oricum, apele moi, cu alcalinitate mică, produc produși secundari de coroziune ai Cu, care eliberați în apa potabilă cauzează abateri de la limitele impuse de lege (EPA) pentru Cu și Pb, precum și probleme în apa uzată .

Temperatura, clorul, materia organică naturală și substanțele microbiene, sunt printre factorii cei mai frecvent citați ca influențând coroziunea Cu în apele moi.

Concluzia studiului a fost că:

- eliberarea produșilor de coroziune ai cuprului într-o apă potabilă sintetică a fost mai mare la pH=7,0 decât la pH=9,5. Un procent mare de cupru a fost sub formă de particule la pH=9,5 față de 7,0.
- Comparativ cu 4, 20, 24 °C o temperatură de 60 °C stimulează coroziunea cuprului. Țevile la 60 °C eliberează cel mai mare procent de cupru particule.
- O doză de clor = 0,7 mg/l, crește coroziunea cuprului la pH=9,5 în 6 luni, la tostate experimentele și fiecare din temperaturi dar nu crește corozinua când pH=7,0.
- Cu câteva excepții coroziunea cuprului în prezență de substanțe organice a fost mai mare la 60 °C decât la 20 °C și, la pH=7,0 mai mare ca la pH=9,5. În prezența alginatului, gumei xanthan și NOM solubil, cuprul eliberat a fost 100% solubil.
- În toate cazurile cu o singură excepție, prezența materialelor organice crește eliberarea produșilor de coroziune ai cuprului. Într-un singur caz (gumă xanthan, pH=7,0 la 20 °C) eliberarea de subproduși de coroziune descrește, dar aceasta a fost atribuită îndepărtării oxigenului dizolvat datorită activității microbiene.
- În toate cazurile, materialul organic a avut un efect inddezirabil în calitatea apei potabile, crescând cuprul sau scăzând activitatea microbială.

2.2.8. AVANTAJE ȘI DEZAVANTAJE ALE UTILIZĂRII DIOXIDULUI DE CLOR

AVANTAJELE FOLOSIRII ClO₂

ClO₂ face parte din noua generație de dezinfecțanți. Este folosit în multe alte domenii: domeniul medical, tratare antiseptică, domeniul alimentar, în industria hârtiei și a celulozei, industria fibrelor textile ca și înălbitor, la purificarea apei, precum și la tratarea apelor reziduale.

Tăria și selectivitatea înaltă, fac ca ClO₂ să fie foarte util la oxidarea și dezinfecția apei potabile, mai ales datorită faptului că spre deosebire de utilizarea Cl₂, ClO₂ nu reacționează cu compușii apei, în consecință nu se formează produșii secundari nedorți, ca de ex. THM, HAA.

Ca și cele mai importante avantaje ale utilizării ClO₂ se numără:

- dioxidul de clor reacționează mai rapid și mai complet decât alți oxidanți;
- doar dioxidul de clor nu duce la formarea sulfului coloidal. Peroxidul de hidrogen, permanganatul de potasiu și clorul, toate necesită un exces de oxidant și un pH bazic pentru a împiedica formarea sulfului;
- nu formează clorura de cianogen;

- ClO_2 este mult mai eficient decât Cl_2 și cloraminele în inactivarea virușilor *Cryptosporidium* și *Giardia*;
- ClO_2 oxidează fierul, manganul, sulfurile;
- ClO_2 poate să îmbunătățească procesul de clarificare a apei;
- ClO_2 controlează gustul și mirosul rezultat datorat prezenței algelor și a vegetației în descompunere și, de asemenea, controlează compușii fenolici;
- în condiții adecvate de sinteză (fără exces de Cl_2) compuși de tipul DBP (halogen substituiți) nu se formează;
- ClO_2 este ușor de obținut;
- Proprietățile sale biocide nu sunt influențate de pH.

DEZAVANTAJELE FOLOSIRII ClO_2 :

- produșii secundari rezultați sunt cloritul și cloratul ;
- o eficiență redusă a generatorului de dioxid de clor poate aduce un aport de clor la alimentarea cu dioxid de clor, care este precursorul formării compușilor DBP ;
- dioxidul de clor gazos este exploziv, de aceea el nu poate fi transportat și trebuie produs « on site » ;
- dioxidul de clor se descompune ușor la lumină.

2.3. CLORAMINELE

Tratarea apelor cu cloramine are drept scop reducerea concentrației microbiene în limite admise. Cloraminele, monocloramina (NH_2Cl), dicloramina (NHCl_2) și triclorura de azot (NCl_3) se formează prin combinarea clorului cu amoniacul în apă. În ultimii ani, multe uzine de tratare a apei în scop potabil au adoptat cloraminarea, pentru dezinfecția apei în scop potabil. De exemplu, aproximativ 20% din toate uzinele de tratare a apei din SUA utilizează acum cloraminele ca dezinfectant rezidual, pentru încadrarea în normativele privind concentrațiile trihalometanilor.

În procesul de tratare a apei prin cloraminare, dezinfectantul preferat este monocloramina. Formarea dicloraminei și triclorurii de azot este evitată, datorită consumului mare de clor și în același timp prezența acestor cloramine creează probleme de gust și miros. Distribuția compușilor clorigeni (clorul liber și cele trei cloramine) în fazele procesului de tratare la breakpoint este influențată de raportul masic clor : amoniac, pH și încărcarea organică a probelor de apă. În lucrare este efectuată analiza acestor parametri pentru probe de apă de suprafață.

Formarea cloraminelor și distribuția clorului liber în probe de apă de suprafață este determinată de parametrii : raportul masic clor : amoniac, pH, încărcarea organică a probelor de apă. Din analiza curbelor de breakpoint, a rezultat că prezența compușilor organici din probele de apă de suprafață duce la micșorarea concentrațiilor clorului liber și cloraminelor comparativ cu cele determinate în soluții martor, de apă distilată.

Spectrele de absorbție ale probelor de apă tratate cu clor și amoniac au evidențiat în cea mai mare parte reduceri importante ale intensității absorbanțelor pentru $\text{pH} = 6, 7, 8$, după 24 ore de la amestecul soluțiilor; aceasta este în acord cu reactivitatea clorului în prezența compușilor humici din ape, care se manifesta prin reacții de substituție și adiție, în ambele domenii de pH.

Monocloraminele produc aldehide urât mirositoare, însă necesită timp de reacție mai mare decât în cazul utilizării altor compuși clorigeni și un raport molar monocloramină/aminoacid mai mare.

Cercetările asupra produșilor secundari de dezinfecție s-au desfășurat în principal în ceea ce privește influența acestora asupra sănătății omului, și mai puțin în ceea ce privește natura lor de a produce mirosuri neplăcute. S-au studiat în ultimul timp **aldehidele mirositoare**, ca fiind formate în urma clorinării unor aminoacizi obișnuiți prezenți în apă (ex. izobutilaldehida din valină, isovaleraldehida din leucină, 2-metilbutilaldehida din isoleucină, fenilacetaldehida din fenilalanină) în urma reacției cu 4 dezinfecțanți: clorul liber, monocloramină, dioxid de clor și ozon. Doar clorul liber și monocloramina produc aldehide mirositoare în cantități mari, în condițiile tratării apei. Factorii care influențează producerea aldehydelor sunt: pH, temperatura, timp de reacție, raport molar (dezinfecțant / precursori de aminoacizi). Cea mai mare cantitate de aldehide este obținută cu

clorul liber, la pH=9, raport molar = 1.5, timp de reactie 2h și o temperatură de 20 °C. La pH = 7 s-au obtinut cantități ceva mai mici. În aceste condiții se produce cantitatea maximă de aldehide (% teoretic) pentru fiecare precursor de amoniacid, dupa cum urmează: isobutilaldehida = 66%, 2-metilbutilaldehida = 74%, isobutilaldehida = 85%, fenilacetaldehida = 87%.

Prođușii secundari ai dezinfecției apei au devenit o preocupare majoră în ultimul timp în industria apei, de când s-au descoperit prezența cloroformului și a altor trihalometani în apa de băut. Cum s-a acordat o mai mare atenție acestor produși, s-au găsit și alți produși secundari de dezinfecție, cum ar fi DBP. Produșii de tip DBP s-a aratat că sunt răspunzători de unele boli precum cancerul, defecte genetice la naștere. O mai mică atenție s-a acordat produșilor care produc mirosul apei, în ciuda faptului ca de multe ori mirosul este o evaluare senzorială a consumatorului asupra calității apei de băut.

Aldehidele formate la dezinfecția apei sunt responsabile cu unele probleme create de mirosul apei. Patru aldehide au fost identificate la producerea compușilor DBP prin clorinarea aminoacizilor din apă: isobutilaldehida din valină, isovaleraldehida din leucină, 2-metilbutilaldehida din isoleucină, fenilacetaldehida din fenilalanină. Aceste 4 aldehide sunt de mult timp recunoscute ca odorizante în industria alimentară și prezintă un prag de detecție al mirosului în apa, relativ mic (tabelul 1).

Tabelul 1. Pragul de detecție de miros a aldehydelor din apă.

<i>Aldehida</i>	Prag de detecție miros (μg/l)	Referințe	Evenimentul Edmonton, Canada, 1986	Referințe
Isobutilaldehida	0,9	Guadagni et al., 1963	54	Hrudey et al., 1988
	1,0	Guadagni et al., 1972		
	2,3	Amoore et al., 1976		
Isovaleraldehida	0,15	Guadagni et al., 1963	46	Hrudey et al., 1988
	0,2	Guadagni et al., 1972		
	2,0	Amoore et al., 1976		
2-metilbutilaldehida	12,5	Amoore et al., 1976	134	Hrudey et al., 1988
Fenilacetaldehida	4,0	Buttery et al., 1971		

Aldehidele au fost recunoscute ca fiind substanțe răspunzătoare cu mirosul apei ozonizate. Ele produc un miros mlăștinos al apelor din piscine, care poate fi confundat cu mirosul de clor.

Formarea aldehydelor corespunzătoare a fost studiată prin adaos la N-cloroaminoacizi și N-clororaldehidine. În concordanța cu literatura de specialitate din domeniu, a clorinării compușilor organici cu azot, mecanismul primar de formare a aldehydelor din aminoacizi, începe cu N-clorinarea via transferul de Cl^+ . Transferul de Cl^+ poate apare direct din monocloramine sau acidul hipocloros și via produșilor de hidroliză a monocloraminei la amoniac și produși acid hipocloros. N-cloroaminoacizii formați prin transferul Cl^+ trec prin reacțiile de decarboxilare și declorinare pentru a forma aldehyde, nitrili și N-cloroaldimine.

Conform cercetărilor la concentrații ridicate ale aminoacizilor (între 1,9 – 13,4 mM) cinetica transferului de Cl^+ și preferința pentru una din reacțiile arătate depinde de agentul de dezinfecție folosit (clor liber, monocloramină, dioxid de clor), de raportul molar dezinfectant / aminoacid și de pH.

Reacția aminoacizilor cu monocloramine:

Aldehidele odorizate se formează și în urma cloraminării aminoacizilor, dar în cantități mai mici decât în cazul clorinării. Monocloramina reacționează cu leucina la $\text{pH}=7$, raport molar de 2 și un timp de reacție de 2h, formând isovaleraldehida în proporție de 3%, comparativ cu 60% din reacția cu clorul liber, în aceleași condiții. Această observație poate fi explicată printr-o reacție relativ rapidă a excesului de monocloramină cu aldehidele formate, ducând la formarea de nitrili.

Cea mai mare cantitate de aldehyde se obține pentru raportul monocloramină/aminoacid de 10. Cantitatea de aldehyde crește cu creșterea timpului de reacție, ca și în cazul clorului. pH-ul în schimb a avut o influență mai mare decât în cazul clorului, la un $\text{pH}=7$ obținându-se condițiile cele mai bune pentru formarea isovaleraldehidei.

AVANTAJE ȘI DEZAVANTAJE ALE UTILIZĂRII CLORAMINELOR

Utilizarea cloraminelor, prezintă anumite dezavantaje:

- proprietățile dezinfectante ale cloraminelor nu sunt tot atât de puternice ca ale clorului, ozonului, dioxidului de clor;
- sunt necesari timpi de contact mai mari pentru controlul bactericid decât în cazul clorului; trebuie asigurat un timp de contact suficient pentru convertirea clorului și amoniacului în monocloramină ;
- cloraminele nu oxidează fierul, manganul și sulfurile;

- utilizarea cloraminelor ca dezinfectant secundar, presupune introducerea periodică a clorului liber pentru controlul biofilmelor în sistemele de distribuție a apei;
- excesul de amoniac în sistemul de distribuție, inițiază procesul de nitrificare, în special la capătul sistemului de distribuție, unde sunt concentrații mici de dezinfectant;
- monocloraminele sunt mai puțin eficiente ca dezinfectanți la pH mare, decât la pH mic;
- valoarea maxim admisibilă pentru a nu avea probleme de gust în cazul monocloraminei este de 5,0 mg/l, iar pentru dicloramină 0,8 mg/l și 0,02 mg/l pentru tricloramina ;
- cloraminele nu sunt eficiente contra virușilor și au o eficiență germicidă mai mică.

Cu toate dezavantajele, cloraminele sunt utilizate în multe uzine de tratarea apelor în USA, Canada, Anglia. De ex. departamentul pentru furnizarea apei de la Denver, (Colorado) a introdus pentru dezinfecție clorul și amoniacul în perioada 1916-1917. Necesitatea reducerii conținutului de trihalometani sub nivelul maxim admis și eliminarea de către Agenția pentru Protecția Mediului din USA a restricției asupra utilizării cloraminelor ca dezinfectant primar, sunt factori care au stimulat interesul pentru reanalizarea dezinfecției cu cloramine și aplicarea lor.

2.4. OZONUL

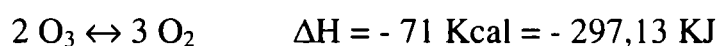
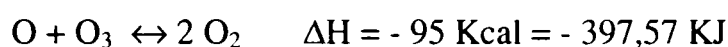
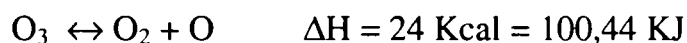
În 1887 Meritens a constatat că aerul slab ozonizat are efect sterilizant asupra apei poluate. În 1893 a fost construită prima uzină de potabilizare, care a folosit ozonul, la Oudshoorn, în Olanda.

Pe baza rezultatelor obținute la Oudshoorn de către cercetătorii francezi, s-a putut aplica ozonizarea în 1906, la uzina "Bon Voyage" din Nisa. Deoarece din anul 1906 procedeul s-a aplicat continuu aici, Nisa este considerată locul de naștere al ozonizării apei în scop potabil.

Ozonul este o formă alotropică a oxigenului. La temperatură și presiune normală este un gaz de culoare violet-deschis. Este toxic acționând asupra organelor respiratorii și asupra sistemului nervos central. Expuneri la doze de 10^3 ppm timp de $\frac{1}{2}$ minute pot fi fatale pentru om. Omul detectează ozonul în atmosferă la concentrații de 0,01 ppm.

Ozonul este un oxidant energetic, fapt relevat de potențialul său de oxidare ridicat (-2,7 V) față de ceilalți agenți de dezinfecție utilizați la tratarea apei, (cum ar fi: - 1,49 V pentru HOCl; -1,36V pentru Cl₂; 0,75 V pentru monocloramină).

Molecula de ozon este instabilă și se descompune ușor, după următorul mecanism:



Efectul total este puternic exoterm, explicându-se astfel explozivitatea ozonului în anumite condiții. În aerul pur și uscat, descompunerea ozonului are loc mai încet, decât în aerul obișnuit, umed și impur, când ozonul dispare foarte repede, datorită acțiunii sale asupra produșilor oxidabili.

Sistemele cele mai reactive față de ozon sunt legăturile alchenice și moleculele nucleofile. Cele mai puțin reactive sunt legăturile C-H, S-H.

În soluții apoase, o parte din ozon reacționează direct cu substanțele dizolvate în apă, reacția fiind selectivă și lentă, iar o altă parte se transformă rapid în radicali liberi OH[·]. Transformarea în radicali OH[·] este inițiată de ionii OH⁻ și decurge cu atât mai rapid cu cât pH-ul este mai ridicat.

Ozonul are următoarele proprietăți folositoare în tratarea apelor:

a). asigură dezinfecția bacteriană și virală:

Ozonul are un efect foarte puternic bactericid și virulicid, care se manifestă într-un domeniu larg de pH și este puțin afectat de temperatură. Pentru a obține aceeași dezinfecție bacteriană, sunt necesare concentrații mai mari din ceilalți oxidanți, sau timp de contact mai mare.

b). acționează asupra metalelor grele:

Metalele prezente în apă sub formă complexată sau necomplexată, sunt aduși de către ozon la o stare de oxidare superioară, la care hidroxizii metalici sunt mai puțin solubili.

Ozonizarea aplicată înainte stocării apei în bazine, reprezintă o bună metodă pentru eliminarea metalelor grele, în special a Pb.

O supraozonizare poate duce la formarea ionilor permanganici solubili, care dau apei o colorație roz. Trebuie să se evite pătrunderea permanganatului în rețeaua de distribuție, datorită toxicității sale și a pericolului depunerii MnO_2 . Clorul nu poate descompune complexii organici ai manganului, fiind necesari oxidanți mai puternici precum O_3 , respectiv ClO_2 .

c). acționează asupra cianurilor, sulfurilor, și azotiților:

Ionii de cianură sunt oxidați la ioni cianat, mult mai puțin toxici, care la anumite valori ale pH-ului hidrolizează, rezultând CO_2 și N_2 .

Ionii sulfură sunt oxidați ușor la sulf, sulfit și în final sulfat, funcție de cantitatea de ozon și de timpul de contact.

Azotiții sunt oxidați foarte rapid prin ozonizare, la azotați.

d). eliminarea amoniacului prin ozonizare:

Pe baza cercetărilor efectuate cu privire la acțiunea ozonului asupra amoniacului din apele reziduale municipale, Singer și Zilli au ajuns la concluzia că amoniacul este oxidat până la azotat, viteza de reacție crescând odată cu creșterea pH-ului, până la $pH = 7 - 9$.

e). acțiunea ozonului asupra culorii apei:

Eliminarea culorii prin ozonizare are loc printr-o transformare a compușilor care determină culoarea apei și nu printr-o distrugere a lor.

f). eliminarea algelor prin ozonizare:

Algele, prin produșii lor secundari de metabolism, reprezintă principala sursă de substanțe cu gust și miros neplăcut. Proliferarea lor deranjează operațiunea de filtrare, prin creșterea frecvenței spălărilor.

g). ameliorarea proprietăților organoleptice ale apei:

Ozonizarea asigură proprietăți organoleptice superioare, acționând asupra compușilor care denaturează aceste proprietăți. Astfel, sunt oxidați ușor fenolii, compușii cu sulf, substanțele humice, etc.

h). acțiunea ozonului asupra substanțelor organice din apă:

Pentru mărirea eficienței ozonizării în eliminarea materiei organice, ea poate fi completată cu o coagulare, filtrare peste nisip sau cărbune activ, sau cu un tratament biologic.

Frecvent se asociază ozonizarea cu o epurare biologică a apei, constând în filtrarea apei peste cărbune activ granulat.

i). acțiunea ozonului în procesul de eliminare a suspensiilor din apă:

O serie de cercetători au arătat că ozonizarea are efect de “microfloculare” a unor substanțe organice din apă, determinând o creștere a turbidității, ceea ce impune introducerea unei faze de filtrare după ozonizare.

Una din explicațiile din acest domeniu este procedeul de micelizare – demicelizare (MD) aplicat apelor cu turbidități medii și care comportă următoarele faze: microfiltrare – micelizare și demicelizare – filtrare rapidă.

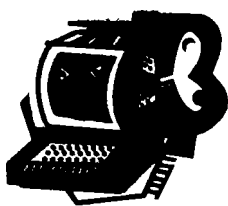
j). ozonizarea ca pretratament pentru procesele biologice:

Deoarece prin ozonizare se mărește biodegradabilitatea compușilor organici și se creează un mediu bogat în oxigen, propice dezvoltării aerobe, care asigură condițiile necesare procesului biologic de nitrificare a amoniacului, s-a introdus o treaptă de ozonizare premergătoare epurării biologice.

k). acțiunea ozonului asupra THM și a precursorilor acestora:

Ozonizarea cu doze mari de ozon, aplicată înaintea clorinării poate distruge precursorii THM-urilor din apă.

Ozonul este folosit la eliminarea precursorilor THM, nu atât pentru efectul lui de eliminare directă a acestora, cât pentru mărirea eficienței altor procedee ca: coagulare, decantare, filtrare.



Capitolul 3. AUTOMATIZAREA ȘI OPTIMIZAREA PROCESELOR TEHNOLOGICE DE TRATARE A APEI ÎN VEDEREA POTABILIZĂRII.

3.1. Conceptul de automatizare. [1,54,55,56,57,58,59,60]

Automatizarea unui proces tehnologic constă în dotarea instalației tehnologice cu anumite echipamente tehnice speciale în vederea efectuării automate a operației de conducere a acestuia în condiții prestabilite.

Principalele operații impuse de automatizare sunt:

- măsurarea sau determinarea prin calcul a principalelor variabile a procesului condus;
- semnalizarea depășirii anumitor limite de către anumite variabile ale procesului;
- reglarea la o anumită valoare, constantă sau modificabilă, a uneia sau a mai multor variabile supuse influenței perturbațiilor;
- modificarea programată a unor variabile;
- modificarea sau menținerea unor rapoarte determinate între anumite variabile ale procesului;
- menținerea unor variabile sau funcții de variabile la o valoare extremă maximă sau minimă;
- protecția instalației în caz de avarie sau pericol.

Automatizarea poate fi implementată în numeroase variante de realizare, funcție de următorii parametri:

- natura procesului automatizat;
- gradul de cunoaștere respectiv cantitatea de informații avută la dispoziție referitoare la procesele tehnologice respective;
- echipamentele tehnice puse la dispoziție de firmele producătoare;
- gradul de pregătire profesională a personalului de proiectare și de exploatare.

Indiferent de varianta de realizare întotdeauna automatizarea este și o problemă de optimizare. Când se implementează o operație de automatizare trebuie să fie aleasă soluția optimă de automatizare, trebuie să fie alese echipamentele tehnice optime pentru procesul tehnologic respectiv și trebuie să se aleagă operarea optimă a echipamentelor tehnice alese.

Automatizarea reprezintă în ultimă instanță cea mai înaltă treaptă de conducere care poate să asigure performanțe ridicate pentru procesul condus.

Automatizarea se definește ca operația de introducere într-un flux tehnologic a unor echipamente speciale cu scopul de a realiza conducerea procesului respectiv.

Procesul (P) este instalația tehnologică sau utilajul asupra căruia se realizează operația de automatizare. Procesul este caracterizat prin una sau mai multe variabile măsurabile care trebuie menținute la o anumită valoare modificabilă după anumite legi prestabilite.

Dispozitivul de automatizare (DA) sau de conducere (DC) este ansamblul echipamentelor care se atașează procesului în vederea realizării operației de automatizare.

Sistemul automat (SA) este ansamblul alcătuit din proces și dispozitivul de automatizare:

$$SA = P + DA$$

Elementul de reglare (ER) este orice element component din cadrul sistemului automat în interiorul căruia se transmite o anumită informație. Elementul de reglare prezintă o variabilă de intrare, i , care este de obicei o variabilă independentă și o variabilă de ieșire, e , care este o variabilă dependentă. Elementul de reglare stabilește o anumită dependență în regim static și dinamic între cele două variabile de intrare și de ieșire. Schema bloc a unui sistem automat este prezentată în figura 1.

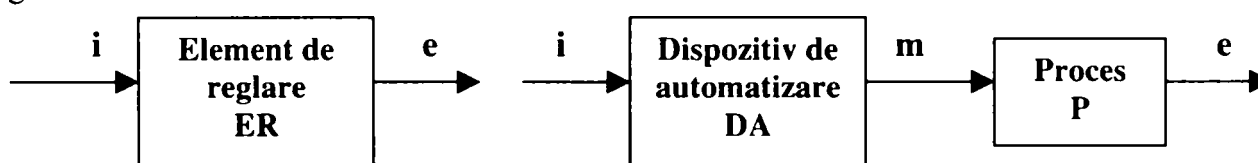


Figura 1. Schema bloc a unui sistem automat.

Sistemul se definește ca un ansamblu de elemente aflate în interacțiune, caruia îi sunt specifice, o anumită organizare și un anumit scop. Interacțiunile din interiorul unui sistem reprezintă fluxuri de masă, energie sau informații. Ceea ce nu aparține unui sistem este numit mediu înconjurător sau mediu exterior. Între sistem și mediul exterior există de regulă schimburi permanente de masă, energie sau informație. Fluxurile care intră sau ies din sistem sunt utilizate drept comenzi.

Comenzile și perturbațiile asociate unui sistem reprezintă mulțimea variabilelor independente numite și *variabile de intrare* (i). Mărimile asociate calității produselor și uneori cantității acestora reprezintă mulțimea variabilelor dependentă, respectiv *variabile de ieșire* (e).

Autoreglarea este proprietatea internă a sistemului de a-și menține starea curentă egală cu o anumită stare de referință fără nici o intervenție din afara sistemului. Toate sistemele automate care au conectat dispozitivul de automatizare în opțiție cu procesul sunt sisteme cu autoreglare sau sisteme de reglare automată (SRA). Variabila de intrare este uneori denumită și valoare prescrisă sau valoare dorită (x_p), iar variabila de ieșire, mărime reglată sau parametru reglat (x). În figura 2. este prezentată schema bloc a unui sistem de reglare automată.

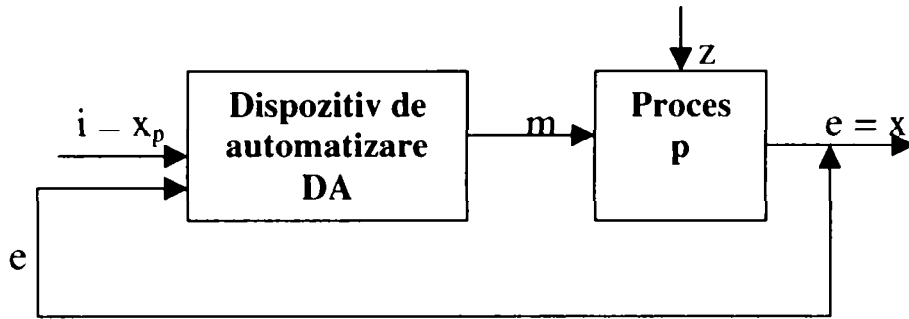


Figura 2. Schema bloc a unui sistem de reglare automată.

Mărimea fizică prin intermediul căreia dispozitivul de automatizare acționează asupra procesului poartă numele de *mărime de execuție (m)*.

Principal, dispozitivul de automatizare este alcătuit din trei părți:

- elementul de măsurare (*M*), este partea dispozitivului de automatizare care vine în contact direct cu procesul, urmărind în mod continuu variația variabilei de ieșire.
- regulatorul sau elementul calculator (*R*) este un microcalculator, care calculează abaterea (*i-e*) și prelucrează matematic această abatere după o anumită ecuație de dependență.
- elementul de execuție (*E*) este partea dispozitivului de automatizare care acționează direct asupra procesului prin modificarea mărimii de execuție.

Schema bloc a dispozitivului de automatizare este prezentată în figura 3.

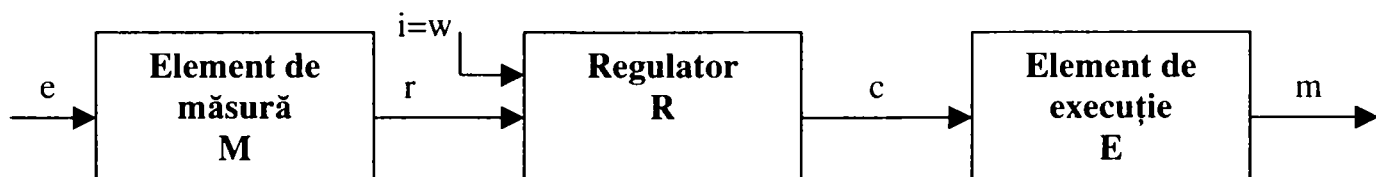


Figura 3. Schema bloc a dispozitivului de automatizare.

Variabila de ieșire a elementului de măsurare poartă numele de *mărime de reacție (r)*. Variabila de ieșire a regulatorului este *mărimea de comandă (c)*. Variabila de intrare pentru întregul sistem sau pentru regulator poartă numele de *mărime de referință (w)*. Variabila de ieșire a elementului de execuție, care acționează direct asupra procesului poartă numele de *mărime de execuție (m)*.

3.2. Conceptul de optimizare. [1,54,55,57,58,59,60,61]

A optima înseamnă a găsi într-o problemă sau o situație de decizie, soluția care, dintr-un anumit punct de vedere prestabilit este cea mai avantajoasă dintre toate soluțiile posibile.

Astfel, optimizarea poate fi definită ca modalitatea de determinare și realizare a unei stări speciale a unui sistem dat, care este cea mai favorabilă dintr-un anumit punct de vedere.

Practic, obiectivul optimizării constă în determinarea modului de acțiune și tipul de acțiune care trebuie să aibe loc asupra unui sistem dat, cu scopul obținerii celui mai favorabil rezultat din punct de vedere calitativ și tehnico-economic.

Din aceste definiții rezultă următoarele:

1. Pentru realizarea optimizării este necesar ca în problema analizată să existe mai multe soluții posibile, dintre care va fi aleasă cea mai bună. Dacă se pune problema proiectării sau exploatării unui sistem tehnic, condiția de mai sus presupune că în sistemul respectiv există niște variabile disponibile, care pot lua după dorință una sau mai multe valori posibile. Acestea poartă numele de **variabile de decizie**. Numărul variabilelor de decizie într-o problemă de optimizare dă dimensiunea problemei respective.
2. Este necesar să se definească riguros un anumit punct de vedere prin care se realizează optimizarea. Acest punct de vedere, trebuie să poată lua forma unei variabile, funcție sau funcționale pentru a putea aprecia eficiența diferitelor soluții posibile, respectiv a diferitelor seturi de valori date variabilelor de decizie.

Punctele de vedere care permit aprecierea și chiar măsurarea eficienței diferitelor soluții poartă numele de **criteriu de optimizare**. El este exprimat sub forma unei variabile, funcții sau funcționale și poartă numele de **funcție scop** sau **funcție obiectiv**.

În orice problemă de optimizare se cere stabilirea acelor valori ale variabilelor de decizie care asigură, după caz, valoarea cea mai mare sau cea mai mică a criteriului de optimizare. Deci, orice problemă de optimizare este o problemă de **extrem**.

Ansamblul acelor valori ale variabilelor de decizie care asigură valoarea optimă (cea mai mare sau cea mai mică cu putință) a criteriului de optimizare poartă numele de **politică optimă** sau **soluție optimă**.

3. Optimizarea este un caz particular al perfecționării sau îmbunătățirii unui sistem și anume, perfecționarea sau îmbunătățirea maxim posibilă.

În problema de optimizare intervin întotdeauna restricții care fac ca soluția optimă să se poată găsi numai într-o anumită porțiune din spațiul n – dimensional al variabilelor de decizie, numit **domeniu admisibil** sau **domeniu de căutare**.

Varietatea și complexitatea funcțiilor scop și a restricțiilor care pot interveni au dus la elaborarea unui număr mare de metode sau tehnici de optimizare. Aceste metode se împart în patru mari clase:

- **Metoda enumerării exhaustive**, constă în calcularea funcției scop pentru un număr mare de valori ale vectorului de decizie x ($x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_N$) unde x_i sunt variabile de decizie. Este o metodă care, datorită volumului mare de calcul se utilizează destul de rar.

- **Metodele clasice de optimizare**, sunt aplicabile în principiu, la funcții scop definite, continue și derivabile. Metodele se lovesc de dificultăți crescânde pe măsură ce crește numărul variabilelor de decizie și al restricțiilor.
- **Metode numerice** numite și **de căutare directă** sau de “cățărare pe deal”. Aceste metode reprezintă experimente numerice planificate prin care se învințează pas cu pas, prin îmbunătățiri succesive, spre extremul căutat.
- **Metode de programare**, care sunt metode de mare eficiență care presupun, de regulă, utilizarea calculatoarelor numerice.

În concluzie, fazele optimizării sunt:

1. Elaborarea modelului matematic al sistemului.
2. Construirea funcției scop sau a funcției obiectiv, care este expresia analitică a criteriului de optimizare pe care l-am ales, ea arătând dependența dintre mărimea a cărei valoare trebuie adusă la optim și variabilele modelului matematic.
3. Efectuarea calculelor necesare pentru determinarea efectivă a optimului prin calcul diferențial clasic, prin metoda de căutare numerică a optimului, prin metoda de programare.
4. Aplicarea soluției pe sistem și verificarea rezultatului obținut.

3.3. Modelul matematic al unui proces. [61,86,87]

Modelul matematic al unui proces este un ansamblu de relații matematice, ecuații și inecuații care caracterizează interdependența dintre parametrii constructivi și funcționali ai sistemului. Existența inecuațiilor în model se datorează unor restricții cu caracter fizico-chimic, tehnologic sau constructiv.

Probleme care se pun la elaborarea unui model matematic sunt următoarele:

- este necesar să descriem interdependențele dintre variabile în regim dinamic sau ne putem limita la regimul staționar;
- ce considerații tehnico-economice trebuie avute în vedere;
- la elaborarea modelului matematic vom folosi legile fizico-chimice care guvernează procesul sau vom stabili ecuațiile pe cale experimentală;
- care va fi criteriul de apreciere a calității modelului;
- cum vom folosi cunoștințele care le avem despre proces, cum vom dobândi cunoștințele care ne lipsesc;
- cum vom simplifica relațiile;

Modelele matematice se pot clasifica după:

1. modul de modificare a variabilelor procesului:

- Modele matematice cu parametrii distribuiți, dacă variabilele procesului se modifică atât în timp cât și în spațiu sau dacă modificarea are loc doar în spațiu, dar pe mai mult de o singură dimensiune. Aceste metode se prezintă sub forma unor ecuații diferențiale cu derivate parțiale.
- Modele matematice cu parametrii concentrați, dacă variabilele procesului nu se modifică decât în timp. Aceste modele se prezintă sub formă de ecuații diferențiale ordinare.

2. modul de deducere al relațiilor dintre variabile.

- modele analitice, bazate pe ecuații de conservare;
- modele experimentale sau empirice bazate pe corelarea statistică a datelor experimentale;
- modele mixte deduse parțial analitic și parțial experimental.

Dacă modelul matematic (elaborat pe baza legilor fizico-chimice care guvernează procesul) este folosit pentru conducerea procesului cu calculatorul atunci este de dorit ca structura lui să fie cât mai simplă, în caz contrar, calculatorul ar pierde prea mult timp pentru rezolvarea ecuațiilor. Din acest motiv se face liniarizarea și reducerea ecuațiilor pentru obținerea unor ecuații diferențiale ordinare. Coeficienții ecuației modelului matematic se vor obține din prelucrarea datelor experimentale.

În figura 4 este prezentat procesul de estimare a parametrilor modelului. Această estimare se poate face doar dacă este cunoscută structura modelului, acest model fiind valabil doar în limitele în care au fost modificate variabilele. De obicei calculul parametrilor se face pe baza unui criteriu de eroare, de cele mai multe ori fiind folosită de cele mai multe ori fiind folosită eroarea medie pătratică.

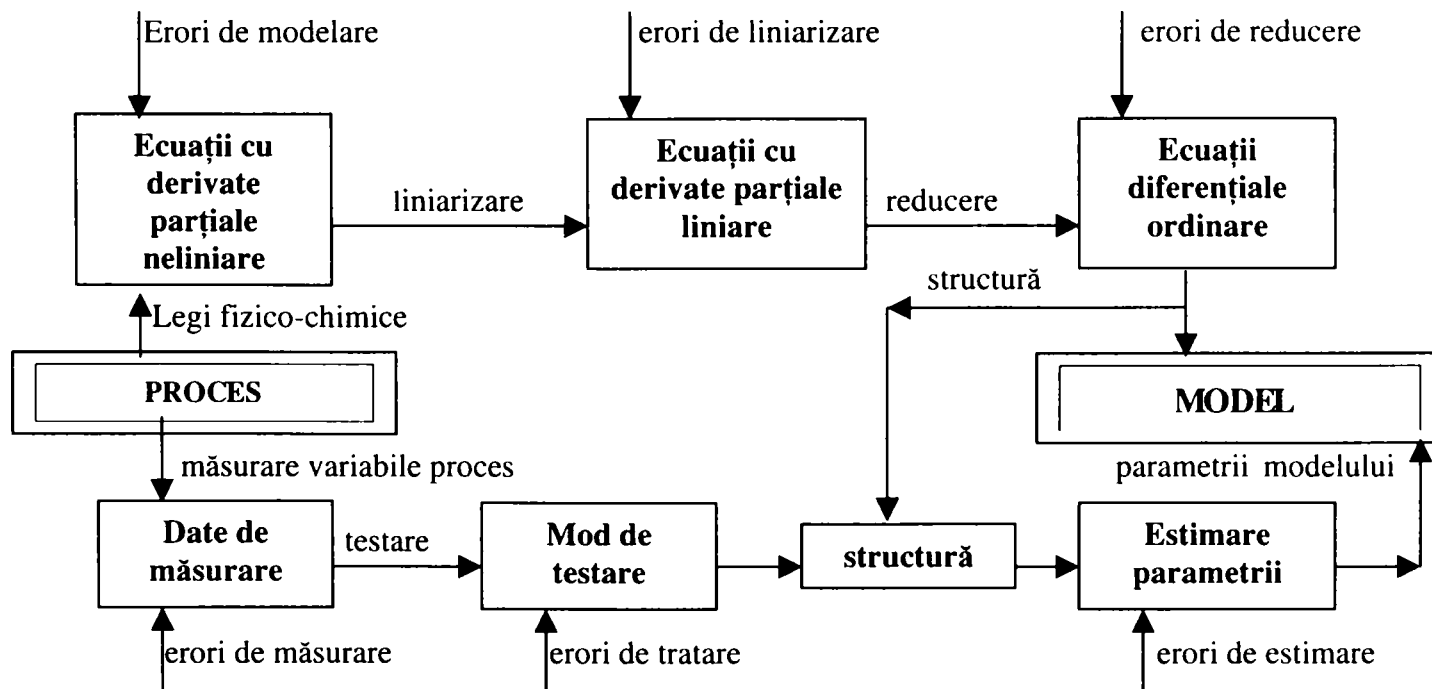


Figura 4. Corelarea dintre cunoștințele teoretice și experimentale în elaborarea modelului matematic.

De-a lungul timpului mulți cercetători au folosit datele privind calitatea apei râurilor pentru obținerea unor modele matematice care să determine doza de coagulant necesară tratării apelor din diferite surse în vederea potabilizării.

Cei mai importanți au fost Hernerbring (1987), Bazer-Bachi și colaboratorii (1990), Ellias și colaboratorii (1991), Girou și colaboratorii (1992), Ratnaweera și Blom (1995). Modelele acestora au fost complexe, complexitatea modelului fiind în funcție de numărul parametrilor utilizați pentru stabilirea dozei de coagulant.

Procedura lui Hernerbring (1987) de ex., s-a bazat pe concentrația acizilor humici din apa brută (absorbanța 254 nm) și măsurarea turbidității după adăugarea coagulantului, modelul rezultat fiind o ecuație linară care poate înlocui metoda JarTest.

În concluzie putem spune că, construirea unui model matematic pentru determinarea dozei optime este influențată de o mare varietate de parametrii, de care trebuie sau nu să se țină seama, funcție de calitate sursei și tehnologia existentă. Astfel putem puncta următoarele:

- parametrii de calitate a apei brute din anumite surse nu variază semnificativ;
- unii parametrii necesită doze mari de dezinfectant alții nu, influența minoră a unor parametrii poate fi inclusă sau nu în construirea modelului;
- deoarece unii parametrii sunt dificil de determinat în mod curent ei nu se vor introduce în model.

3.4. Erori în analiza chimică [86,87]

a). Erori sistematice și erori întâmplătoare (aleatoare)

Erori sistematice sunt acele erori care se produc întotdeauna într-un anumit sens. De exemplu, valorile găsite la măsurătorile repetate sunt întotdeauna mai mari (sau mai mici) decât valoarea reală.

Principalele categorii de erori care pot afecta analizele chimice sunt: erori legate de neomogenitatea materialului de analizat, erori de măsură, respectiv erori legate de balanța analitică, de aparatele indicatoare optice, electrochimice, sau de altă natură, apoi de pipete, biurete, baloane cotate, etc, și erori legate de reacția chimico-analitică folosită.

Din toate aceste trei categorii se pot produce atât erori sistematice cât și erori întâmplătoare.

Erorile sistematice se datoresc unor cauze care pot fi descoperite și odată descoperite pot fi eliminate. Ele pot fi cauzate de: prelevarea unor probe nereprezentative din materialul analizat neomogen, imperfecțiunea sau dereglarea unui aparat, prezența unor impurități în reactivi, solubilitatea prea mare a precipitatului folosit pentru separarea componentului determinat, concentrația incorect stabilită a reactivilor etalon, etc.

Erorile întâmplătoare (aleatoare) se datoresc faptului că, dacă este posibilă menținerea constantă a unui anumit număr de factori care acționează asupra rezultatului operației avută în vedere, o înfinitate de alți factori scapă posibilității de a fi stăpâniți și provoacă diferențele constatate între măsurători. Erorile întâmplătoare se produc și într-un sens și în celălalt. Fiecărei erori produse într-un sens, în cazul unui număr foarte mare de măsurători îi corespunde o eroare egală și de semn contrar. Deci, în cazul unui număr foarte mare de determinări repetate, erorile întâmplătoare se anulează.

În timp ce erorile sistematice sunt relativ mai mari, erorile întâmplătoare sunt relativ mai mici. Erorile întâmplătoare nu depășesc - practic - o anumită valoare rămânând cuprinse între anumite limite, în funcție de natura probei de analizat, aparatura și utilajul folosit, procedeu, reacția utilizată, operator, etc.

La o analiză mai atentă se observă că există o anumită întrepătrundere între erorile sistematice și cele întâmplătoare și trebuie precizate condițiile în care se face definirea situației.

b). Exactitatea și precizia mărimilor.

Se presupune despre o serie de determinări repetate că aceasta este *exactă*, dacă diferența dintre media aritmetică a determinărilor și valoarea reală este cât mai mică posibil.

În ceea ce privește *precizia* determinărilor repetate, diferența dintre valorile găsite trebuie să fie cât mai mică posibil.

Exactitatea (justețea) este dată de apropierea dintre media aritmetică a determinărilor și valoarea reală, iar **precizia (fidelitate)** este dată de reproductibilitatea bună, de gruparea strânsă, împrăștierea mică a valorilor. Precizia se apreciază prin abaterea standard.

Exactitatea depinde de erorile sistematice, iar precizia de erorile aleatoare.

c). Eroarea absolută și eroarea relativă.

Compararea rezultatului găsit (o singură determinare, sau media mai multor determinări) cu valoarea reală, se face în mod uzual exprimând eroarea absolută și eroarea relativă.

Eroarea absolută ϵ_A este diferența dintre valoarea adevărată a unei mărimi μ și valoarea obținută prin măsurare (determinare) x : $\epsilon_A = \mu - x$

Eroarea relativă ϵ_R este raportul dintre eroarea absolută și valoarea adevărată:

$$\epsilon_R = \frac{\mu - x}{\mu}$$

3.5. Instalații de cercetare și de mic tonaj. [59,60,113,114,115,116]

Instalația de cercetare trebuie să confirme cu o anumită eroare o anumită lege sau un anumit fenomen care are loc în interiorul său. Pentru aceasta instalația de cercetare trebuie să prezinte anumite caracteristici statistice, metrologice, tehnice și dinamice.

Instalațiile de cercetare și de mic tonaj sunt similare instalațiilor uzinale deci ele funcționează având la bază una din cele două legi general valabile pentru categoria de sistem.

Legea reglării după abatere, exprimă faptul că un sistem își compară în permanență starea lui curentă cu o stare de referință și acționează în vederea eliminării diferenței dintre cele două stări, a abaterii ivite. Abaterile care intervin în starea sistemului își au cauzele în mediul în care se află sistemul, mediu ce acționează asupra sistemului prin așa numite *mărimi de perturbație* (z). În procesul complex de înlăturare a abaterii ivite, sistemul va atinge în final o nouă stare staționară caracterizată printr-o înlăturare completă sau parțială a abaterii.

Legea reglării după perturbație, exprimă faptul că anumite sisteme pe baza observării continue a perturbațiilor la care sunt expuse, iau măsuri de compensare a efectului acestora imediat ce le sesizează, modificându-le în așa fel încât starea curentă a sistemului să nu se abată de la starea de referință (în acest caz este necesară cunoașterea unei relații matematice).

La modul general orice problemă de cercetare poate fi rezolvată din punct de vedere teoretic prin simulare pe calculator cu ajutorul unor programe existente și elaborate de către firme de tradiție.

Simularea pe calculator are la bază modelele matematice ale instalațiilor simulate, în care se fac o serie de aproximări prin impunerea unor condiții de limitare pentru parametrii.

Orice cercetare teoretică indiferent de domeniul în care este efectuată nu este recunoscută științific decât dacă ea este verificată prin cercetarea aplicată. Acesta este motivul pentru care nu se poate renunța la instalațiile de cercetare propriu-zise respectiv la instalațiile de mic tonaj.

De cele mai multe ori în instalația de cercetare se pune problema de a verifica practic o anumită ipoteză teoretică, referitoare la un anumit fenomen, la o anumită reacție sau la comportarea unui echipament. În ultimă instanță problema studiului se rezumă la urmărirea în timp a variației unui parametru reprezentativ pentru modelul matematic ce caracterizează fenomenul studiat.

Instalația de cercetare trebuie să se mențină la parametrii constanți atunci când apar mărimi de perturbație și să măsoare parametrul reprezentativ care interesează sau reflectă fenomenele luate în discuție, cu o anumită precizie, ea trebuind să confirme cu o anumită eroare o anumită lege sau un anumit fenomen care are loc în interiorul său. Prin urmare, ca aceste instalații de cercetare să poată face acest lucru cu o precizie ridicată este necesară automatizarea lor.

Orice instalație de cercetare trebuie să prezinte patru tipuri de caracteristici, și anume:

1. caracteristici statice

- domeniul de măsură;
- domeniul de supraîncărcare a instalației;
- limita de siguranță;

2. caracteristici metrologice

- precizia, reflectă gradul de exactitate a rezultatului tuturor măsurătorilor în raport cu valorile reale a parametrilor. De precizia funcționării instalației de cercetare depinde precizia cu care se efectuează cercetarea respectiv precizia cu care este verificată o anumită problemă teoretică.
- Justețea se referă la faptul că în orice moment instalația de cercetare trebuie să dea rezultate cât mai apropiate de valoarea parametrilor măsurați în interiorul ei;
- Fidelitatea, se referă la faptul de a prezenta variații cât mai mici a rezultatelor cercetării la măsurarea repetată a mărimilor ce interesează în condiții identice de masurare;
- Sensibilitatea, redă modul în care instalația de cercetare răspunde la influența mărimilor perturbatoare;
- Reproductibilitatea, proprietatea instalației de cercetare de a oferi în condiții identice rezultate identice. Reproductibilitatea este unul din indicatorii care precizează gradul de precizie a cercetării.

3. Caracteristici tehnice

- stabilitatea, constă în menținerea caracteristicilor metrologice constante în timp.
- Inerția, reflectă modul în care instalația de cercetare rasupaunde de influența factorilor perturbatori;
- Generalitatea este caracteristica care se referă la faptul că pe baza determinărilor experimentale, pentru o anumită problemă de cercetare, rezultatul cercetării se poate extrapola și pentru cazuri generale;
- Fiabilitatea, caracteristica instalației de cercetare care se exprimă prin probabilitatea ca aceasta să-și îndeplinească funcția impusă în anumite condiții dinainte stabilite pe întreaga perioadă de cercetare. Ea se exprimă prin alte două caracteristici: mentenabilitatea (se exprimă prin probabilitatea ca instalația de cercetare să poată fi supravegheată, întreținută și reparată într-o anumită perioadă de timp) și disponibilitatea (adică, instalația de cercetare să fie în stare de funcționare în orice moment în perioada propusă pentru desfășurarea cercetării).

4. Caracteristica dinamică

În practică, pentru alegerea metodei de automatizare a instalației de cercetare trebuie cunoscută foarte bine comportarea dinamică a acesteia.

Instalațiile de cercetare sunt descrise celș mai bine prin așa numita comportare la transfer care se referă la: comportarea statică (comportare în regim staționar a instalației respective, când mărimile de intrare și ieșire sunt constante în timp) și comportarea dinamică (comportare în regim

dinamic a instalației respective, care este descrisă de o ecuație de dependență între variația în timp a mărimii de ieșire și a celei de intrare).

Comportarea dinamică a unei instalații de cercetare se poate determina cel mai ușor pe cale experimentală când se utilizează semnale tip pentru variația mărimii de intrare $I(i(t))$. Ca rezultat a unui anumit de variație a mărimii de intrare se modifică și variabila de ieșire E . Variația mărimii de ieșire în timp se numește răspunsul acesteia al un anumit tip de variație a mărimii de intrare. Cele mai utilizate tipuri de variații a mărimii de intrare sunt:

1. **Semnalul impuls**, constă în creșterea sau decșreșterea bruscă a mărimilor de intrare urmată de revenirea tot atât de bruscă la valoarea inițială.
2. **Semnalul treaptă**, constă în variația în salt a mărimii de intrare după care aceasta rămâne constantă la noua valoare.
3. **Semnalul rampă**, constă în creșterea sau scăderea cu viteză constantă a mărimii de intrare.
4. **Semnalul frecvență**, constă într-o variație continuă sinusoidală a mărimii de intrare, această variație impunând cu timpul și mărimi de ieșire a oscilației de amplitudini constante, dar cu o anumită întârziere față de oscilațiile mărimilor de intrare. Această întârziere denotă existența unui defazaj între cele două oscilații. La ieșire se obține aceeași frecvență a oscilației, amplitudinea oscilației fiind în funcție de frecvență.

3.6. Elaborarea planului de automatizare pentru o instalație de cercetare. [43,59,62]

Fiecare instalație de cercetare este o particularitate a unei anumite instalații sau unui anumit utilaj. Particularitatea este dată de fenomenele fizico-chimice, cinetice, termodinamice, hidraulice care au loc în instalația respectivă.

Elaborarea unui plan de cercetare pentru o instalație de laborator, presupune parcurgerea următoarelor etape:

1. întocmirea studiului teoretic asupra problemei care face obiectul cercetării.

În această etapă se precizează, fenomenele cinetice, termodinamice, termochimice, etc. care au loc, preblemele de transfer de masă și energie, scopul pentru care se fac determinările experimentale, pe baza ipotezelor teroretice, domeniile de variație a principalilor parameterii care pot influența fenomenele care au loc în instalația de cercetare.

2. Determinarea celui mai bun model matematic care definește instalația / procesul cercetat.

3. Identificarea instalației de cercetare în raport cu principiile automatizării și anume precizarea tipurilor de elemente de reglare ce intră în competența instalației de cercetare.
4. Precizarea sistemelor automate utilizate ca: sisteme de reglare automată, sisteme de măsurare, sisteme de protecție, sisteme de avarie, sisteme de blocare.
5. Identificarea principalilor parametri perturbatori la care este expusă instalația de cercetare și efectuare unui studiu de sensibilitate în vederea influenței acestora asupra eronării datelor experimentale finale obținute.

Studiul de sensibilitate va stabili procentual ce grad de influență are asupra variabilei de ieșire fiecare mărime perturbatoare în parte.

În urma studiului de sensibilitate pentru mărimile de perturbație ce au o influență mai mare de 10 % se vor prevedea sisteme de stabilizare prin reglarea automată a acestora.

6. Alagarea echipamentelor de automatizare care se face în funcție de modelul matematic obținut la punctul 2.
7. Prelucrarea matematică a rezultatelor obținute.

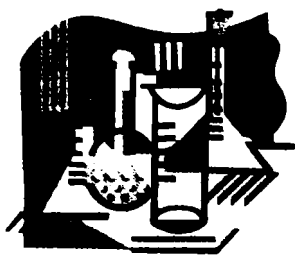
În funcție de complexitatea modelului matematic prelucrarea datelor experimentale se face prin calcul de regresie liniară sau neliniară (metoda celor mai mici pătrate, coeficient de corelare, deviație standard), sau cu calculatorul unde intervin operații de integrare, derivare sau matriciale.

Pentru ca automatizarea unei instalații să fie *eficientă*, condiția principală este ca alegerea echipamentelor de automatizare să fie evaluată în concordanță direct cu modelul matematic al instalației de cercetare și cu criteriul de eroare impus modelului matematic ce aproximează instalația.

Cu cât criteriul de eroare este mai mic, cu atât șansa unor rezultate experimentale corecte este mai mare.

8. Compararea studiilor teoretice efectuate inițial cu rezultatele obținute în urma prelucrării datelor experimentale.

Rezultatele obținute pot confirma sau infirma o bază teoretică. Gradul de confirmare sau infirmare a unei teorii depinde în proporție de 60 % de gradul de automatizare corectă a unei instalații de cercetare.



Capitolul 4. PRECIZAREA METODELOR DE INVESTIGARE UTILIZATE A PARAMETRILOR MĂSURAȚI. APARATURA ȘI ECHIPAMENTELE UTILIZATE.

4.1. Scopul determinărilor experimentale

Ca urmare a tratării sunt afectate nefavorabil unele din caracteristicile apei cum ar fi: concentrația aluminului rezidual, produși de dezinfecție, rezultați în urma dezinfecției apei cu clor și un conținut relativ ridicat de clor rezidual.

Eliminarea acestora presupune “epurarea” acestor ape în vederea îndepărtării produșilor nedorți și care sunt normați la o valoare maxim admisibilă prin normativele legislative în vigoare. Pe de altă parte este cunoscut efectul nefavorabil al produșilor de dezinfecție asupra sănătății oamenilor. Reducerea lor la valori cât mai scăzute implică o tehnologie și totodată o conducere adecvată a procesului de potabilizare pe toată filiera lui.

S-au stabilit standarde pentru controlul trihalometanilor (THM) din apa potabilă, precum și a acizilor haloacetici (AOX).

În concordanță cu cele prezentate anterior în partea experimentală s-a studiat eficiența comparativă a unui nou dezinfectant – dioxidul de clor – care să înlăture dezavantajele utilizării clorului la tratarea apelor în scop potabil. Aceste dezavantaje sunt:

- formarea produșilor organoclorurați prin reacția clorului cu substanțele organice din apa brută;
- efectul virulicid este puțin eficient;
- ridică probleme legate de securitatea muncii.

Mai mult, s-au stabilit o serie de corelații între îmbolnăvirile de cancer stomacal, ale aparatului respirator, urinar și clorinarea apei.

Având în vedere cele menționate mai sus, în lucrare s-a studiat, efectul atât singular al dioxidului de clor, precum și al acestuia în combinație cu clorul.

Costul tratării cu dioxid de clor este cu cca. 1,2 – 1,7 ori mai mare decât al clorinării, dar avantajele procedurii sunt net superioare. În anumite cazuri, când necesarul de clor a unei ape brute este foarte mare, acest tratament, cu dioxid de clor, poate fi chiar mai ieftin (ex. la stația de

tratare Tailfer, de lângă Bruxelles, sunt necesare 6 g Cl₂/m³ apă, iar necesarul de dioxid de clor este de 1,3 g/m³ apă, costul tratării cu dioxid de clor fiind cu până la 2,4 ori mai redus).

Peste 98 % din sistemele de alimentare cu apă potabilă realizează dezinfecția cu clor, datorită avantajelor acestui reactiv. Însă pe lângă acțiunea bactericidă clorul reacționează cu materiile organice din apa brută și formează produși de dezinfecție.

Produșii de dezinfecție incriminați sunt trihalometanii, produși clorurați ai acidului acetic și alți produși mai puțin ofensivi – cloramine. Pentru diminuarea cantităților de produși de dezinfecție nedorți se recomandă utilizarea rațională prin alegerea convenabilă a punctului de dozare dar și un control riguros al clorului.

Din aceste motive în cadrul lucrării s-a mai urmărit:

- influența pre-tratării și a post-tratării cu dioxid de clor, separat, precum și în combinație cu clorul, urmărind oxidarea avansată a compușilor organici dizolvați în apele de suprafață;
- evaluarea eficienței oxidării compușilor humici și fulvici separați din apele de suprafață;
- investigarea procesului combinat coagulare-oxidare, pentru îndepărtarea avansată a substanțelor humice dizolvate;
- analiza comparativă a compușilor organici halogenați volatili (trihalometanii) în procesele de tratare cu dioxid de clor și clor.

4.2. Precizarea parametrilor mășurați

În cadrul determinărilor experimentale s-au determinat următorii parametri:

- Doza de clor – concentrația clorului care se adaugă apei în vederea tratării;
- Necesari de clor – cantitatea de clor necesară pentru a asigura o concentrație a clorului rezidual suficient de mare care să realizeze dezinfecția apei de-a lungul rețelei de distribuție;
- Consum de clor – diferența dintre concentrația clorului dozat și concentrația clorului rezidual;
- Concentrația clorului liber – prin clor liber se înțelege clorul molecular, clorul din acidul hipocloros și din ionul hipocloros din apă;
- Concentrația clorului total – clorul total reprezintă suma dintre clorul liber și clorul combinat (cu amoniacul, adică clorul din cloramine) din apă.
- Concentrația dioxidului de clor și a produșilor secundari formați: clorit și clorat;
- Încărcarea organică a probelor de apă înainte și după tratare – prin metoda cu permanganat de potasiu (CCO-Mn);
- Conținutul de carbon organic total în probele de apă de suprafață (TOC);

- Cantitatea de trihalometani formată în urma tratării cu dioxid de clor și clor a apelor de suprafață.

4.3. Descrierea metodelor de investigare. Aparatura și echipamentele utilizate.

a). Concentrația compușilor clorigeni:

◆ Mod de lucru:

Determinarea concentrației compușilor clorigeni (clor, dioxid de clor, clorit, clorat) s-a efectuat prin două metode:

- metoda titrimetrică cu N,N-dietil-p-fenilendiamină (DPD) și sulfat de fier și amoniu (metoda DPD-FAS), permite analiza secvențială a dioxidului de clor, cloritului, cloratului și a clorului liber și legat. USEPA a elaborat o metodă standardizată: *Metoda 4500-ClO₂ D*. Diferențierea se realizează prin utilizarea glicinei, care convertește clorul liber în acid cloroaminoacetic, dar nu are efect asupra dioxidului de clor.

Etapele analizei sunt:

1. titrarea *dioxidului de clor*: se introduc 2 ml soluție de glicină la 100 ml probă și se amestecă;. se introduc 5 ml tampon pH=6,2 - 6,5 și 5 ml indicator DPD într-un balon de titrare separat și se amestecă. Se adaugă aproximativ 200 mg EDTA; se amestecă conținutul celor două vase, se titrează rapid cu sulfat dublu de fier și amoniu (FAS) până la dispariția culorii roșii. Aceasta reprezintă citirea G = ml FAS;
2. titrarea *clorului liber și cloraminelor*: se utilizează o a doua probă de 100 ml determinând întâi clorul liber, apoi prin introducerea succesivă de iodură de potasiu, se determină mono- și dicloramina, rezultând citirile A ml (pentru clor), B ml (monocloramina) și C ml (dicloramina) de FAS;
2. *clorul total și cloritul*: după obținerea citirii C se adaugă 1 ml soluție de acid sulfuric în aceeași probă, se amestecă și se lasă să stea aproximativ 2 minute; se adaugă 5 ml soluție bicarbonat de sodiu se amestecă și se titrează: citirea D.

unde: A, B, C, D, G = ml soluție FAS.

Calcul speciilor analizate se realizează cu formulele:

- în absența cloritului :
 dioxidul de clor = 5 G (sau 1,9 G, exprimat ca și ClO₂);
 clorul liber = A – G;
 monocloramina = B – A;

dicloramina = C – B;

clorul total = C + 4 G.

- în prezența cloritului:

dioxidul de clor = 5 G (sau 1,9 G, exprimat ca și ClO₂);

cloritul = D – (C + 4 G);

clorul liber = A – G;

monocloramina = B – A;

dicloramina = C – B;

clorul total = D.

În tabelul 6, din capitolul 2.2.6: “metode analitice de determinare a compușilor clorigeni”, sunt redați echivalenții masici pentru calculul concentrației speciilor de dioxid de clor, clorit, clorat, clor.

Tabelul 6. Echivalentul masic pentru calculul concentrației speciilor dioxid de clor, clorit, clorat și clor.

pH	Specia	Masa moleculară mg / mol	Număr electroni transferați	Greutatea echivalentă, mg / Eq
7	Dioxid de clor	67 452	1	67 452
2; 0,1	Dioxid de clor	67 452	5	13 490
7; 2; 0,1	Clor	70 906	2	35 453
2; 0,1	Clorit	67 452	4	16 863
0,1	Clorat	83 451	6	13 909

- Metoda iodometrică - se măsoară concentrația dioxidului de clor în apă prin titrare cu iodură care este redusă formând iodul. Iodul este apoi măsurat colorimetric atunci când se formează culoarea albastră prin producerea complexului amidon-iod. Limita de detecție a metodei este de 20 µg/l. USEPA a elaborat *Metoda APHA 4500-ClO₂-B*, bazată pe analiza iodometrică.

Metoda iodometrică este utilizată în varianta colorimetrică pentru diferențierea speciilor de dioxid de clor, clorit, clorat și clor din ape și are loc în 5 etape:

1. determinarea a 1/5 din bioxidul de clor și a clorului rezidual: în soluție tampon la pH=7 și 1g iodură de potasiu, sub agitare, se titrează cu tiosulfat de sodiu (0,1N sau 0,01N); se notează cu A = ml tiosulfat/ml probă;

2. titrarea a 4/5 părți din bioxidul de clor și a cloritului: în aceeași probă de mai sus, se introduc 2 ml acid clorhidric 2,5 N; se lasă la întuneric 5 minute, se titrează, iar B = ml tiosulfat/ml probă;

3. titrarea clorului nevolatil: se introduce 1 ml tampon fosfat pH=7 în vasul de analiza, se adaugă proba și se purjează cu azot timp de 15 minute;. se introduce 1 g iodură de potasiu, se agită și se titrează; se notează cu C = ml tiosulfat/ml probă;

4. titrarea cloritului: se continuă cu aceeași probă în care se introduc 2 ml acid clorhidric 2,5 N;. se lasă la întuneric 5 minute, iar D = ml tiosulfat/ml probă;

5. titrarea clorului, dioxidului de clor, cloratului și cloritului: se adaugă 1 ml bromură de potasiu (5%) și 10 ml acid clorhidric concentrat într-un balon de 50 ml și se amestecă;. se introduc 15 ml de probă evitând aerarea; se amestecă și se lasă la întuneric 20 minute;. se introduce 1 g de iodură de potasiu și se agită energic 5 secunde; se transferă rapid în balonul de titrare ce conține 25 ml soluție saturată de fosfat disodic, se noteaza cu E = ml tiosulfat/ml probă.

Pentru calculul speciilor se utilizează relațiile următoare, unde N este normalitatea soluției de tiosulfat:

- clorit, mg $\text{ClO}_2^-/\text{l} = D \times N \times 16863$;
- clorat, mg $\text{ClO}_2^{2-}/\text{l} = [E-(A+B)] \times N \times 13.909$;
- dioxid de clor, mg $\text{ClO}_2/\text{l} = (5/4) \times (B - D) \times N \times 13.490$;
- clor, mg $\text{Cl}_2/\text{l} = [A-[(B-D)/4]]$.

Metoda iodometrică, dă rezultate precise. Totuși dioxidul de clor, clorul, cloritul nu sunt diferențiați ușor prin această tehnică. Metoda este destinată în primul rând pentru standardizarea soluțiilor de dioxid de clor.

- Metoda spectrofotometrică de determinare cu ajutorul unui spectrofotometru UV-VIS, prin metoda directă și cea indirectă.

Metoda directă: soluțiile se citesc direct în domeniul de undă ultraviolet, unde compușii organici din probele de apă absorb radiația ultravioletă proporțional cu concentrația lor. Probele de apă se filtrează înaintea introducerii în spectrofotometru. Lungimea de undă la care are loc absorbția este 254 nm. Domeniul de pH în care se realizează citirea este 4 – 10, astfel încât dacă proba depășește acest domeniu, se ajustează pH-ul probei.

Calculul:
$$\text{UV}^{\text{pH}}_{\lambda} = [A / b] D, (\text{cm}^{-1})$$

unde: b – lungimea cuvei utilizate, cm,

A – valoarea absorbanței determinate,

D - factorul de diluție, care apare în cazul ajustării pH-ului probeisau diluției probei de apă.

Metoda indirectă: în soluțiile apoase la pH = 6,2 – 6,5 (soluții tampon de fosfat) și în prezență de DPD, se produce o colorație roșie specifică, datorită oxidării compușilor organici la radicalul semichinonă. Acesta are un spectru larg cu trei maxime de absorbție $\lambda_1 = 326 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 511 \text{ nm}$, λ_3

= 552 nm. Pentru a evita interferențele datorate clorului liber, se adaugă în soluție 2 ml glicină 10%: glicina reacționează instantaneu cu clorul, convertindu-l în acid cloroaminoacetic. Apoi, se adaugă probei câte 5 ml soluție tampon, respectiv DPD. Această metodă este utilizată pentru concentrații ale dioxidului de clor mai mici de 5,0 mg/l. În locul titrării obișnuite cu sulfat feros de amoniu (FAS), în procedura colorimetrică sunt măsurate absorbânțele la 511 nm pentru fiecare etapă a analizei. Dioxidul de clor, cloritul, clorul liber, mono- și dicloramina, clorul total sunt determinate după cum urmează:

1. determinarea dioxidului de clor: 2 ml soluție glicină se adaugă la 100 ml probă și se amestecă; în alt vas de probă se introduc 5 ml tampon fosfat și 5 ml DPD, iar conținutul primului vas se răstoarnă peste amestecul acestor 2 reactanți. Se măsoară valoarea absorbânței la 511 nm. Valoarea obținută, sau concentrația corespunzătoare este G;
2. clorul liber și cloraminele sunt determinate în altă probă: prima dată, clorul liber este analizat prin măsurarea intensității culorii dezvoltate în prezența tamponului și a DPD-ului, valoarea A; 0,1 ml iodură (0,5%) se adaugă în probă iar culoarea obținută este cea corespunzătoare monocloraminei, ca urmare a unui efect catalitic al iodurii, valoarea B; adăugarea unui exces de iodură solidă, permite dezvoltarea culorii datorate dicloraminei, valoarea C;
3. clorul total și cloritul: după înregistrarea citirii C, în probă se adaugă 1,0 ml acid sulfuric (9%) și după 2 minute se adaugă 5,0 ml soluție bicarbonat de sodiu (5,5%), și se citește valoarea absorbânței la 511 nm, valoare D.

Atunci când ionul clorit este absent, speciile enumerate mai sus se calculează cu formula:

- dioxidul de clor = 5G, exprimat ca și clor, sau $1,96 \times G$ exprimat ca și dioxid de clor;
- clor liber = A-G;
- monocloramina = B-A;
- dicloramina = C-B;
- clorul total = C+4 G.

În prezență de clorit, aceste specii se calculează după următoarea formulă:

- dioxidul de clor = 5G, exprimat ca și clor, sau $1,96 \times G$ exprimat ca și dioxid de clor;
- clorit = D-(C+4 G);
- clorul liber = A-G;
- monocloramina = B-A;
- dicloramina = C-B;
- clorul total = D.

◆ Materiale și aparatură:

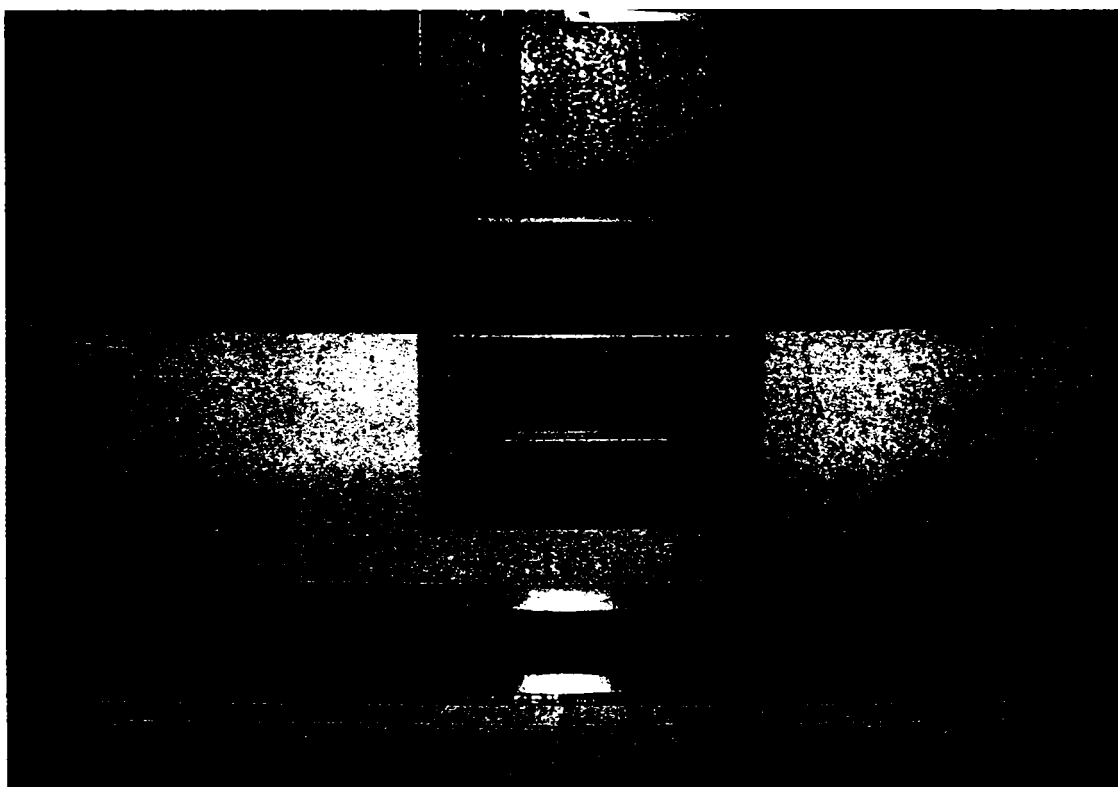
- pH-metru portabil
- spectrofotometru UV-VIS "Cintra 5e" cu domeniul de măsură 190 – 1000 nm

- sticlărie de laborator;
- reactivi folosiți: glicină, acid sulfuric concentrat, bicarbonat de sodiu, EDTA, apă distilată;

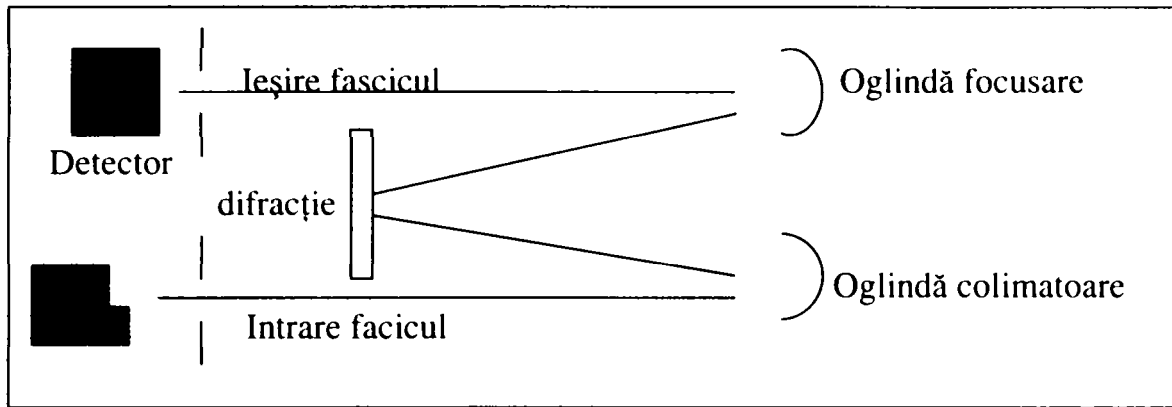
◆ Condiții de desfășurare:

Apa brută (Bega) utilizată a fost apă proaspătă preluată înaintea fiecărei determinări de la priza de captare a stației de tratare 2+4, caracterizată prin temperatura 4 – 6 °C și turbidități de 60 - 200 NTU.

Spectrofotometrul cu absorbție moleculară “CINTRA 10 e” (GBC) este compus dintr-o sursă de lumină (190 – 1000 nm), un monocromator care selectează lungimea de undă de interes, compartimentul probei și un detector / amplificator al sistemului, care măsoară cantitatea de lumină transmisă prin probă.



- eroare de justețe : $\pm 0,5$ nm
- eroare de repetabilitate : $\pm 0,3$ nm
- absorbanța: - domeniul fotometric : -0,77 ... 1,0
 - eroare de justețe : $\pm 0,003$ sau $\pm 0,5\%$ T
 - eroare de repetabilitate : $\pm 0,002$ sau $\pm 0,3\%$ T
- surse spectrale : - o lampă de deuteriu (pentru domeniul ultraviolet 190 – 300 nm)
 - o lampă de tugișten – iod (pentru domeniul 300 – 2000 nm)
- monocromator : Czerny – Turner cu rețea de difracție holografică



- detector : fotodiodă cu siliciu, care convertește energia radiantă într-un semnal electric care este apoi procesat.

b). Turbiditatea:

Turbiditatea a fost determinată folosind un turbidimetru Hach 2100N.



Turbidimetrul 2100 N este un turbidimetru nefelometric. Sistemul optic este compus dintr-o lampă cu filament de tungsten, lentile și aperturi pentru focalizarea luminii, un detector la 90° , detector pentru lumina împrăștiată înainte, detector pentru lumina transmisă. Are două posibilități de măsurare cu **RATIO ON** respectiv, **RATIO OFF**. În varianta **RATIO ON**, linearitatea este excelentă, prezintă stabilitate la calibrare și posibilitatea măsurării turbidității în prezența unei anumite colorații.

Rezoluție: 0,001

Acuratețe: $\pm 2\%$ în intervalul de citire 0,01 – 1000 NTU

± 5% în intervalul de citire 1000 – 4000 NTU.

Utilizează trei moduri de citire: 0 – 4000 NTU, 0 – 26800 NEPH, și 0 – 980 ECB (European Brewing Conversion).

c). Încărcarea organică a probelor de apă de suprafață (CCO-Mn):

◆ Mod de lucru:

- se iau 100 ml probă de analizat, în care se introduc 5 ml acid sulfuric (1+3) și 10 ml soluție 0,01N permanganat de potasiu și se aduce proba la fierbere;
- după 10 minute de fierbere la foc constant, se îndepărtează sursa de căldură și se lasă să se răcească proba la 70 – 80 °C;
- se adaugă 10 ml soluție 0,01N de acid oxalic. Soluția devine incoloră.
- Formula de calcul pentru consumul chimic de oxigen:

$$\text{CCO-Mn} = [(10+V) f - 10] \cdot 3,16 \cdot d \cdot 0,253 \quad (\text{mgO}_2/\text{l})$$

Unde: V = volumul soluției 0,01N KMnO₄ folosit la titrarea probei;

f = factorul soluției de KMnO₄ 0,01N;

3,16 = cantitatea de KMnO₄ în mg, corespunzător la 10 ml KMnO₄ 0,01N;

d = coeficient de diluție, în cazul efectuării diluției;

0,253 = cantitatea de oxigen, în mg, corespunzătoare la 1 mg KMnO₄.

◆ Materiale și aparatură:

- sticlărie de laborator;
- permanganat de potasiu; acid oxalic; acid sulfuric concentrat;

d). Conținutul de carbon organic total în probele de apă:

◆ Mod de lucru:

Carbonul organic total este determinat prin metoda oxidării prin combustie, utilizând un analizor automat TOC – V CPN, Shimadzu. Proba este introdusă în tubul de combustie unde pe un catalizator de platină, la 680 °C, proba este arsă și astfel, componentele TC din probă sunt transformate în dioxid de carbon. Gazul purtător care circulă cu un debit de 130 ml/min, prin tubul de combustie poartă produsele arderii probei prin tub, într-un dezumidificator electronic, unde gazul este răcit și deshidratat. Apoi, gazul poartă produsele arderii probei printr-un agitator cu halogen, pentru a îndepărta clorurile și alți halogeni. În final, gazul purtător lasă produșii de ardere ai probei

în celula analizorului de gaz cu infraroșii nedispersate, NDIR, unde dioxidul de carbon este detectat. Ieșirile din NDIR sunt semnalate de detectoare analoge care formează un peak. Aria peak-ului este măsurată și este proporțională cu concentrația TOC din probă.

◆ Materiale și aparatură:

- sticlărie de laborator;
- analizor carbon organic total, TOC – V CPN, Shimadzu.

e). Cantitatea de trihalometani formată:

◆ Mod de lucru:

1. se iau 100 ml probă de apă la care se adaugă 5 ml izooctan și se agită timp de 10 minute, pe un agitator mecanic;
2. după agitare, se lasă proba de apă în repaus 10 minute, după care se separă stratul organic de faza apoasă, folosind o pâlnie de separare, formă cilindrică;
3. stratul organic separat se reține pe sulfat de sodiu anhidru, pentru reținerea eventualelor urme de apă;
4. din extractul organic obținut se injectează în gaz-cromatograf 1 μ l;
5. din cromatograma rezultată se determină concentrația de trihalometani existentă în proba de apă, pe componente cât și total (μ g/l).

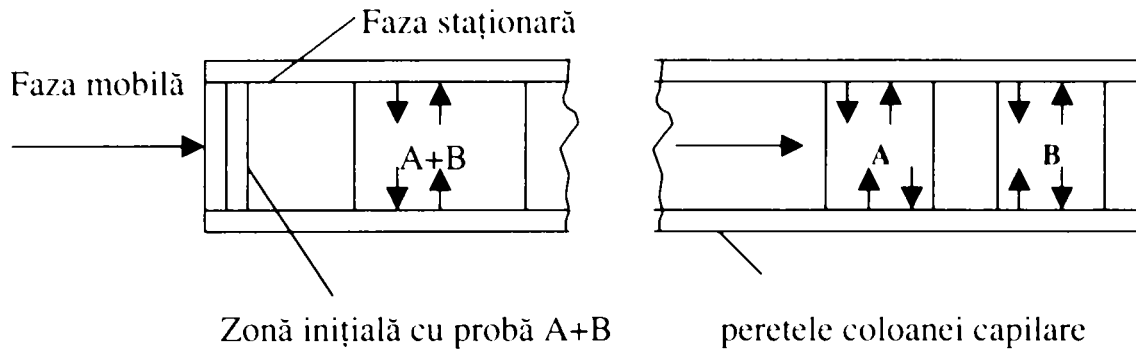
◆ Materiale și aparatură:

- gaz-cromatograf PERKIN-ELMER “Auto System XL”
- agitator mecanic;
- sticlărie de laborator;
- reactivi folosiți: izooctan și sulfat de sodiu anhidru.

Gaz-cromatograful PERKIN-ELMER “Auto System XL” cu detector cu captură de electroni (ECD), coloană capilară PE-5 (metil-fenil polisiloxan cu 5 % fenil), lungime 30 m, diametru 0,32 m, film 0,5 μ m. Temperatura injectorului 240 °C, temperatura cuptorului 75 °C/1 min urmat de 91 °C/3 min cu o rată de 4 °C/min; temperatura detectorului 320 °C, gazul purtător este azot de puritate 5.0, presiune 55 kPa.

Metoda de separare cromatografică face parte dintre metodele care folosesc repartiția diferențiată a componentelor unui amestec într-un sistem bifazic. Pentru explicarea separării unui

amestec prin cromatografia de gaze cu coloane capilare, se poate reprezinta grafic sistemul cromatografic:



Timpul necesar unui component pentru a străbate toată coloana se numește timp de retenție, t_R . Componenta care parăsește coloana se introduce într-un detector, care dăsemnalul electric proporțional cu concentrația. Înregistrarea grafică a semnalului detectorului pentru un component în funcție de timp se numește pic cromatografic, iar pentru toate componentele se numește cromatogramă.





Capitolul 5. INTERFERENȚĂ ȘI PRELUCRAREA MATEMATICĂ A DETERMINĂRIILOR EXPERIMENTALE. ELABORAREA MODELELOR MATEMATICE EXPERIMENTALE ȘI COMPARAREA CU CELE TEORETICE.

5.1. Elaborarea experimentală a modelului matematic. [1,58,61]

Caracteristica cea mai importantă a unui model matematic este aceea de a putea reda corect interdependența variabilelor procesului în domeniul dorit. Astfel, dacă un model matematic corespunde acestei cerințe este indiferent dacă relațiile folosite în cadrul modelului au un substrat fizic sau sunt doar niște relații arbitrare, dar care însă satisfac cerința amintită anterior.

Elaborarea unui model matematic statistic implică efectuarea unor măsurători cu scopul acumulării de date experimentale suficiente pentru obținerea unui model utilizabil al procesului. Datorită acestei limitări, un model matematic statistic nu poate fi obținut în situația în care nu pot fi efectuate măsurători în sistemul pe care dorim să-l modelăm.

Elaborarea experimentală a modelului matematic se efectuează atunci când:

- Procesul nu este suficient de cunoscut. Nu se cunosc calitativ (ca și formă a ecuațiilor) și cantitativ (coeficienții din ecuații), în totalitate, legile fizico-chimice care îl guvernează.
- Procesul este prea complex. Deși se cunosc relațiile dintre variabile, utilizarea modelului, din cauza complexității sale, este de obicei imposibilă în cazul conducerii automate a procesului. Rezolvarea unui model format din zeci sau sute de ecuații implică mai multe ore de calculator. Se poate folosi un astfel de model în cazul proiectării instalației. În cazul conducerii automate, calculatorul trebuie să ia decizii rapide și este mai recomandabil să se utilizeze un model mai simplu, bazat pe corelarea datelor experimentale.
- Când se cunoaște forma ecuațiilor dar nu se cunosc coeficienții acestor ecuații.

Elaborarea experimentală a modelului matematic presupune obținerea datelor, prelucrarea lor statistică și interpretarea rezultatelor. Cum obținerea datelor experimentale este afectată de erori, în modelul experimental este introdusă o anumită incertitudine, fapt ce îi conferă un caracter probabilistic.

Un model matematic statistic se compune dintr-un număr de ecuații egal cu numărul de variabile dependente existente în sistem. Fiecare din aceste ecuații trebuie să exprime dependența

observată (pe baza datelor obținute din măsurătorile experimentale efectuate în sistemul ce se modelează) funcție de variabilele independente.

Algoritmul matematic utilizat pentru determinarea acestor ecuații poartă denumirea de **analiză de regresie**, iar ecuațiile sunt denumite **ecuații de regresie**.

Analiza de regresie reprezintă un algoritm pe baza căruia se poate determina o ecuație de corelare a unui parametru (variabilă dependentă în cadrul sistemului) în funcție de variabilele independente ale sistemului. Pentru a putea aplica analiza de regresie, trebuie îndeplinite anumite cerințe, cum ar fi:

- variabila dependentă exprimată prin ecuația de regresie trebuie să fie o variabilă aleatoare de repartiție normală, iar variabilele independente să nu fie variabile aleatoare;
- să nu existe interdependențe între variabilele independente;
- procesul modelat să se găsească în regim staționar.

Etapele elaborării modelului matematic experimental sunt următoarele:

- ◆ inventarierea variabilelor;
- ◆ obținerea și testarea datelor;
- ◆ alegerea formei ecuațiilor modelului;
- ◆ determinarea coeficienților modelului;
- ◆ testarea fidelității modelului.

Prelucrarea matematică a datelor experimentale s-a realizat cu ajutorul programului Microsoft Excel și Statistica 6.0.

5.2. Interpretarea și prelucrarea matematică a determinărilor experimentale efectuate probelor de apă de suprafață. [99,100,102,103,104]

La tratarea apelor în scop potabil, dioxidul de clor este aplicat atât în faza de pre-tratare cât și în faza de post-tratare. În ambele faze, are atât acțiune dezinfectantă cât și oxidantă. Procesul de oxidare a substanțelor humice cu dioxidul de clor este doar parțial investoigat.

Premizele urmărite în lucrarea de față, au fost:

1. determinarea consumului de dioxid de clor în funcție de timp, pentru probe de ape de suprafață cu încărcare organică diferită;
2. formarea produșilor anorganici secundari, cloritul și cloratul;
3. evoluția gradului de oxidare a substanțelor humice din apele de suprafață în faza de preoxidare cu dioxid de clor;

4. caracterizarea procesului de preoxidare prin analiza spectrelor de absorbție în ultraviolet și a carbonului organic total, corespunzător acizilor humici.

5.2.1. Preoxidarea compușilor organici din apele de suprafață cu dioxid de clor.

Pentru investigarea efectului preoxidării cu dioxid de clor, s-au tratat 4 probe de apă de suprafață (Bega) cu doze de dioxid de clor cuprinse între 1,0 – 6,0 mg/l. Principalii indicatori pentru probele de apă sunt menționați în tabelul 1.

Tabelul 1. Caracteristicile celor patru tipuri de apă de suprafață studiate

Nr.	Indicator	1	2	3	4	UM
1	pH	8,2	7,14	7,73	7,8	-
2	Consumul chimic de oxigen (CCO-Mn)	15,7	13	19,8	10,6	mgO ₂ /l
3	Carbonul organic total	10,6	7,8	12,2	6,5	mg/l
4	Turbiditate	320	200	800	120	NTU
5	Azotiți	0,025	0,012	0,05	0,05	mg/l
6	Azotați	<5	<5	<5	<5	mg/l
7	Amoniu	0,75	0,025	0,8	0,05	mg/l
8	Turbiditatea	14	400	13	180	NTU
9	Fier total	0,7	2,6	0,2	1,4	mg/l
10	Mangan	1,2	0,08	0,06	0,2	mg/l
11	Calciu	20	28	38	22	mg/l
12	Duritate	4,6	6,4	6,6	5,6	°dH
13	Cloruri	17	16	18	12	mg/l
14	Conductivitate	240	224	268	211	μS/cm
15	Sodiu	8,5	7,0	6,76	7,1	mg/l
16	Magneziu	21	16	20	14	mg/l

1. Pentru **proba 1 de apă de suprafață** cu încărcarea organică de CCO-Mn = 15,7 mgO₂/l, în urma adăosului a diferite doze de dioxid de clor, s-au obținut următoarele dependențe:

Tabelul 2. Evoluția dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului funcție de timpul de contact, pentru proba de apă 1, tratată cu 1, 2, 3 și 5 mgClO₂/l

timp	1 mgClO ₂ /l			2 mgClO ₂ /l			3 mgClO ₂ /l			5 mgClO ₂ /l		
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻
10'	0.5	0.48	0.01	1.30	0.65	0.05	1.5	0.85	0.05	2.5	1.70	0.06
30'	0.20	0.58	0.05	0.85	1.0	0.05	1.3	0.95	0.05	2.15	1.80	0.06
60'	0.17	0.70	0.06	0.50	1.30	0.06	1.15	1.25	0.05	1.95	1.85	0.06
120'	0.1	0.74	0.07	0.40	1.40	0.06	0.9	1.5	0.07	1.55	2.1	0.07
480'	0.08	0.8	0.07	0.38	1.41	0.06	0.82	1.6	0.07	1.46	2.2	0.07
24 h	-	0.91	0.07	0.30	1.50	0.06	0.6	1.82	0.07	1.2	2.5	0.07

a). Evoluția dioxidului de clor consumat :

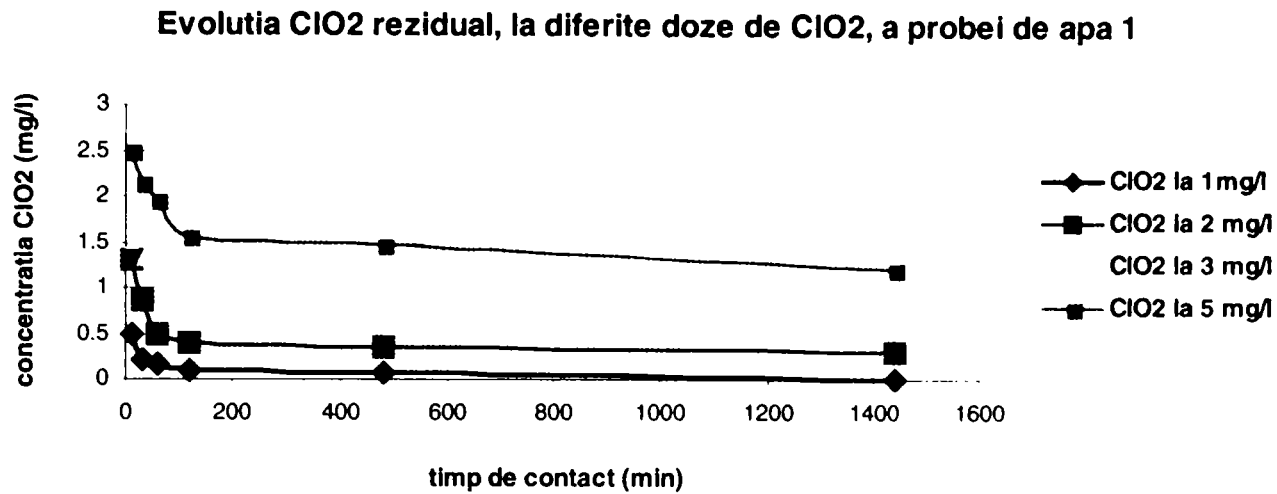


Figura 1. Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la adaosul a diferite doze de ClO₂ (1, 2, 3 și 5 mg/l) în proba de apă 1.

Ecuțiile curbelor de dependență ale concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, sunt :

- pentru doza de 5 mgClO₂/l : $y = -0,2585\ln(x) + 3,0095$.
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9723$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9454$, iar deviația standard este $SD = 0,484372$;
- pentru doza de 3 mgClO₂/l : $y = -0,1793\ln(x) + 1,8825$.
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9822$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9647$, iar deviația standard este $SD = 0,332491$;
- pentru doza de 2 mgClO₂/l : $y = -0,1857\ln(x) + 1,4861$.
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,8949$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,7653$, iar deviația standard este $SD = 0,384209$;
- pentru doza de 1 mgClO₂/l : $y = -0,0847\ln(x) + 0,5707$.
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,8863$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,7854$, iar deviația standard este $SD = 0,174098$.

Din evoluția dependenței dioxidului de clor rezidual în timp, se observă că procesul de oxidare decurge în două etape:

- etapa rapidă, care are loc, funcție de doza de oxidant în primele 30 – 120 minute;
- etapa lentă, în care consumul de dioxid de clor scade lent în intervalul 2 – 24 ore.

În cazul concentrațiilor de 3,0 și 5,0 mgClO₂/l în primele 120 minute de contact, consumul de dioxid de clor variază liniar în funcție de timp (fig.2), iar în cazul concentrațiilor mici, de 1,0 și 2,0 mgClO₂/l, faza rapidă are loc în primele 60 minute (fig. 3).

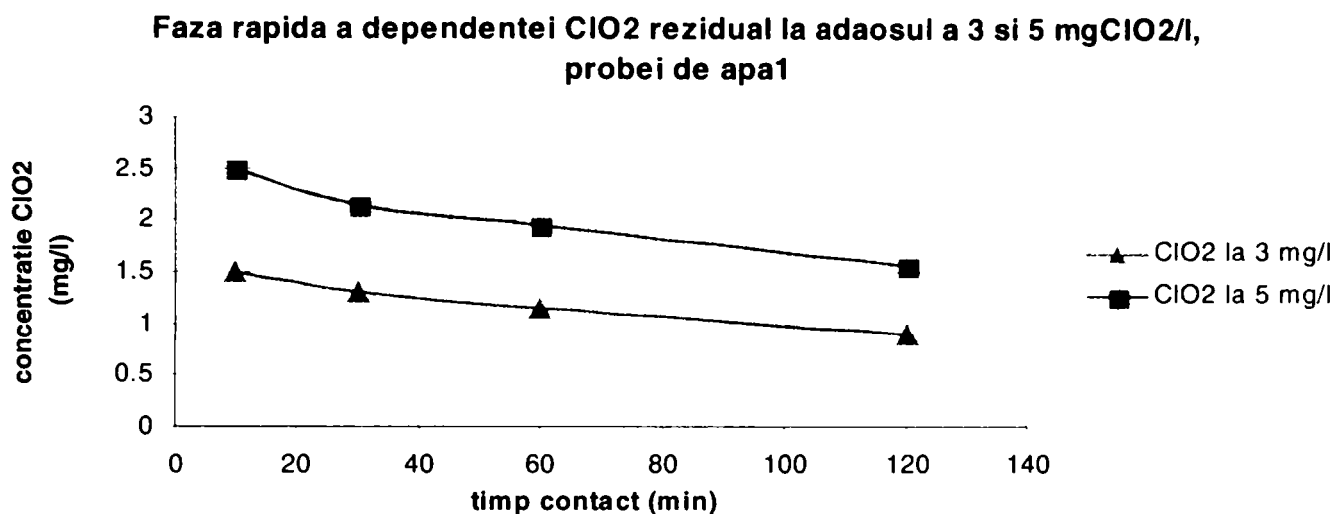


Figura 2. Evoluția fazei rapide a dependenței dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la tratarea probei de apă 1, cu 3,0 și 5,0 mgClO₂/l.

Ecuțiile curbelor de dependență a fazei rapide de consum a dioxidului de clor funcție de timpul de contact, sunt :

- pentru doza de 5 mgClO₂/l : $y = -0,0081x + 2,4819$.

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,977$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9546$, iar deviația standard este $SD = 0.3966$;

- pentru doza de 3 mgClO₂/l : $y = -0,0052x + 1,4975$.

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9825$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9653$, iar deviația standard este $SD = 0.2529$.

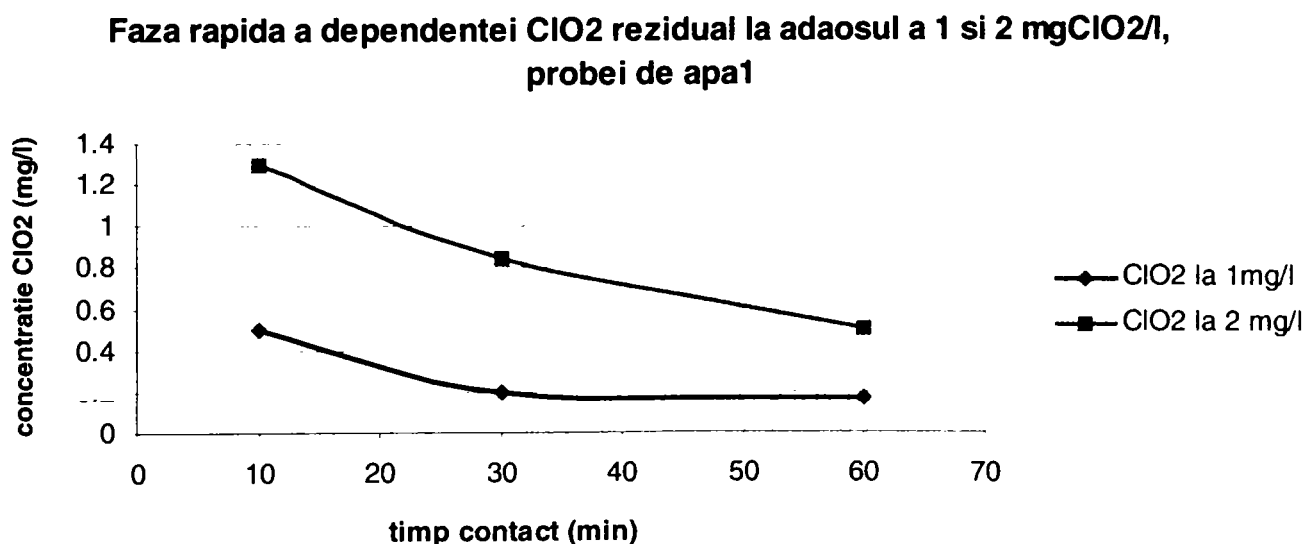


Figura 3. Evoluția fazei rapide a dependenței dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la tratarea probei de apă 1, cu 1,0 și 2,0 mgClO₂/l.

Ecuțiile curbelor de dependență a fazei rapide de consum a dioxidului de clor funcție de timpul de contact, sunt :

- pentru doza de 2 mgClO₂/l : $y = -0,0157x + 1,4053$.

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9825$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9654$, iar deviația standard este $SD = 0.406971$;

- pentru doza de 1 mgClO₂/l : $y = -0,0064x + 0,5374$.

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9721$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,945$, iar deviația standard este $SD = 0.176706$.

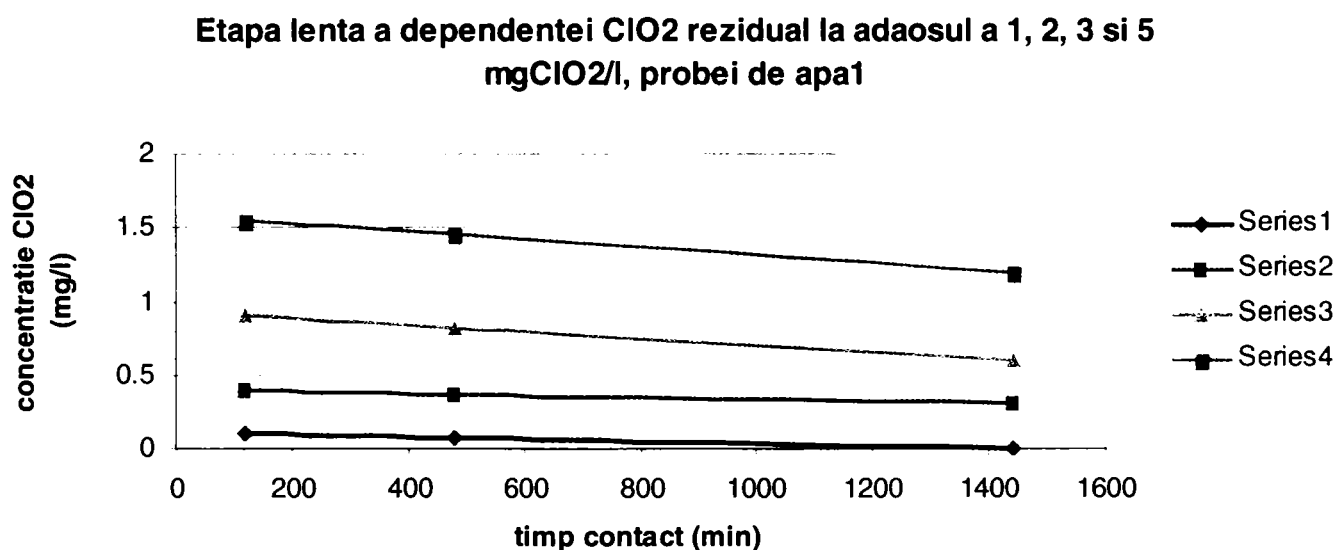


Figura 4. Etapa lentă a a dependenței dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la tratarea probei de apă 1, cu 1, 2, 3 și 5 mgClO₂/l.

Ecuțiile curbelor de dependență a etapei lente de consum a dioxidului de clor funcție de timpul de contact, sunt :

- pentru doza de 5 mgClO₂/l : $y = -0,0003x + 1,5844$.

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9985$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9997$, iar deviația standard $SD = 0.181751$;

- pentru doza de 3 mgClO₂/l : $y = -0,0002x + 0,9281$.

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 1$, coeficientul de regresie este $R^2 = 1$, iar deviația standard $SD = 0.155349$;

- pentru doza de 2 mgClO₂/l : $y = -7 \cdot 10^{-5} x + 0,403$.
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,999$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9801$, iar deviația standard $SD = 0.052915$;
- pentru doza de 1 mgClO₂/l : $y = -8 \cdot 10^{-5} x + 0,1126$.
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,997$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9941$, iar deviația standard $SD = 0.052915$.

b). Evoluția cloritului este invers proporțională cu cea a dioxidului de clor consumat. Concentrațiile ionului clorit sunt maxime după 2 ore de la introducerea dioxidului de clor, în majoritatea variantelor luate în lucru; unele creșteri ulterioare sunt minore.

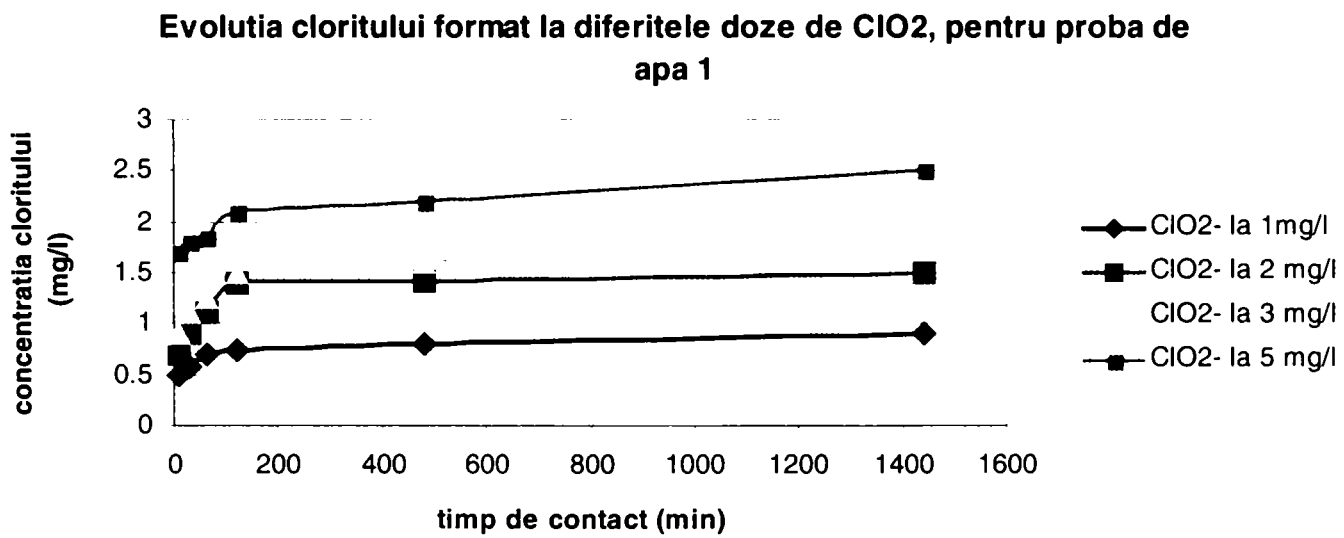


Figura 5. Dependența concentrației cloritului format, funcție de timpul de contact, la adaosul a diferite doze de ClO₂ (1, 2, 3 și 5 mg/l) în proba de apă 1.

Evoluția cloritului are loc de asemenea, în două etape:

- etapa rapidă, în primele două ore;
- etapa lentă, în care are loc și descompunerea lui parțială, până la 24 ore.

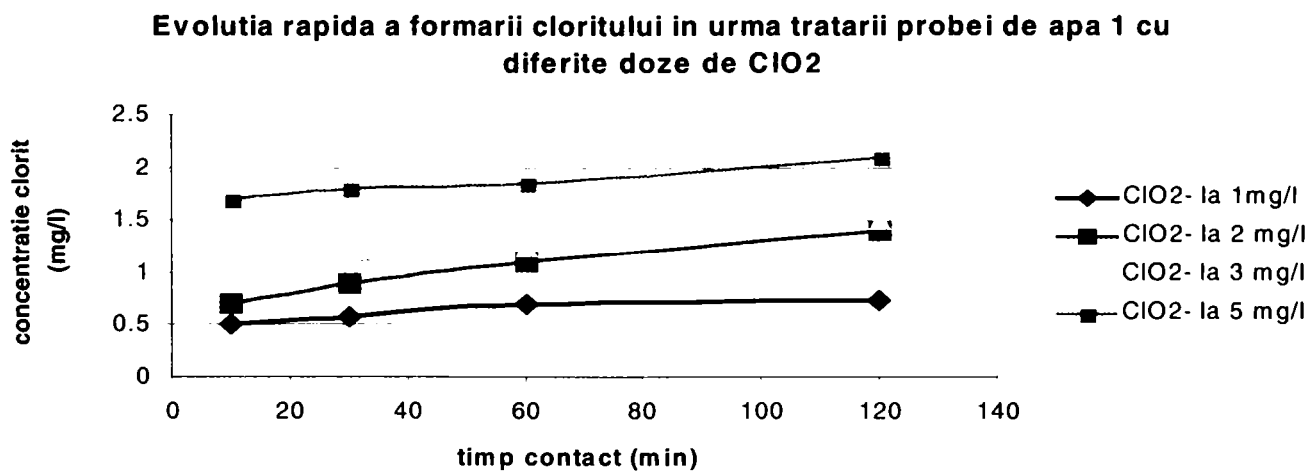


Figura 6. Evoluția fazei rapide a dependenței cloritului format, funcție de timpul de contact, la

tratarea probei de apă 1, cu 1, 2, 3 și 5 mgClO₂/l.

Ecuțiile curbelor de dependență a fazei rapide de formare a cloritului funcție de timpul de contact, sunt :

- pentru doza de 5 mgClO₂/l : $y = 0,0035x + 1,6692$.

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9905$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,981$, iar deviația standard $SD = 0,170171$;

- pentru doza de 3 mgClO₂/l : $y = 0,0052x + 0,9025$.

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9825$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9653$, iar deviația standard $SD = 0,295452$;

- pentru doza de 2 mgClO₂/l : $y = 0,0062x + 0,6862$.

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9892$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9786$, iar deviația standard $SD = 0,337577$;

- pentru doza de 1 mgClO₂/l : $y = 0,0021x + 0,5136$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,974$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9487$, iar deviația standard $SD = 0,118181$.

Etapa lentă de formare a cloritului in cazul probei de apa 1, tratata cu diferite doze de ClO2

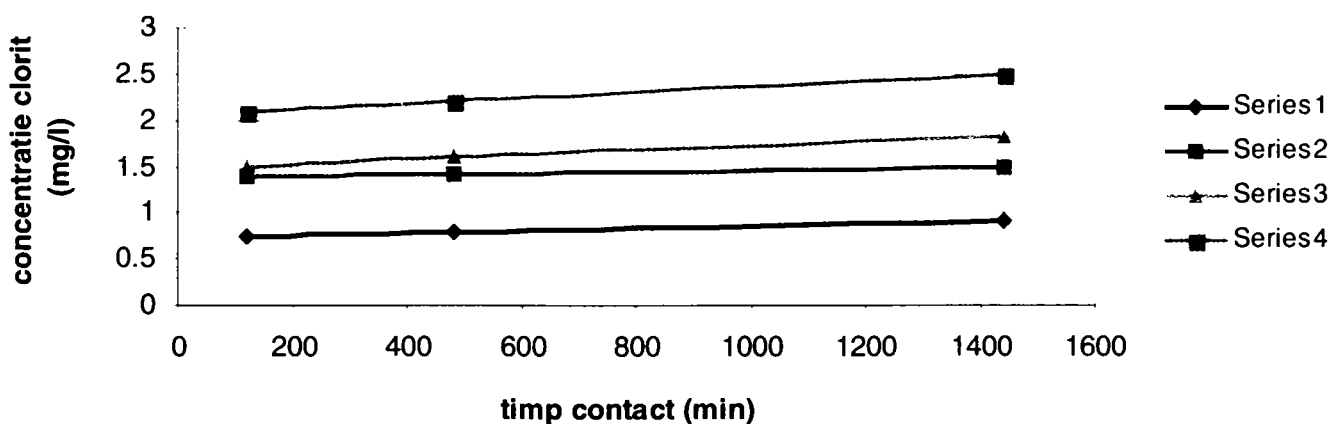


Figura 7. Etapa lentă a a dependenței cloritului obținut în urma tratării probei de apă 1, cu 1, 2, 3 și 5 mgClO₂/l, în funcție de timpul de contact.

Ecuțiile curbelor de dependență a etapei lente de formare a cloritului funcție de timpul de contact, sunt :

- pentru doza de 5 mgClO₂/l : $y = 0,0003x + 2,0593$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9997$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9994$, iar deviația standard $SD = 0,208167$;

- pentru doza de 3 mgClO₂/l : $y = 0,0002x + 1,477$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,999$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9981$, iar deviația standard $SD = 0.163707$;

- pentru doza de $2 \text{ mgClO}_2/\text{l}$: $y = 8 \cdot 10^{-5} x + 1,3826$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9845$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9693$, iar deviația standard $SD = 0.055076$;

- pentru doza de $1 \text{ mgClO}_2/\text{l}$: $y = 0.0001x + 0.7311$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9961$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9922$, iar deviația standard $SD = 0.086217$.

c). **formarea cloratului** în urma adaosului de dioxid de clor probei de apă 1, are o dependență unitară, de-a lungul întregului proces, el fiind rezultatul transformării a maxim 30 % din cantitatea de dioxid de clor consumată.

Variația concentrației ionului clorat la preoxidarea cu diferite doza de ClO_2 , a probei de apă 1

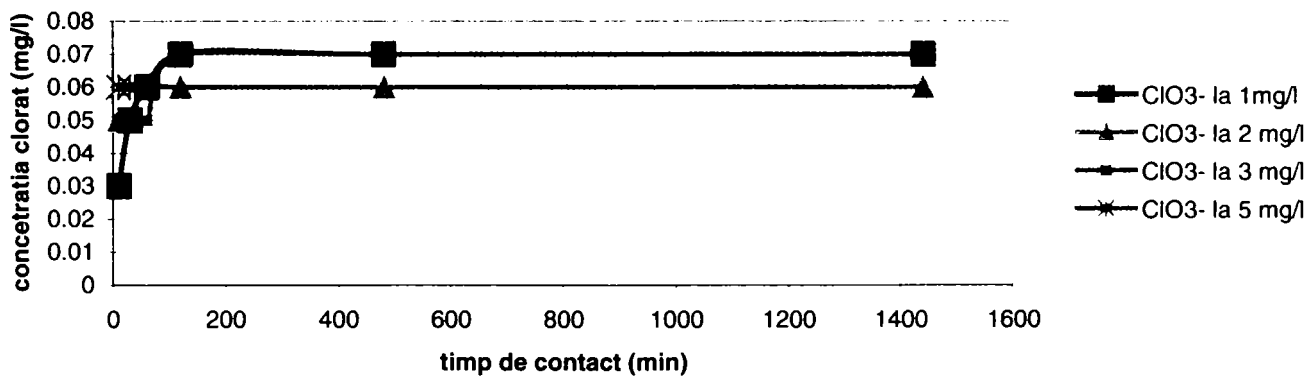


Figura 8. Dinamica concentrației ionului clorat format la preoxidarea probei de apă de suprafață 1 cu diferite doze de dioxid de clor.

2. Pentru **proba 2 de apă de suprafață** cu încărcarea organică de $\text{CCO-Mn} = 13,0 \text{ mgO}_2/\text{l}$, în urma adaosului a diferite doze de dioxid de clor, s-au obținut următoarele dependențe:

Tabelul 3. Evoluția dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului funcție de timpul de contact, pentru proba de apă 2, tratată cu 1, 2, 3 și $5 \text{ mgClO}_2/\text{l}$

timp	1 mgClO_2/l			2 mgClO_2/l			3 mgClO_2/l			5 mgClO_2/l		
	ClO_2	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_2	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_2	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_2	ClO_2^-	ClO_3^-
10'	0.40	0.56	0.04	1.1	0.7	0.06	1.65	0.8	0.05	2.95	1.43	0.07
30'	0.32	0.60	0.05	0.8	0.9	0.06	1.3	0.95	0.07	2.3	1.98	0.07
60'	0.29	0.67	0.04	0.6	1.1	0.07	1.1	1.2	0.06	2.15	2.1	0.07
120'	0.25	0.70	0.05	0.5	1.4	0.07	0.95	1.45	0.07	1.85	2.25	0.07
480'	0.2	0.75	0.06	0.2	1.41	0.07	0.9	1.62	0.07	1.74	2.3	0.07
24 h	0.10	0.82	0.06	0	1.5	0.07	0.8	1.76	0.07	1.5	2.45	0.07

a). Evoluția dioxidului de clor consumat

Evoluția ClO₂ rezidual în urma tratării probei de apă 2 cu diferite doze de ClO₂

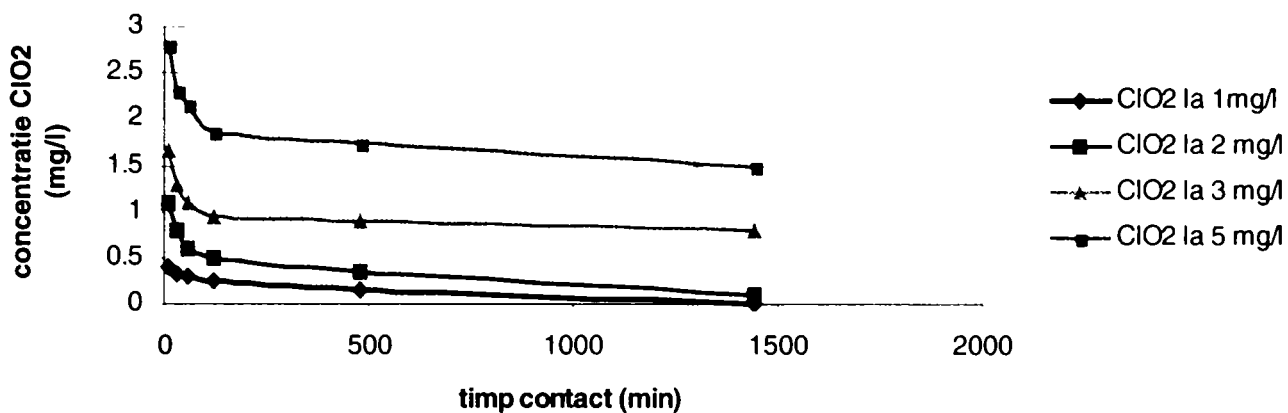


Figura 9. Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la adaosul a diferite doze de ClO₂ (1, 2, 3 și 5 mg/l) în proba de apă 2.

Și în cazul probei de apă 2, se observă că evoluția consumului de dioxid de clor are loc tot în două etape :

- rapidă în primele 2 ore ;
- lentă, până la consumul maxim de dioxid de clor, după 24 ore.

Investigarea dependenței dintre concentrațiile reziduale și timp, a condus la relațiile următoare, pentru cele două faze ale consumului de dioxid de clor, adăugat la pretratare :

Faza rapidă, reprezentată prin figura 10 și ecuațiile corespunzătoare curbelor obținute :

Faza rapida a evolutiei ClO₂ rezidual in urma tratarii probei de apă 2 cu diferite doze de ClO₂

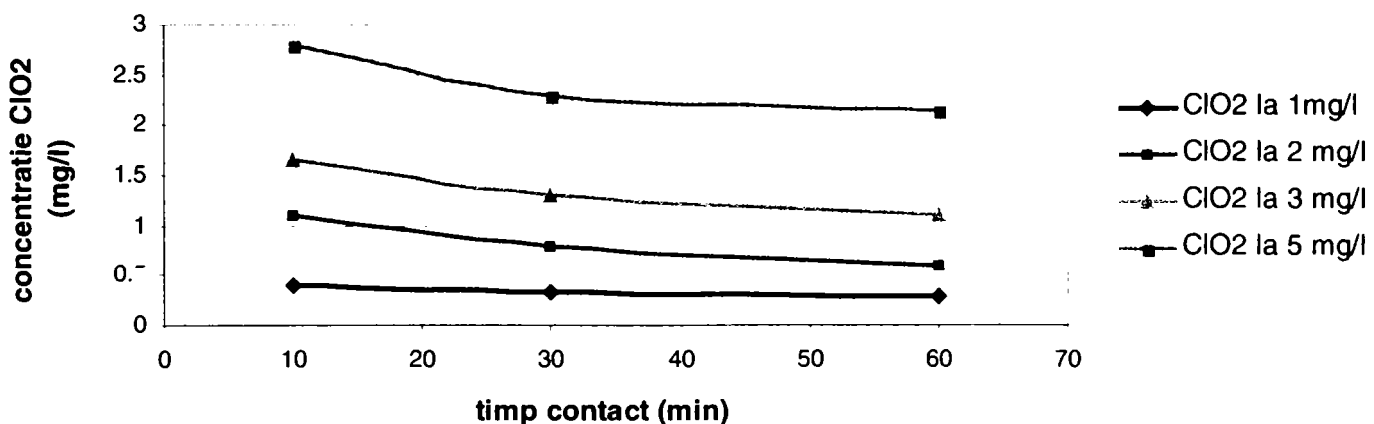


Figura 10. Faza rapidă a consumului de dioxid de clor, la adaosul a 1, 2, 3 și 5 mg ClO₂/l probei de apă 2.

Ecuțiile dependențelor dioxid de clor rezidual funcție de timp, în faza rapidă, pentru proba 2 sunt :

- pentru doza de 5 mgClO₂/l : $y = -0,0126x + 2,8711$.

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9695$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,94$, iar deviația standard $SD = 0.425245$;

- pentru doza de 3 mgClO₂/l : $y = -0,0108x + 1,7263$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,986$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9722$, iar deviația standard $SD = 0.278388$;

- pentru doza de 2 mgClO₂/l : $y = -0,0099x + 1,1789$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9934$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9868$, iar deviația standard $SD = 0.25166$;

- pentru doza de 1 mgClO₂/l : $y = -0.0021x + 0.4068$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,932$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,8681$, iar deviația standard $SD = 0.056862$.

Etapa lentă a consumului de dioxid de clor este reprezentată prin figura 10 și ecuațiile corespunzătoare curbelor obținute :

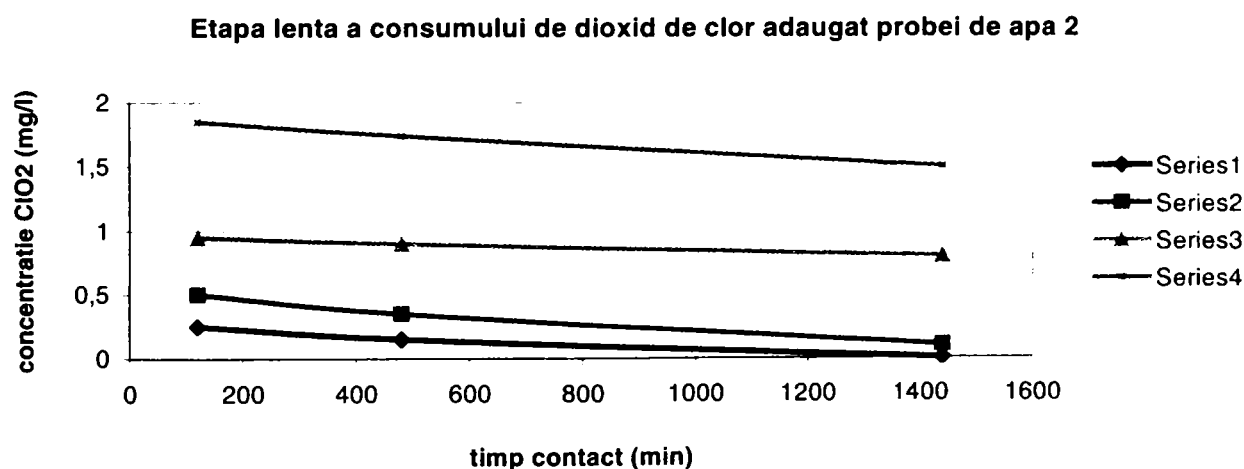


Figura 11. Etapa lentă a consumului de dioxid de clor, adaugat probei de apa 2, în diferite doze (1, 2, 3 și 5 mgClO₂/l)

Ecuțiile dependențelor dioxid de clor rezidual funcție de timp, pentru proba 2, etapa lentă, sunt:

- pentru doza de 5 mgClO₂/l : $y = -0,0003x + 1,8748$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9989$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9979$, iar deviația standard $SD = 0.178979$;

- pentru doza de 3 mgClO₂/l : $y = -0.0001x + 0.9593$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9978$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9956$, iar deviația standard $SD = 0.076376$;
- pentru doza de 2 mgClO₂/l : $y = -0.0003x + 0.5168$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9935$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9872$ iar deviația standard $SD = 0.251661$;
- pentru doza de 1 mgClO₂/l : $y = -0.0002x + 0.2575$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,99$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9801$, iar deviația standard $SD = 0.076376$.

b). evoluția cloritului format, în urma adaosului de dioxid de clor probei de apă 2 :

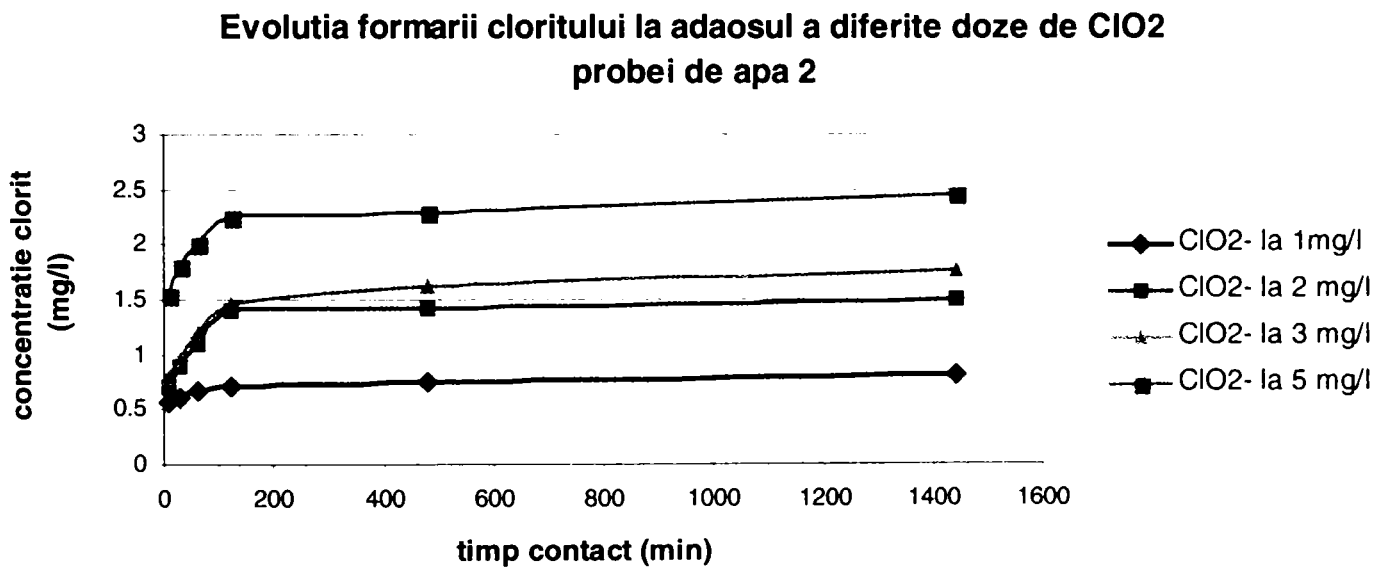


Figura 11. Dependența formării cloritului în timp și la diferite doze (1, 2, 3 și 5 mg ClO₂/l) adăugate probei de apă 2.

Faza rapidă a formării cloritului, este descrisă cu ajutorul relațiilor deduse din figura 12:

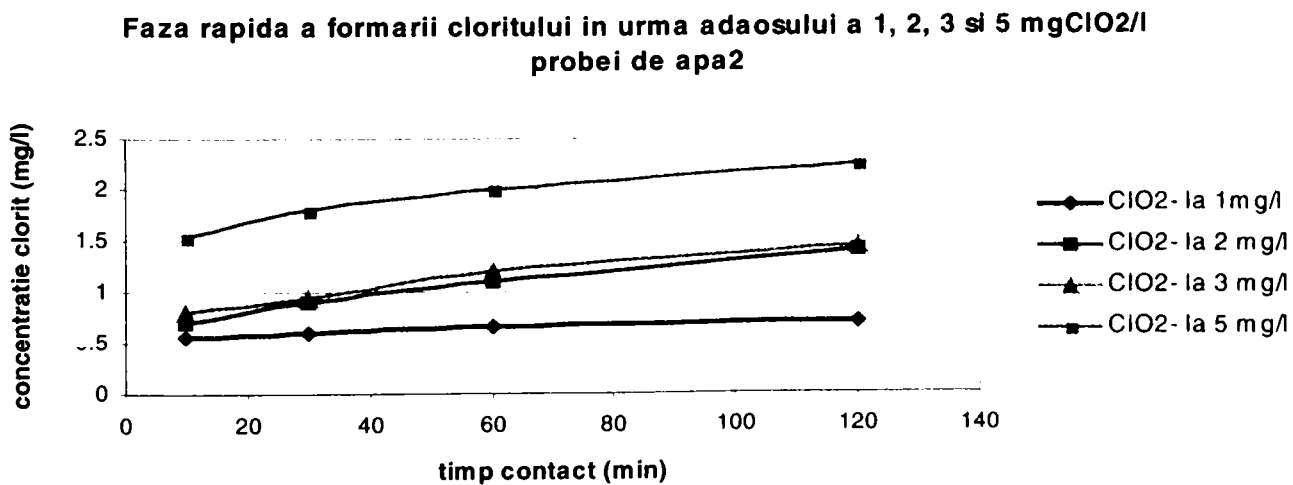


Figura 13. Faza rapidă a formării cloritului, la adaosul a 1, 2, 3 și 5 mgClO₂/l probei de apă 2.

Ecuțiile dependențelor clorit funcție de timpul de contact, pentru faza rapidă sunt :

pentru doza de 5 mg ClO₂/l : $y = 0.006x + 1.5692$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9705$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9419$, iar deviația standard $SD = 0.357491$;

pentru doza de 3 mgClO₂/l : $y = 0.0059x + 0.7772$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,985$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9703$, iar deviația standard $SD = 0.285774$;

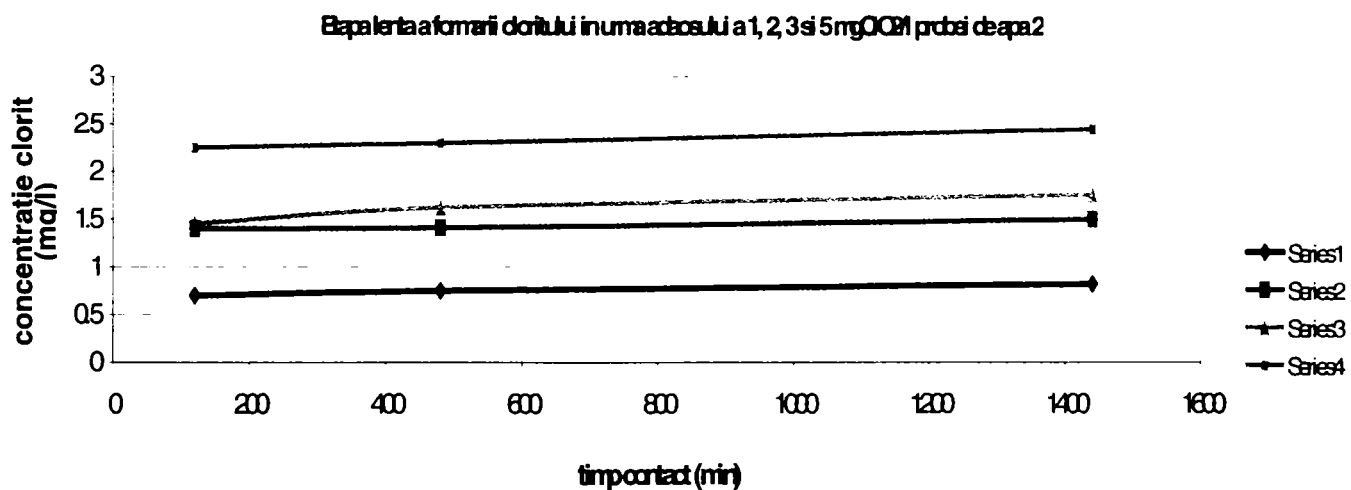
pentru doza de 2 mgClO₂/l : $y = 0.0062x + 0.6862$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9892$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9786$, iar deviația standard $SD = 0.298608$;

pentru doza de 1 mgClO₂/l : $y = 0.0013x + 0.5636$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9399$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,8834$, iar deviația standard $SD = 0.063966$.

Etapa lentă :



ura 14. Evoluția fazei lente de formare a cloritului în urma adăosului a 1, 2, 3 și 5 mg ClO₂/l probei de apă 2.

Ecuațiile dependențelor clorit funcție de timp, pentru proba 2, etapa lentă, sunt :

pentru doza de 5 mgClO₂/l : $y = 0.0002x + 2.2296$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9996$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9994$, iar deviația standard $SD = 0.104083$;

pentru doza de 3 mgClO₂/l : $y = 0.0002x + 1.4628$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9515$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9055$, iar deviația standard $SD = 0.155242$;

- pentru doza de 2 mgClO₂/l : $y = 8 \cdot 10^{-5} x + 1.3826$
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9845$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9693$, iar deviația standard $SD = 0.055076$;
- pentru doza de 1 mgClO₂/l : $y = 9 \cdot 10^{-5} x + 0,6974$
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9872$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9744$, iar deviația standard $SD = 0.060277$.

c). **formarea cloratului** în timp, ca urmare a adaosului de dioxid de clor probei de apă 2, are același aspect cu cel prezentat în cazul anterior :

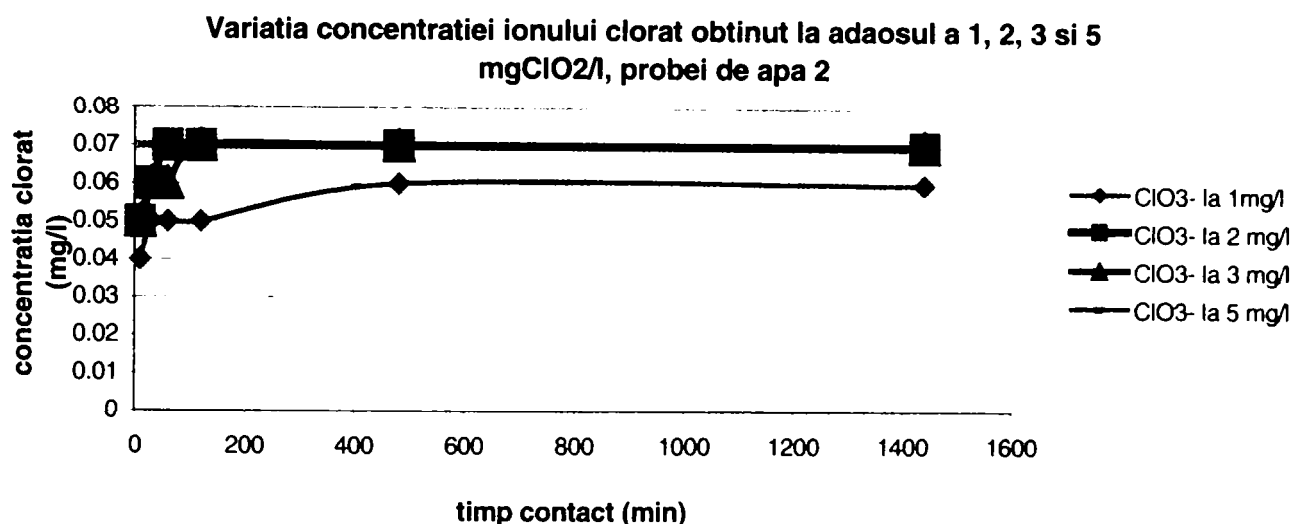


Figura 15. Dinamica concentrației ionului clorat obținut în urma adaosului de dioxid de clor în proba de apă 2.

3. Pentru **proba 3 de apă de suprafață** cu încărcarea organică de CCO-Mn = 19,8 mgO₂/l, în urma adaosului a diferite doze de dioxid de clor, s-au obținut următoarele dependențe:

Tabelul 4. Evoluția dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului funcție de timpul de contact, pentru proba de apă 3, tratată cu 2,4 și 6 mgClO₂/l

timp	2 mgClO ₂ /l			4 mgClO ₂ /l			6 mgClO ₂ /l		
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻
10'	1.1	0.55	0.05	2.9	0.68	0.06	4.2	0.96	0.04
30'	0.8	0.65	0.05	2.4	1.05	0.06	3.6	1.3	0.06
60'	0.6	0.88	0.07	1.84	1.4	0.06	2.9	1.95	0.06
120'	0.5	1.2	0.07	1.25	1.82	0.07	2.4	2.4	0.06
480'	0.45	1.3	0.07	0.9	2.16	0.07	2.2	2.65	0.07
24 h	0	1.48	0.07	0.2	2.8	0.07	1.9	2.96	0.07

a). Evoluția dioxidului de clor consumat în timp, în cazul probei de apă 3, are următoarea comportare:

Evoluția ClO₂ rezidual în urma tratării probei de apă 3 cu diferite doze de ClO₂

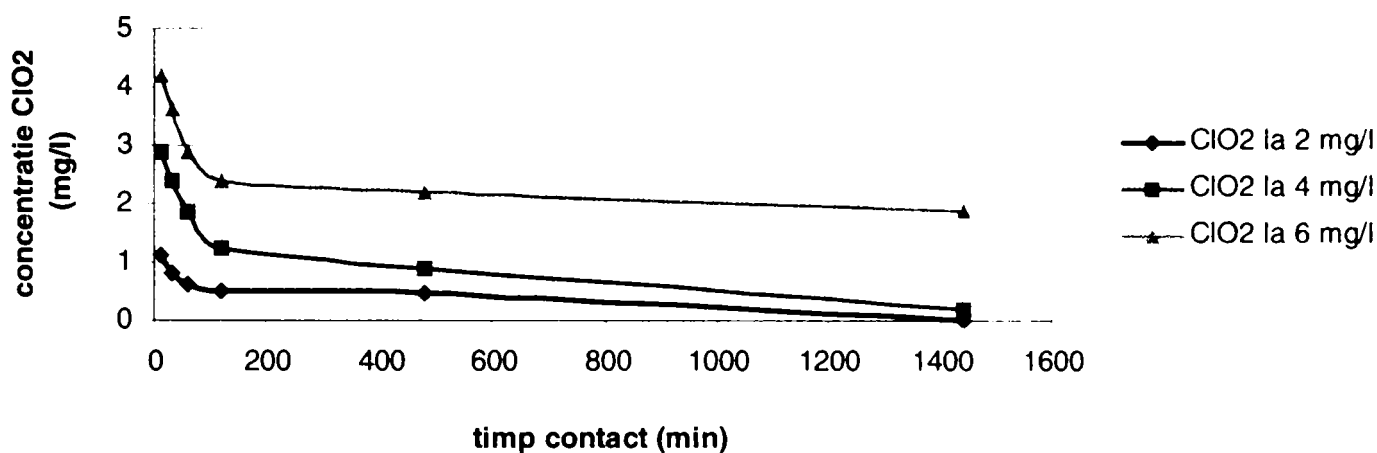


Figura 16. Evoluția în timp a consumului de dioxid de clor, la adaosul a 2, 4 și 6 mg ClO₂/l, probei de apă 3.

Acest proces decurge de asemenea în două etape :

- faza rapidă de consum, care are loc în primele 60 minute ;
- faza lentă a consumului de dioxid de clor adăugat probei de apă 3.

Faza rapidă a consumului de dioxid de clor la adaosul a 2, 4 și 6 mgClO₂/l în proba de apă 3 este descrisă de următoarele ecuații :

Faza rapida de consum a dioxidului de clor, adaugat probei de apă 3

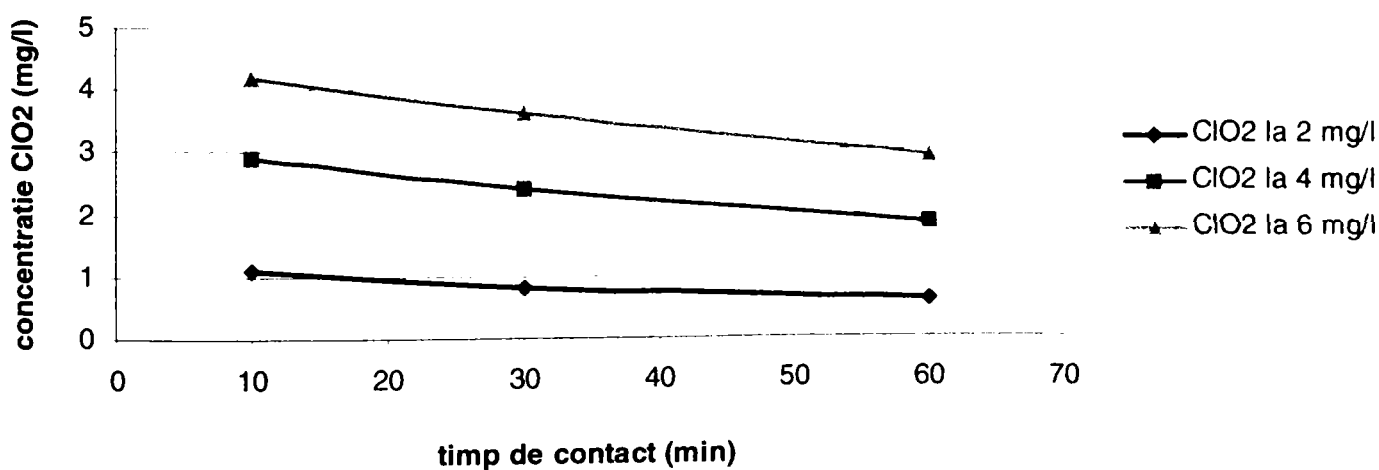


Figura 17. Faza rapidă de consum a dioxidului de clor adăugat probei de apă 3.

Ecuțiile dependențelor dioxid de clor rezidual funcție de timp, în faza rapidă, pentru proba 3 sunt :

- pentru doza de 6 mgClO₂/l : $y = -0.0258x + 4.4263$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9975$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,995$, iar deviația standard $SD = 0.650641$;

- pentru doza de 4 mgClO₂/l : $y = -0.021x + 3.08$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9969$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9932$, iar deviația standard $SD = 0.530283$;

- pentru doza de 2 mgClO₂/l : $y = -0.0097x + 1.1579$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9737$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9481$, iar deviația standard $SD = 0.251661$.

Etapa lentă a consumului de dioxid de clor este reprezentată prin figura 17 și ecuațiile corespunzătoare curbelor obținute :

Etapa lentă a consumului de dioxid de clor adăugat probei de apă 3

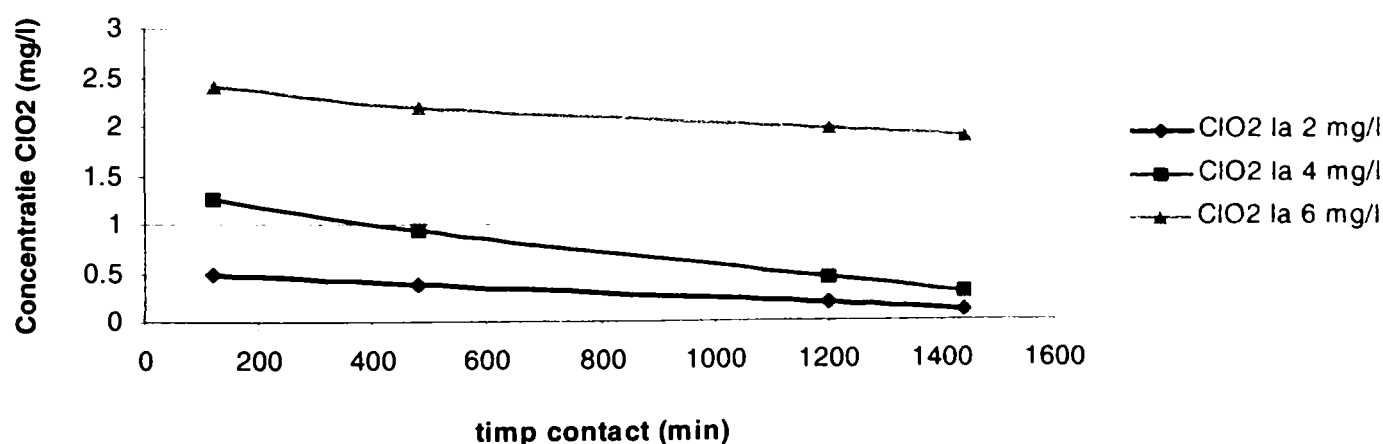


Figura 18. Evoluția fazei lente de consum a dioxidului de clor în urma adăosului a 2, 4 și 6 mg ClO₂/l probei de apă 3.

Ecuțiile dependențelor dioxid de clor rezidual funcție de timp, specifice etapei lente, pentru proba de apă 3, sunt :

- pentru doza de 6 mgClO₂/l : $y = -0.0004x + 2.4149$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9917$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9834$, iar deviația standard $SD = 0.251661$;

- pentru doza de 4 mgClO₂/l : $y = -0.0007x + 1.3123$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9985$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9971$, iar deviația standard $SD = 0.534634$;

- pentru doza de $2 \text{ mgClO}_2/\text{l}$: $y = -0.0003x + 0.5303$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9968$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9936$, iar deviația standard $SD = 0.275379$.

b). evoluția cloritului format, în urma adaosului de dioxid de clor probei de apă 3 :

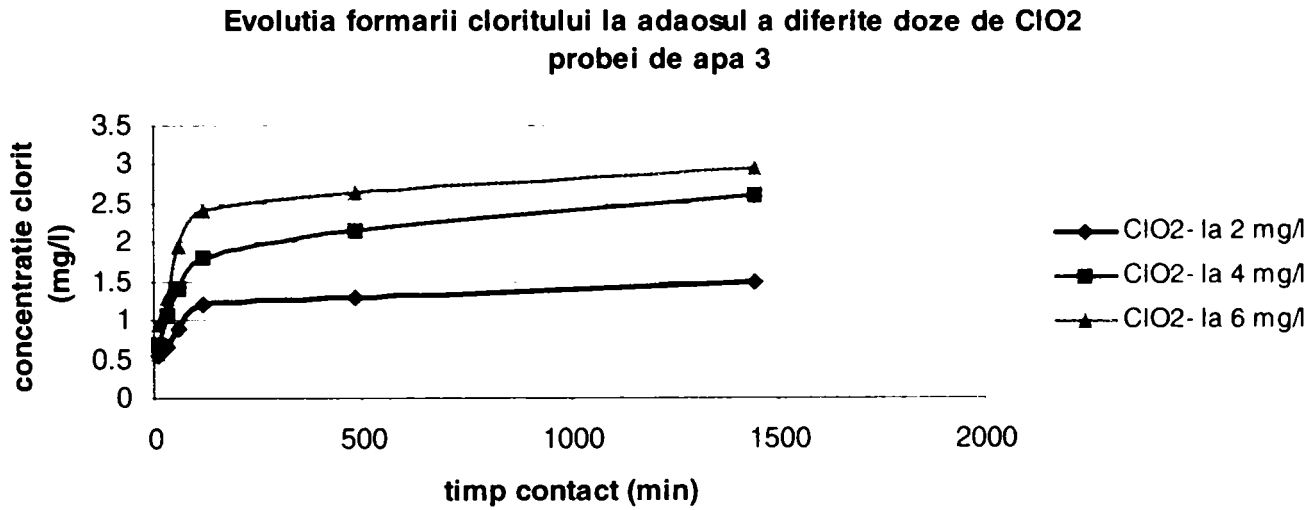


Figura 19. Dependența formării cloritului în timp și la diferite doze (2, 4 și 6 mg ClO₂/l) adăugate probei de apă 3.

Faza rapidă a formării cloritului :

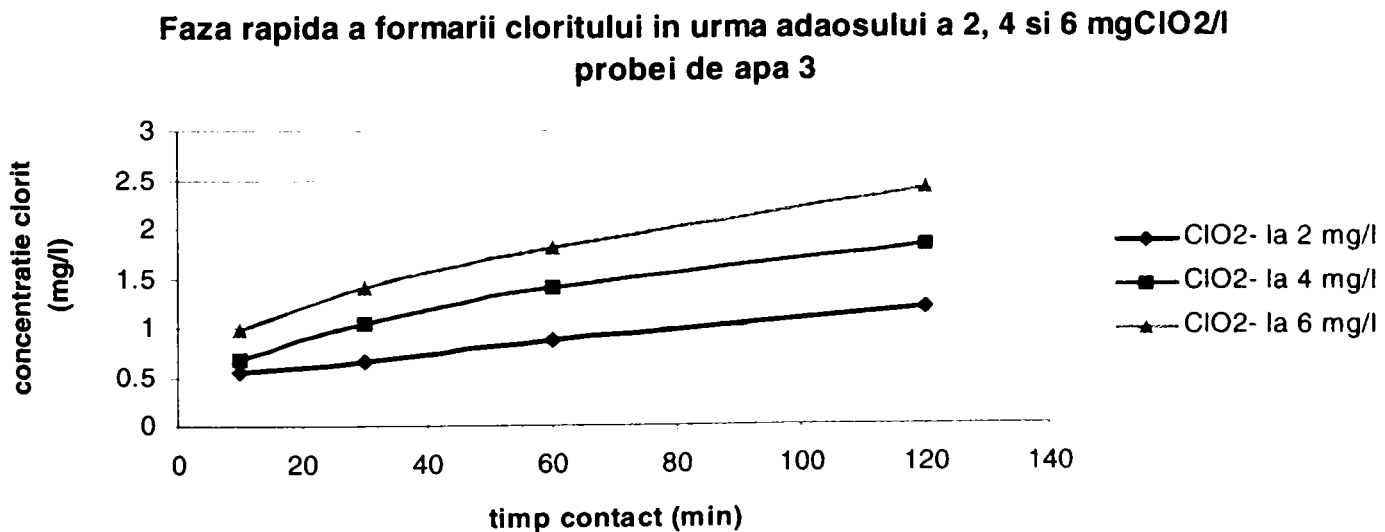


Figura 20. Faza rapidă de formare a cloritului în urma adaosului a 2, 4 și 6 mgClO₂/l probei de apă 3

Ecuțiile dependențelor clorit funcție de timpul de contact, pentru faza rapidă sunt :

- pentru doza de $6 \text{ mg ClO}_2/\text{l}$: $y = 0.0124x + 0.9603$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9877$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9755$, iar deviația standard $SD = 0.645775$;

- pentru doza de $4 \text{ mgClO}_2/\text{l}$: $y = 0.0099x + 0.6919$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9767$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9541$, iar deviația standard $SD = 0.487057$;

- pentru doza de $2 \text{ mgClO}_2/\text{l}$: $y = 0.006x + 0.49$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9972$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9944$, iar deviația standard $SD = 0.28856$.

Etapa lentă de formare a cloritului :

Etapa lentă a formării cloritului în urma adăosului a 2, 4 și 6 mgClO₂/l probei de apă 3

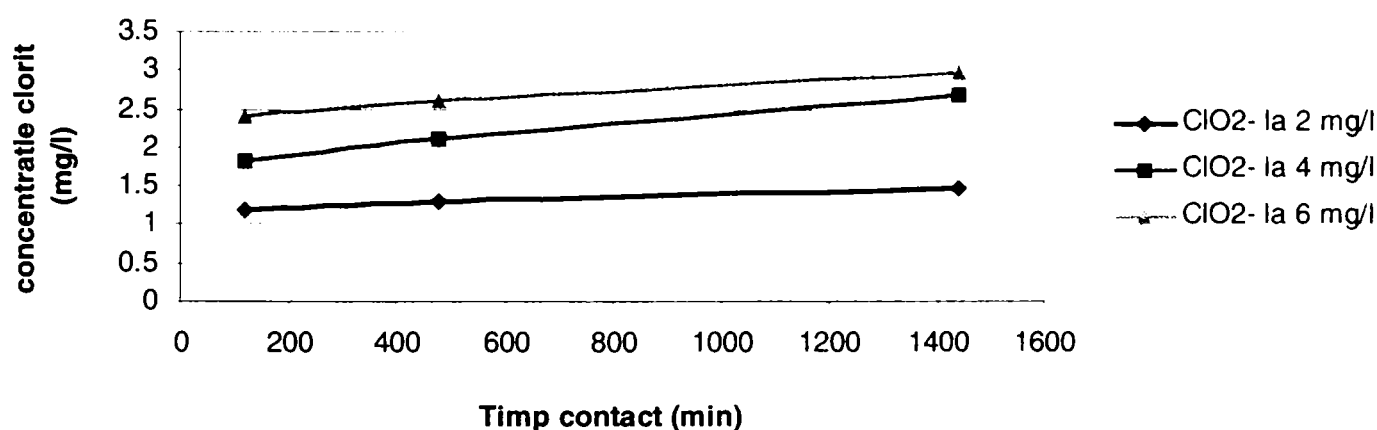


Figura 21. Etapa lentă de formare a cloritului la adăosul a 2, 4 și 6 mg ClO₂/l probei de apă 3.

Ecuțiile dependențelor clorit funcție de timp, pentru proba de apă 3, etapa lentă, sunt :

- pentru doza de $6 \text{ mgClO}_2/\text{l}$: $y = 0.0004x + 2.3651$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9973$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9947$, iar deviația standard $SD = 0.280535$;

- pentru doza de $4 \text{ mgClO}_2/\text{l}$: $y = 0.0007x + 1.7592$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9987$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9975$, iar deviația standard $SD = 0.497594$;

- pentru doza de $2 \text{ mgClO}_2/\text{l}$: $y = 0.0002x + 1.1859$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9956$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9913$, iar deviația standard $SD = 0.141892$.

c). formarea ionului clorat la adaosul a 2, 4 și 6 mgClO₂/l în proba de apă 3:

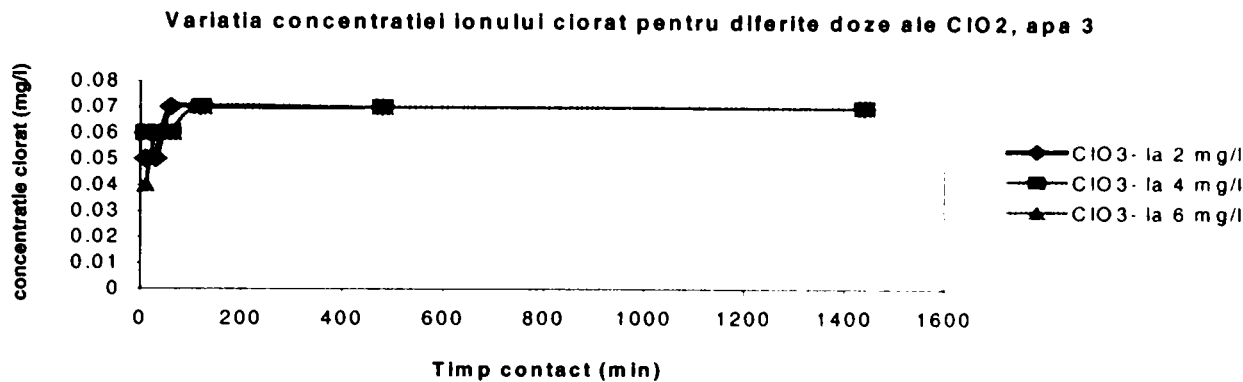


Figura 22. Dinamica concentrației ionului clorat la adaosul a 2, 4 și 6 mg ClO₂/l probei de apă 3.

4. Pentru proba 4 de apă de suprafață cu încărcarea organică de CCO-Mn = 10,5 mgO₂/l, în urma adaosului a diferite doze de dioxid de clor, s-au obținut următoarele dependențe:

Tabelul 5. Evoluția dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului funcție de timpul de contact, pentru proba de apă 4, tratată cu 1,2 și 4 mg ClO₂/l.

timp	1 mgClO ₂ /l			2 mgClO ₂ /l			4 mgClO ₂ /l		
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻
10'	0.64	0.21	0.06	1.4	0.3	0.06	3.1	0.54	0.05
30'	0.42	0.28	0.07	1.1	0.5	0.06	2.6	0.9	0.05
60'	0.36	0.45	0.07	0.8	0.78	0.07	1.6	1.5	0.06
120'	0.25	0.60	0.07	0.68	0.90	0.07	1	1.95	0.07
480'	0.20	0.70	0.07	0.55	0.95	0.07	0.9	2.1	0.07
24 h	0	0.92	0.06	0.5	1.05	0.07	0.85	2.2	0.07

a). Evoluția dioxidului de clor consumat în timp, în cazul probei de apă 4, are următoarea comportare:

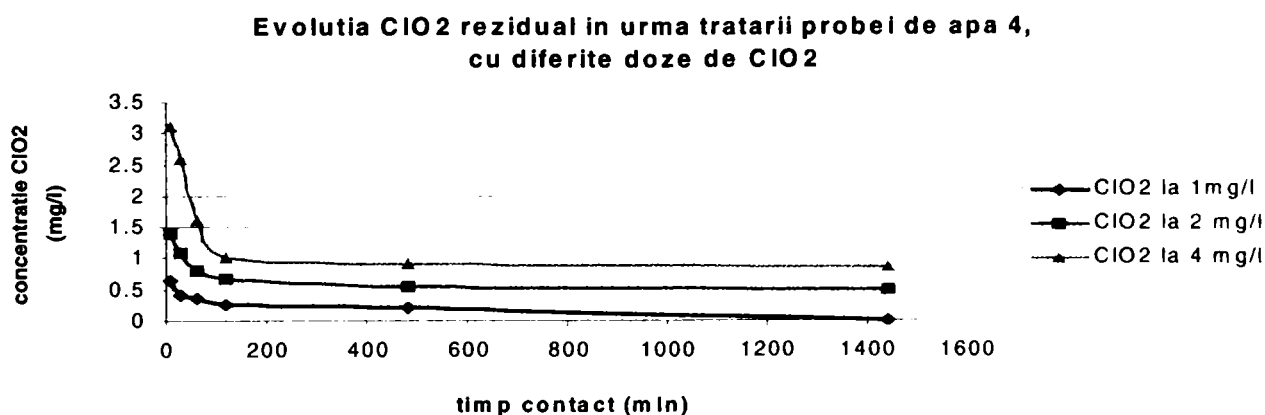


Figura 23. Evoluția în timp a consumului de dioxid de clor, la adaosul a 1, 2 și 4 mg ClO₂/l, probei de apă 4.

Faza rapidă de consum a dioxidului de carbon, pentru proba de apă 4 este reprezentată în figura 23:

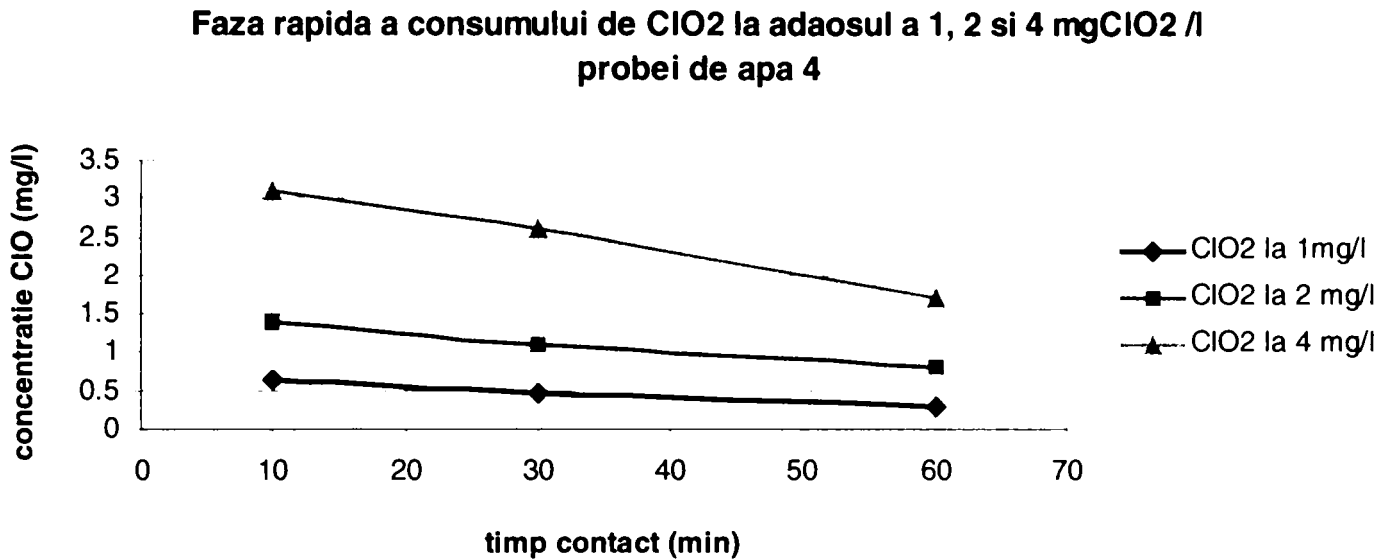


Figura 24. Faza rapidă de consum a dioxidului de clor, în urma adaosului a 1, 2 și 4 mg ClO₂/l probei de apă 4.

Ecuatiile dependențelor dioxid de clor rezidual funcție de timp, în faza rapidă, pentru proba 4 sunt :

- pentru doza de 4 mgClO₂/l : $y = -0.0282x + 3.4053$
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9988$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9976$, iar deviația standard $SD = 0.763763$;
- pentru doza de 2 mgClO₂/l : $y = -0.0118x + 1.4947$
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9934$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9868$, iar deviația standard $SD = 0.3$;
- pentru doza de 1 mgClO₂/l : $y = -0.0067x + 0.6853$
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9834$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,967$, iar deviația standard $SD = 0.147422$.

Etapa lentă a acestui proces este reprezentată prin figura 24 și ecuațiile curbelor caracteristice:

Etapa lentă de consum a ClO₂ la adaosul a 1, 2 și 4 mg ClO₂/l probei de apă 4

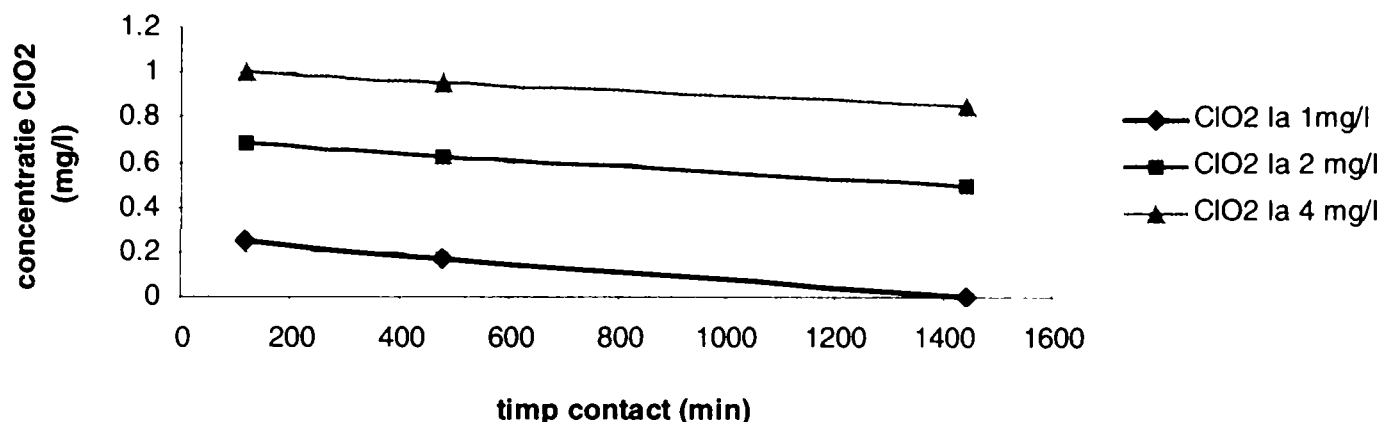


Figura 25. Dependența dioxid de clor rezidual funcție de timpul de contact în etapa lentă a procesului.

Ecuatiile dependențelor dioxid de clor rezidual funcție de timp, specifice etapei lente, pentru proba de apă 3, sunt :

- pentru doza de 4 mgClO₂/l : $y = -0.0001x + 1.0093$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9978$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9956$, iar deviația standard $SD = 0.076376$;

- pentru doza de 2 mgClO₂/l : $y = -0.0001x + 0.6911$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9978$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9956$, iar deviația standard $SD = 0.092916$;

- pentru doza de 1 mgClO₂/l : $y = -0.0002x + 0.2671$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9986$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9973$, iar deviația standard $SD = 0.132288$.

b). evoluția clorului format, în urma adaosului de dioxid de clor probei de apă 4 :

- pentru doza de 1 mgClO₂/l : $y = 0.0049x + 0.1511$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9926$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9854$, iar deviația standard $SD = 0.123423$.

Etapa lentă de formare a cloritului :

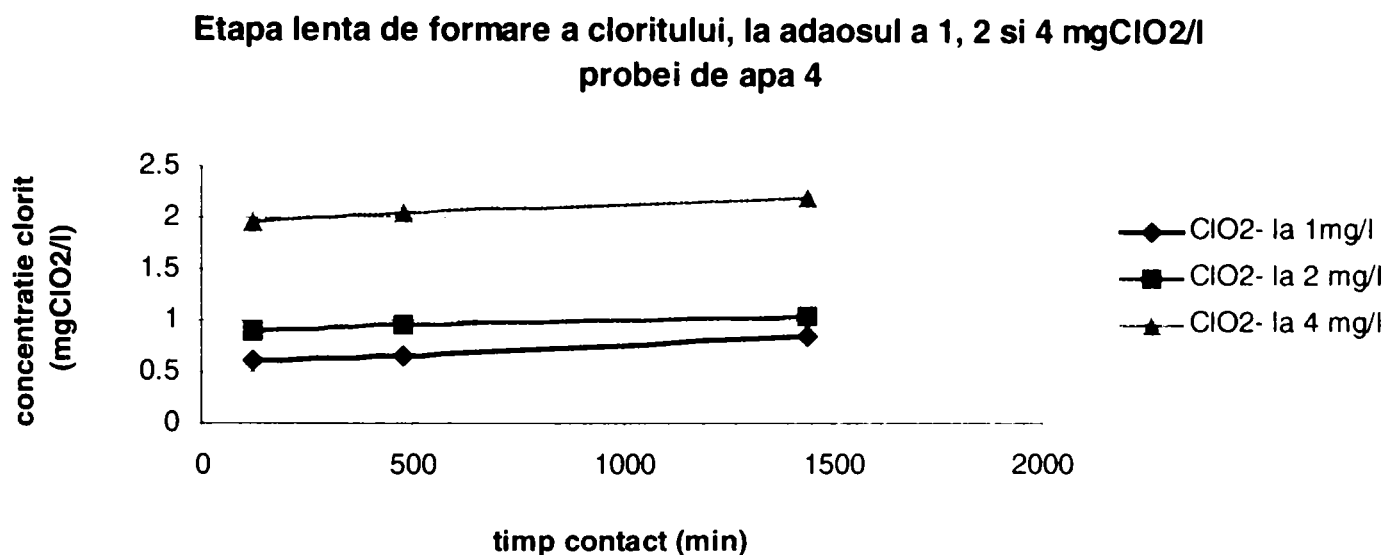


Figura 28. Etapa lentă de formare a cloritului la adaosul a 1, 2 și 4 mg ClO₂/l probei de apă 4.

Ecuatiile dependențelor clorit funcție de timp, pentru proba de apă 4, etapa lentă, sunt :

- pentru doza de 4 mgClO₂/l : $y = 0.0002x + 1.9377$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9954$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9907$, iar deviația standard $SD = 0.125831$;

- pentru doza de 2 mgClO₂/l : $y = 0.0001x + 0.8907$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9978$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9956$, iar deviația standard $SD = 0.076376$;

- pentru doza de 1 mgClO₂/l : $y = 0.0002x + 0.5686$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9969$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9941$, iar deviația standard $SD = 0.163707$.

c). formarea ionului clorat la adaosul a 2, 4 și 6 mgClO₂/l în proba de apă 4:

Evoluția formării cloratului la adaosul a 1, 2, 4 mgClO₂/l probei de apă 4

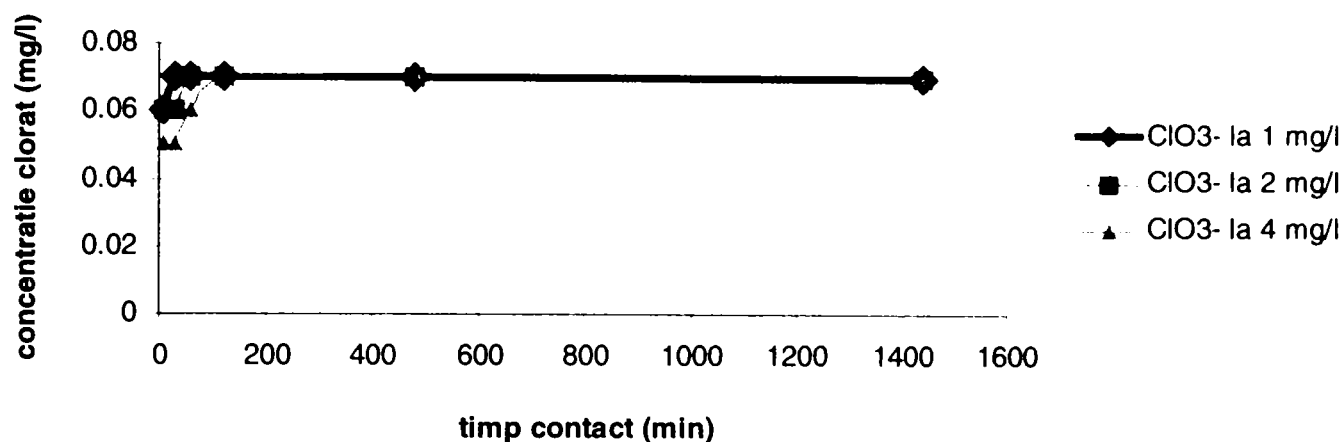


Figura 29. Dinamica concentrației ionului clorat la adaosul a 1, 2 și 4 mgClO₂/l, probei de apă 4.

În final, reprezentând evoluția consumului de dioxid de clor pentru toate cele trei tipuri de ape de suprafață, se observă că acesta este dependent de doza introdusă cât și de încărcarea organică a probelor de apă. Astfel, reprezentând evoluția consumului de dioxid de clor aplicat celor 4 tipuri de ape, pentru o doză de 2 mg ClO₂/l, conform figurii 29, se obține următoarea succesiune:

$$AB\ 3 > AB\ 1 > AB\ 2 > AB\ 4$$

Aprecierea consumului de dioxid de clor se poate exprima și prin rapoartele dintre cantitatea de carbon organic ce consumă 1 mg dioxid de clor, raport ce a condus la următoarea succesiune, care verifică adecvanța rezultatelor experimentale obținute anterior:

Tabelul 6. Încărcarea organică a celor patru tipuri de ape de suprafață.

AB 1		AB 2		AB 3		AB 4	
CCO-Mn (mgO ₂ /l)	TOC (mgO ₂ /l)	CCO-Mn (mgO ₂ /l)	TOC (mgO ₂ /l)	CCO-Mn (mgO ₂ /l)	TOC (mgO ₂ /l)	CCO-Mn (mgO ₂ /l)	TOC (mgO ₂ /l)
15,7	10,6	13,0	7,8	19,8	12,2	10,5	6,5

iar rapoartele masice sunt exprimate în tabelul 7:

Tabelul 7. Rapoartele masice pentru cele patru tipuri de apă de suprafață (cantitatea de carbon organic ce consumă 1 mg ClO₂).

AB 1		AB 2		AB 3		AB 4	
CCO-Mn / ClO ₂	TOC / ClO ₂	CCO-Mn / ClO ₂	TOC / ClO ₂	CCO-Mn / ClO ₂	TOC / ClO ₂	CCO-Mn / ClO ₂	TOC / ClO ₂
4,1	2,8	3,7	2,2	4,8	2,9	3,3	2,0

Se observă aceeași succesiune ca și cea rezultată experimental:

$$AB\ 3 > AB\ 1 > AB\ 2 > AB\ 4$$

Variatia ClO₂ rezidual, functie de timpul de contact, pentru probele de apa 1, 2, 3 si 4, si aceeasi doza de ClO₂ (2 mg/l)

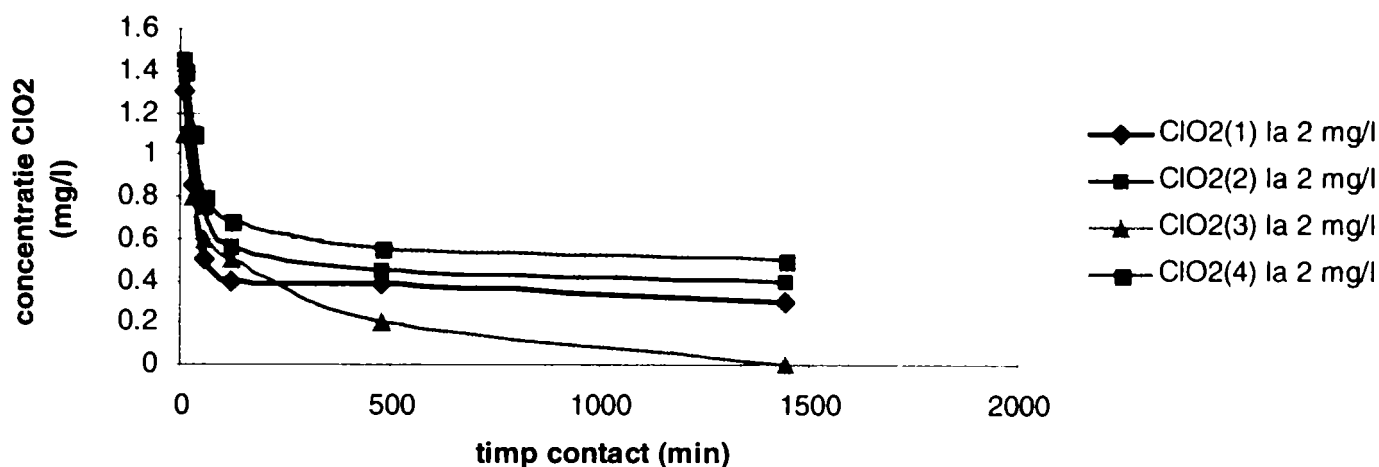


Figura 30. Evoluția consumului de dioxid de clor, respectiv a dioxidului de clor rezidual, în urma preoxidării probelor de apă de suprafață 1, 2, 3 și 4 cu 2 mg ClO₂/l.

Pentru că la adaosul dioxidului de clor probelor de apă, aproximativ 70 – 80 % este transformat în clorit, iar aproximativ 20 – 30% în clorat, se pot reprezenta **evoluțiile cloritului și cloratului** format la adaosul dioxidului de clor probelor de apă de suprafață 1, 2, 3 și 4, din care rezultă încă o dată aceeași succesiune a probelor de apă (figurile 30 și 31).

De asemenea, analizând **timpii de înjumătățire**, tabelul 8, se observă că în primele 10 – 60 minute în funcție de conținutul organic din ape, precum și de doza introdusă, se consumă jumătate din cantitatea de dioxid de clor introdusă. Ulterior consumul este mai lent, fapt ce susține aprecierea că procesul decurge în două etape: o etapă rapidă, urmată de etapa lentă.

Tabelul 8. Timpii de înjumătățire a dioxidului de clor aplicat în diferite doze, probelor de apă de suprafață 1, 2, 3 și 4.

Doza (mgClO ₂ /l)	AB 1				AB 2				AB 3			AB 4		
	1	2	3	5	1	2	3	5	2	4	6	1	2	4
t _{1/2} (min)	10	15	10	10	10	10	15	20	15	60	60	20	30	45

Variatia cloritului format, functie de timpul de contact, pentru probele de apa 1, 2, 3 si 4, si aceeasi doza de ClO₂ (2 mg/l)

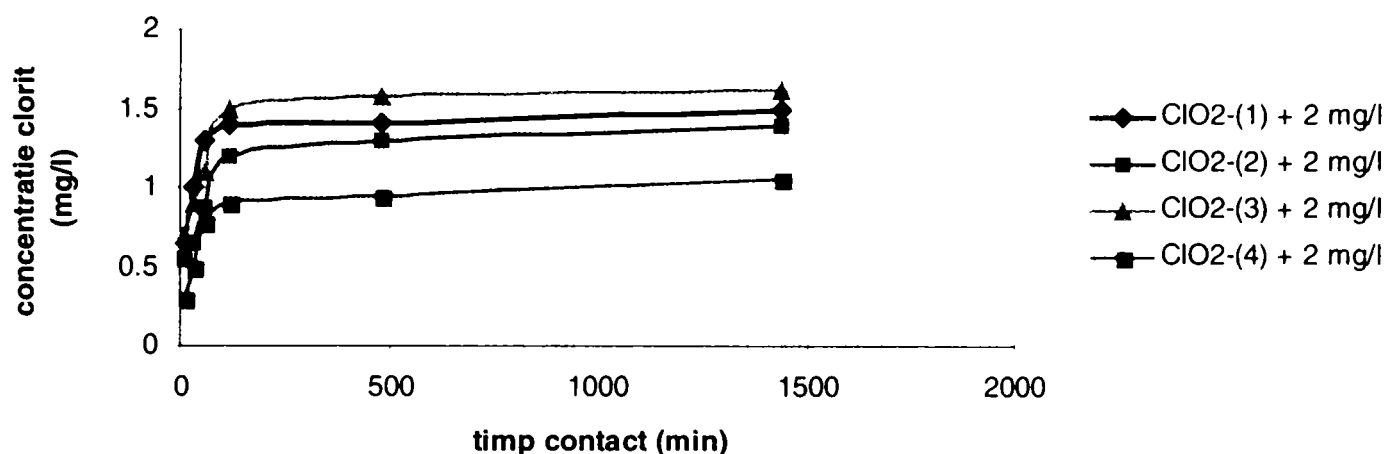


Figura 31. Evoluția cloritului format, în timp, la adaosul a 2 mg ClO₂/l probelor de apă de suprafață 1, 2, 3 și 4.

Variatia cloratului format, functie de timpul de contact, pentru probele de apa 1, 2, 3 si 4, si aceeasi doza de ClO₂ (2 mg/l)

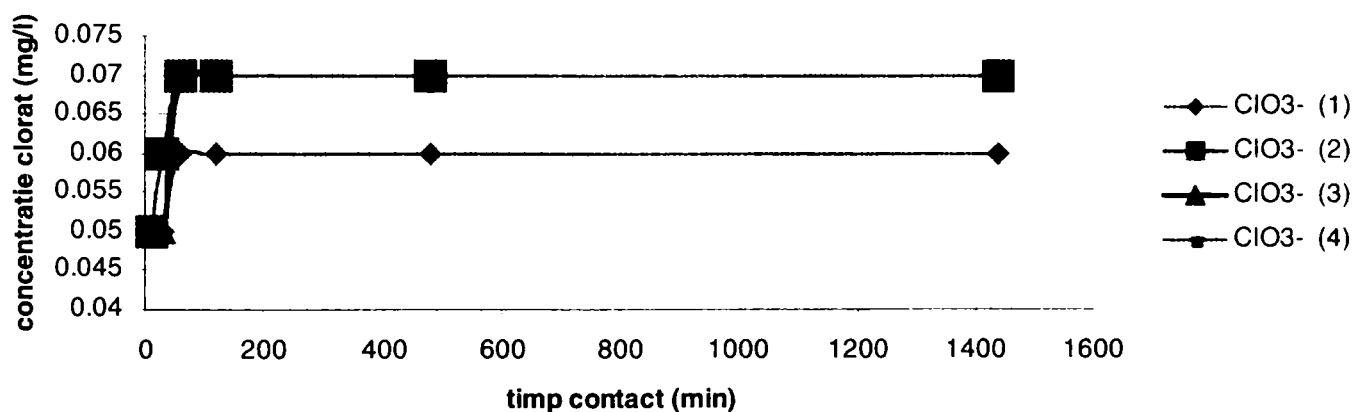


Figura 32. Evoluția cloratului format, în timp, la adaosul a 2 mg ClO₂/l probelor de apă de suprafață 1, 2, 3 și 4.

d). În continuare, studiind evoluția încărcării organice a probelor de apă după tratarea cu dioxid de clor, se observă la început (în primele 5 minute) o ușoară creștere a încărcării organice, după care are loc reducerea cu până la 44 (pentru dozele mai mici) – 52 % (pentru dozele mari) după 24 ore de contact.

În tabelele 9, 10, 11 și 12 sunt redată rezultatele evoluției încărcării organice a probelor de apă de suprafață în urma tratării cu 2 și respectiv 5 mg ClO₂/l, precum și gradul de transformare a carbonului organic total.

Tabelul 9. Variația încărcării organice (CCO-Mn) în timp, precum și a gradului de oxidare a compușilor organici, după tratarea probelor de apă 1, 2, 3 și 4 cu 2 mgClO₂/l.

Timp (h)	CCO-Mn AB 1		CCO-Mn AB 2		CCO-Mn AB 3		CCO-Mn AB 4	
	mgO ₂ /l	% reducere	mgO ₂ /l	% reducere	mgO ₂ /l	% reducere	mgO ₂ /l	% reducere
2	16,5	105	12,7	98	20,2	102	11,5	110
3	16,9	108	13,1	101	20,8	105	12,07	115
4	17,7	113	13,5	104	21,7	110	12,6	120
5	18,2	116	11,9	92	19,4	98	13,3	127
6	14,9	95	10,4	80	17,8	90	11,02	105
8	14,1	90	9,1	70	15,4	78	9,9	95
12	12,5	80	8,3	64	14,2	72	9,4	90
18	11,7	75	7,8	60	13,6	69	8,4	80
24	10,9	70	7,2	56	13,0	66	7,8	75

Tabelul 10. Variația gradului de transformare a carbonului organic total (TOC) în timp, în urma pretratării probelor de apă de suprafață 1, 2, 3 și 4 cu 2 mg ClO₂/l.

Timp (h)	TOC AB 1		TOC AB 2		TOC AB 3		TOC AB 4	
	mgO ₂ /l	%	mgO ₂ /l	%	mgO ₂ /l	%	mgO ₂ /l	%
2	10,5	99	7,6	98	12,2	100	6,5	100
3	10,3	97	7,4	95	11,7	96	6,4	99
4	10,3	97	6,7	87	11,6	95	6,37	98
5	10,07	95	6,4	82	11,2	92	6,3	97
6	9,7	92	6,08	78	10,5	86	6,24	96
8	9,01	85	5,6	72	9,4	77	5,9	91
12	8,6	81	5,2	67	8,7	72	5,5	85
18	7,9	75	5,07	65	8,3	68	5,07	78
24	7,4	70	4,8	62	7,9	65	4,6	72

Se observă o reducere a încărcării organice după 24 ore, cu 25 - 44 % în urma adăosului a 2 mgClO₂/l probelor de apă de suprafață 1, 2, 3 și 4.

În figurile 32 și 33 sunt reprezentate gradul de oxidare a compușilor organici din probele de apă de suprafață, precum și gradul de transformare a carbonului organic total din apele de suprafață 1, 2, 3 și 4 în urma pretratării cu 2 mg ClO₂/l.

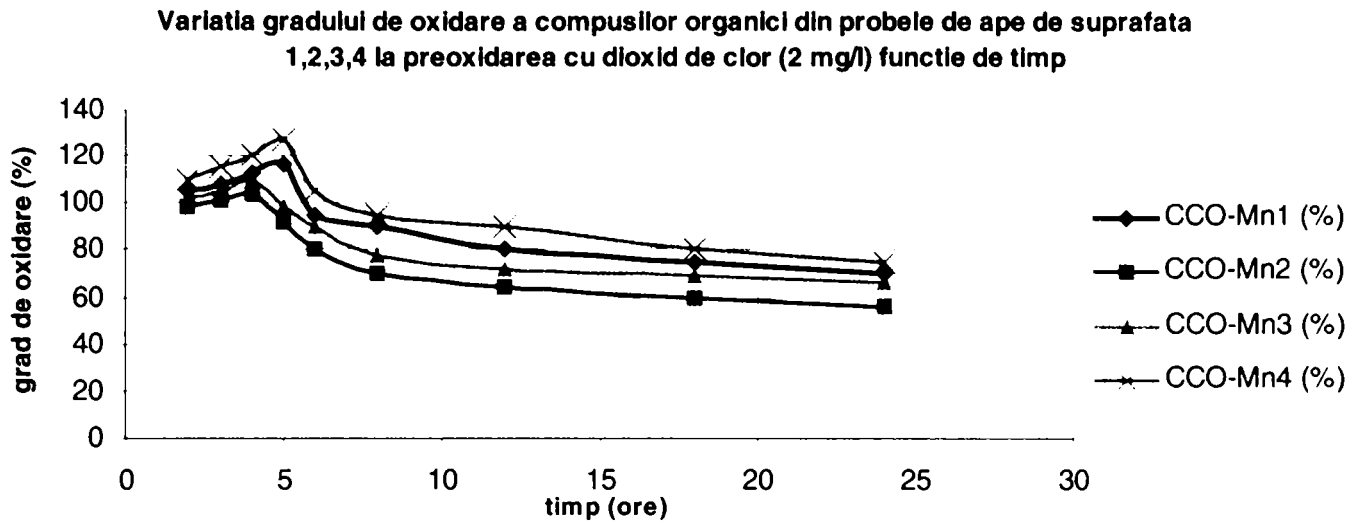


Figura 33. Variația gradului de oxidare a compuşilor organici din probele de apă 1, 2, 3 și 4 , în urma preoxidării cu 2 mg ClO₂/l.

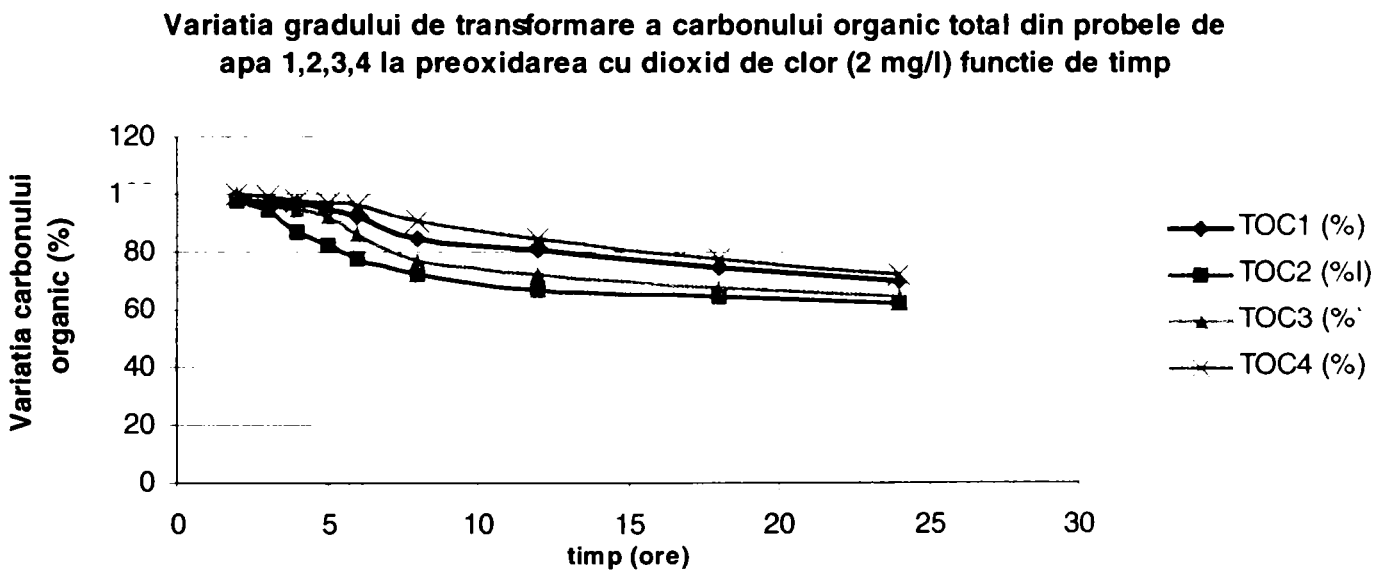


Figura 34. Variația gradului de transformare a carbonului organic total conținut în probele de apă 1, 2, 3 și 4 , în urma preoxidării cu 2 mg ClO₂/l.

Tabelul 11. Variația încărcării organice (CCO-Mn) în timp, precum și a gradului de oxidare a compușilor organici, după tratarea probelor de apă 1, 2, 3 și 4 cu 5 mgClO₂/l.

Timp (h)	CCO-Mn AB 1		CCO-Mn AB 2		CCO-Mn AB 3		CCO-Mn AB 4	
	mgO ₂ /l	% reducere	mgO ₂ /l	% reducere	mgO ₂ /l	% reducere	mgO ₂ /l	% reducere
2	16,3	104	11,05	85	19,9	101	11,1	106
3	16,6	106	11,7	90	20,2	102	11,5	110
4	17,3	110	12,6	97	20,9	106	12,07	115
5	17,9	114	13,3	102	21,7	110	12,4	118
6	14,9	95	10,4	80	17,8	90	10,3	98
8	13,2	84	9,1	70	15,8	80	9,1	87
12	11,7	75	7,8	60	13,8	70	8,3	79
18	10,3	66	6,76	52	11,8	60	7,3	70
24	8,6	55	6,24	48	9,9	50	6,9	66

Tabelul 12. Variația gradului de transformare a carbonului organic total (TOC) în timp, în urma pretratării probelor de apă de suprafață 1, 2, 3 și 4 cu 5 mg ClO₂/l.

Timp (h)	TOC AB 1		TOC AB 2		TOC AB 3		TOC AB 4	
	mgO ₂ /l	%	mgO ₂ /l	%	mgO ₂ /l	%	mgO ₂ /l	%
2	10,07	95	7,3	94	11,7	96	6,2	96
3	9,8	93	7,09	91	11,2	92	6,17	95
4	9,8	93	6,4	83	11,1	91	6,11	94
5	9,6	91	6,08	78	10,7	88	6,04	93
6	9,3	88	5,7	74	10,0	82	5,9	92
8	8,5	81	5,3	68	8,9	73	5,6	87
12	8,1	77	4,9	63	8,3	68	5,2	81
18	7,5	71	4,7	61	7,8	64	4,8	74
24	6,9	66	4,5	58	7,4	61	4,4	68

Se observă o reducere a încărcării organice după 24 ore, cu 34 - 52 % în urma adăosului a 5 mgClO₂/l probelor de apă de suprafață 1, 2, 3 și 4.

În figurile 34 și 35 sunt reprezentate gradul de oxidare a compușilor organici din probele de apă de suprafață, precum și gradul de transformare a carbonului organic total din apele de suprafață 1, 2, 3 și 4 în urma pretratării cu 5 mg ClO₂/l.

Variația gradului de oxidare a compușilor organici din probele de ape de suprafața 1,2,3,4 la preoxidarea cu dioxid de clor (5 mg/l) funcție de timp

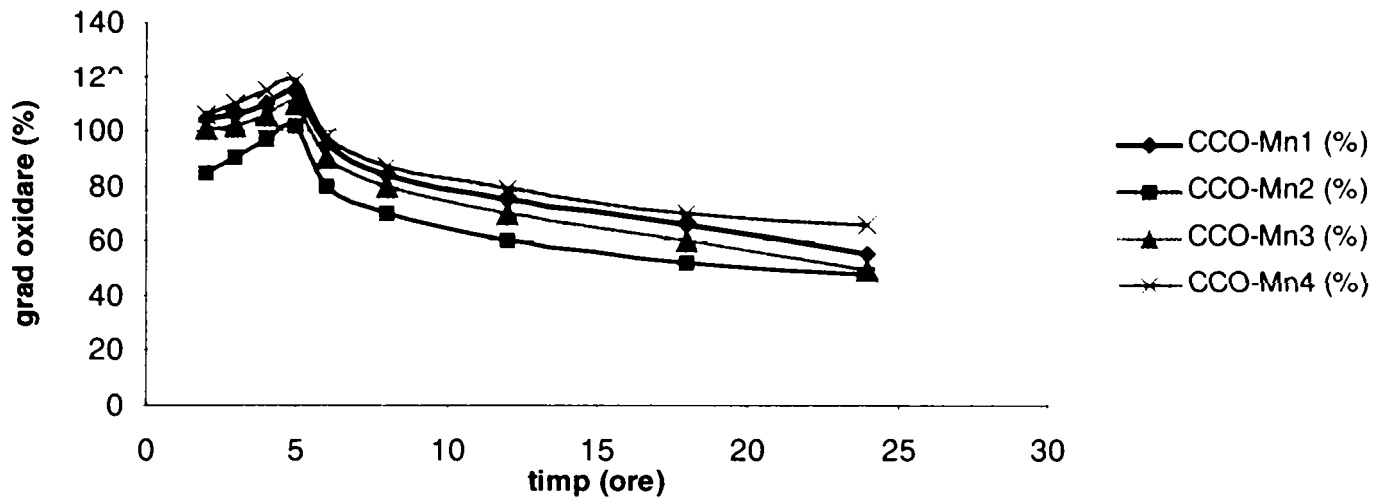


Figura 35. Variația gradului de oxidare a compușilor organici din probele de apă 1, 2, 3 și 4 , în urma preoxidării cu 5 mg ClO₂/l.

Variația gradului de transformare a carbonului organic total din probele de apă 1,2,3,4 la preoxidarea cu dioxid de clor (5 mg/l) funcție de timp

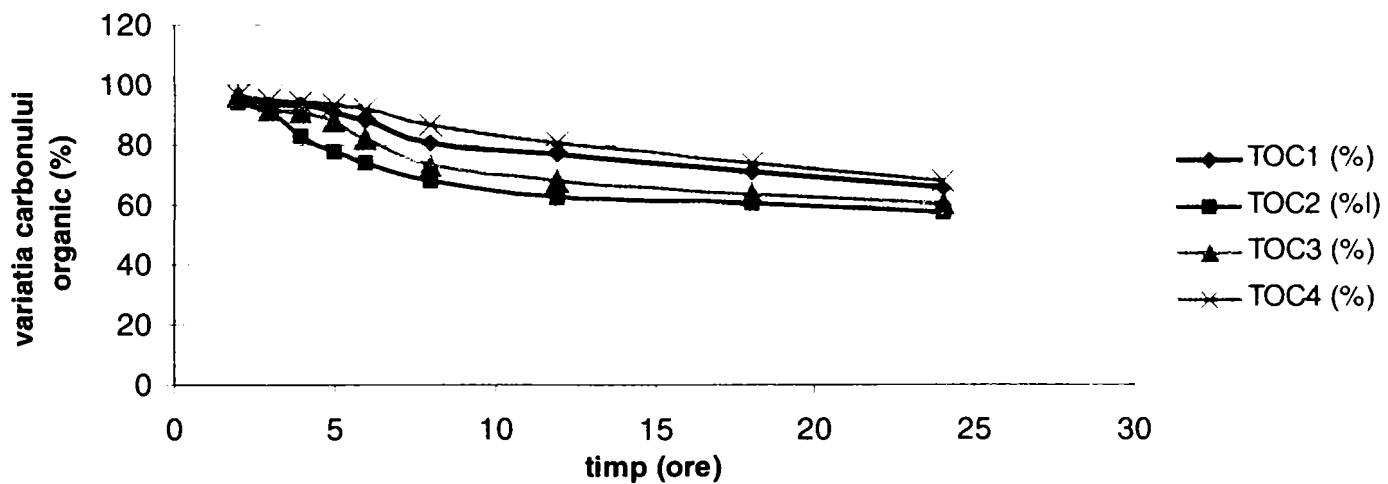


Figura 36. Variația gradului de transformare a carbonului organic total conținut în probele de apă 1, 2, 3 și 4 , în urma preoxidării cu 5 mg ClO₂/l.

Analizând reducerea încărcării organice ca urmare a pretratării probelor de apă de suprafață 1, 2, 3, și 4 cu dioxid de clor (2 și respectiv, 5 mgClO₂/l) reprezentate în figura 36, se obțin ecuațiile matematice ale reducerii încărcării organice din probele de apă 1, 2, 3 și 4 funcție de doza aplicată:

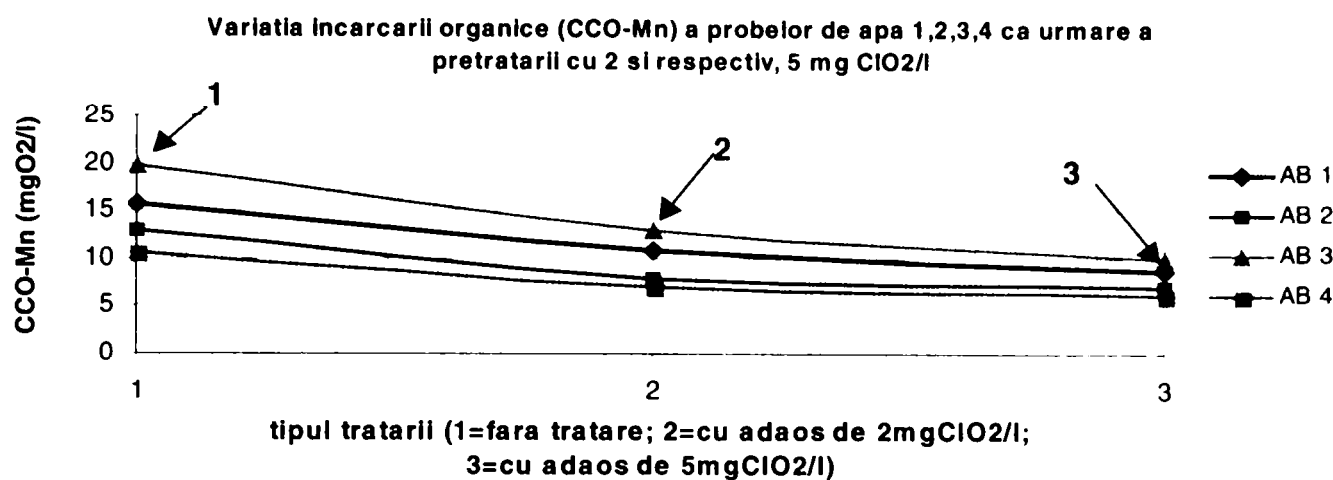


Figura 37. Reducerea încărcării organice din probele de apă de suprafață 1, 2, 3 și 4 ca urmare a pretratării cu dioxid de clor (2 mg ClO₂/l și 5 mg ClO₂/l).

Ecuatiile matematice corespunzătoare sunt:

- pentru proba de apă de suprafață 1 (AB 1): $y = -3.55x + 18.833$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9799$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9603$;

- pentru proba de apă de suprafață 2 (AB 2): $y = -3.05x + 15.333$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9263$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,8579$;

- pentru proba de apă de suprafață 3 (AB 3): $y = -4.95x + 24.133$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9775$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9555$;

- pentru proba de apă de suprafață 4 (AB 4): $y = -2.15x + 12.2$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9401$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,8838$.

În continuare, cu ajutorul programului Statistica 6.0, au fost calculate relațiile de interdependență dintre gradul de reducere a încărcării organice (exprimate prin oxidabilitate chimică și carbon organic), doza de dioxid de clor precum și, funcție de timpul de contact. Reprezentările tridimensionale a celor trei parametri precum și modelul matematic al procesului de preoxidare pentru fiecare tip de apă, sunt redată în figurile 38 – 45.

e). În ceea ce privește **formarea compușilor halogenați volatili** – trihalometanii (THM) în probele de apă, după tratarea cu dioxid de clor, se observă că acești produși se formează doar în cantități foarte mici, și aceasta doar datorită impurităților de clor în dioxidul de clor folosit.

Tabelul 13. Formarea trihalometanilor la adaosul dioxidului de clor în apa de suprafață.

Tipul probei	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃	TTHM (μg/l)
Apă brută + 2 mgClO ₂ /l	0,29	0,11	-	-	0,4
Apă brută + 4 mgClO ₂ /l	0,46	0,14	-	-	0,6
Apă brută + 5 mgClO ₂ /l	0,71	0,24	-	-	0,95

$$\text{Grad reducere incarcare} = -5,5659+4,5837*x-14,5051*y-0,1055*x*x+0,092*x*y+2,6296*y*y$$

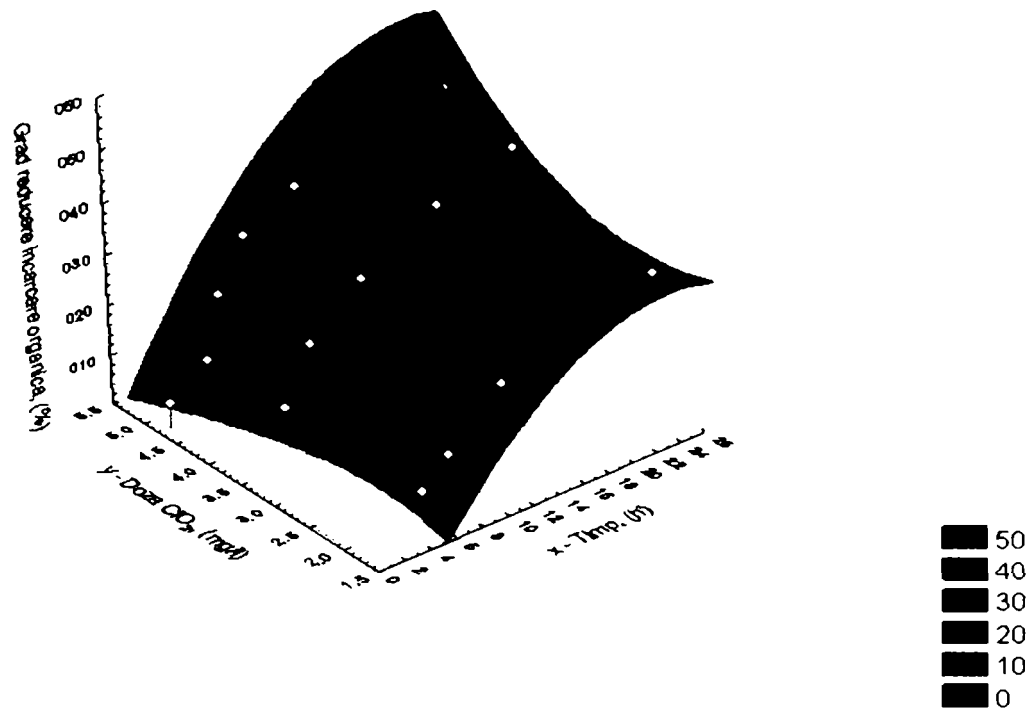


Figura 38. Dependența grad reducere a încărcării organice, doză de ClO₂ și timp de contact, pentru apa 1.

$$\text{Grad reducere incarcare} = 7,5459+4,101*x-17,3542*y-0,0928*x*x+0,1669*x*y+2,8333*y*y$$

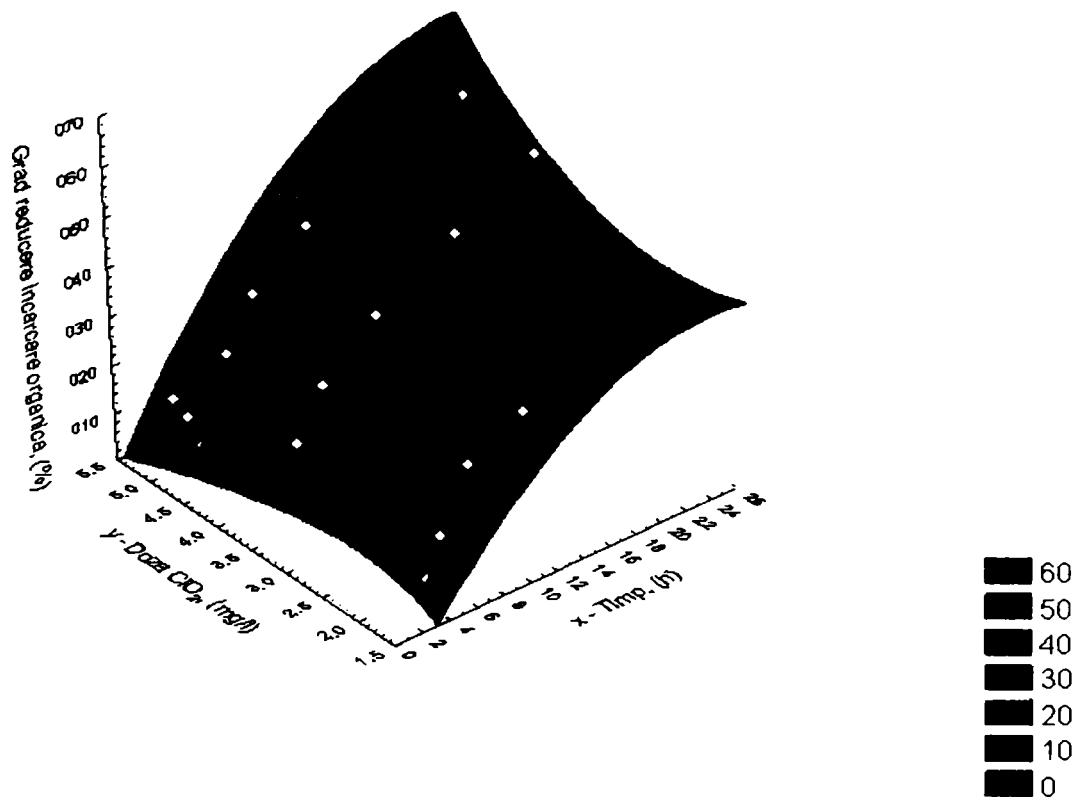


Figura 39. Dependența grad reducere a încărcării organice, doză de ClO₂ și timp de contact, pentru apa 2.

$$\text{Grad reducere incarcare} = -13,2787 + 4,0836 \cdot x - 2,9732 \cdot y - 0,1102 \cdot x \cdot x + 0,2958 \cdot x \cdot y + 0,463 \cdot y \cdot y$$

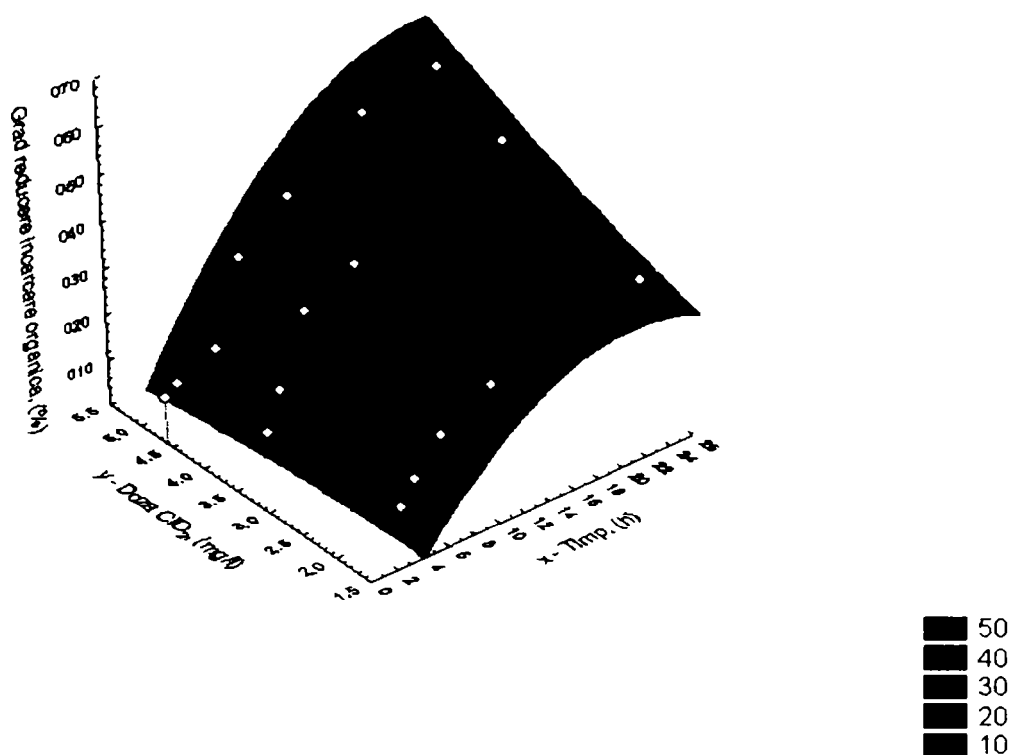


Figura 40. Dependența grad reducere a încărcării organice, doză de ClO₂ și timp de contact, pentru apa 3.

$$\text{Grad reducere incarcare} = 19,8067 + 4,1043 \cdot x - 27,6674 \cdot y - 0,1128 \cdot x \cdot x + 0,2257 \cdot x \cdot y + 4,4259 \cdot y \cdot y$$

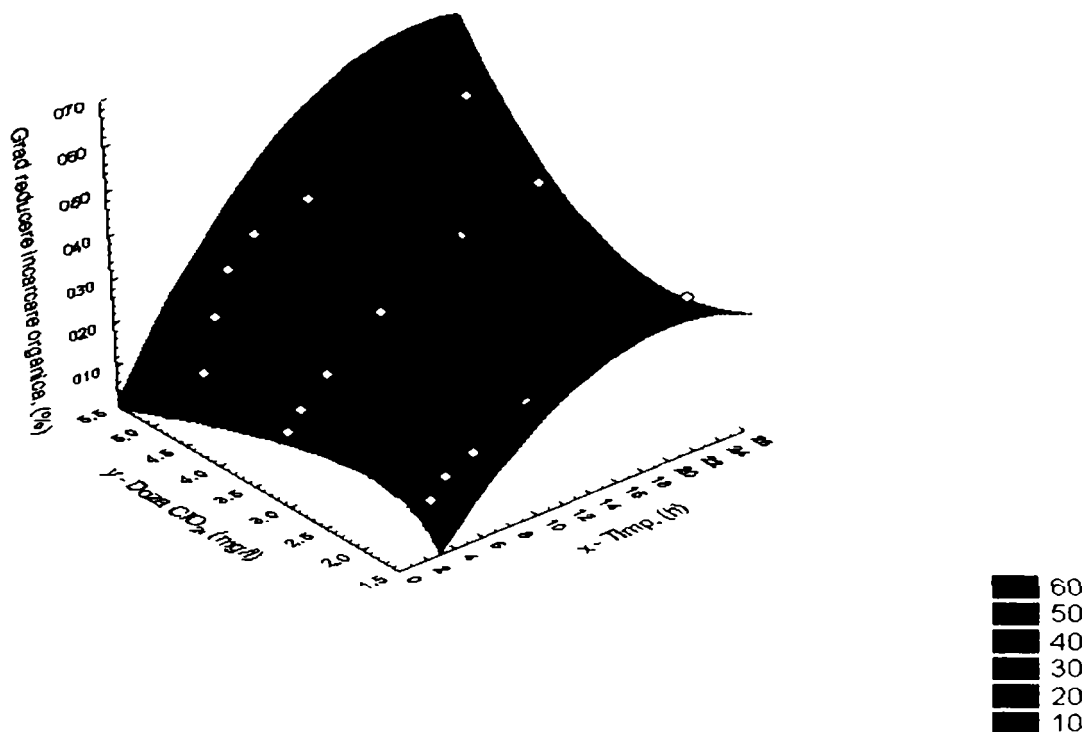


Figura 41. Dependența grad reducere a încărcării organice, doză de ClO₂ și timp de contact, pentru apa 4.

$$\text{Grad de reducere} = -3,2358+4,495*x-5,5367*y-0,112*x*x+0,0082*x*y+1,2407*y*y$$

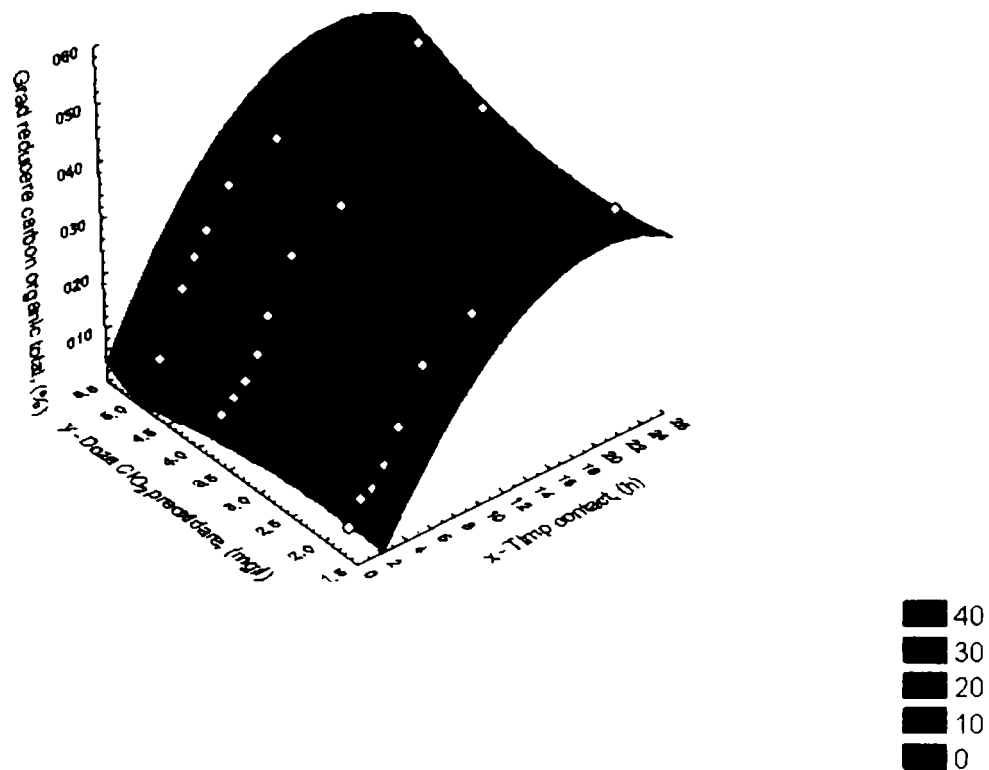


Figura 42. Dependența grad reducere carbon organic total, doză de ClO₂ și timp de contact, pentru apa 1.

$$\text{Grad de reducere} = -1,3975+3,115*x-5,2731*y-0,0728*x*x+0,0422*x*y+1,1481*y*y$$

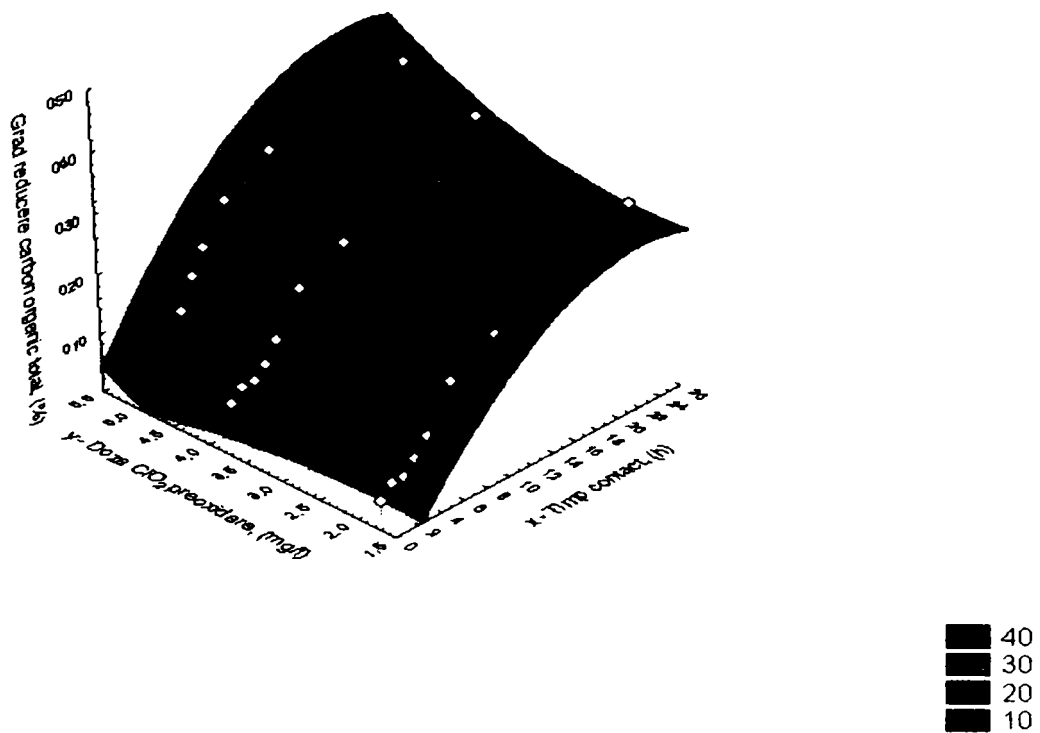


Figura 43. Dependența grad reducere carbon organic total, doză de ClO₂ și timp de contact, pentru apa 2.

$$\text{Grad de reducere} = 0,4323 + 3,8299 \cdot x - 7,2225 \cdot y - 0,099 \cdot x \cdot x + 0,1403 \cdot x \cdot y + 1,3519 \cdot y \cdot y$$

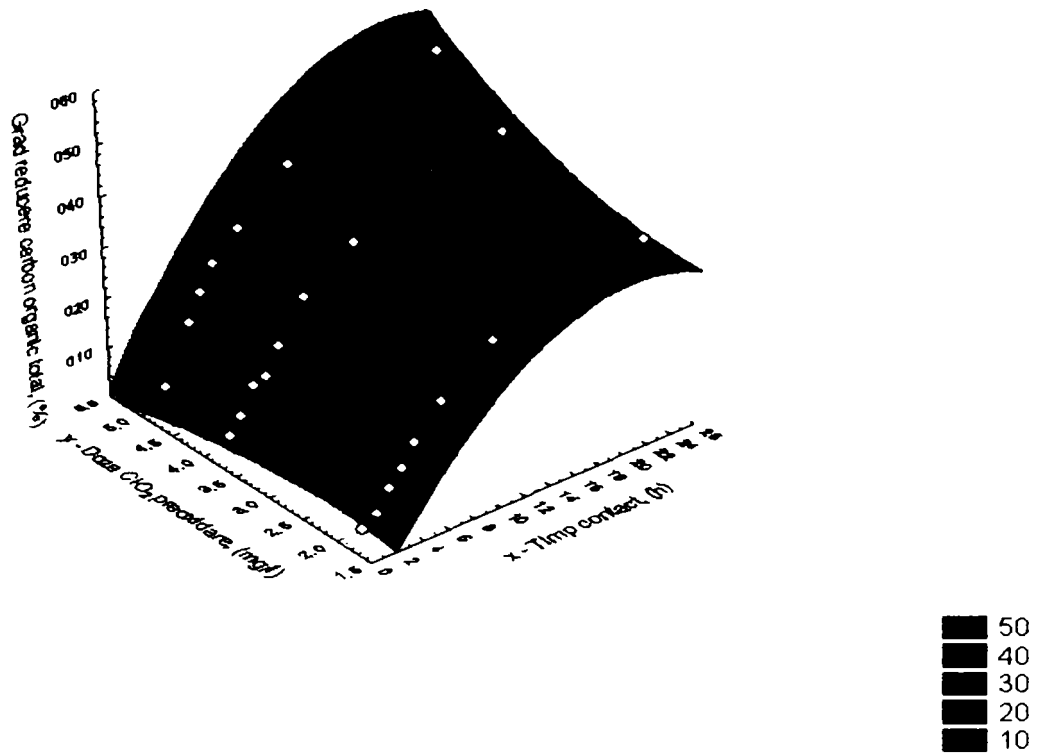


Figura 44. Dependența grad reducere carbon organic total, doză de ClO₂ și timp de contact, pentru apa 3.

$$\text{Grad de reducere} = 4,126 + 2,7932 \cdot x - 6,3968 \cdot y - 0,0683 \cdot x \cdot x + 0,1411 \cdot x \cdot y + 1,1852 \cdot y \cdot y$$

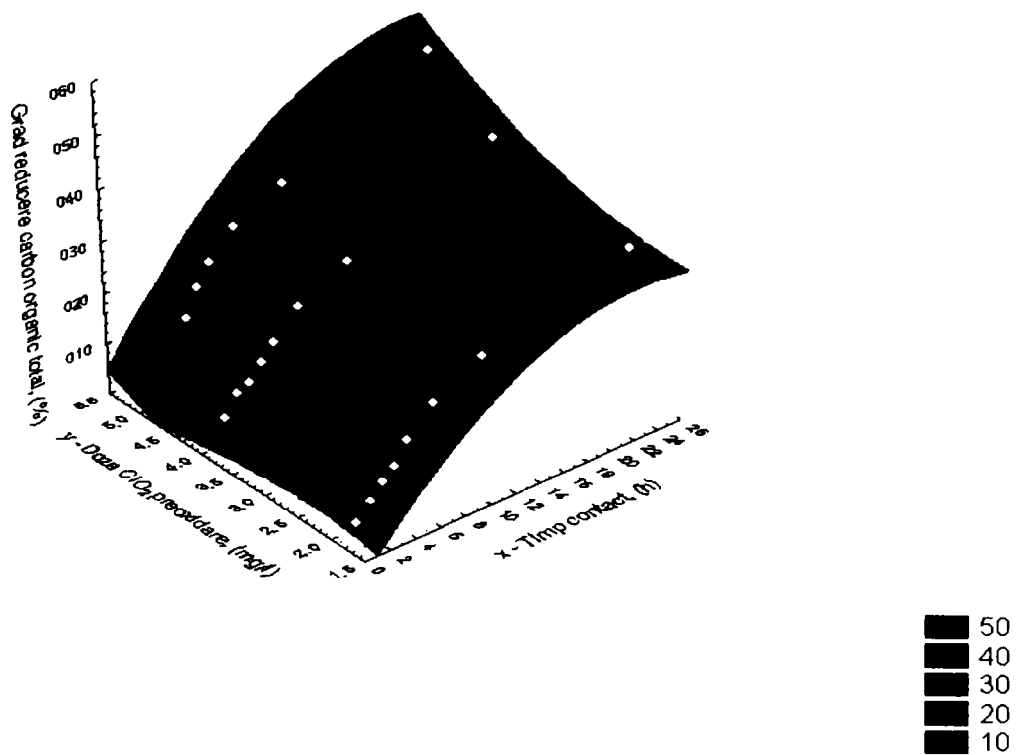


Figura 45. Dependența grad reducere carbon organic total, doză de ClO₂ și timp de contact, pentru apa 4.

În practica tratării apelor, este utilă corelația dintre dozele de oxidant necesare în funcție de concentrația compușilor organici din ape și timpul de contact, pentru a nu determina experimental de fiecare dată doza de dioxid de clor necesar. Aceste dependențe dintre cei trei parametri sunt deosebit de utile în cazul perioadelor în care se produc viituri sau când au loc poluări accidentale, când atât turbiditatea cât și conținutul organic capătă brusc valori mai mari decât cele curente. În asemenea împrejurări, este necesară luarea promptă a deciziilor, pentru controlul procesului de tratare, în sensul reglării imediate a dozelor de reactivi în funcție de condițiile impuse de modificarea calității apei.

Pentru caracterizarea conținutului organic din apele naturale, parametrul uzual este oxidabilitatea chimică, concentrația carbonului organic total din apă (format din două fracțiuni, volatilă și nevolatilă) și valoarea absorbției măsurate la lungimea de undă de 254 nm. Indicatorul carbon organic este monitorizat în unele cazuri on-line și aceasta permite reglarea automată a dozelor reactivi, coagulant și oxidant, în funcție de compoziția apei.

Pentru investigarea unui proces se utilizează comparativ două - trei metode de analiză, care să asigure certitudinea rezultatelor. În cazul analizei efectelor dioxidului de clor asupra compușilor organici din apele de suprafață s-au utilizat trei metode: oxidabilitatea chimică, carbonul organic și absorbția în domeniul ultraviolet.

Modelarea procesului de oxidare – dezinfecție pentru tratarea apelor, implică luarea în considerare a parametrilor: concentrațiile oxidantului, ale compușilor organici din ape, timpul de contact, pH-ul și temperatura. În cazul dioxidului de clor, pH-ul nu influențează procesul de oxidare în intervalul 4 - 10; de asemenea, temperatura nu are efect semnificativ asupra vitezei de reacție a dioxidului de clor cu substanțele humice din apele naturale. Din aceste motive, pentru modelarea procesului de oxidare, au fost utilizați ceilalți trei parametri menționați mai sus: conținutul organic al apei, doza de oxidant și timpul de contact.

Concluzii:

1. în urma preoxidării probelor de apă de suprafață cu diferite doze de dioxid de clor cuprinse între 1 – 6 mg ClO_2/l , încărcarea organică a probelor s-a redus cu 30 – 57 %, în funcție de încărcarea inițială a probelor și de doza de oxidant aplicată probelor;
2. consumul de dioxid de clor este dependent de doza introdusă precum și de încărcarea organică a probelor. Din reprezentările grafice, pentru toate cele 4 tipuri de apă de suprafață, se observă că procesul de preoxidare decurge în două etape:

- etapa rapidă, care are loc funcție de doza de oxidant, în primele 30 – 120 minute,
- etapa lentă, în care consumul de dioxid de clor scade lent, în intervalul 2 – 24 ore.

Consumul inițial din faza rapidă este similar pentru cele 4 tipuri de apă. Investigarea dependenței dintre concentrațiile reziduale ale dioxidului de clor și timpul de contact, a dus la obținerea unor dependențe liniare între cei doi parametri.

Și pentru etapa lentă s-au obținut dependențe liniare între concentrațiile reziduale ale dioxidului de clor și timpul de contact;

3. Din analiza concentrațiilor corespunzătoare timpilor de înjumătățire se observă că în primele 10 – 60 minute, funcție de conținutul organic din ape și doza introdusă, se consumă jumătate din cantitatea de dioxid de clor introdusă. Ulterior consumul este lent, fapt ce susține aprecierea că, procesul de preoxidare decurge în două etape;
4. Concentrațiile reziduale după 24 ore de contact, sunt dependente de dozele introduse și de conținutul organic din ape. Astfel, pentru proba AB 1, concentrația reziduală după 24 ore este de 1,2 mg/l, pentru doza de 5,0 mg ClO₂/l, iar pentru proba AB 4, concentrația reziduală este de 0,85 mg/l pentru 4 mg ClO₂/l. Dioxidul de clor remanent din cele 4 probe de apă, variază proporțional cu substanțele organice dizolvate, exprimate prin carbon organic total (TOC) sau consum chimic de oxigen (CCO-Mn): 31,7 % (AB 3); 30,0 % (AB 1); 24,0 % (AB 2); 21,2 % (AB 4).

Aprecierea consumului de dioxid de clor exprimat prin rapoartele masice dintre cantitatea de carbon organic ce consumă 1 mg dioxid de clor, a dus la aceeași succesiune:

$$AB\ 3 > AB\ 1 > AB\ 2 > AB\ 4$$

Aceeași ordine a fost stabilită și prin considerarea consumului chimic de oxigen.

5. Evoluția cloritului format este invers proporțională cu cea a dioxidului de clor consumat. Concentrațiile ionului clorit sunt maxime după 2 ore de la introducerea dioxidului de clor în apă, în majoritatea variantelor luate în lucru; unele creșteri ulterioare sunt minore.

Evoluția cloritului are loc de asemenea în două etape:

- etapa rapidă, în primele 2 ore,
- etapa lentă, în care are loc și descompunerea lui parțială, până la 24 ore.

Pentru ambele etape s-au găsit dependențele liniare: concentrație clorit funcție de timp;

6. Din determinările efectuate probelor de apă tratate cu dioxid de clor în scopul analizării cantităților de trihalometani formate, se observă că acești compuși se formează doar în cantități ne semnificative (de maxim 0,9% din valoarea maxim admisă în apa potabilă, VMA = 100 μg/l). Acești produși secundari de dezinfecție ai clorinării sunt compuși cancerigeni. Cantitatea de trihalometani formată în cazul utilizării clorului, se mărește în

timp, în sistemul de distribuție când clorul remanent nu e suficient de puternic să pătrundă biofilmul format pe pereții conductelor, pentru a asigura dezinfecția, și reacționează în continuare cu compușii organici din apă ;

7. Evoluția în timp a spectrelor de absorbție în ultraviolet, este similară pentru toate probele de ape tratate cu dioxid de clor, în sensul că valorile absorbțiilor se diminuează pe tot domeniul. De exemplu, pentru $\lambda = 207$ nm, scad cu 17 %, iar pentru $\lambda = 254$ nm, cu 43,5 %, indicând oxidarea parțială a compușilor organici din ape.
8. Încărcarea organică a probelor de apă scade cu creșterea dozei de dioxid de clor aplicată probelor de apă de suprafață și cu timpul de contact. Folosind programul Statistica 6.0. s-au obținut modelele matematice care redau dependența dintre parametrii caracteristici modelării fazei de preoxidare, cu ajutorul cărora, cunoscând calitatea apei de suprafață se poate determina automat doza de oxidant necesară pentru a obține reducerea organică dorită.

5.2.2. Studiul preoxidării componentelor fulvici și humici din apele de suprafață cu dioxid de clor.

Formarea compușilor organici halogenați se datorează reacțiilor agenților de dezinfecție cu anumite substanțe organice prezente în apă, denumiți *precursori*. Majoritatea cercetătorilor admit ca precursori ai THM următoarele substanțe: 1. acizii humici și fulvici (prezența în apele naturale în concentrații de 1 – 2 mg/l); 2. compușii organici cu grupe cetonice sau aldehidice; 3. fenoli, fenoli substituiți, aniline și derivați; 4. metaboliții anumitor alge.

În apele supuse tratării cu clor sunt prezente numeroase substanțe organice răspunzătoare de formarea THM, cele mai importante fiind substanțele humice. La Denver, Colorado, s-a constituit “Societatea Internațională a Substanțelor Humice” al cărui scop este de a stabili standarde pentru colectarea probelor de acizi humici și fulvici și de a promova studiile pentru elucidarea naturii substanțelor humice. *Substanțele humice* se pot clasifica în trei categorii mari de acizi organici: *acizi humici, fulvici și himatomelanici*.

Acizii humici sunt componenții acizi ai substanțelor humice care sunt solubili în mediu bazic și precipită în mediu acid.

Acizii fulvici sunt componențele acide ale substanțelor humice, care sunt solubile atât în mediu bazic cât și în mediu acid. Acizii fulvici sunt cei mai răspândiți în apele naturale. Majoritatea acizilor fulvici au greutate moleculară între 200 – 1000. Acizii humici corespunzători au greutate moleculară de 200.000 și preintă în mod corespunzător dimensiuni mai mari.

Se pare că acizii humici sunt răspunzători de colorația apei, datorită dimensiunilor mari. Structura simplificată a acizilor humici este o uriasă masă amorfă de condensate polieterice, prezentând anumite grupe funcționale (metahidroxibenzeni, metilcetone, β -cetone) la suprafața sa, care reacționează cu clorul pentru a produce compuși organici halogenați (total organic halogens – TOX). Dat fiind faptul că substanțele humice sunt dificil de caracterizat altfel decât prin tehnici globale, pentru exprimarea concentrației lor se întrebuințează parametrul TOC.

Pentru studierea comportării materiei organice din apele de suprafață la preoxidarea cu dioxid de clor, s-au analizat reacțiile acizilor fulvici și humici din 4 probe de ape de suprafață, separați pe baza solubilității diferite funcție de pH.

Procesul de oxidare a fost investigat prin analiza evoluției în timp a diferitelor doze de dioxid de clor aplicate fracțiunilor fulvică și humică (1, 2 și 4 mg ClO_2/l).

1. Pentru **proba 1 de apă de suprafață** cu încărcarea organică de CCO-Mn = 15,7 mgO₂/l, în urma separării componentelor fulvici și humici și a adăosului a diferite doze de dioxid de clor, s-au obținut următoarele dependențe:

Tabelul 14. Evoluția dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului funcție de timpul de contact, pentru AF separat din **apa brută 1**, tratat cu 2, 4 și 6 mgClO₂/l

Timp	2 mgClO ₂ /l			4 mgClO ₂ /l			6 mgClO ₂ /l		
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻
10'	1.22	0.56	0.06	2.4	0.88	0.07	3.1	1.82	0.08
30'	0.9	0.77	0.06	2.12	1.22	0.06	2.6	2.28	0.06
60'	0.46	1.15	0.08	1.64	1.65	0.06	1.6	3.2	0.06
120'	0.22	1.4	0.07	0.98	2.26	0.07	0.8	3.9	0.07
480'	0.12	1.5	0.08	0.4	2.8	0.08	0.5	4.4	0.07
24 h	0	1.72	0.08	0	3.5	0.08	0	5.2	0.07

Tabelul 15. Evoluția dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului funcție de timpul de contact, pentru AH separat din **apa brută 1**, tratat cu 2, 4 și 6 mgClO₂/l

timp	2 mgClO ₂ /l			4 mgClO ₂ /l			6 mgClO ₂ /l		
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻
10'	1,64	0,25	0,06	3,3	0,45	0,05	5,2	0,56	0,05
30'	1,44	0,4	0,06	2,9	0,77	0,05	4,82	0,82	0,06
60'	1,1	0,67	0,07	2,3	1,27	0,08	4,6	1,05	0,05
120'	0,88	0,87	0,07	1,6	1,92	0,07	3,6	1,92	0,06
480'	0,7	1	0,07	1,3	2,2	0,07	2,9	2,3	0,06
24 h	0,55	1,25	0,06	1,0	2,64	0,06	2,1	3,4	0,06

a). evoluția consumului de dioxid de clor:

Variația ClO₂ rezidual, la tratarea AF și AH separate din **apa 1**, cu diferite doze de ClO₂

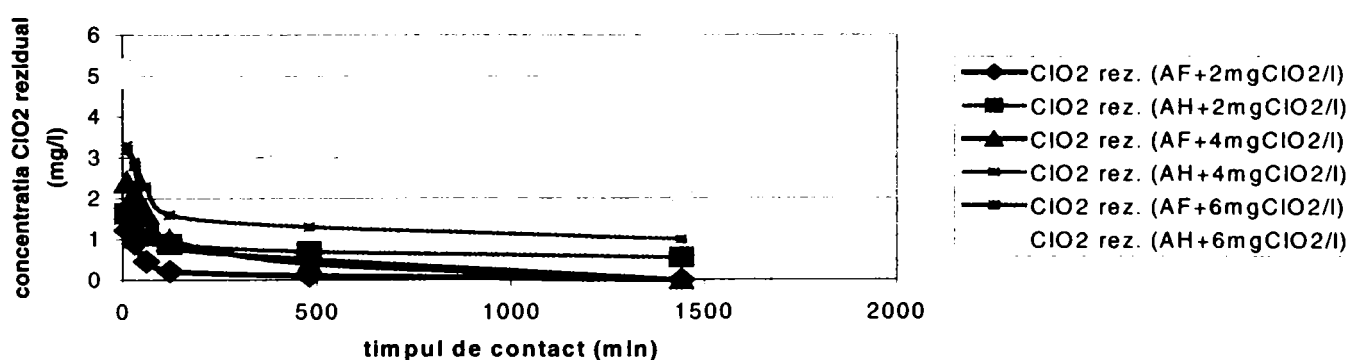


Figura 46. Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la adăosul a diferite doze de dioxid de clor (2, 4 și 6 mg ClO₂/l) componentelor humici și fulvici separați din proba de apă 1

Se observă de asemenea un proces care decurge în două etape: rapidă, urmată de cea lentă.

Ecuțiile curbelor de dependență sunt descrise în continuare:

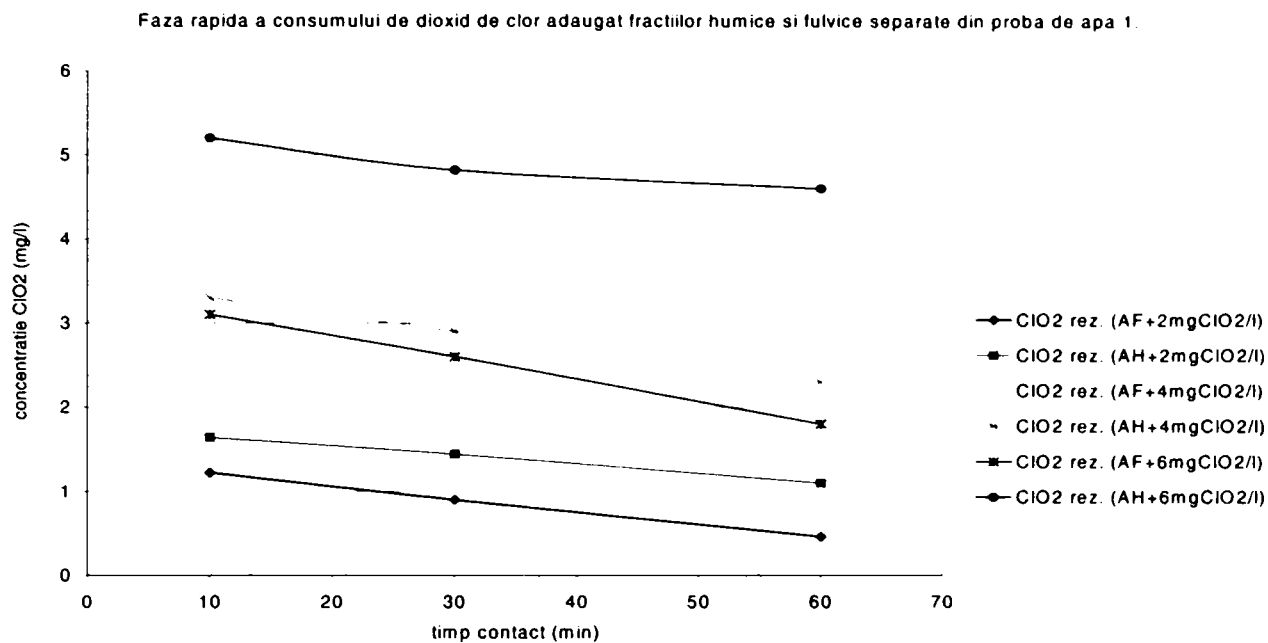


Figura 47. Evoluția fazei rapide a dependenței dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la adaosul a 2, 4 și 6 mg ClO₂/l fracțiilor humică și fulvică separate din proba de apă 1.

Ecuțiile curbelor de dependență ale concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, pentru faza rapidă a consumului de dioxid de clor, sunt:

- pentru doza de 2 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = -0.0152x + 1.3653$.
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,997$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9994$;
- pentru aceeași doză de 2 mg ClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = -0,0108x + 1,7547$.
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9995$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9989$;
- pentru doza de 4 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = -0,0153x + 2,5621$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9935$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9987$;
- pentru aceeași doză de 4 mg ClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = -0,02x + 3,5$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 1$, coeficientul de regresie este $R^2 = 1$;
- pentru doza de 6 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = -0,0261x + 3,3684$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9985$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9997$;
- pentru aceeași doză de 6 mg ClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = -0,0116x + 5,2611$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9645$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,93$.

Etapa lenta a dependentei ClO₂ rezidual la adaosul a 2, 4 și 6 mg ClO₂ fracției humice și fulvice separate din proba de apă 1

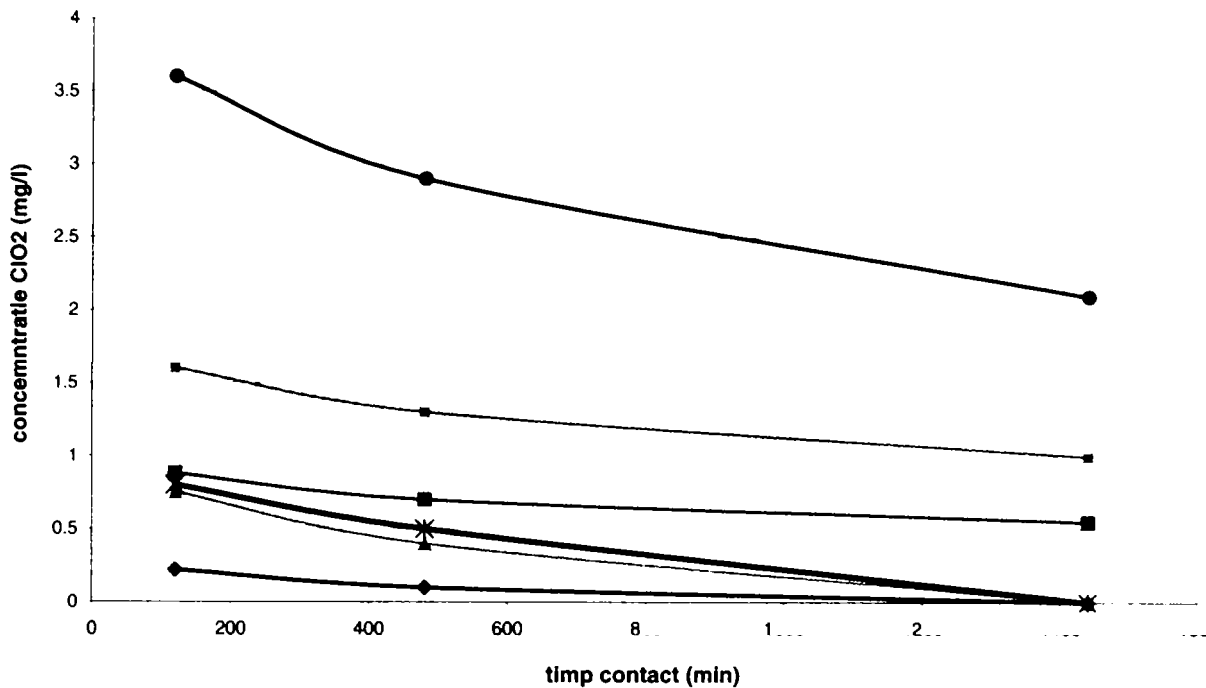


Figura 48. Evoluția etapei lente a dependenței dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la adaosul a 2, 4 și 6 mg ClO₂/l fracțiilor humică și fulvică separate din proba de apă 1.

Ecuatiile curbelor de dependență ale concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, pentru etapa lentă, sunt:

- pentru doza de 2 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = -0.0002x + 0.2112$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9526$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9075$;
- pentru aceeași doză de 2 mgClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = -0.0005x + 0.7485$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9763$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9532$;
- pentru doza de 4 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = -0.0006x + 0.8335$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9936$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9872$;
- pentru aceeași doză de 4 mgClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = -0.0004x + 1.5892$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9673$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9356$;
- pentru doza de 6 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = -0.0002x + 0.8669$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9526$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9075$;
- pentru aceeași doză de 6 mgClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = -0.0011x + 3.6353$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9877$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9756$.

b). evoluția cloritului: este de asemenea invers proporțională cu cea a dioxidului de clor consumat.

Variatia cloritului obtinut, prin tratarea AF si AH separate din apa 1, cu diferite doze de ClO₂

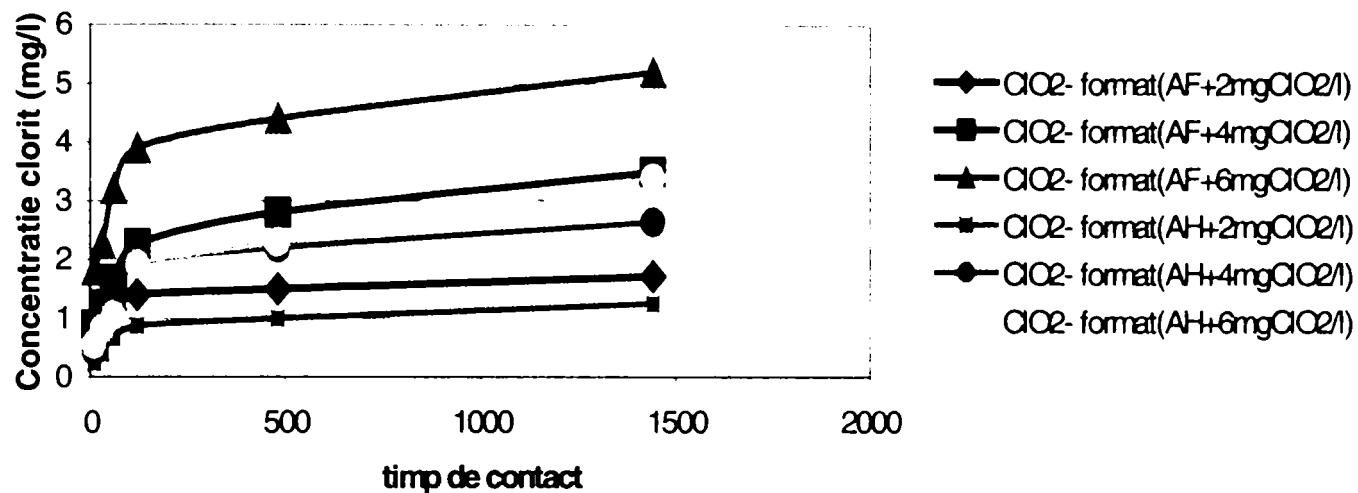


Figura 49. Dependența concentrației cloritului format funcție de timpul de contact, la adaosul a diferite doze de dioxid de clor (2, 4 și 6 mg ClO₂/l) componentilor humici și fulvici separați din proba de apa 1.

Faza rapidă a formării cloritului:

Evoluția rapidă a formării cloritului în urma tratării compuşilor fulvici și humici din proba de apă 1, cu 2, 4 și 6 mg ClO₂/l

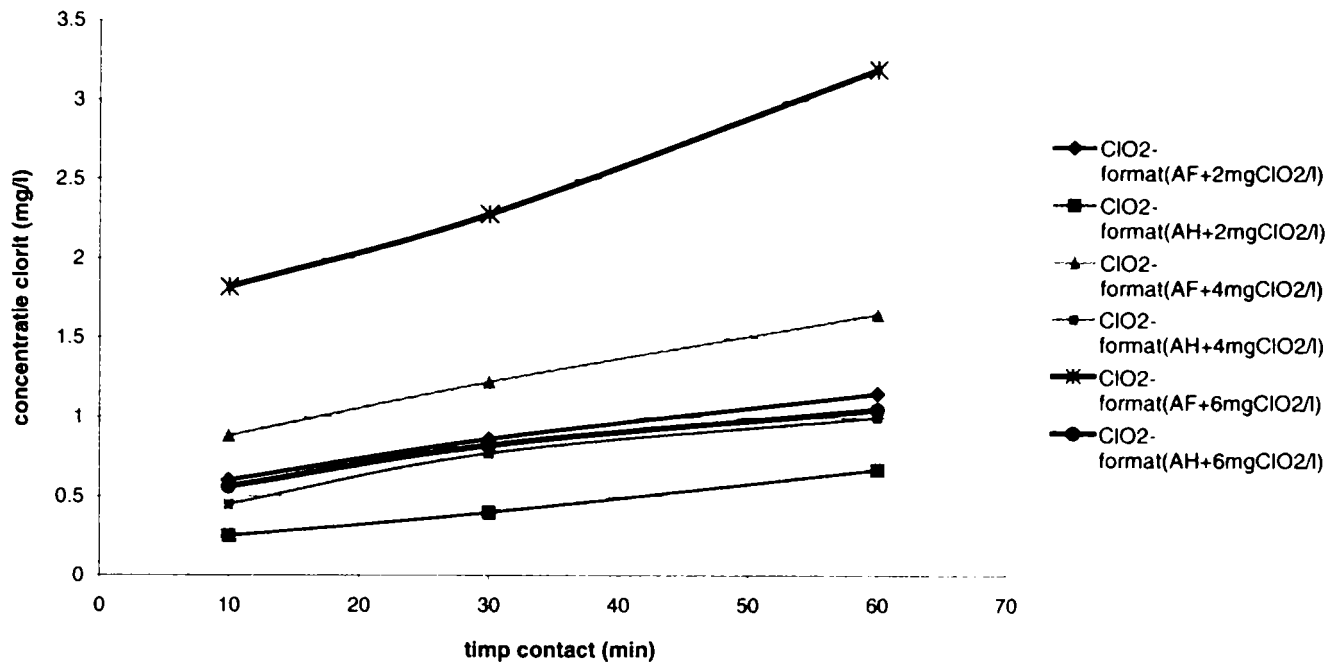


Figura 50. Evoluția fazei rapide a concentrației cloritului format funcție de timpul de contact, la adaosul a diferite doze de dioxid de clor (2, 4 și 6 mg ClO₂/l) componentilor humici și fulvici separați din proba de apă 1.

Ecuțiile curbelor de dependență ale concentrației cloritului format funcție de timpul de contact, pentru faza rapidă a formării cloritului, sunt:

- pentru doza de 2 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = 0.0109x + 0.5068$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9965$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,993$;
- pentru aceeași doză de 2 mgClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = 0.0084x + 0.1584$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9988$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9976$;
- pentru doza de 4 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = 0.0153x + 0.7395$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9988$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9977$;
- pentru aceeași doză de 4 mgClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = 0.0107x + 0.3821$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9782$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9569$;
- pentru doza de 6 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = 0.0278x + 1.5053$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9972$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9944$;
- pentru aceeași doză de 6 mgClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = 0.0096x + 0.4889$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9887$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9776$.

Etapa lentă de formare a cloritului la adaosul dioxidului de clor componentelor fulvica și humica separate din proba de apă 1

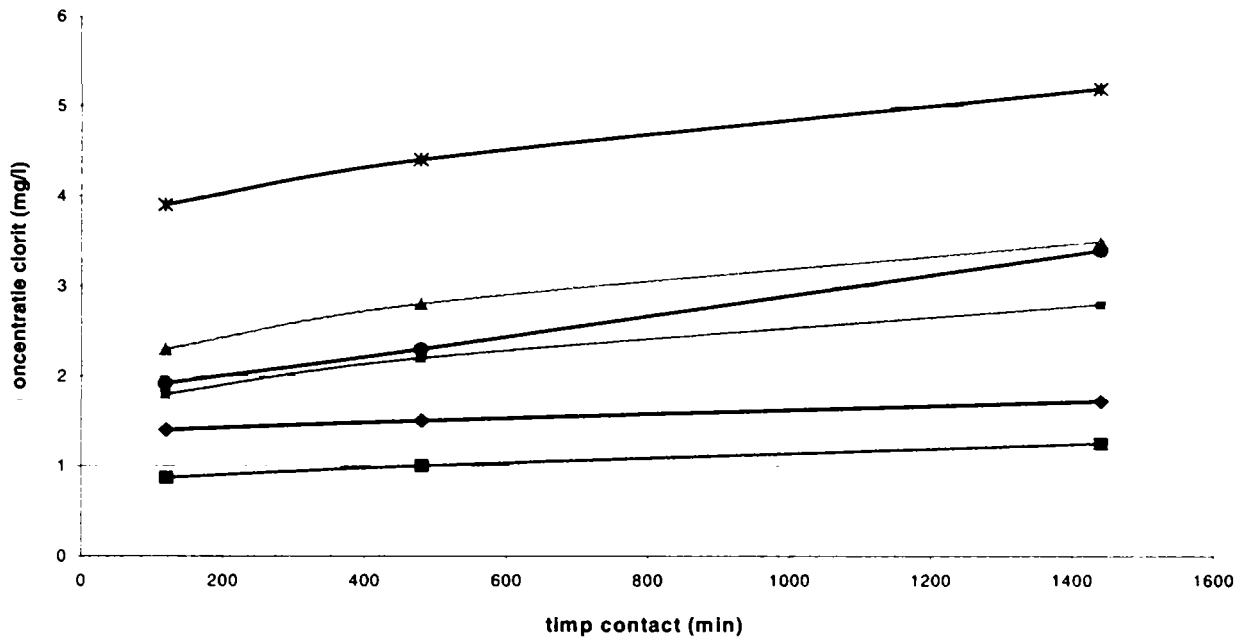


Figura 51. Evoluția etapei lente de formare a cloritului funcție de timpul de contact, la adaosul a diferite doze de dioxid de clor (2, 4 și 6 mg ClO₂/l) componentelor humici și fulvici separați din proba de apă 1.

Ecuțiile curbelor de dependență ale concentrației cloritului format funcție de timpul de contact, pentru etapa lentă, sunt:

- pentru doza de 2 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = 0.0002x + 1.377$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,999$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9981$;
- pentru aceeași doză de 2 mg ClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = 0.0003x + 0.8481$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,997$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9942$;
- pentru doza de 4 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = 0.0009x + 2.2737$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9871$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9744$;
- pentru aceeași doză de 4 mg ClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = 0.0007x + 1.7701$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,99$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9801$;
- pentru doza de 6 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = 0.001x + 3.8515$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9923$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9847$;
- pentru aceeași doză de 6 mg ClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = 0.0011x + 1.7741$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9998$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9997$.

Dacă pentru o probă de apă, de exemplu proba 1, se urmărește comparativ consumul de dioxid de clor al componentelor din apa brută (humică și fulvică) pentru a stabili care este componenta care determină consumul cel mai mare al dioxidului de clor:

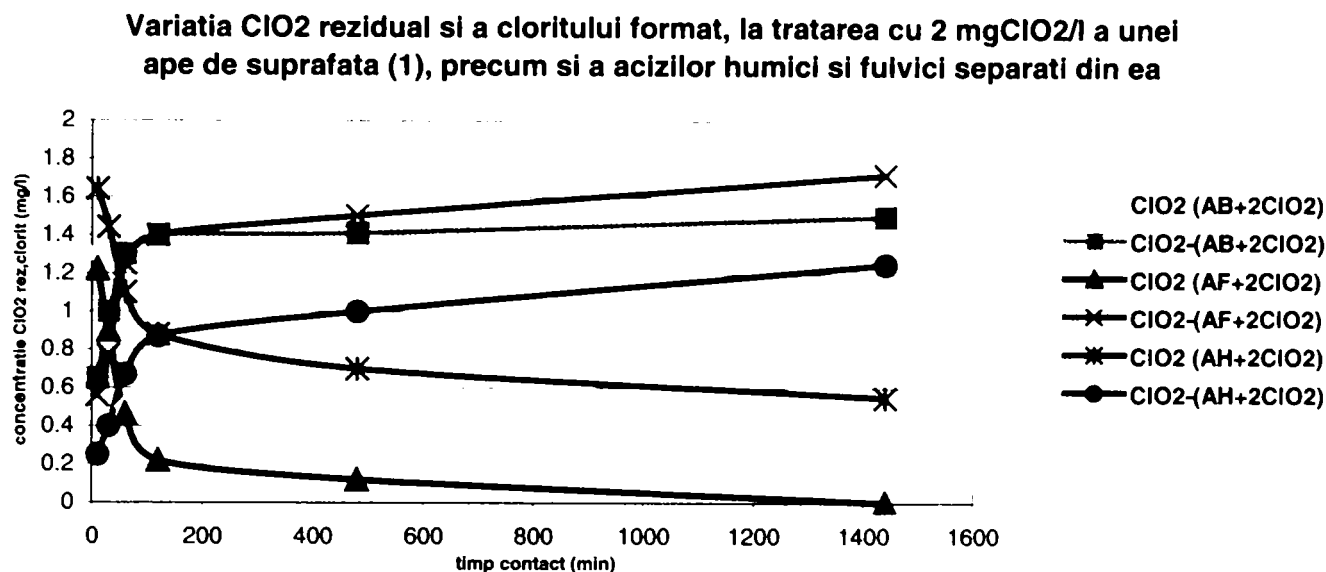


Figura 52. Evoluția consumului de dioxid de clor la tratarea cu 2 mgClO₂/l a probei de apă 1, precum și a compușilor separați din această apă, humici și fulvici.

Se observă că cel mai mare consum de dioxid de clor în proba de apă se datorează componentei fulvice și în mai mică măsură componentei humice.

2. Pentru **proba 2 de apă de suprafață** cu încărcarea organică de CCO-Mn = 13,0 mg O₂/l, în urma separării componentelor fulvici și humici și a adăosului a diferite doze de dioxid de clor, s-au obținut următoarele dependențe:

Tabelul 16. Evoluția dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului funcție de timpul de contact, pentru **AF** separat din **apa brută 2**, tratat cu 2, 4 și 6 mgClO₂/l

timp	2 mgClO ₂ /l			4 mgClO ₂ /l			6 mgClO ₂ /l		
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻
10'	0.96	0.78	0.06	2.12	1.22	0.06	2.74	2.1	0.08
30'	0.7	1.06	0.06	1.64	1.5	0.06	2.4	2.5	0.06
60'	0.2	1.35	0.08	1.2	1.96	0.06	1.22	3.4	0.06
120'	0.1	1.44	0.07	0.2	2.8	0.07	0.72	4.2	0.07
480'	0.04	1.64	0.07	0.1	3.05	0.08	0.5	4.7	0.07
24 h	0	1.8	0.07	0	3.52	0.08	0	5.3	0.07

Tabelul 17. Evoluția dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului funcție de timpul de contact, pentru AH separat din apa brută 2, tratat cu 2, 4 și 6 mgClO₂/l

timp	2 mgClO ₂ /l			4 mgClO ₂ /l			6 mgClO ₂ /l		
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻
10'	1.6	0.5	0.05	3.12	0.5	0.05	4.98	0.66	0.06
30'	1.3	0.66	0.05	2.5	1.05	0.05	4.2	1.26	0.06
60'	0.98	0.85	0.06	1.96	1.53	0.06	3.9	1.5	0.06
120'	0.65	1.3	0.07	1.12	2.3	0.06	3.1	2.3	0.06
480'	0.5	1.34	0.08	0.9	2.45	0.05	2.7	2.7	0.06
24 h	0.4	1.4	0.08	0.85	2.7	0.05	1.68	3.6	0.07

a). evoluția dioxidului de clor:

Evolutia dioxidului de clor rezidual in urma tratarii componentelor fulvica si humica separate din proba de apa 2, cu 2, 4 si 6 mg ClO₂/l

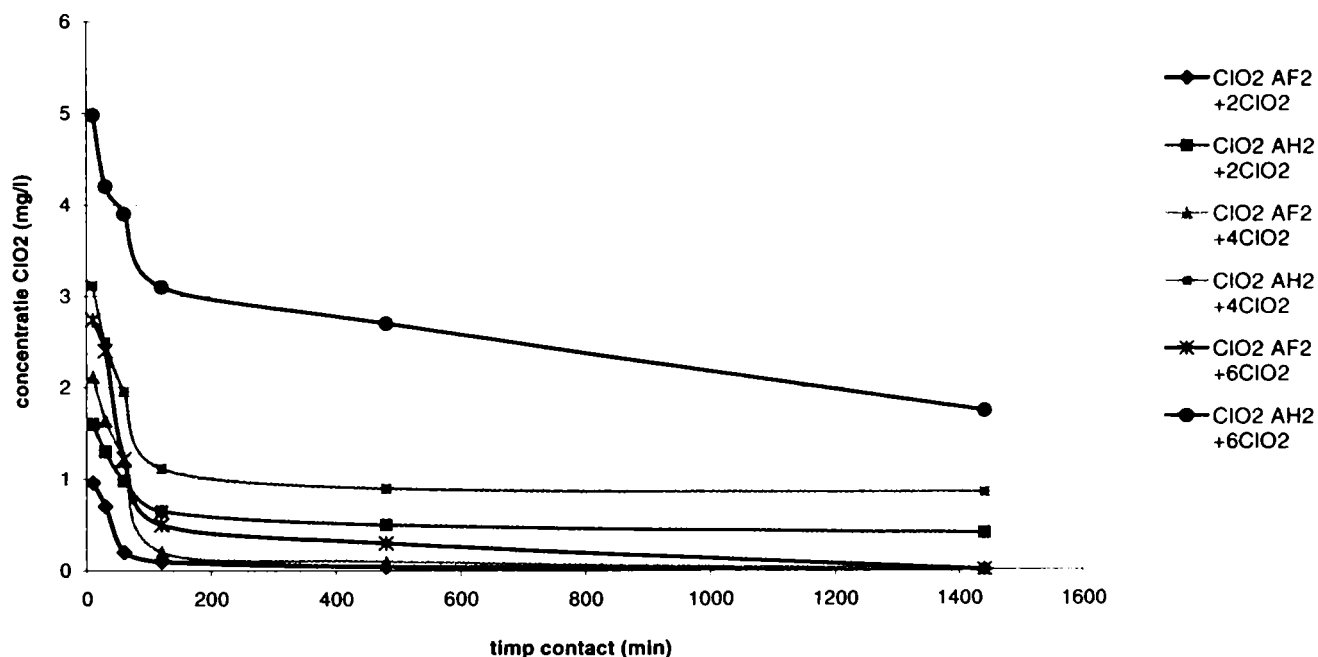


Figura 53. Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la adaosul a diferite doze de dioxid de clor (2, 4 și 6 mg ClO₂/l) componentelor humici și fulvici separați din proba de apa 2.

Faza rapida a consumului de dioxid de clor:

Dependenta dioxidului de clor rezidual functie de timpul de contact, la adaosul a 2, 4 și 6 mgClO₂/l componentelor fulvica și humica, separate din proba de apa 2

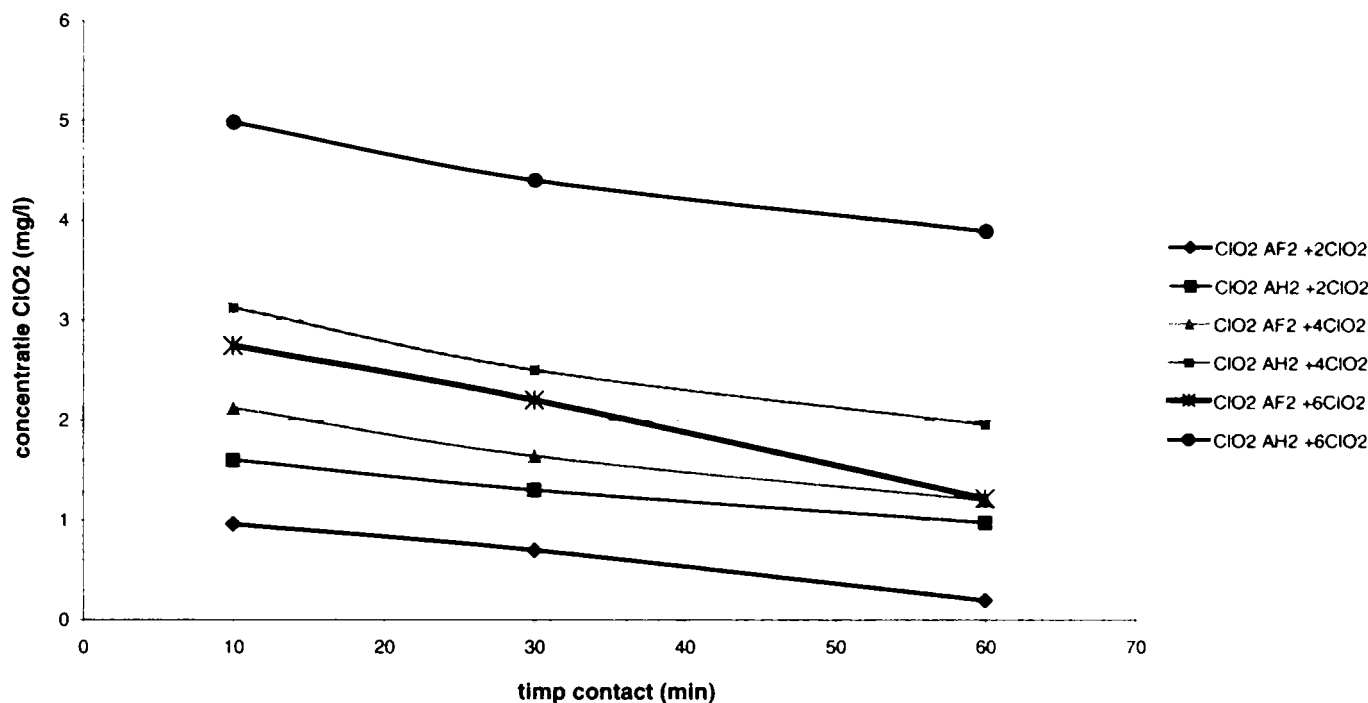


Figura 54. Evoluția fazei rapide a dependenței dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la adaosul a 2, 4 și 6 mg ClO₂/l fracțiilor humică și fulvică separate din proba de apă 2.

Ecuțiile curbelor de dependență ale concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, pentru faza rapidă a consumului de dioxid de clor, sunt:

- pentru doza de 2 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = -0.0153x + 1.1305$
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9978$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9957$;
- pentru aceeași doză de 2 mgClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = -0.0123x + 1.7021$
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9954$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9907$;
- pentru doza de 4 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = -0.0181x + 2.2568$
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9902$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9805$;
- pentru aceeași doză de 4 mgClO₂/l dar adăugată fracției humice:
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 1$, coeficientul de regresie este $R^2 = 1$;
- pentru doza de 6 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = -0.0228x + 3.2863$
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,988$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9762$;
- pentru aceeași doză de 6 mgClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = -0.0212x + 5.1337$
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9875$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9753$.

Etapa lentă de consum a dioxidului de clor:

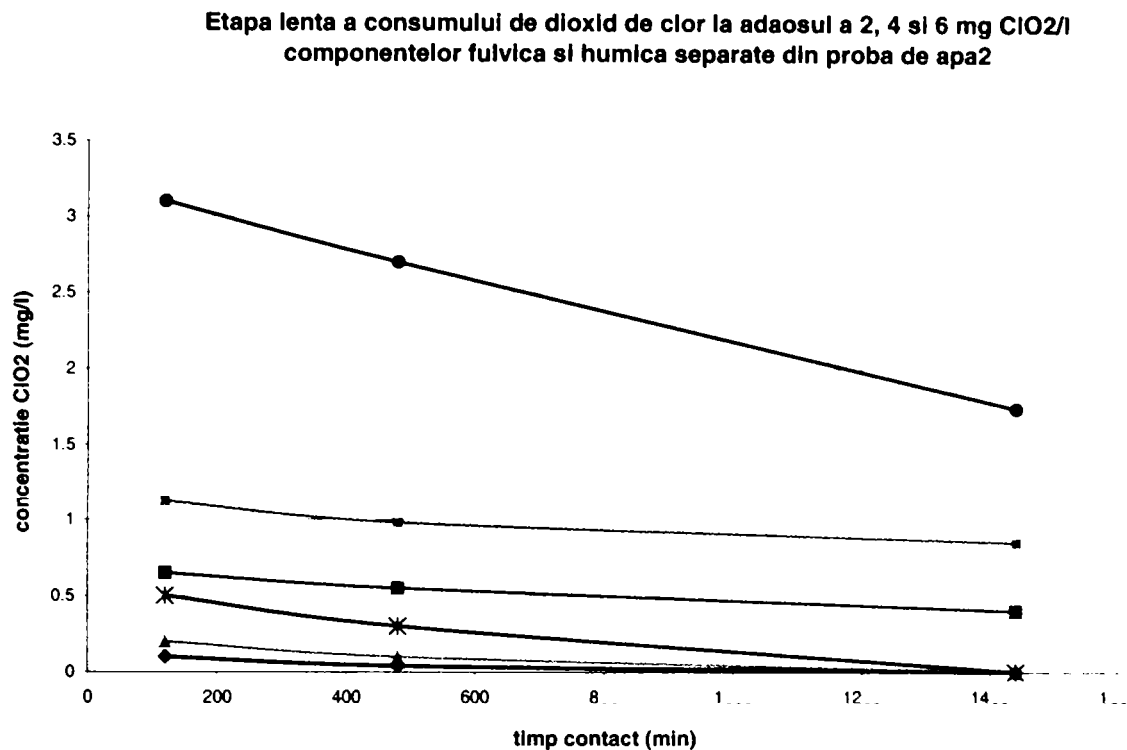


Figura 55. Evoluția etapei lente a dependenței dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la adaosul a 2, 4 și 6 mg ClO₂/l fracțiilor humică și fulvică separate din proba de apă 2.

Ecuțiile curbelor de dependență ale concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, pentru etapa lentă, sunt:

- pentru doza de 2 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = -7 \cdot 10^{-5} x + 0.0934$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9839$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9681$;
- pentru aceeași doză de 2 mg ClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = -0.0002x + 0.6575$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,99$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9801$;
- pentru doza de 4 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = -0.0001x + 0.1964$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9673$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9356$;
- pentru aceeași doză de 4 mg ClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = -0.0002x + 1.1127$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9616$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9247$;
- pentru doza de 6 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = -0.0004x + 0.5149$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,99$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9801$;
- pentru aceeași doză de 6 mg ClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = -0.001x + 3.2097$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9997$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9995$.

b). evoluția cloritului la adaosul a 2, 4 și 6 mgClO₂/l componentelor fulvic și humic, separate din proba de apă 2:

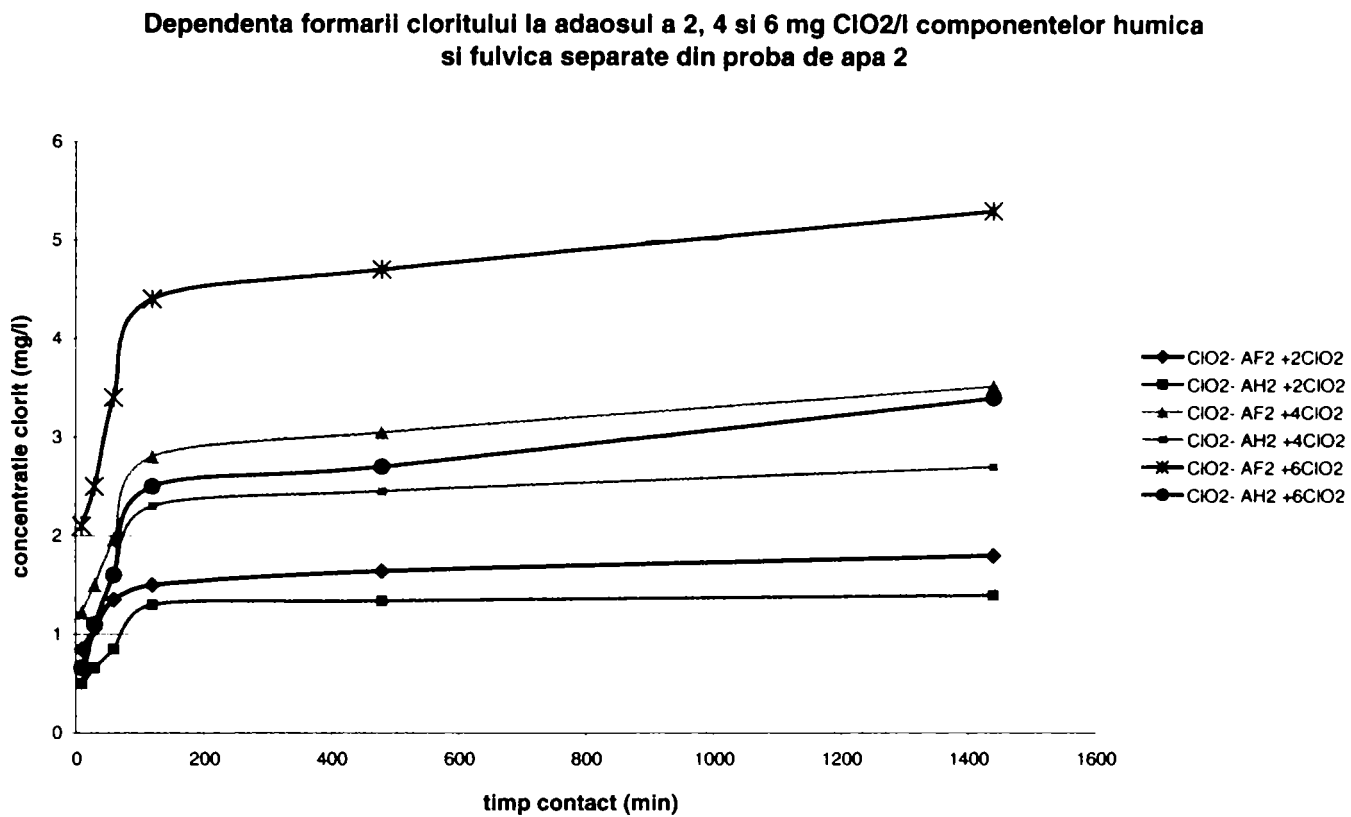


Figura 56. Dependența concentrației cloritului obținut funcție de timpul de contact, la adaosul a diferite doze de dioxid de clor (2, 4 și 6 mg ClO₂/l) componentelor humici și fulvici separați din proba de apă 2.

Faza rapidă de formare a cloritului:

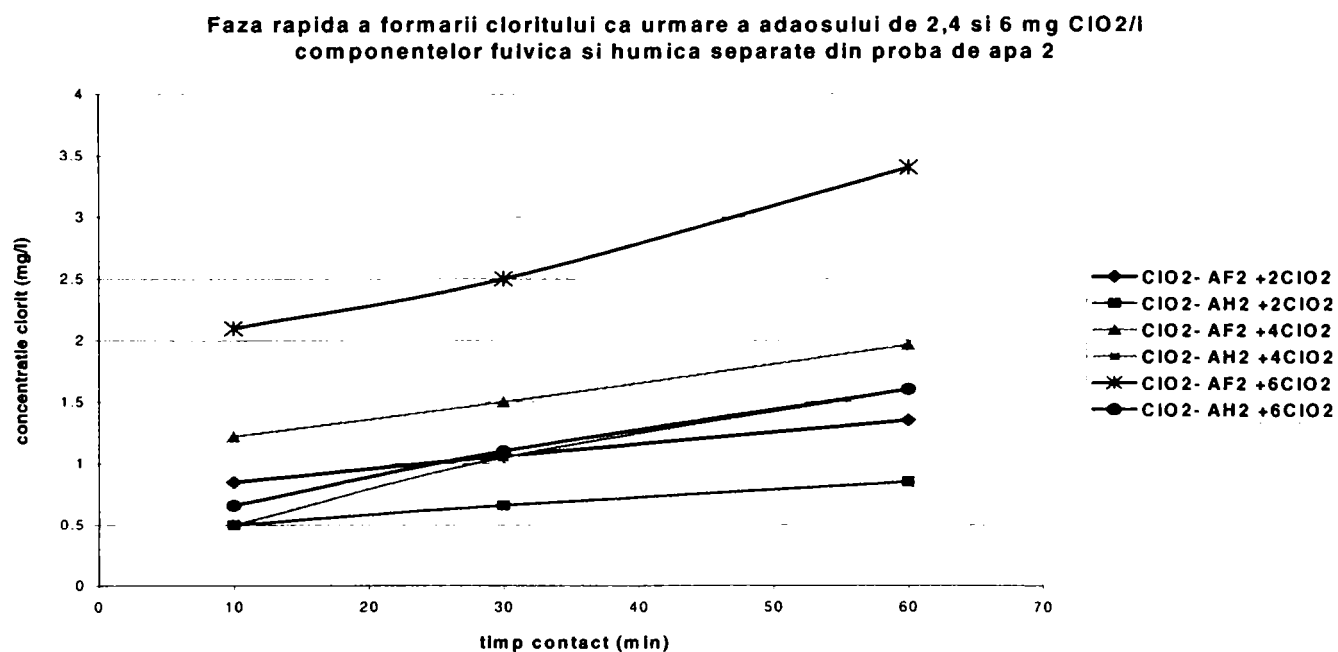


Figura 57. Evoluția fazei rapide a concentrației cloritului format funcție de timpul de contact, la adaosul a diferite doze de dioxid de clor (2, 4 și 6 mg ClO₂/l) componentelor humici și fulvici separați din proba de apă 2.

Ecuatiile curbelor de dependență ale concentrației cloritului format funcție de timpul de contact, pentru faza rapidă a formării cloritului, sunt:

- pentru doza de 2 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = 0.01x + 0.7542$
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9997$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9995$;
- pentru aceeași doză de 2 mgClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = 0.0069x + 0.4384$
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9978$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9957$;
- pentru doza de 4 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = 0.0148x + 1.0653$
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9997$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9994$;
- pentru aceeași doză de 4 mgClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = 0.0217x + 0.3263$
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9934$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9868$;
- pentru doza de 6 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = 0.0263x + 1.7895$
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9946$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9893$;
- pentru aceeași doză de 6 mgClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = 0.0186x + 0.4989$
 Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9969$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9939$.

Etapa lentă a formării cloritului:

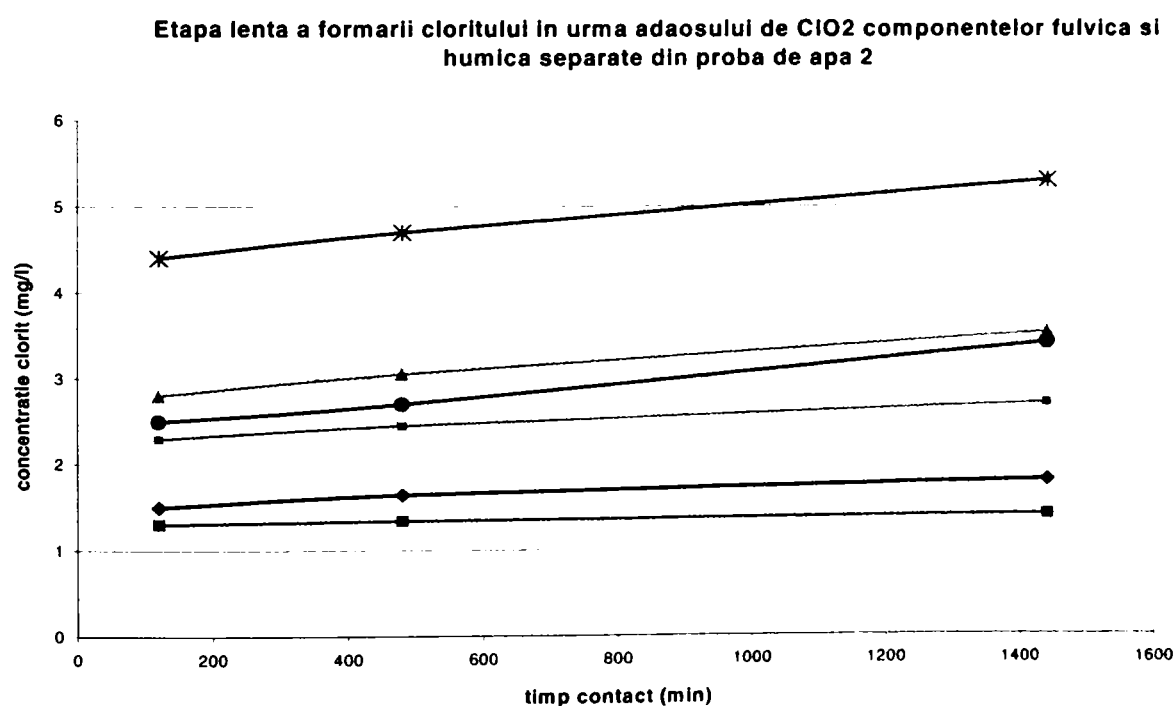


Figura 58. Evoluția etapei lente de formare a cloritului funcție de timpul de contact, la adaosul a diferite doze de dioxid de clor (2, 4 și 6 mg ClO₂/l) componentilor humici și fulvici separați din proba de apa 2.

Ecuatiile curbelor de dependență ale concentrației cloritului format funcție de timpul de contact, pentru etapa lentă, sunt:

- pentru doza de 2 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = 0.0002x + 1.5006$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9763$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9532$;
- pentru aceeași doză de 2 mgClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = 7 \cdot 10^{-5} x + 1.297$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,99$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9801$;
- pentru doza de 4 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = 0.0005x + 2.7603$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9966$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9933$;
- pentru aceeași doză de 4 mgClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = 0.0003x + 2.2832$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9936$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9872$;
- pentru doza de 6 mg ClO₂/l adăugată fracției fulvice: $y = 0.0007x + 4.3443$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9978$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9956$;
- pentru aceeași doză de 6 mgClO₂/l dar adăugată fracției humice: $y = 0.0007x + 2.3964$
Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9985$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9971$.

3. Pentru **proba 3 de apă de suprafață** cu încărcarea organică de CCO-Mn = 19,8 mgO₂/l, în urma separării componentilor fulvici și humici și a adaosului a diferite doze de dioxid de clor, s-au obținut următoarele dependențe:

Tabelul 18. Evoluția dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului funcție de timpul de contact, pentru **AF** separat din **apa brută 3**, tratat cu 2, 4 și 6 mgClO₂/l

timp	2 mgClO ₂ /l			4 mgClO ₂ /l			6 mgClO ₂ /l		
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻
10'	0.9	0.65	0.05	2.75	0.78	0.05	4.4	0.84	0.06
30'	0.64	0.85	0.05	2.1	1.2	0.06	3.9	1.2	0.06
60'	0.45	1.06	0.06	1.7	1.6	0.06	3.1	2.25	0.06
120'	0.4	1.3	0.06	1.1	2	0.07	2.6	2.6	0.07
480'	0.24	1.46	0.06	0.8	2.55	0.06	2.5	2.85	0.07
24 h	0	1.65	0.06	0.1	3.15	0.07	2.1	3.1	0.07

Tabelul 19. Evoluția dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului funcție de timpul de contact, pentru **AH** separat din **apa brută 3**, tratat cu 2, 4 și 6 mgClO₂/l

timp	2 mgClO ₂ /l			4 mgClO ₂ /l			6 mgClO ₂ /l		
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻
10'	1.3	0.35	0.05	3.1	0.58	0.05	4	1.1	0.06
30'	1	0.5	0.05	2.7	1	0.06	3.4	1.5	0.06
60'	0.68	0.8	0.06	2.06	1.3	0.06	2.75	2.2	0.06
120'	0.6	1	0.06	1.6	1.7	0.07	2.1	2.5	0.07
480'	0.3	1.1	0.06	1.1	1.94	0.06	1.9	2.96	0.07
24 h	0.1	2.4	0.06	0.4	2.7	0.07	1.7	3.2	0.07

4. Pentru **proba 4 de apă de suprafață** cu încărcarea organică de CCO-Mn = 10,5 mgO₂/l, în urma separării componentelor fulvici și humici și a adaosului a diferite doze de dioxid de clor, s-au obținut următoarele dependente:

Tabelul 20. Evoluția dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului funcție de timpul de contact, pentru AF separat din **apa brută 4**, tratat cu 1, 2 și 4 mgClO₂/l

timp	1 mgClO ₂ /l			2 mgClO ₂ /l			4 mgClO ₂ /l		
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻
10'	0.58	0.3	0.05	1.3	0.4	0.05	3.3	0.55	0.05
30'	0.38	0.37	0.05	0.9	0.6	0.06	3	0.9	0.06
60'	0.3	0.5	0.06	0.7	0.85	0.06	1.5	1.6	0.06
120'	0.2	0.7	0.06	0.55	1	0.07	0.9	2	0.07
480'	0.1	0.8	0.06	0.5	1.15	0.06	0.8	2.2	0.07
24 h	0	0.94	0.06	0.45	1.2	0.07	0.7	2.3	0.07

Tabelul 21. Evoluția dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului funcție de timpul de contact, pentru AH separat din **apa brută 4**, tratat cu 1, 2 și 4 mgClO₂/l

timp	1 mgClO ₂ /l			2 mgClO ₂ /l			4 mgClO ₂ /l		
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻
10'	0.75	0.18	0.05	1.5	0.2	0.05	3.2	0.45	0.06
30'	0.55	0.22	0.05	1.3	0.4	0.06	2.7	0.8	0.06
60'	0.4	0.3	0.06	0.9	0.68	0.06	1.7	1.4	0.06
120'	0.32	0.5	0.06	0.75	0.8	0.07	1.2	2.1	0.07
480'	0.25	0.6	0.06	0.6	0.85	0.06	1	2.3	0.07
24 h	0	0.89	0.06	0.55	1	0.07	0.9	2.5	0.07

Variția gradului de transformare a încărcării organice a celor două componente ale unei ape de suprafață (humică și fulvică), pentru cele patru ape, s-a determinat prin calcularea reducerii consumului chimic de oxigen la adaosul dioxidului de clor în probe, tabelul 21.

Tabelul 22. Variația încărcării organice a probelor, exprimată prin consumul chimic de oxigen (CCO-Mn), la adaosul a 2 mgClO₂/l în cele 8 probe de apă obținute în urma separării compușilor humici și fulvici din cele 4 tipuri de apă de suprafață.

timp (min)	CCO-Mn (AF1)	CCO-Mn (AH1)	CCO-Mn (AF2)	CCO-Mn (AH2)	CCO-Mn (AF3)	CCO-Mn (AH3)	CCO-Mn (AF4)	CCO-Mn (AH4)
0	17.2	12.9	14.2	10.3	21	17.2	11	8.25
30	18.9	14.2	15.62	11.3	23.3	18.9	12.4	9.1
60	16.8	13.2	13	10.5	20.5	17.4	10.4	8.4
120	14.5	12.6	12.1	10.12	18.4	17	9.1	8
480	13.6	12.2	11.4	9.84	17.6	16.4	8.6	7.76
1440	12.9	11.9	11	9.7	16.8	16.2	8.3	7.6

Reducerea incarcarii organice a acizilor fulvici si humici din cele patru probe de apa
in urma tratarii cu 2 mgClO₂/l

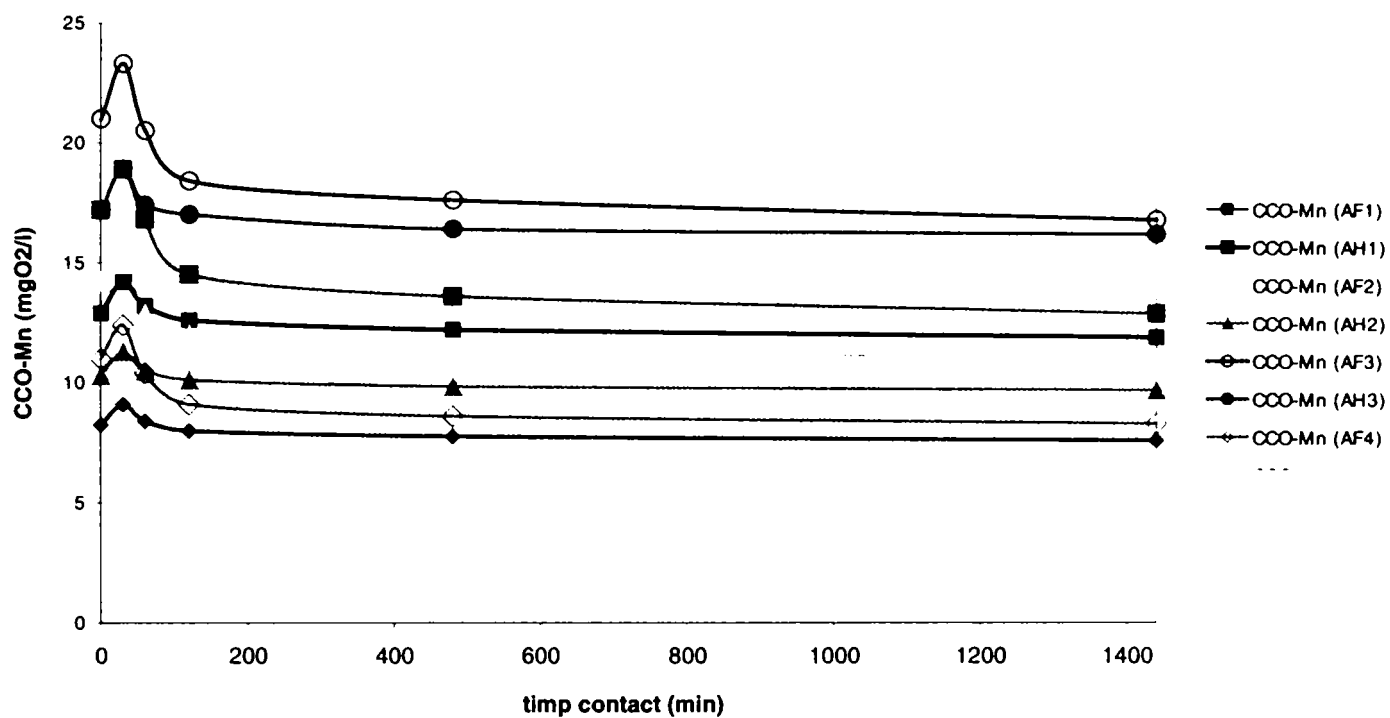


Figura 59. Evoluția consumului chimic de oxigen pentru acizii humici și fulvici separați din apele de suprafață, la adaosul a 2 mgClO₂/l.

Studiind în continuare, evoluția absorbanțelor în domeniul ultraviolet, domeniul de absorbție a substanțelor organice, din materia humică, la două lungimi de undă, 207 și 254 nm, s-au obținut următoarele date :

Tabelul 23. Variația absorbțiilor măsurate la 207 și 254 nm, pentru fracțiunile fulvică și humică, separate din probele de ape AB 1, AB 2, AB 3 și AB 4 după tratare cu dioxid de clor, 24 ore.

proba	A ₂₀₇ (cm ⁻¹)	A ₂₅₄ (cm ⁻¹)
AF 1	1,3	0,32
AF 1 + ClO ₂	1,0	0,2
AF 2	1,35	0,38
AF 2 + ClO ₂	1,05	0,22
AF 3	1,49	0,32
AF 3 + ClO ₂	1,19	0,27
AF 4	1,39	0,35
AF 4 + ClO ₂	1,27	0,27

AH 1	1,03	0,17
AH 1 + ClO ₂	0,98	0,11
AH 2	1,19	0,20
AH 2 + ClO ₂	1,0	0,12
AH 3	1,07	0,11
AH 3 + ClO ₂	0,98	0,19
AH 4	1,07	0,12
AH 4 + ClO ₂	1,02	0,20

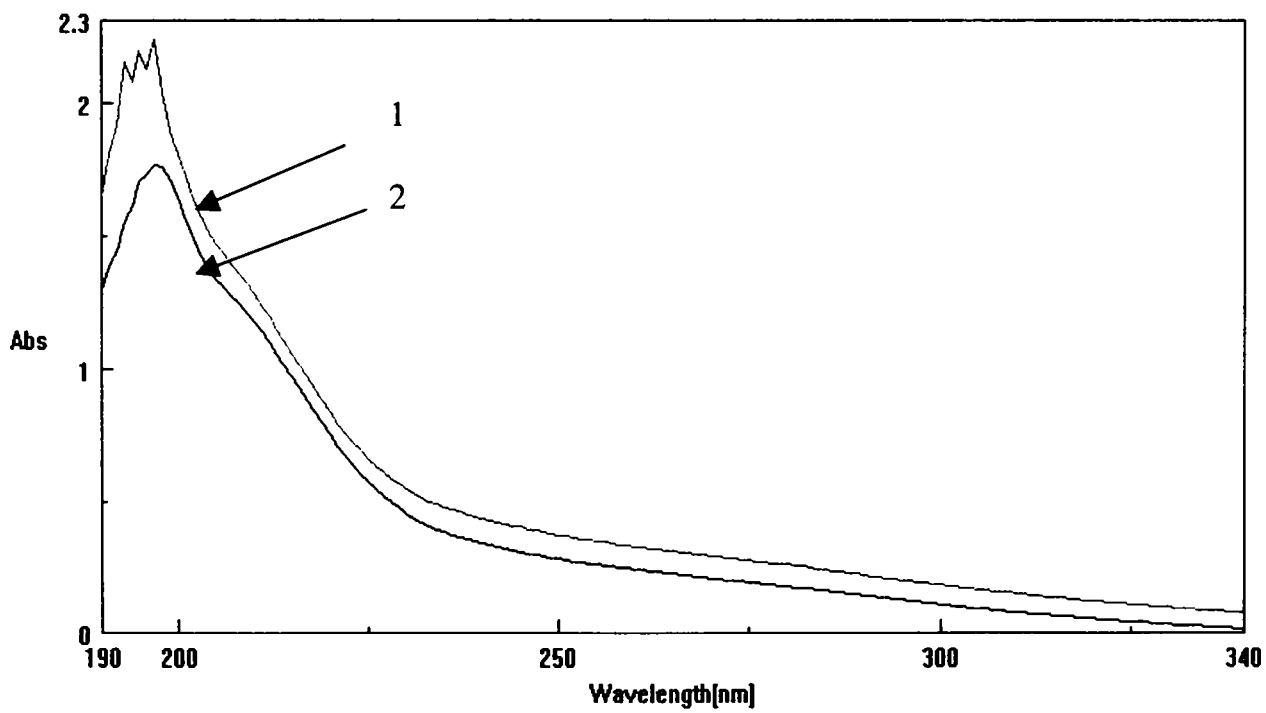


Figura 60. Spectrele de absorbție în domeniul ultraviolet pentru fracția fulvică separată din proba de apă 1; fracția fulvică inițială - 1; fracția fulvică după preoxidare cu 4,0 mg/l ClO₂ , 24 ore - 2.

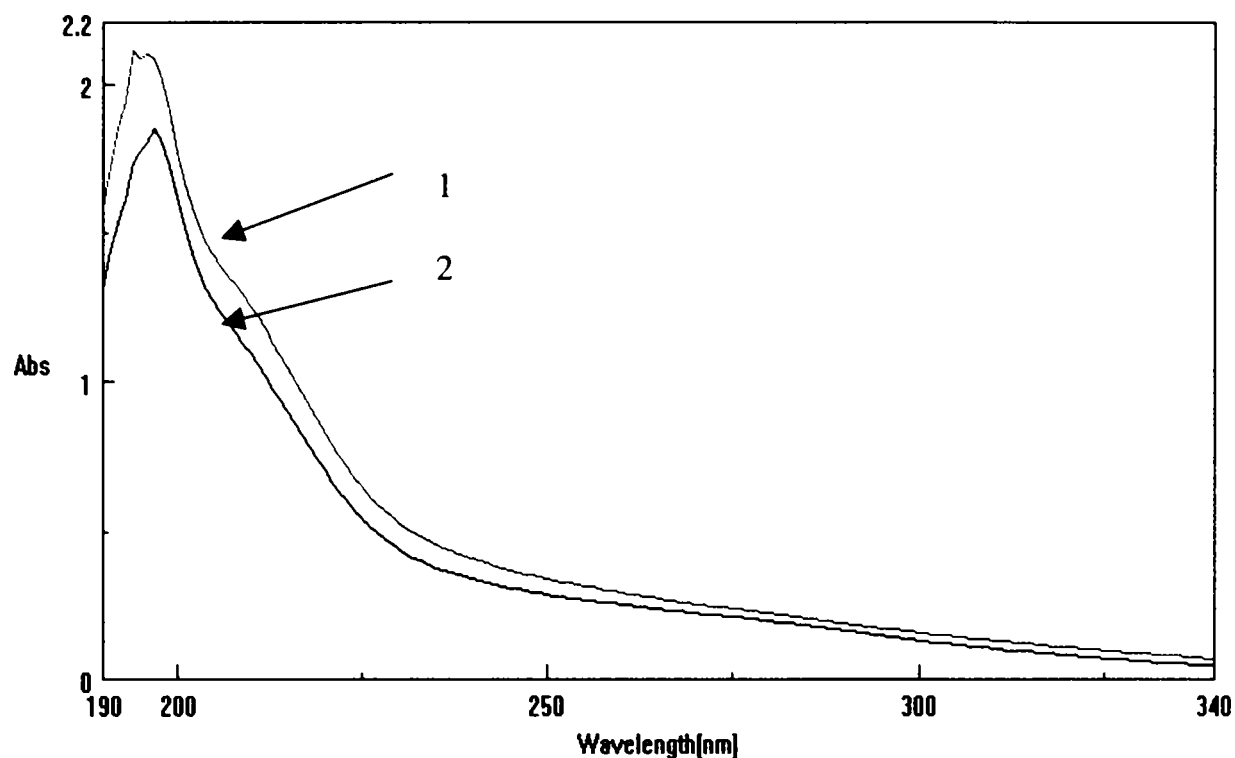


Figura 61. Spectrele de absorbție în domeniul ultraviolet pentru fracția fulvică separată din proba de apă 2; fracția fulvică inițială - 1; fracția fulvică după preoxidare cu 4,0 mg/l ClO₂ , 24 ore - 2.

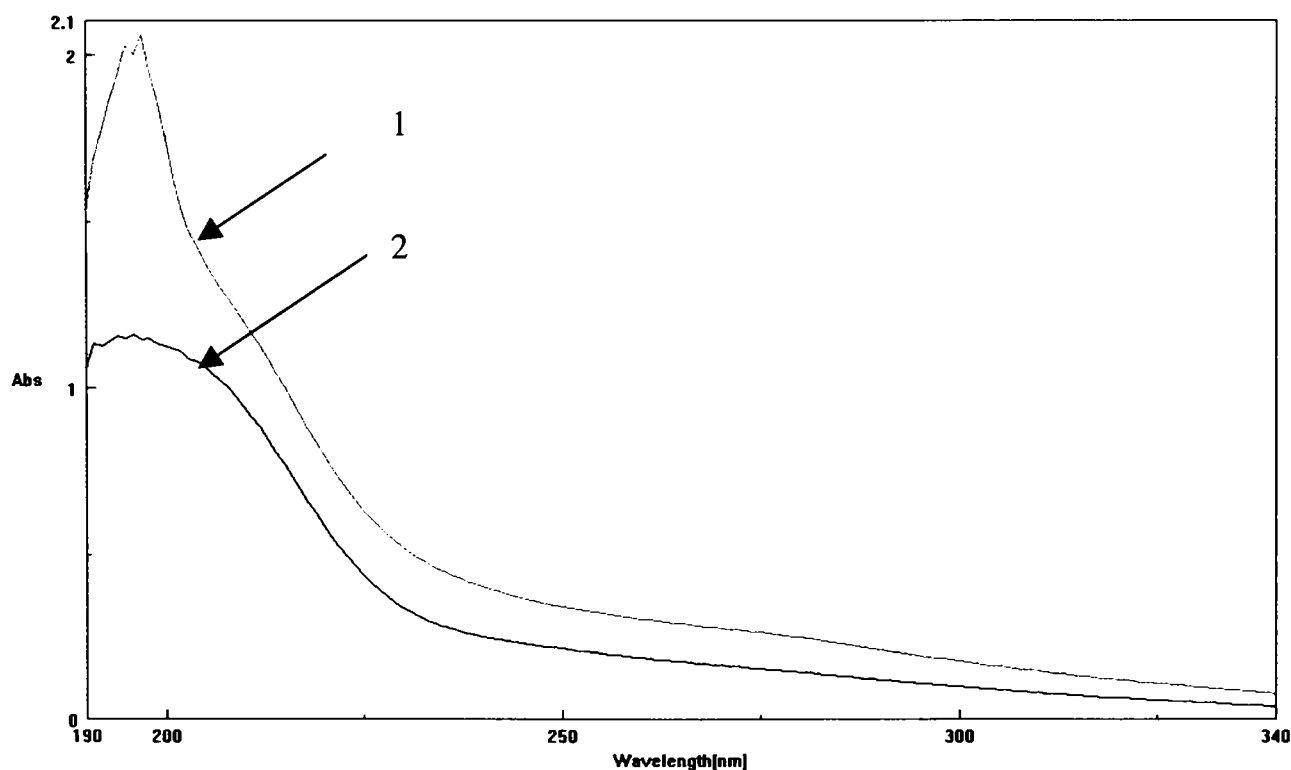


Figura 62. Spectrele de absorbție în domeniul ultraviolet pentru fracția fulvică separată din proba de apă 3; fracția fulvică inițială - 1; fracția fulvică după preoxidare cu 4,0 mg/l ClO₂ , 24 ore - 2.

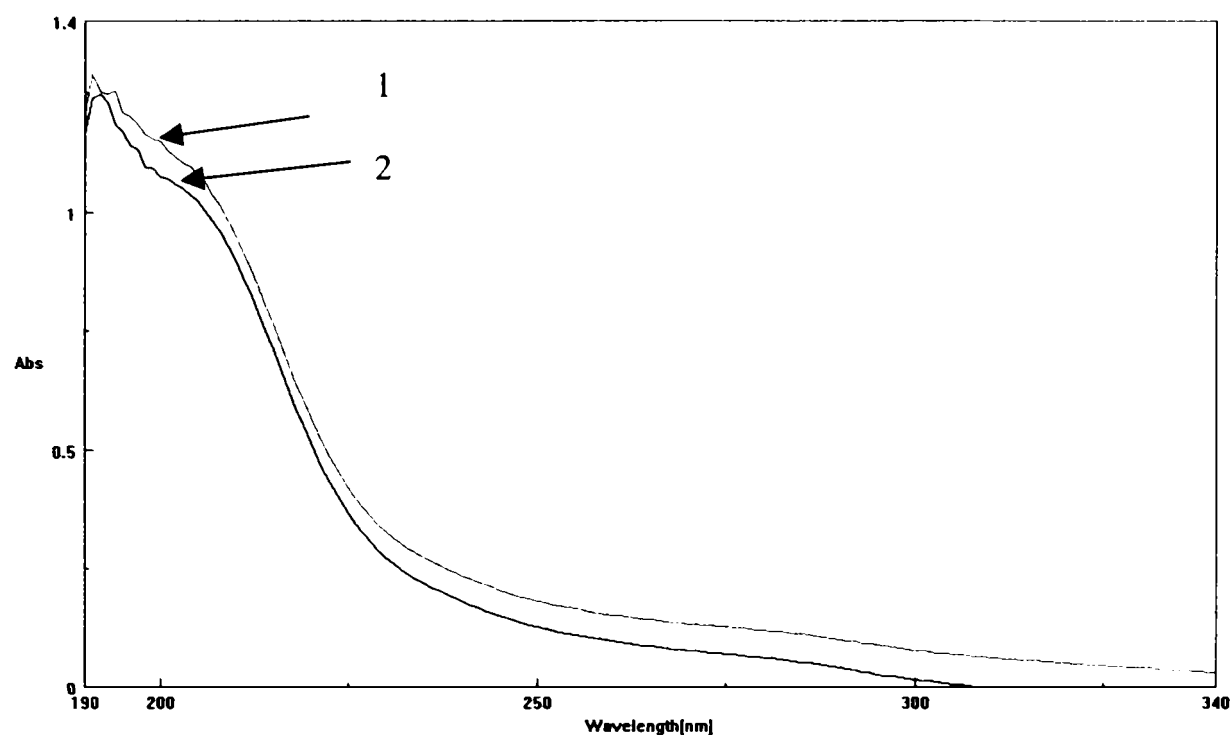


Figura 63. Spectrele de absorbție în domeniul ultraviolet pentru fracția humică separată din proba de apă 3; fracția humică inițială - 1; fracția humică după preoxidare cu 4,0 mg/l ClO₂ , 24 ore - 2.

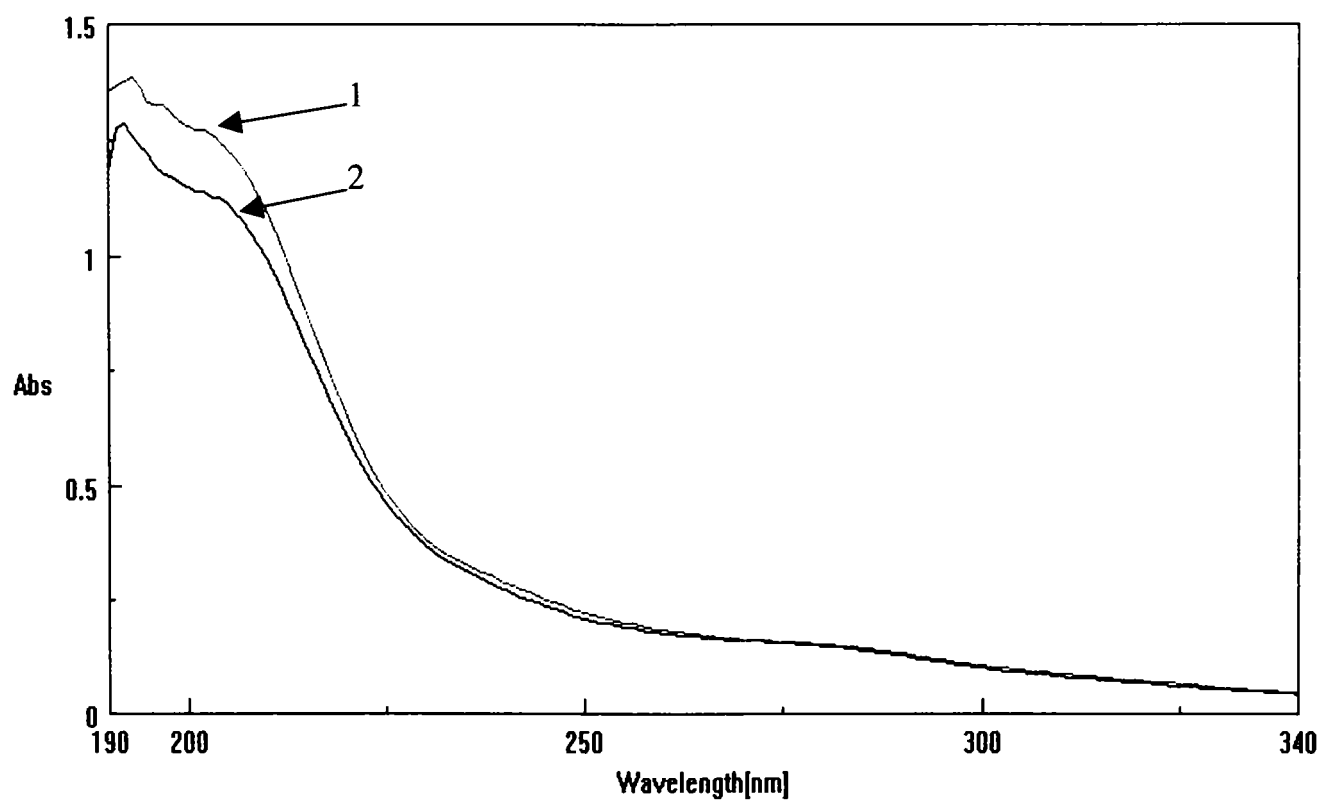


Figura 64. Spectrele de absorbție în domeniul ultraviolet pentru fracția humică separată din proba de apă 2; fracția humică inițială - 1; fracția humică după preoxidare cu 4,0 mg/l ClO₂ , 24 ore - 2.

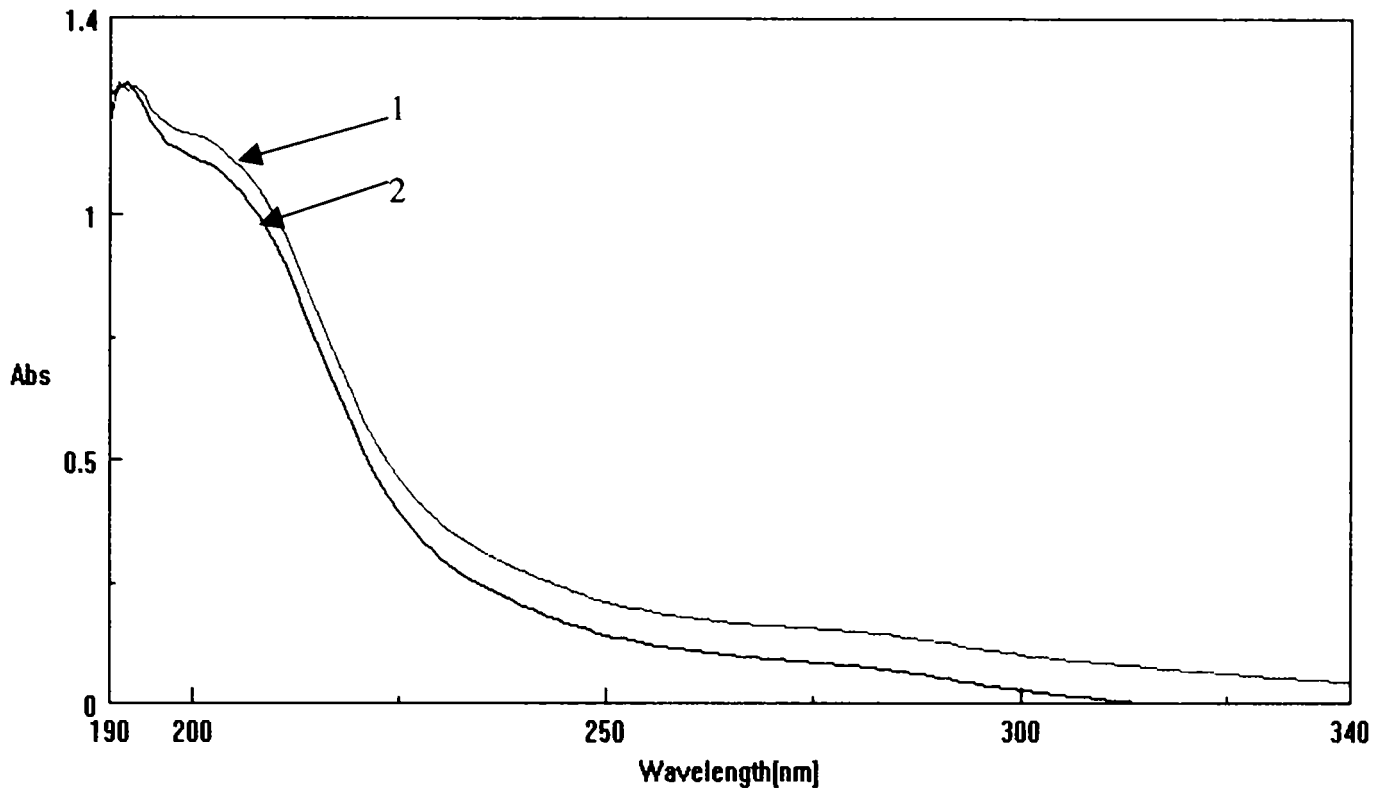


Figura 65. Spectrele de absorbție în domeniul ultraviolet pentru fracția humică separată din proba de apă 1; fracția humică inițială - 1; fracția humică după preoxidare cu 4,0 mg/l ClO₂ , 24 ore - 2.

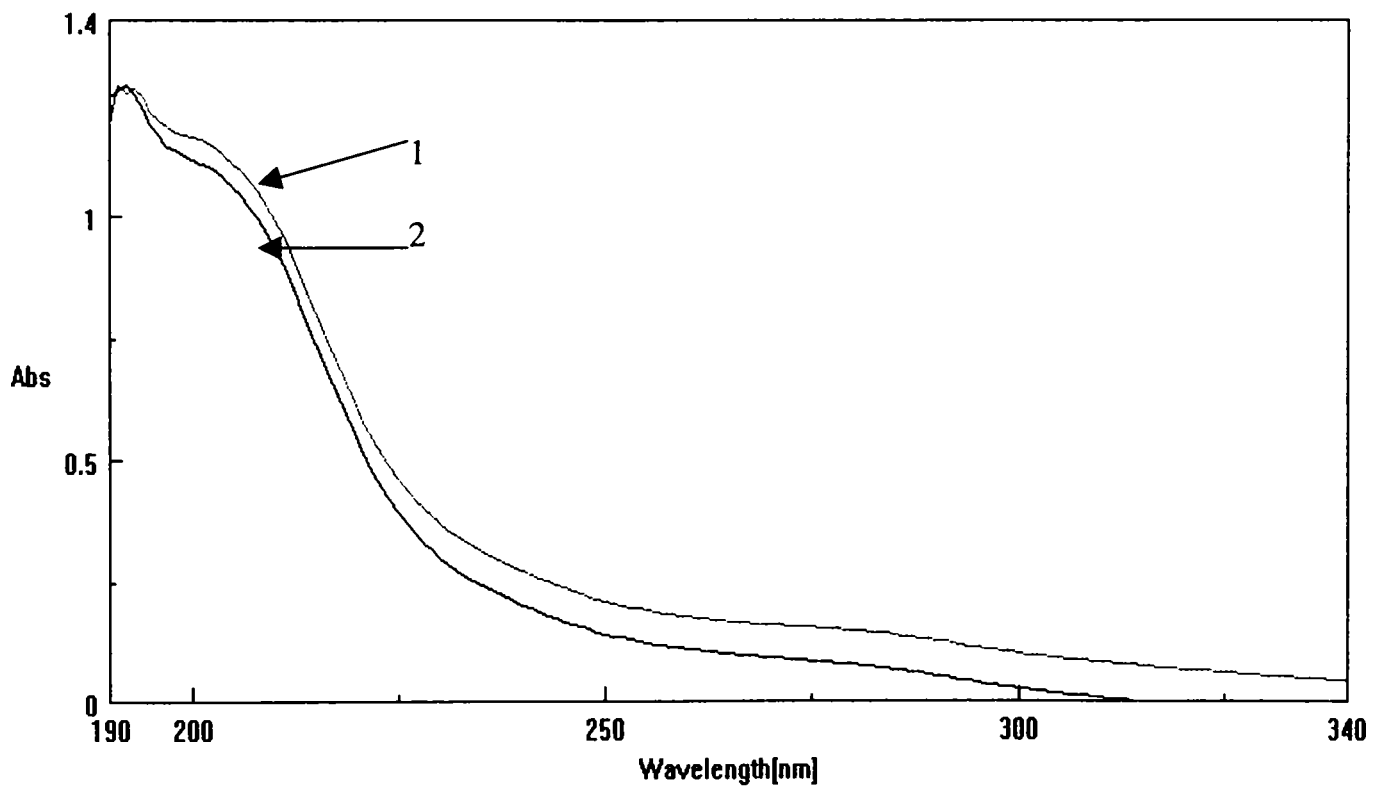


Figura 66. Spectrele de absorbție în domeniul ultraviolet pentru fracția humică separată din proba de apă 4; fracția humică inițială - 1; fracția humică după preoxidare cu 4,0 mg/l ClO₂ , 24 ore - 2.

Concluzii:

1. Prin studierea comportării acizilor humici și fulvici separați din probele de apă luate în lucru, se observă că oxidarea materiei organice naturale conținută în apele de suprafață se datorează în special fracției fulvice și, în mai mică măsură fracției humice.
2. Consumul de dioxid de clor a fost de aproximativ 1 mg/l pentru fracția humică și de până la 2 mg/l pentru fracția fulvică, după 1 oră de la adaosul de dioxid de clor. Pentru ambele fracții s-au determinat două etape de reacție:
 - o etapă rapidă în primele 15 – 60 minute de contact, când 40 % din oxidant este consumat de acizii fulvici și 18 % de acizii humici;
 - o etapă lentă, de până la 24 ore, când dioxidul de clor rămas este consumat în totalitate;

Din compararea dependențelor liniare timp de contact – bioxid de clor rezidual pentru probele de ape inițiale și cele corespunzătoare fracției fulvice, rezultă că această fracțiune este în principal subiectul oxidării.
3. Formarea cloritului reprezintă aproape 75 % din doza inițială de dioxid de clor, după 24 ore de contact.
4. Gradul de oxidare, determinat prin luarea în considerare a gradului de îndepărtare a consumului chimic de oxigen a fost de 20 – 25,5 % pentru probele de acizi fulvici și de 5,9 - 8 % pentru probele de acizi humici, după 24 ore de contact.
5. Determinările de absorbție în ultraviolet, la o lungime de undă de 207 și 254 nm, în timp, au arătat același ordin de descreșterea conținutului de substanțe organice, cu 20-23 % și respectiv, 5 - 8,5 % pentru cele două specii.
6. Frația humică, are absorbții maxime tot în domeniul 190 –225 nm, dar cu valori mai reduse cu aprox. 50% decât cele ale fracțiunii fulvice, 1,0 – 1,2 cm⁻¹. Nu prezintă maxime specifice, iar pentru $\lambda = 254$ nm absorbțiile au de asemenea valori apropiate, 0,17 – 0,20 cm⁻¹. Procesul de oxidare are efect minim asupra acestei componente a compușilor organici din ape. Spectrele înregistrate după tratarea cu aceeași cantitate de dioxid de clor ca și fracțiunea fulvică, 4,0 mg/l, sunt modificate nesemnificativ comparativ cu cele inițiale, figurile 63-66. Valorile absorbanțelor, măsurate la două lungimi de undă, 207 nm și 254 nm, pentru probele inițiale și cele tratate cu dioxid de clor, arată diferențe minime, tabelul 23. Randamentul mediu al procesului de oxidare, determinat pentru lungimea de unda 207 nm, este 8,3 %.

5.2.3. Studiul oxidării compușilor organici din apele de suprafață tratate prin coagulare, cu dioxid de clor.

Pentru determinarea efectului coagulării asupra preoxidării cu dioxid de clor, s-au coagulat 4 probe de apă de suprafață (Bega) cu sulfat de aluminiu $Al_2(SO_4)_3$ (cel mai folosit coagulant în lume și în țară pentru tratarea apelor de suprafață), după care s-au tratat cu doze diferite de dioxid de clor cuprinse între 1,0 – 6,0 mg/l.

Procesul de coagulare constă în principal în aglomerarea particulelor coloidale din apă în urma neutralizării câmpului electric negativ al acestora, care le ține în echilibru, prin dispersarea în apă a particulelor de coagulant având sarcini electropozitive. Precipitatul care se formează, aglomerează în cădere sau în timpul agitării lente din camerele de reacție alte particule, având astfel și acțiunea de eliminare a materiilor organice și, în anumite condiții, de fixare a substanțelor care colorează apa. Astfel, prin coagulare materia organică se mai reduce, și efectul dioxidului de clor utilizat la pre-oxidare este mai pronunțat. Apa coagulată are un consum mai redus de dioxid de clor decât cea necoagulată.

1. Pentru **proba 1 de apă de suprafață** cu încărcarea organică de CCO-Mn = 15,7 mgO₂/l, în urma coagulării cu sulfat de aluminiu și a adăosului a diferite doze de dioxid de clor, s-au obținut următoarele dependențe:

Tabelul 24. Evoluția dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului funcție de timpul de contact, pentru AC 1, tratată cu 1; 2; 4 și 6 mgClO₂/l

timp	1 mgClO ₂ /l			2 mgClO ₂ /l			4 mgClO ₂ /l			6 mgClO ₂ /l		
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻
10'	0.65	0.3	0.05	1.5	0.4	0.06	2.3	1.5	0.04	3.24	2.5	0
30'	0.35	0.4	0.05	1.05	0.75	0.06	1.9	1.7	0.04	2.8	2.96	0.04
60'	0.32	0.52	0.06	0.7	1.05	0.05	1.6	2.04	0.06	2.2	3.4	0.06
120'	0.25	0.6	0.05	0.6	1.15	0.06	1.4	2.46	0.06	1.94	3.94	0.06
480'	0.2	0.7	0.06	0.56	1.2	0.07	1.26	2.6	0.06	1.7	4.24	0.06
24 h	0.1	0.8	0.06	0.4	1.3	0.07	1	2.8	0.06	1.54	4.4	0.06

Evoluția dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, este similară celei obținute la punctul 5.2.1. (preoxidarea cu dioxid de clor a apelor de suprafață, fără o tratare prealabilă), figura 59. Identic se comportă și dependența cloritului obținut, funcție de timpul de contact, figura 60. Diferența constă în faptul că apele coagulate în prealabil, au un consum mai redus de dioxid de clor, și astfel, se reduce necesarul de dioxid de clor, deci consumul de dioxid de clor. Această

observație este importantă din punct de vedere tehnico-economic, cât și din punct de vedere al reducerii cantității de produși secundari obținuți la preoxidarea cu dioxid de clor (clorit și clorat).

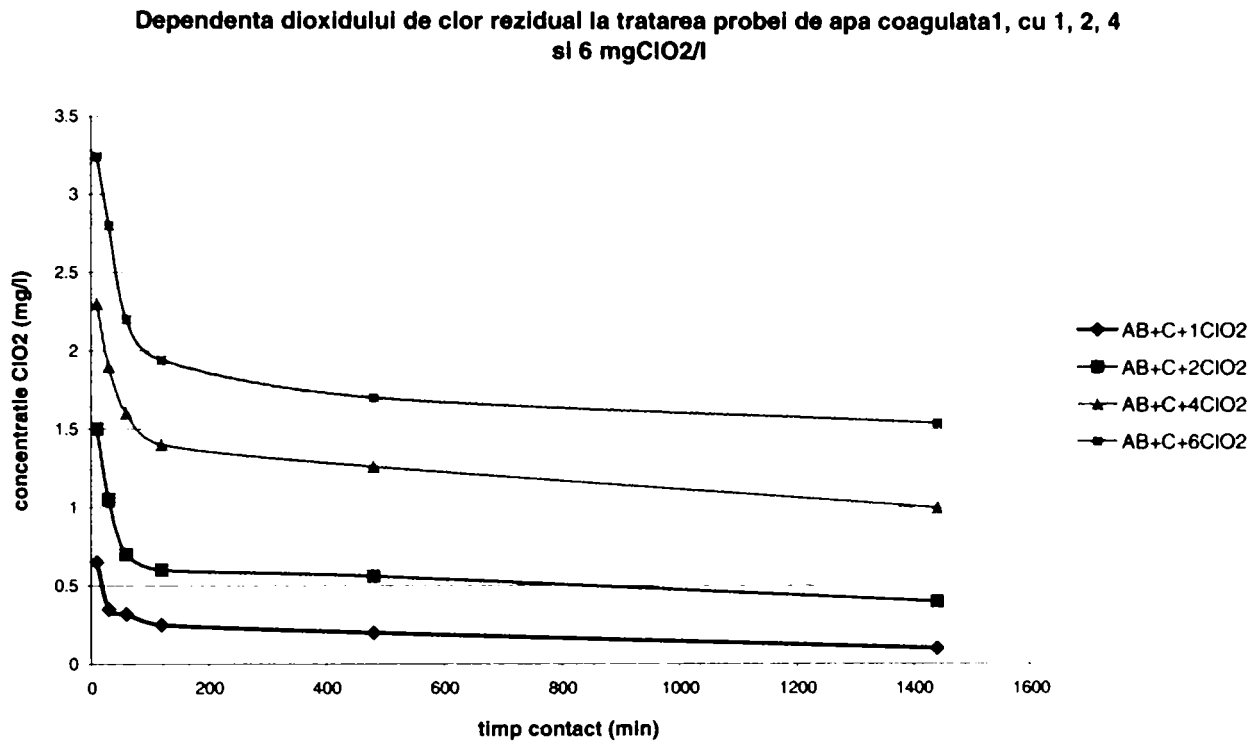


Figura 67. Dependenta dioxidului de clor rezidual la adaosul a 1, 2, 4 și 6 mgClO₂/l apei brute 1, coagulate în prealabil, cu sulfat de aluminiu.

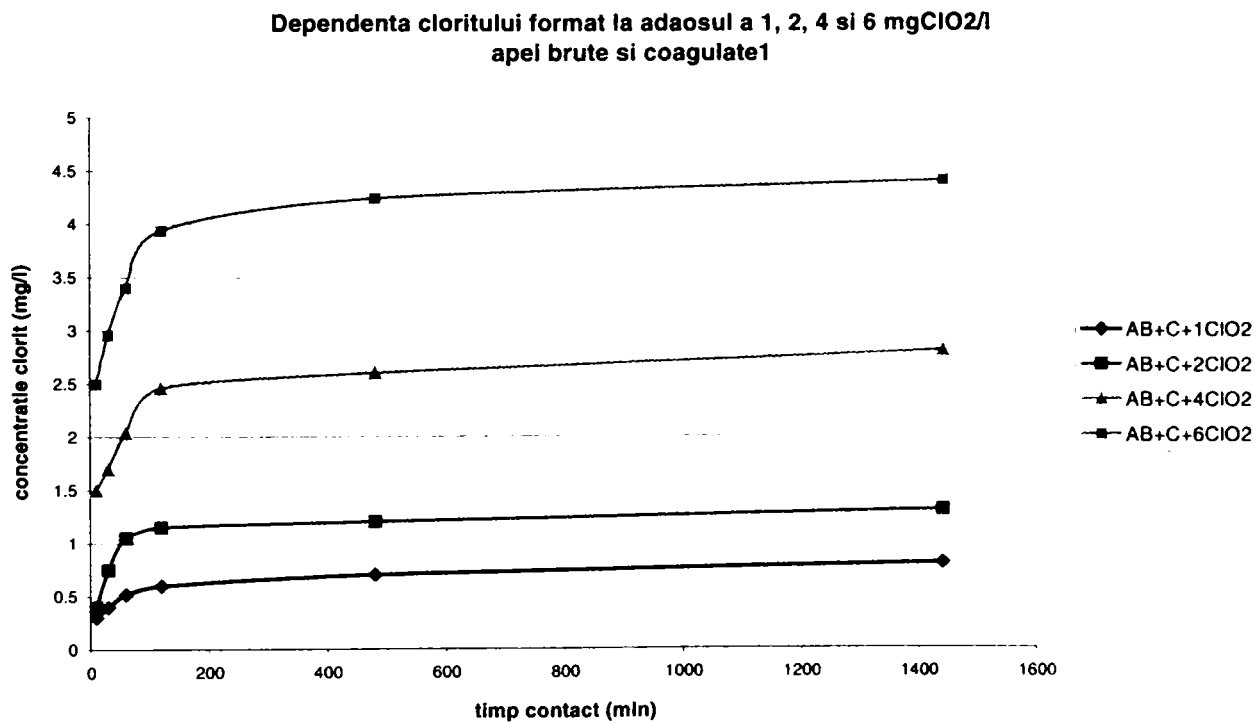


Figura 68. Dependenta cloritului format la adaosul a 1, 2, 4 și 6 mgClO₂/l apei brute 1, coagulate în prealabil, cu sulfat de aluminiu.

Ecuatiile de dependență pentru cei doi parametri studiați sunt:

1. în cazul dioxidului de clor rezidual:

- pentru doza de 6 mgClO₂/l : $y = -0.3449\ln(x) + 3.8482$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9502$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9029$, iar deviația standard este $SD = 0.661322$;

- pentru doza de 4 mgClO₂/l : $y = -0.2491\ln(x) + 2.7405$.

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9708$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9428$, iar deviația standard este $SD = 0.467404$;

- pentru doza de 2 mgClO₂/l : $y = -0.2014\ln(x) + 1.7427$.

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,906$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,8209$, iar deviația standard este $SD = 0.40499$;

- pentru doza de 1 mgClO₂/l : $y = -0.0952\ln(x) + 0.7566$.

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,922$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,85$, iar deviația standard este $SD = 0.188193$.

2. în cazul cloritului format, funcție de timp, dependențele sunt:

- pentru doza de 6 mgClO₂/l : $y = 0.3987\ln(x) + 1.7106$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,967$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9352$, iar deviația standard este $SD = 0.75107$;

- pentru doza de 4 mgClO₂/l : $y = 0.2759\ln(x) + 0.8946$.

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9666$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9343$, iar deviația standard este $SD = 0.51991$;

- pentru doza de 2 mgClO₂/l : $y = 0.1692\ln(x) + 0.1843$.

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9102$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,8284$, iar deviația standard este $SD = 0.338748$;

- pentru doza de 1 mgClO₂/l : $y = 0.1013\ln(x) + 0.0799$.

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9914$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,983$, iar deviația standard este $SD = 0.18619$.

Pentru evidențierea avantajelor aduse de treapta de coagulare, s-au comparat evoluțiile consumului de dioxid de clor funcție de timpul de contact la adaosul aceleași doze de dioxid de clor (2 mgClO₂/l) unei probe de apă brută (apa 1), precum și probei de apă 1 care a fost în prealabil tratată cu sulfat de aluminiu. După cum se observă din figura 61, consumul de dioxid de clor al apei coagulate este mai mic decât cel al apei netratate.

Evoluția ClO₂ rezidual funcție de timpul de contact la tratarea probei de apă 1, respectiv a apei 1 coagulate, cu aceeași doză (2mg/l) ClO₂

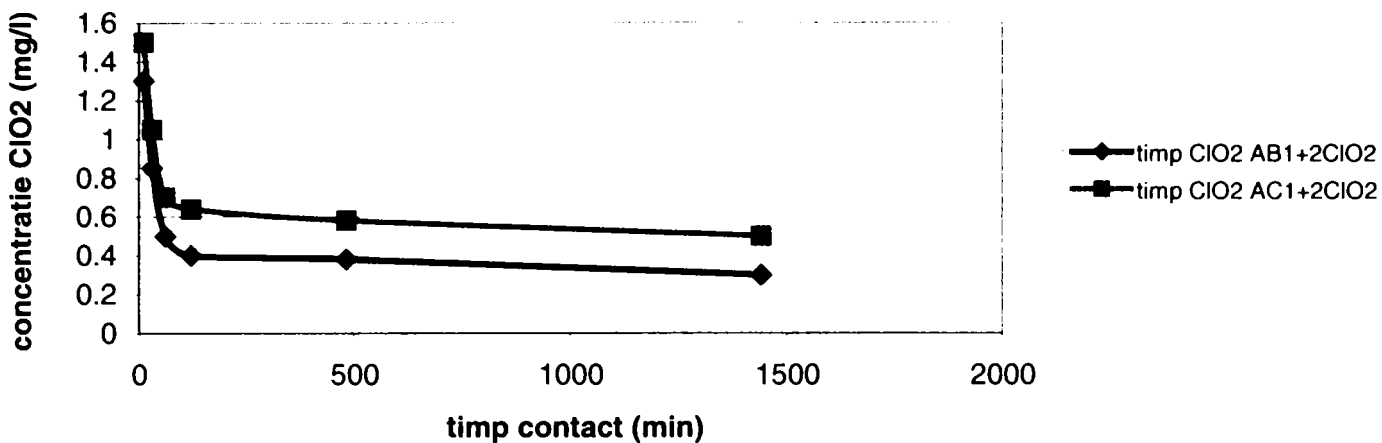


Figura 69. Evoluția dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact pentru o proba de apă coagulată și aceeași probă de apă necoagulată, ambele oxidate cu aceeași doză de dioxid de clor (2mgClO₂/l).

Aceeași evoluție a consumului de dioxid de clor s-a observat la toate cele patru tipuri de apă. În continuare, se vor prezenta rezultatele experimentale similare efectuate celorlalte trei tipuri de apă.

2. Pentru **proba 2 de apă de suprafață** cu încărcarea organică de CCO-Mn = 13,0 mgO₂/l, în urma coagulării cu sulfat de aluminiu și a adăosului a diferite doze de dioxid de clor, s-au obținut următoarele dependențe:

Tabelul 25. Evoluția dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului funcție de timpul de contact, pentru AC 2, tratată cu 1; 2; 4 și 6 mgClO₂/l

Timp	1 mgClO ₂ /l			2 mgClO ₂ /l			4 mgClO ₂ /l			6 mgClO ₂ /l		
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃
10'	0.5	0.46	0.05	1.3	0.6	0.06	2.75	0.85	0.04	3.55	1.75	0
30'	0.42	0.5	0.05	1	0.86	0.06	2.4	1.2	0.04	3	2.26	0.04
60'	0.39	0.57	0.06	0.8	1.1	0.05	2.2	1.5	0.06	2.85	2.75	0.06
120'	0.35	0.6	0.05	0.6	1.24	0.06	1.95	1.9	0.06	2.4	3.2	0.06
480'	0.3	0.65	0.06	0.5	1.42	0.07	1.5	2.2	0.06	1.84	3.95	0.06
24 h	0.2	0.72	0.06	0.3	1.6	0.07	1	2.46	0.06	1.6	4.25	0.06

În figura 62 se prezintă dependența diferită a consumului de dioxid de clor la tratarea unei ape brute, respectiv a aceleiași ape dar coagulate, înainte oxidării cu dioxid de clor.

Evoluția ClO₂ rezidual funcție de timpul de contact la tratarea probei de apă 2, respectiv a apei 2 coagulate, cu aceeași doză (2mg/l) ClO₂

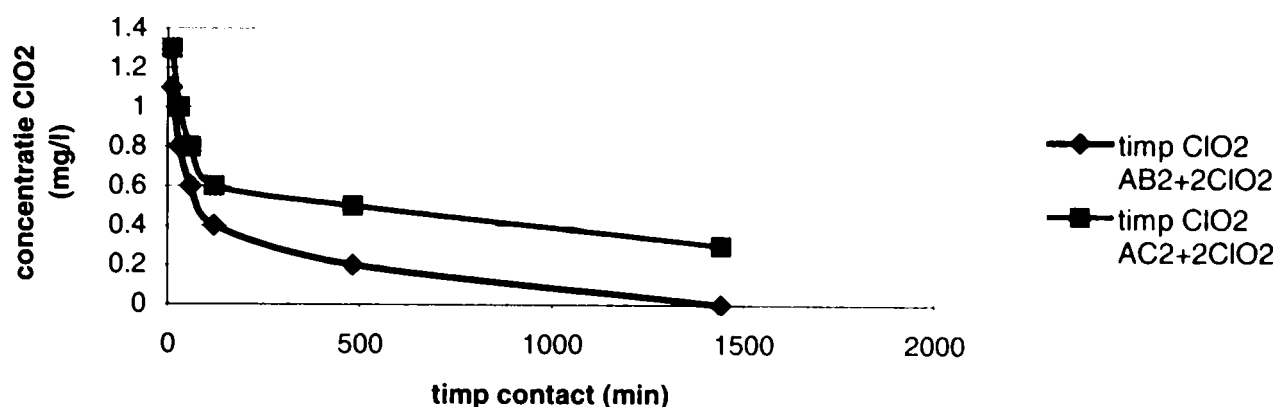


Figura 70. Evoluția diferită a dioxidului de clor rezidual funcție de timp, la oxidarea unei ape brute (apa2) și a aceleiași ape, dar coagulate înaintea oxidării, cu aceeași doză de dioxid de clor.

3. Pentru **proba 3 de apă de suprafață** cu încărcarea organică de CCO-Mn = 19,8 mgO₂/l, în urma coagulării cu sulfat de aluminiu și a adăosului a diferite doze de dioxid de clor, s-au obținut următoarele dependențe:

Tabelul 26. Evoluția dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului funcție de timpul de contact, pentru AC 3, tratată cu 1; 2; 4 și 6 mgClO₂/l

Timp	1 mgClO ₂ /l			2 mgClO ₂ /l			4 mgClO ₂ /l			6 mgClO ₂ /l		
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃
10'	0.82	0.1	0.05	1.6	0.24	0.06	2.8	0.75	0.04	5.84	0.06	0
30'	0.5	0.35	0.05	1.44	0.36	0.06	2.56	0.95	0.04	5.68	0.16	0.04
60'	0.36	0.45	0.06	1.12	0.66	0.05	2.32	1.35	0.06	5.28	0.46	0.06
120'	0.25	0.6	0.05	0.96	0.78	0.06	2.1	2.1	0.06	4.5	1.12	0.06
480'	0.2	0.65	0.06	0.8	0.9	0.07	1.9	1.96	0.06	3.6	1.67	0.06
24 h	0.15	0.72	0.06	0.6	1.12	0.07	1.75	1.9	0.06	2.1	2.89	0.06

De asemenea, în figura 63 se reprezintă evoluția dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, pentru aceeași apă (apa 3) netratată și apoi coagulată cu sulfat de aluminiu.

Evoluția ClO₂ rezidual funcție de timpul de contact la tratarea probei de apă 3, respectiv a apei 3 coagulate, cu aceeași doză (2mg/l) ClO₂

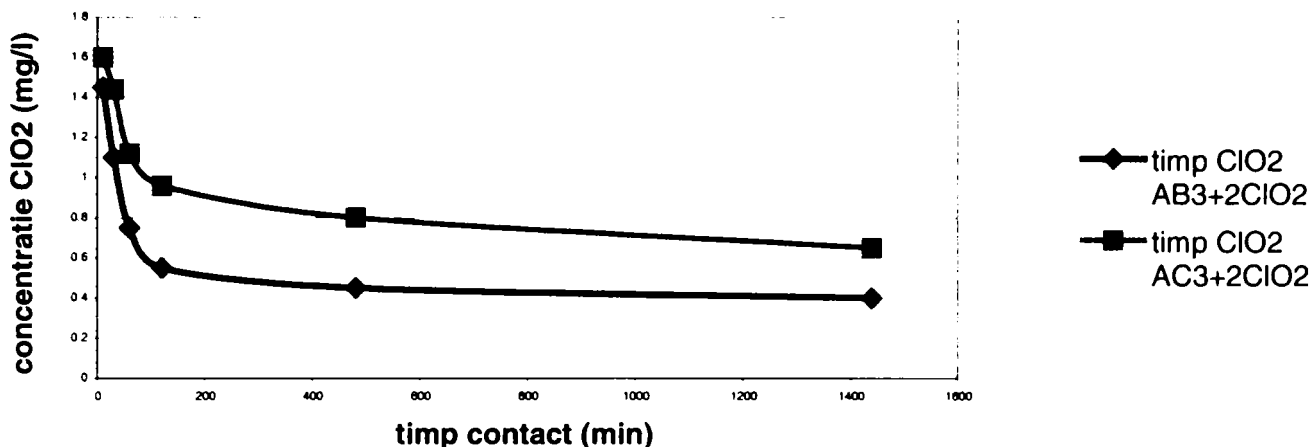


Figura 71. Evoluția diferită a dioxidului de clor rezidual funcție de timp, la oxidarea unei ape brute (apa 3) și comparativ a aceleași ape, dar coagulate înainte de oxidare, cu aceeași doză de dioxid de clor (2 mgClO₂/l).

4. Pentru **proba 4 de apă de suprafață** cu încărcarea organică de CCO-Mn = 10,5 mgO₂/l, în urma coagulării cu sulfat de aluminiu și a adăosului a diferite doze de dioxid de clor, s-au obținut următoarele dependențe:

Tabelul 27. Evoluția dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului funcție de timpul de contact, pentru AC 4, tratată cu 1; 2; 4 și 6 mgClO₂/l

Timp	1 mgClO ₂ /l			2 mgClO ₂ /l			4 mgClO ₂ /l			6 mgClO ₂ /l		
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃
10'	0.7	0.19	0.05	1.28	0.46	0.05	2.56	0.9	0.06	4.8	0.75	0.05
30'	0.4	0.4	0.06	1.22	0.55	0.06	2.2	1.16	0.06	4	1.25	0.05
60'	0.3	0.5	0.06	0.9	0.96	0.06	2.12	1.3	0.06	3.2	1.9	0.06
120'	0.2	0.64	0.06	0.6	1.15	0.07	1.7	1.7	0.07	2.6	2.45	0.07
480'	0.17	0.7	0.06	0.4	1.3	0.07	1.6	1.8	0.07	2.0	2.8	0.06
24 h	0.1	0.79	0.06	0.2	1.74	0.07	1.5	2	0.06	1.6	3.5	0.06

Evoluția ClO₂ rezidual funcție de timpul de contact la tratarea probei de apă 4, respectiv a apei 4 coagulate, cu aceeași doză (2mg/l) ClO₂

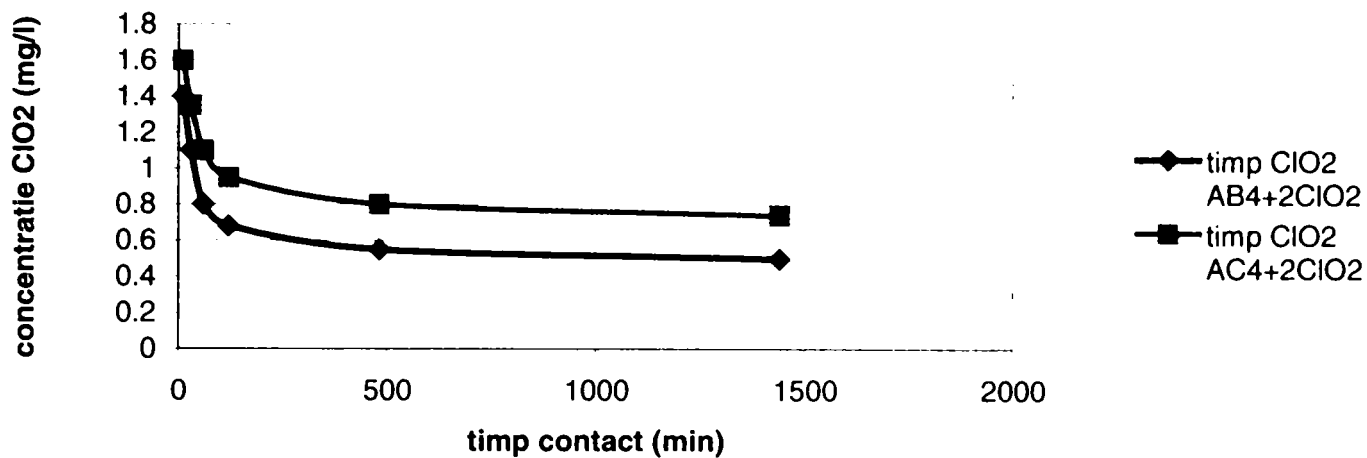


Figura 72. Evoluția diferită a dioxidului de clor rezidual funcție de timp, la oxidarea unei ape brute (apa 4) și comparativ a aceleiași ape, dar coagulate înaintea oxidării, cu aceeași doză de dioxid de clor (2 mgClO₂/l).

Din toate reprezentările grafice ale apei coagulate tratate cu dioxid de clor (figurile 59 – 64) se observă că consumul de dioxid de clor necesar este mai mic în cazul apelor coagulate înaintea tratării cu dioxid de clor. Treapta de coagulare implică o reducere a consumului de dioxid de clor funcție de încărcarea organică a apei și timpul de contact. Astfel:

- după 2 ore de contact, reducerea consumului de dioxid de clor în cazul apelor studiate, la care s-a aplicat treapta de coagulare și apoi tratare cu dioxid de clor, a dus la o reducere a consumului de dioxid de clor, față de aceleași ape care au fost tratate direct cu dioxid de clor, de 5 – 23 % pentru cele 4 tipuri de ape;
- după 24 ore de contact, reducerea este semnificativă, de 10 – 65 %.

Din punct de vedere al reducerii încărcării organice: se observă că în cazul apelor coagulate valoarea consumului chimic de oxigen, determinat prin CCO-Mn (mgO₂/l), este mai mică în cazul apelor coagulate și apoi tratate cu dioxid de clor, decât în cel al apelor fără treaptă de coagulare, iar valoarea obținută este în toate cazurile sub limita admisă de normele legislative în vigoare.

Tabelul 28. Reducerea încărcării organice a probelor de apă 1, 2, 3 și 4 după oxidarea cu dioxid de clor, a probelor de apă în prealabil coagulate cu sulfat de aluminiu, comparativ cu probele necoagulate ci doar tratate cu dioxid de clor.

Tip proba	CCO-Mn (1)	CCO-Mn (2)	CCO-Mn (3)	CCO-Mn (4)	CCO-Mn (1)	CCO-Mn (2)	CCO-Mn (3)	CCO-Mn (4)
AB	15.7	13	19.8	10.6	15.7	13	19.8	10.6

AB coagulată	10.1	8.7	11.6	7.8				
AB+C+1mgClO ₂ /l	5.6	4.1	4.74	4.35	-	-	-	-
AB+C+2mgClO ₂ /l	4.4	3.78	4.35	4.1	-	-	-	-
AB+C+4mgClO ₂ /l	4.1	3.5	4.19	3.86	-	-	-	-
AB+C+6mgClO ₂ /l	3.8	3.4	3.51	3.3	-	-	-	-
AB+1mgClO ₂ /l	-	-	-	-	6.96	7.5	6.51	7.86
AB+2mgClO ₂ /l	-	-	-	-	6.19	6.8	5.68	7.02
AB+4mgClO ₂ /l	-	-	-	-	5.10	5.5	4.56	5.76
AB+6mgClO ₂ /l	-	-	-	-	4.40	4.7	3.90	4.84
Gradul de reducere a încărcării organice (%)	75,8	73,8	82,3	70,9	72	63,8	76	54,4

Scaderea incarcarii organice din apele de suprafata la tratarea cu dioxid de clor a unor ape brute precum si, a acelorasi ape dar coagulate cu sulfat de aluminiu

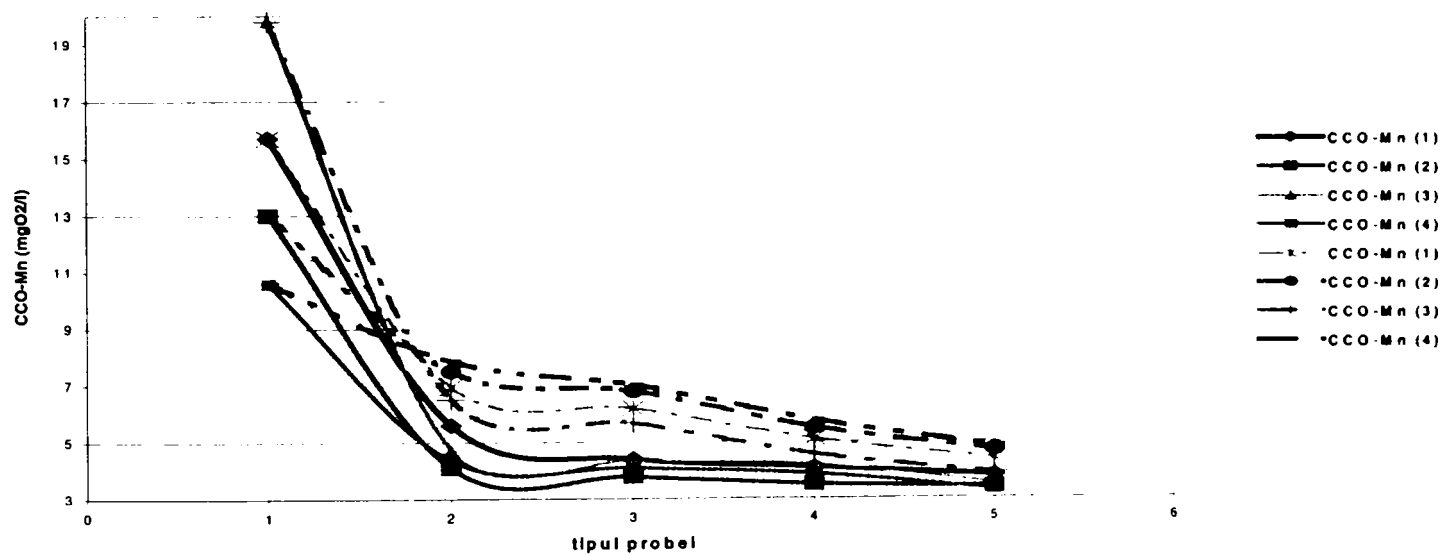


Figura 73. Scăderea comparativă a încărcării organice a apelor de suprafață în cazul oxidării cu diferite doze de dioxid de clor a apelor necoagulate și coagulate cu sulfat de aluminiu.

În vederea stabilirii dozei de coagulant, s-au urmat etapele caracteristice pentru determinarea dozelor optime de coagulant utilizate pentru coagularea celor 4 tipuri de apă de suprafață.

De exemplu, în cazul apei brute 1, s-a folosit metoda Jar-Test, cu 6 posturi, de tip Phipps/Bird. Condițiile de desfășurare au fost:

- timp agitare rapidă 60 secunde, cu 140 rot/min;
- timpul de agitare lentă de 20 minute, cu 40 rot/min;
- timp de decantare de 30 minute.

Turbiditatea a fost determinată cu un turbidimetru HACH 2100N, iar încărcarea organică prin metoda consumului chimic de oxigen (CCO-Mn).

Tabel 29. Randamentele obținute pentru reducerea încărcării organice din probele de apă de suprafață 1, 2, 3 și 4 prin coagulare-decantare.

Nr. proba	Proba 1	Proba 2	Proba 3	Proba 4
Doza aplicată, mg Al ³⁺ /l	4,0	3,5	12,0	2,0
Turbiditate, °NTU (după coagulare-decantare)	30,0	18,7	52,2	11,4
η % turbiditate	90,6	90,65	93,5	90,5
CCO – Mn, mg O ₂ /l (după coagulare-decantare)	10,1	8,7	11,6	7,8
η % CCO – Mn	35,7	33,1	41,4	26,4

Tabelul 30. Variația absorbțiilor măsurate la 207 și 254 nm, pentru probele de apă de suprafață AB1, AB2, AB3 și AB4 după preoxidare cu dioxid de clor, respectiv tratare prin coagulare + oxidare cu dioxid de clor.

proba	A ₂₀₇ (cm ⁻¹)	A ₂₅₄ (cm ⁻¹)
AB 1, inițial	1,85	0,72
AB 1 + 2 mg/l ClO ₂ , 6 ore	1,97	0,78
AB 1 + 2 mg/l ClO ₂ , 24 ore	1,64	0,47
AB 1 + 6mg Al ³⁺ /l + 2 mg/l ClO ₂	1,52	0,13
AB 2, inițial	2,15	0,46
AB 2 + 2 mg/l ClO ₂ , 6 ore	2,34	0,41
AB 2 + 2 mg/l ClO ₂ , 24 ore	1,75	0,45
AB 2 + 6mg Al ³⁺ /l + 2 mg/l ClO ₂	1,53	0,13
AB 3, inițial	2,2	0,63
AB 3 + 2 mg/l ClO ₂ , 6 ore	2,68	0,67
AB 3 + 2 mg/l ClO ₂ , 24 ore	1,52	0,13
AB 3 + 6mg Al ³⁺ /l + 2 mg/l ClO ₂	1,28	0,17
AB 4, inițial	2,64	0,72
AB 4 + 2 mg/l ClO ₂ , 6 ore	3,2	3,3
AB 4 + 2 mg/l ClO ₂ , 24 ore	2,4	0,45
AB 4 + 6mg Al ³⁺ /l + 2 mg/l ClO ₂	2,2	0,28

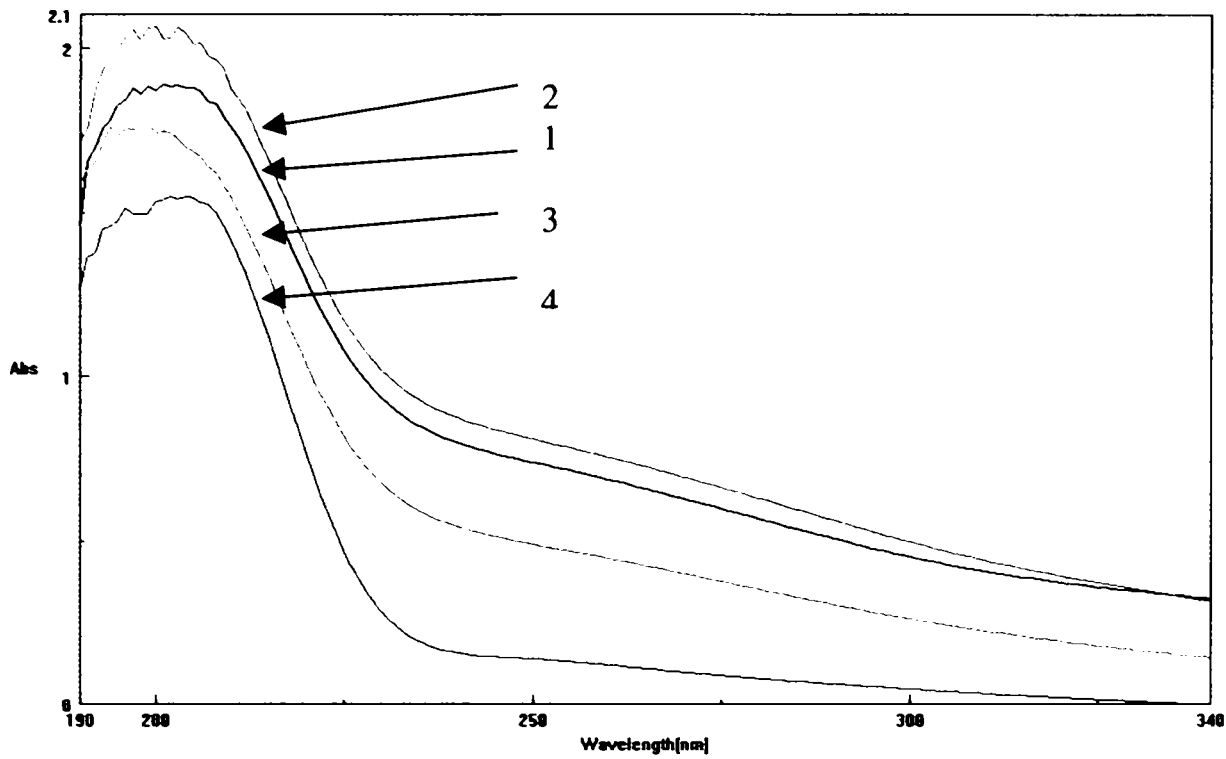


Figura 74. Evoluția spectrelor de absorbție în domeniul ultraviolet, pentru proba de apă 1, apa inițială – 1; pretratată cu dioxid de clor 5,0 mg/l după 6 ore – 2; pretratată cu dioxid de clor 5,0 mg/l după 24 ore – 3; pretratată prin coagulare cu sulfat de aluminiu și tratare cu dioxid de clor 5,0 mg/l după 24 ore– 4.

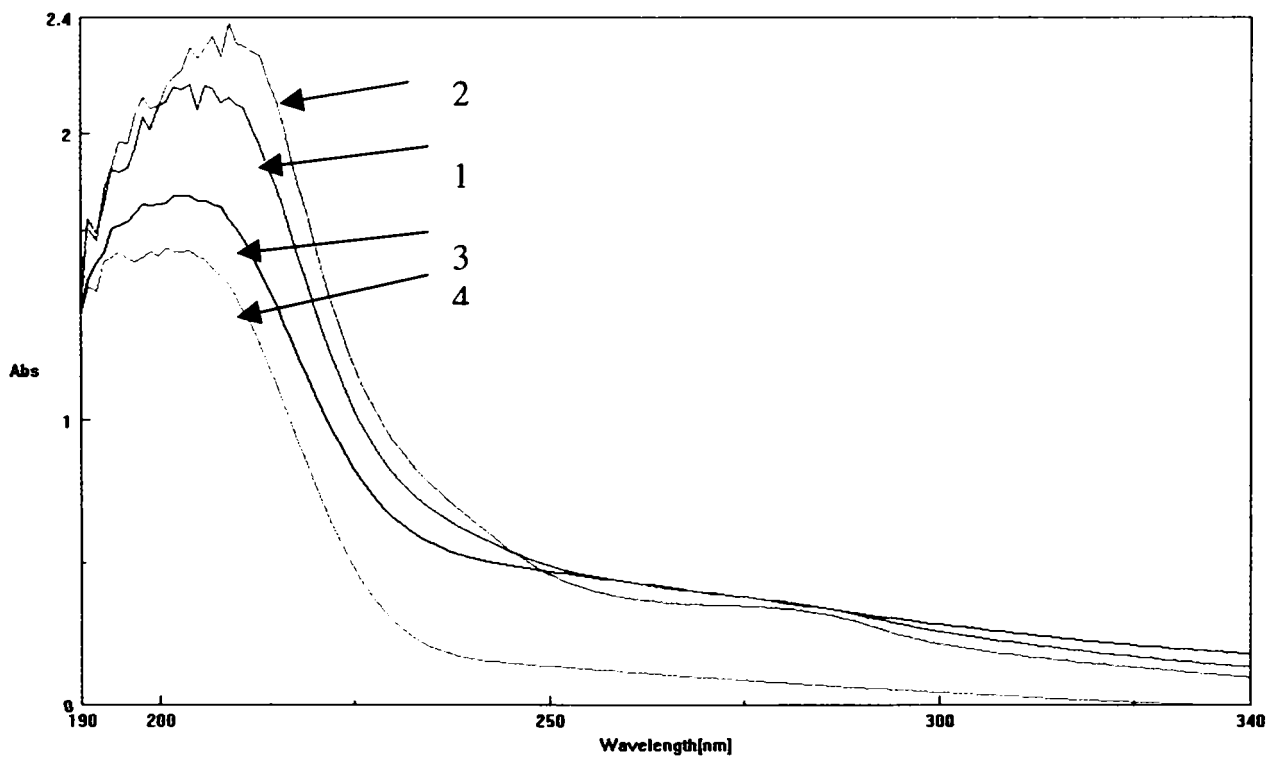


Figura 75. Evoluția spectrelor de absorbție în domeniul ultraviolet, pentru proba de apă 2, apa inițială – 1; pretratată cu dioxid de clor 5,0 mg/l după 6 ore – 2; pretratată cu dioxid de clor 5,0 mg/l după 24 ore – 3; pretratată prin coagulare cu sulfat de aluminiu și tratare cu dioxid de clor 5,0 mg/l după 24 ore– 4.

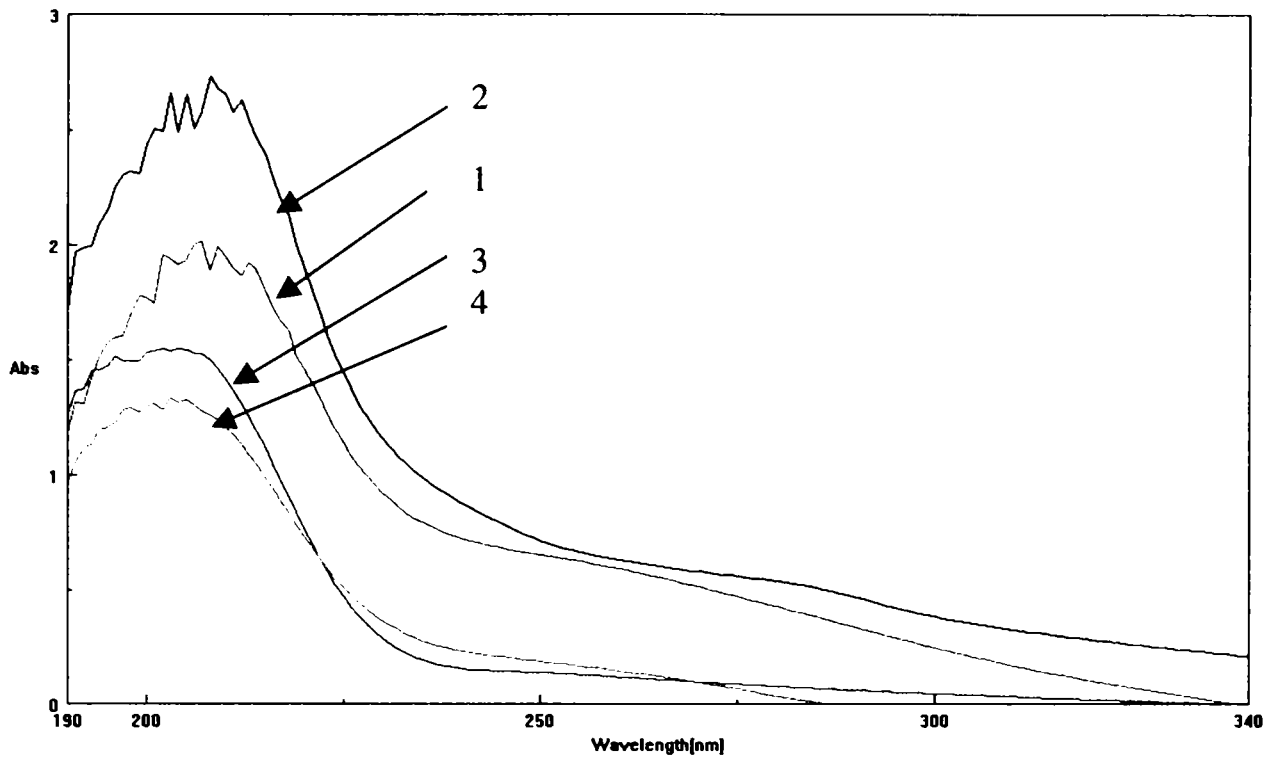


Figura 76. Evoluția spectrelor de absorbție în domeniul ultraviolet, pentru proba de apă 4, apa inițială – 1; pretratată cu dioxid de clor 5,0 mg/l după 6 ore – 2; pretratată cu dioxid de clor 5,0 mg/l după 24 ore – 3; pretratată prin coagulare cu sulfat de aluminiu și tratare cu dioxid de clor 5,0 mg/l după 24 ore– 4.

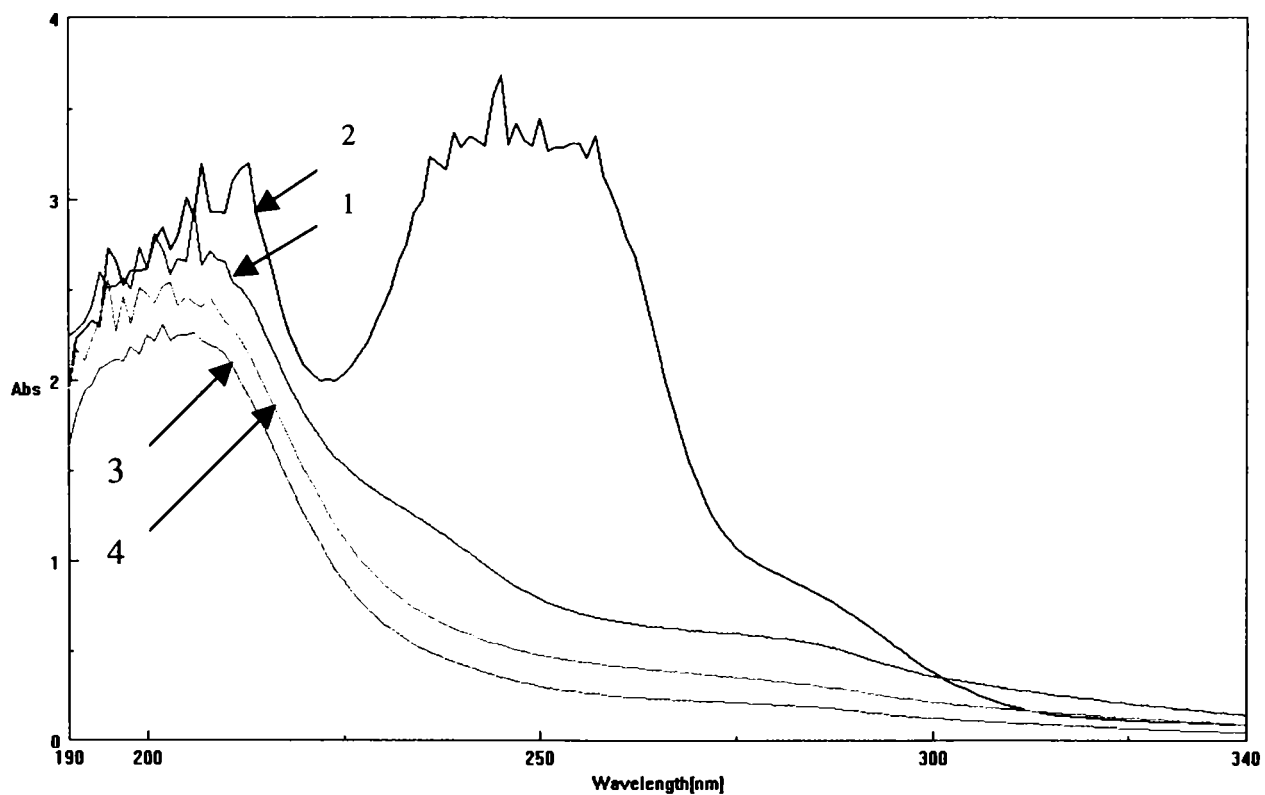


Figura 77. Evoluția spectrelor de absorbție în domeniul ultraviolet, pentru proba de apă 3, apa inițială – 1; pretratată cu dioxid de clor 5,0 mg/l după 6 ore – 2; pretratată cu dioxid de clor 5,0 mg/l după 24 ore – 3; pretratată prin coagulare cu sulfat de aluminiu și tratare cu dioxid de clor 5,0 mg/l după 24 ore– 4.

Concluzii :

1. Consumul de dioxid de clor necesar este mai mic în cazul apelor tratate prin coagulare înaintea tratării cu dioxid de clor. Treapta de coagulare implică o reducere a consumului de dioxid de clor funcție de încărcarea organică a apei și timpul de contact. Astfel:
 - după 2 ore de contact, reducerea consumului de dioxid de clor în cazul apelor studiate, la care s-a aplicat treapta de coagulare și apoi tratare cu dioxid de clor, față de aceleași ape care au fost tratate direct cu dioxid de clor, este de 5 – 23 % pentru cele 4 tipuri de ape;
 - după 24 ore de contact, reducerea este semnificativă, de 10 – 65 %.

2. Din punct de vedere al reducerii încărcării organice: se observă că în cazul apelor coagulate gradul de reducere a încărcării organice determinată prin indicatorul consum chimic de oxigen - CCO-Mn (mgO_2/l) - este mai mare în cazul apelor coagulate și apoi tratate cu dioxid de clor, decât în cel al apelor fără treaptă de coagulare; între 70,9 – 82,3% în cazul aplicării treptei de coagulare, și de 54,4 – 76% în cazul apelor fără treaptă de coagulare.

3. Turbiditatea apei, este un alt indicator care este mult îmbunătățit prin aplicarea coagulării apelor de suprafață. Astfel, coagularea duce la scăderea turbidității apei cu 90,5 – 93,5%.

4. Absorbțiile corespunzătoare pentru $\lambda = 254 \text{ nm}$ au valorile $0,72 \text{ cm}^{-1}$ (AB 1), $0,46 \text{ cm}^{-1}$ (AB 2), $0,63 \text{ cm}^{-1}$ (AB 3) și $0,72 \text{ cm}^{-1}$ (AB 4). În domeniul 225-340 nm, curbele sunt descendente și fără inflexiuni.

Preoxidarea cu dioxid de clor modifică forma spectrelor inițiale pe întreg domeniul de absorbție, iar aceasta modificare este dependentă de timpul de contact al probelor cu oxidantul. De exemplu, după 6 ore, absorbțiile se măresc comparativ cu cele inițiale, în proporții diferite, corespunzătoare fiecărei ape: cu 6,5 % pentru proba 1 și 23 % pentru proba 4. Pentru probele 1, 2 și 3 creșterea absorbțiilor este uniformă, pe întreg domeniul, cu valori diferite ale absorbanțelor. Pentru proba 4 s-a înregistrat o evoluție mult mai amplă a spectrului după 6 ore: curba de absorbție este complet diferită de cea a probei de apă inițiale, cu un maxim proeminent în domeniul 225 – 275 nm; și zona 190 – 225 nm este amplificată și prezintă două maxime noi, pentru $\lambda_1 = 208$ și $\lambda_2 = 213$ nm. Existența acestor maxime ample, indică prezența simultană a unor compuși parțial oxidați, cu caracter aromatic, derivați fenolici și acizi carboxilici, rezultați din macromoleculele humice inițiale. Faptul că după 6 ore de la introducerea dioxidului de clor, se înregistrează valori mai

ridicate ale absorbanțelor pentru toate probele, în funcție de încărcarea organică inițială, arată că, procesul de oxidare al compușilor humici și fulvici macromoleculari este lent și însoțit de oxidarea în continuare a fragmentelor separate din ele. Aceste fenomene explică creșterea inițială a oxidabilității chimice, prin apariția în probele de ape a unor derivați aromatici mai greu oxidabili decât macromolecula inițială; în timp, acești derivați sunt oxidați în mare măsură prin desfacerea ciclului, iar oxidabilitatea din probele de ape se reduce corespunzător.

Evoluția în timp a spectrelor este similară pentru toate probele de ape, în sensul că valorile absorbțiilor se diminuează în tot domeniul ultraviolet. De exemplu, pentru $\lambda = 207 \text{ nm}$, scad cu 17 %, iar pentru $\lambda = 254 \text{ nm}$ cu 43,5 %, indicând oxidarea parțială a compușilor organici din ape. Valorile obținute sunt comparabile cu cele determinate pentru oxidabilitatea chimică.

5.2.4. TEHNOLOGII DE TRATARE A APELOR DE SUPRAFAȚĂ ÎN SCOP POTABIL PRIN UTILIZAREA DIOXIDULUI DE CLOR, A CLORULUI ȘI A FAZEI DE COAGULARE

Tehnologia propune utilizarea combinată a dioxidului de clor și a clorului pentru tratarea apelor de suprafață în scop potabil, urmărind oxidarea compușilor humici, reducerea formării compușilor organici clorurați, care se formează în cantități maxime prin utilizarea exclusivă a clorului în procesele de tratare, identificarea posibilității de îndepărtare a anionului clorit prin oxidarea cu clor, determinarea intervalelor de concentrații pentru compușii clorigeni dioxid de clor și clor necesare pentru aplicarea lor combinată, în cadrul unor scheme tehnologice de tratare a apelor de suprafață.

Schema procesului tehnologic de tratare actual a apei de suprafață, Bega, care reprezintă aproximativ 75% din necesarul de apă brută a orașului Timișoara, este reprezentat în figura 78.

Dioxidul de clor, este utilizat în țările industrializate atât în procesele de oxidare avansată a compușilor organici refractari din ape reziduale, cât și în cele de tratare a apelor în scop potabil.

La tratarea apelor, dioxidul de clor poate fi aplicat atât singur cât și în combinație cu alți reactivi: clorul, monocloramina, ozonul, etc.

O variantă de tratare inovativă care este studiată, este cea în care **dioxidul de clor este introdus simultan cu clorul** în probele de apă; acest mod de tratare, implică cercetarea unor probleme legate de analiza acestor doi oxidanți aflați în amestec, identificarea punctului / punctelor de introducere optimă a amestecului, în cadrul fluxului ales pentru tratare.

Introducerea dioxidului de clor se realizează atât în pre-tratare cât și în post-tratare. Aplicațiile dioxidului de clor în tratarea apelor se datoresc reactivității sale față de compușii organici. Dozele tipice de dioxid de clor aplicat în faza de preoxidare și dezinfecție sunt în intervalul 0,7-2,0 mg/l, iar în post dezinfecție 0,2-1,0 mg/l; nivelul maxim admis pentru clorit în apa potabilă este reglementat, de ex. la 1,0mg/l în USA; se apreciază că, **ionul clorit are proprietăți bacteriostatice**.

Acest oxidant puternic poate fi folosit pentru controlul fierului și manganului, al gustului, mirosului și culorii. Dioxidul de clor prezintă o reactivitate diferită față de aceea a clorului în privința formării produșilor secundari. S-a arătat de exemplu că deși poate reacționa cu materiile organice din apă formând compuși organohalogați, concentrațiile acestora sunt mult mai mici decât în cazul utilizării clorului liber.

În schemele de mai jos sunt redată câteva variante tehnologice de tratare a apelor cu dioxid de clor. Se observă că în prima schemă de tratare oxidantul principal este ozonul, iar dioxidul de

clor este utilizat ca dezinfectant al efluentului tratat asigurând totodată și dezinfectantul remanent în rețeaua de distribuție. Schemele de tratare b și c (fig. b, c) sunt asemănătoare. Ambele utilizează preoxidarea cu dioxid de clor acesta fiind și oxidantul principal, iar efluentul tratat este supus ozonizării asigurându-se astfel dezinfecția finală. În schema de tratare nr. b (fig. b) la faza de coagulare se introduce și cărbune activ.

Costul tratării cu dioxid de clor este de cca 1,2 - 1,7 ori mai ridicat decât al clorinării, dar avantajele procedurii sunt net superioare. Astfel bioxidul de clor prezintă excelente proprietăți bactericide, sporicide, virulicide și algicide. Este eficient în eliminarea gustului, mirosului și culorii apei. Asigură eliminarea fierului și manganului. De asemenea oxidează și distruge fenolii și clorofenolii, reacționează cu acizii humici și nu reacționează cu detergenții arilbensulfonici (ABS). Nu reacționează cu amoniacul și cu majoritatea aminelor iar cantitățile de haloformi formate sunt mici fiind puse în principal pe seama clorului conținut în soluțiile de dioxid de clor.

În anumite cazuri, când cantitățile de clor necesare pentru tratarea unor ape brute sunt foarte mari, acest tratament cu dioxid de clor poate fi chiar mai ieftin. De exemplu la stația Tailfer de lângă Bruxelles sunt necesare 6 g Cl_2/m^3 apă, iar necesarul de ClO_2 este 1,3 g/ m^3 apă, iar costul este de până la 2,4 ori mai redus în cazul tratării cu clor.

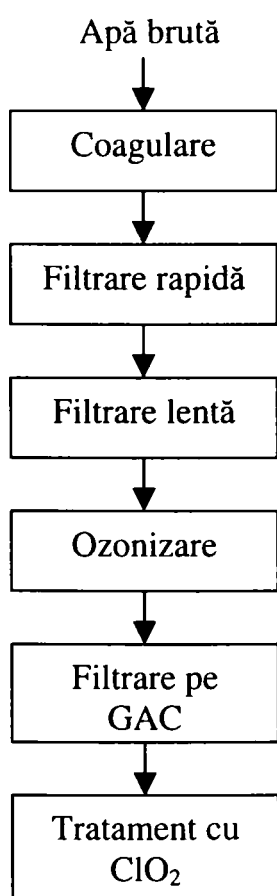


Fig. a

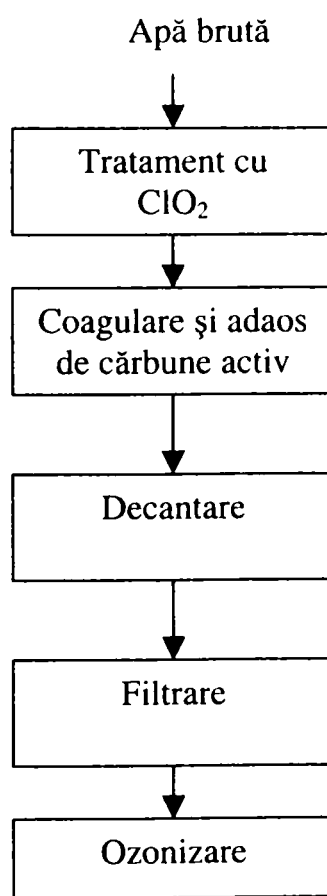


Fig. b

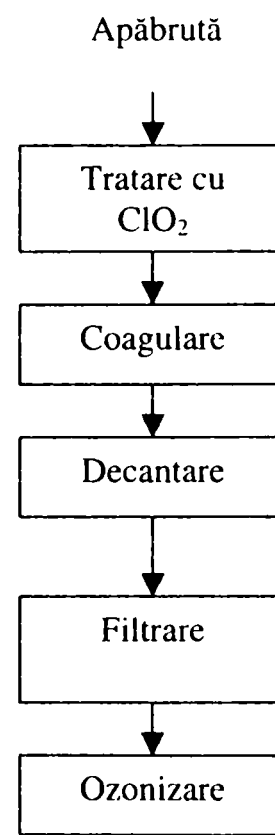


Fig. c

Dioxidul de clor acționează ca un **agent de oxidare** dar **nu și de clorinare**, acesta fiind motivul pentru care aproape niciodată nu formează THM pe parcursul tratării apei. Printre altele, el

oxidează fenolii la chinone și acid malonic. Pe parcursul acestei reacții se formează și cantități de acid oxalic. Producții finali ai oxidării compușilor macromoleculari aromatici, de ex. lignina și compușii humici, cu ClO_2 , sunt chinonele și acizii mono- și dicarboxilici, formați prin reacții de desfacere a ciclului aromatic.

Agenția pentru Protecția Mediului din USA, (EPA), a identificat dioxidul de clor ca o alternativă la dezinfectie, din punct de vedere al controlului THM, în strategia de control a pre- și postdezinfectiei apei potabile, ca preoxidant, controlul mirosului și gustului și îndepărtarea fierului și manganului.

Tehnologia de tratare a apelor de suprafață în scop potabil în vederea îmbunătățirea calității acestora, poate fi realizată în trei variante, care au în comun fazele de preoxidare cu dioxid de clor și coagulare:

I) preoxidare cu dioxid de clor - coagulare - tratare cu dioxid de clor;

II) preoxidare cu dioxid de clor - coagulare - tratare cu clor;

III) preoxidare combinata bioxid de clor si clor, introdusi simultan – coagulare – tratare cu clor.

Experimentele de laborator au avut drept scop:

- evidențierea în ce măsură procedeul de tratare reduce formarea compușilor organici clorurați, comparativ cu tratarea prin procedeul coagulare – clorinare;
- a stabili randamentul fazei de oxidare cu dioxid de clor, a compușilor organici dizolvați în apele de suprafață ;
- identificarea posibilității de îndepărtare a anionului clorit prin oxidarea cu clor ;
- determinarea parametrilor caracteristici, doze de reactivi, timpi de reacție, concentrații reziduale, produși de reacție organici (trihalometani) și anorganici (clorit, clorat) pentru schemele tehnologice menționate.

Schema procesului tehnologic actual de tratare a apei râului Bega în vederea potabilizării:

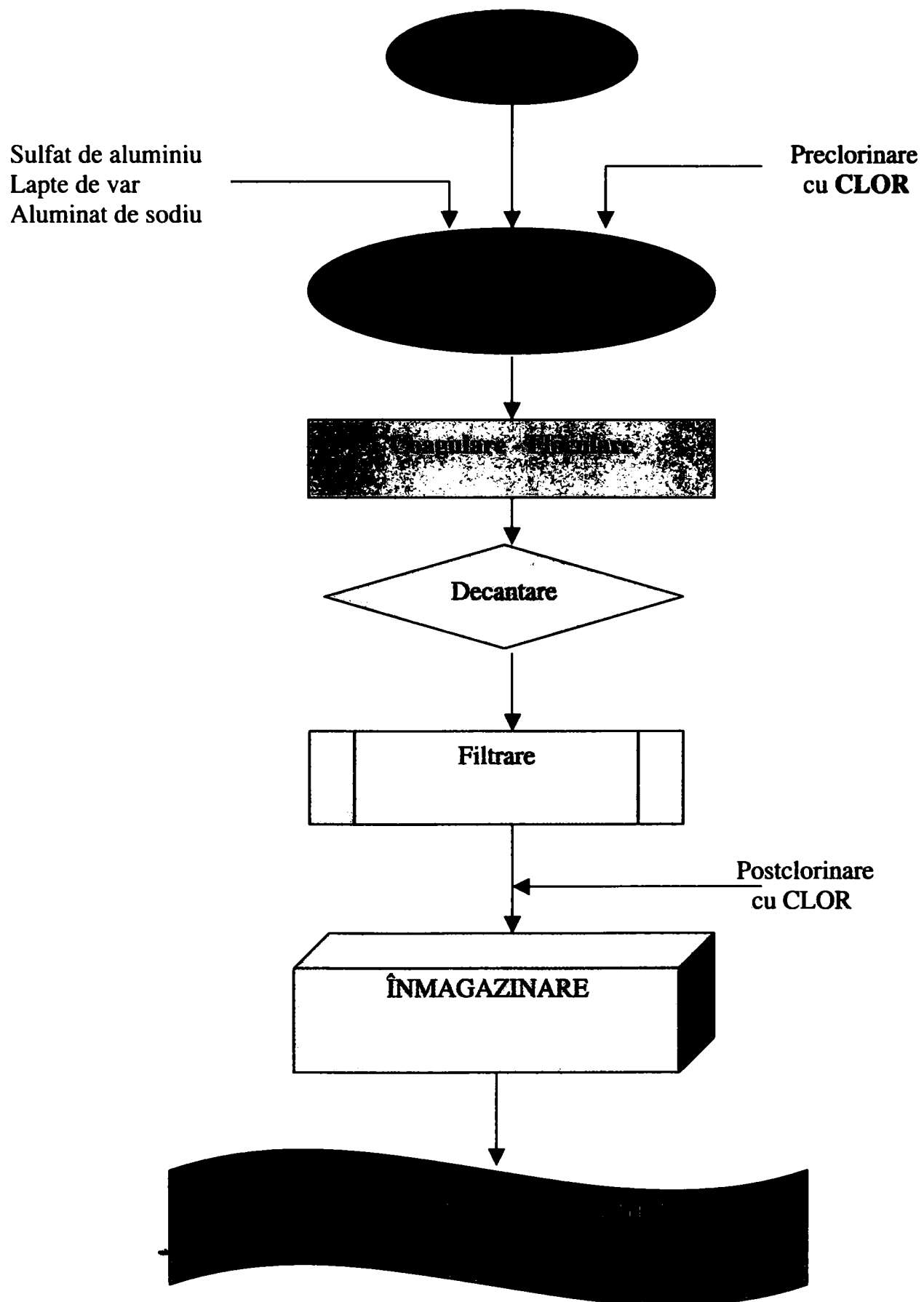


Figura 78. Schema procesului tehnologic de tratare a râului Bega în vederea potabilizării.

MODUL DE LUCRU:

5.2.4.1. Pentru prima tehnologie propusă (I) s-a tratat proba de apă de suprafață astfel:

- preoxidare cu dioxid de clor cu doze cuprinse între 1,0 – 2,0 mg ClO₂/l;
- coagulare cu sulfat de aluminiu;
- post-tratare cu dioxid de clor, cu doze cuprinse între 1,5 – 4,0 mg ClO₂/l.

Tabelul 31. Evoluția ClO₂ rezidual, a cloritului și cloratului format, cât și a clorului rezidual, la preoxidare și postoxidare cu diferite doze de ClO₂ a apei brute de suprafață.

Timp (min)	AB + 1 mg/lClO ₂ , coagulare (4,0 mg/l Al ³⁺ , timp contact 1h), + 1,5 mg/lClO ₂				AB + 1 mg/lClO ₂ , coagulare (4,0 mg/l Al ³⁺ , timp contact 1h), + 2 mg/lClO ₂			
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	Cl ₂	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	Cl ₂
5	1,1	1,1	0,09	0,15	1,10	0,95	0,1	0,16
15	0,9	1,2	0,09	0	0,94	1,2	0,12	0
30	0,65	1,3	0,1	0	0,55	1,32	0,16	0
60	0,5	1,5	0,1	0	0,32	1,64	0,24	0
480	0,3	1,54	0,17	0	0,2	1,84	0,24	0
24 h	0,1	1,6	0,2	0	0	2,4	0,25	0

Tabelul 32. Evoluția ClO₂ rezidual, a cloritului și cloratului format, cât și a clorului rezidual, la preoxidare și postoxidare cu diferite doze de ClO₂ a apei brute de suprafață.

Timp (min)	AB + 1 mg/lClO ₂ , coagulare (4,0 mg/l Al ³⁺ , timp contact 1h), + 2,5 mg/lClO ₂				AB + 2 mg/lClO ₂ , coagulare (4,0 mg/l Al ³⁺ , timp contact 1h), + 4 mg/lClO ₂			
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	Cl ₂	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	Cl ₂
5	1,5	1,1	0,1	0,2	2,50	1,24	0,2	0,3
15	1,10	1,25	0,16	0	1,85	1,5	0,24	0,05
30	0,80	1,52	0,25	0	1,20	1,78	0,24	0
60	0,65	1,95	0,26	0	1,10	1,9	0,27	0
480	0,52	1,8	0,29	0	0,6	2,2	0,29	0
24 h	0,25	1,7	0,3	0	0,30	2,6	0,34	0

a). Evoluția dioxidului de clor consumat la pre- și post-tratarea apelor de suprafață cu dioxid de clor :

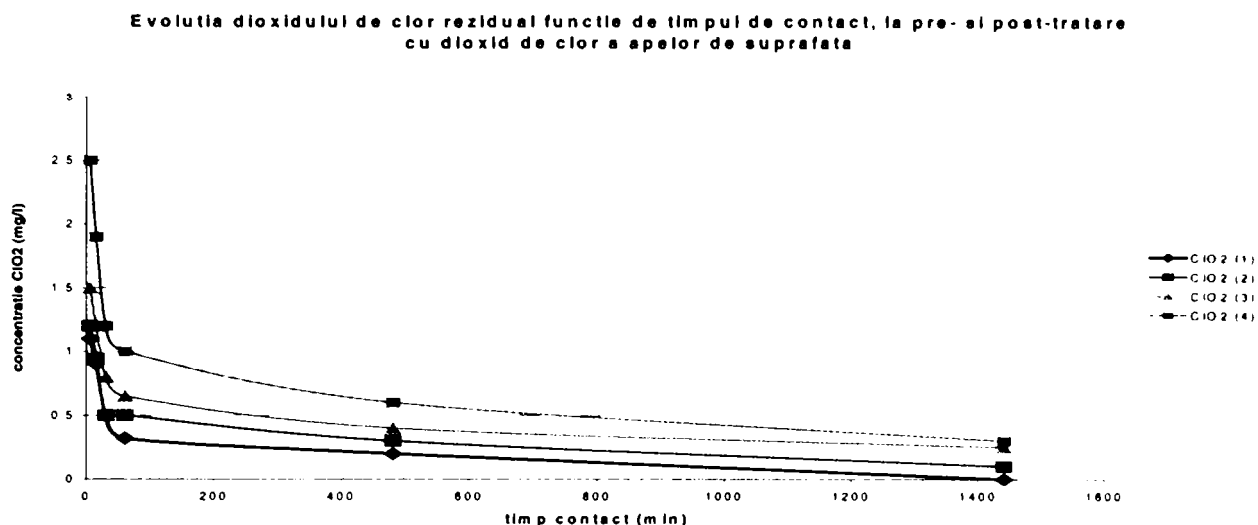


Figura 79. Variația dioxidului de clor rezidual, în cazul tehnologiei propuse (I), la pre- și post-tratare cu dioxid de clor.

Ecuțiile curbelor de dependență ale concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, sunt :

- pentru doza de 2 mgClO₂/l la preoxidare și 4 mgClO₂/l post-oxidare:

$$y = -0.3756\ln(x) + 2.9145$$

Coeficientul de corelare al curbei este R = 0,9849, coeficientul de regresie este R² = 0,9701, iar deviația standard este SD = 0,816497;

- pentru doza de 1 mgClO₂/l la preoxidare și 2,5 mgClO₂/l post-oxidare:

$$y = -0.2152\ln(x) + 1.731$$

Coeficientul de corelare al curbei este R = 0,9753, coeficientul de regresie este R² = 0,9512, iar deviația standard este SD = 0,47243;

- pentru doza de 1 mgClO₂/l la preoxidare și 2 mgClO₂/l post-oxidare:

$$y = -0.1864\ln(x) + 1.4247.$$

Coeficientul de corelare al curbei este R = 0,9878, coeficientul de regresie este R² = 0,9758, iar deviația standard este SD = 0,40398;

- pentru doza de 1 mgClO₂/l la preoxidare și 1,5 mgClO₂/l post-oxidare:

$$y = -0.1903\ln(x) + 1.3512.$$

Coeficientul de corelare al curbei este R = 0,9854, coeficientul de regresie este R² = 0,971 iar deviația standard este SD = 0,413521.

Din aceste dependențe ale ClO₂ = f (t), se observă că în acest caz, al pre- și postoxidării cu dioxid de clor, se obțin aceleași dependențe ca și în cazul preoxidării cu dioxid de clor, de ex.

- pentru doza de 3 mgClO₂/l : $y = -0,1793\ln(x)+1,8825$, $R= 0,9822$
- pentru doza de 1 mgClO₂/l preoxidare și 2 mg ClO₂/l postoxidare : $y = -0.1864\ln(x) + 1.4247$, $R = 0,9878$.

Din evoluția dependenței dioxidului de clor rezidual în timp, se observă că procesul de oxidare decurge în două etape, așa cum s-a prezentat în subcapitolul de preoxidare:

- etapa rapidă, care are loc, funcție de doza de oxidant în primele 30 minute;
- etapa lentă, în care consumul de dioxid de clor scade lent în intervalul 1 – 24 ore.

Faza rapidă:

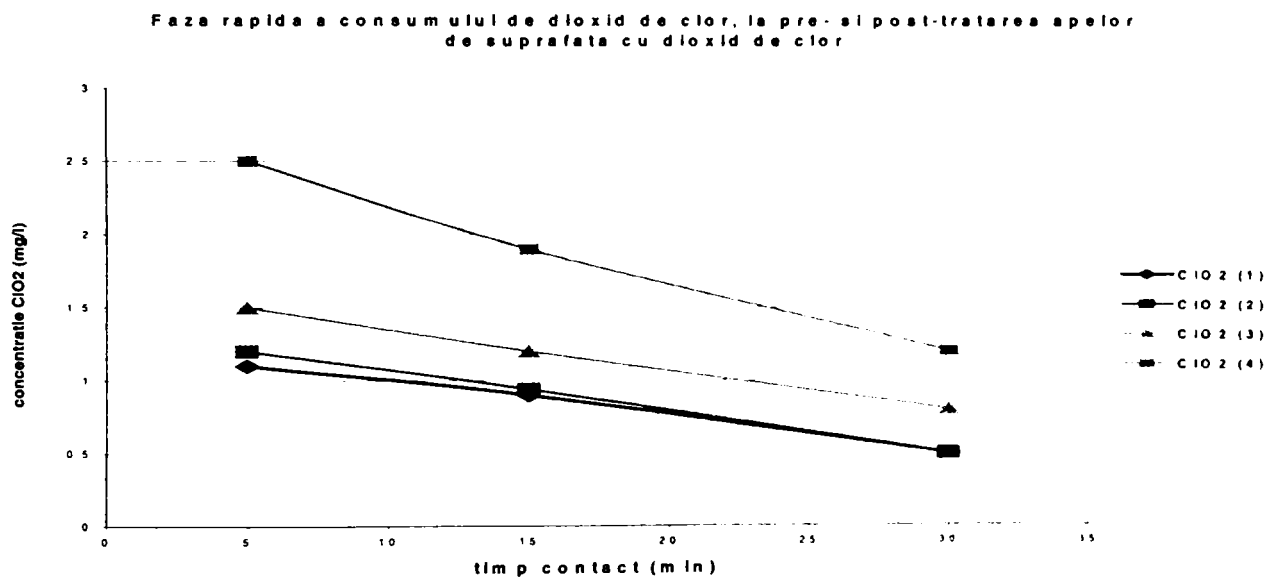


Figura 80. Evoluția fazei rapide a consumului de clor la pre- și post-tratarea cu ClO₂ a apelor de suprafață.

Ecuțiile curbelor de dependență a fazei rapide de consum a dioxidului de clor funcție de timpul de contact, sunt :

- pentru doza de 1 mgClO₂/l la preoxidare și 1,5 mgClO₂/l la postoxidare:

$$y = -0.0242x + 1.236 \quad (1)$$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9972$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9944$, iar deviația standard este $SD = 0.305505$;

- pentru doza de 1 mgClO₂/l la preoxidare și 2 mgClO₂/l la postoxidare:

$$y = -0.0281x + 1.3484 \quad (2)$$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9995$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9989$, iar deviația standard este $SD = 0.353836$;

- pentru doza de $1 \text{ mgClO}_2/\text{l}$ la preoxidare și $2,5 \text{ mgClO}_2/\text{l}$ la postoxidare:

$$y = -0.0279x + 1.6316 \quad (3)$$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9995$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9989$, iar deviația standard este $SD = 0.351188$;

- pentru doza de $2 \text{ mgClO}_2/\text{l}$ la preoxidare și $4 \text{ mgClO}_2/\text{l}$ la postoxidare:

$$y = -0.0516x + 2.7263 \quad (4)$$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9975$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,995$, iar deviația standard este $SD = 0.650641$.

Etapa lentă:

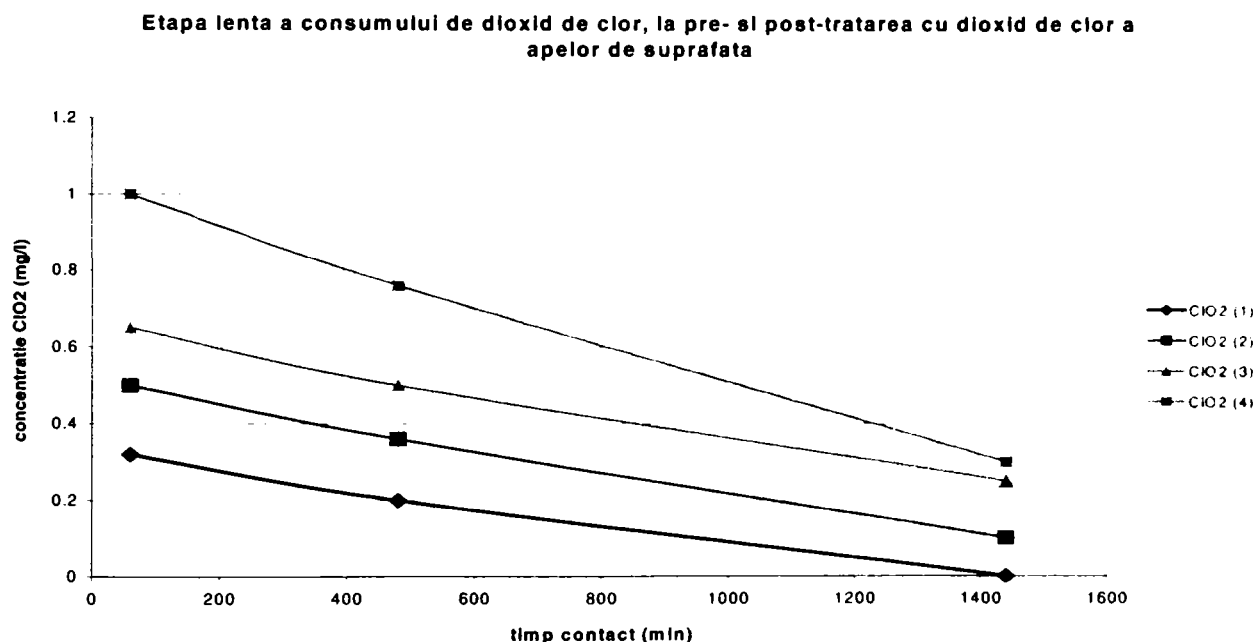


Figura 81. Etapa lentă a dependenței dioxidului de clor rezidual în urma pre- și post-tratării probelor de apă de suprafață cu dioxid de clor.

Ecuțiile curbilor de dependență pentru etapa lentă a consumului de dioxid de clor funcție de timpul de contact, sunt :

- pentru doza de $1 \text{ mgClO}_2/\text{l}$ la preoxidare și $1,5 \text{ mgClO}_2/\text{l}$ la postoxidare:

$$y = -0.0002x + 0.3237 \quad (1)$$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9969$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9938$, iar deviația standard este $SD = 0.161658$;

- pentru doza de $1 \text{ mgClO}_2/\text{l}$ la preoxidare și $2 \text{ mgClO}_2/\text{l}$ la postoxidare:

$$y = -0.0003x + 0.5091 \quad (2)$$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9987$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9974$, iar deviația standard este $SD = 0.202978$;

- pentru doza de 1 mgClO₂/l la preoxidare și 2,5 mgClO₂/l la postoxidare:

$$y = -0.0003x + 0.6546 \quad (3)$$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9969$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9938$, iar deviația standard este $SD = 0.202073$;

- pentru doza de 2 mgClO₂/l la preoxidare și 4 mgClO₂/l la postoxidare:

$$y = -0.0005x + 1.0182 \quad (4)$$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,999$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9982$, iar deviația standard este $SD = 0.355715$.

b). Evoluția concentrației ionului clorit format la pre- și post-tratarea apelor de suprafață cu dioxid de clor :

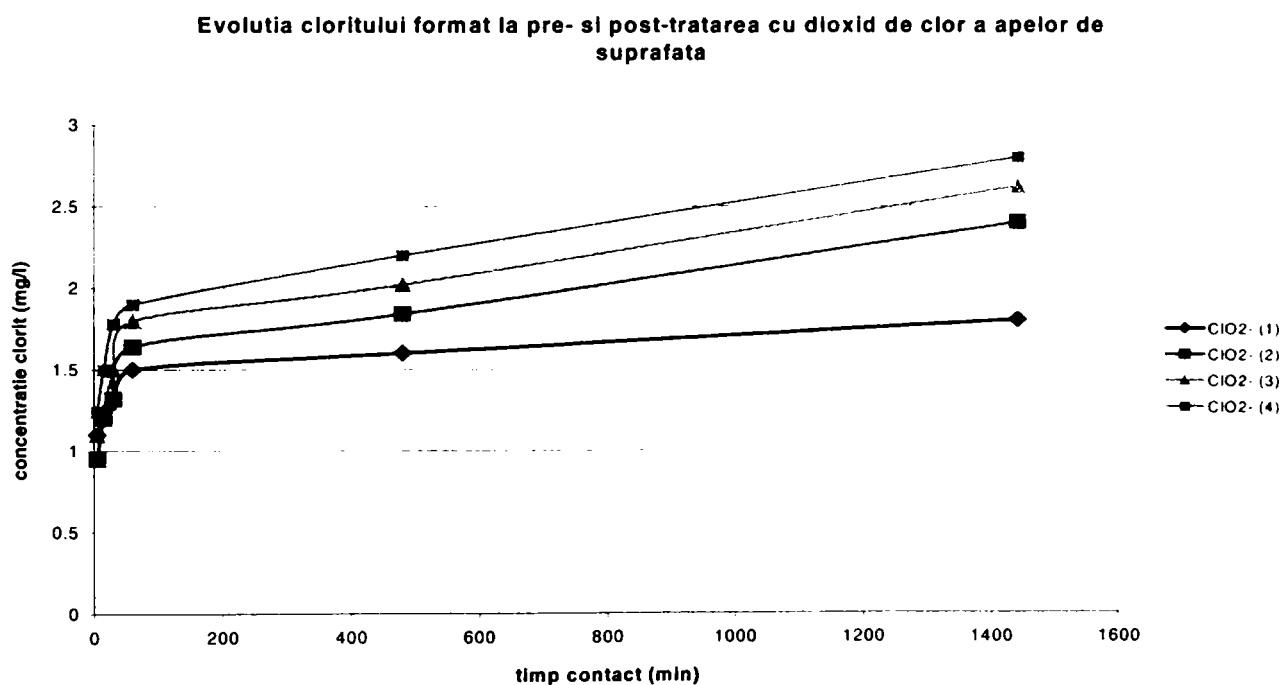


Figura 82. Variația cloritului format, în cazul tehnologiei propuse (I), la pre- și post-tratare cu dioxid de clor.

Este de asemenea, un proces în două etape, una rapidă, urmată de etapa lentă de formare a cloritului, etape descrise pe larg la preoxidarea compușilor organici din apele de suprafață.

Schema fluxului tehnologic propus (I) de tratare a apelor de suprafață în scop potabil prin aplicarea fazelor de oxidare-dezinfecție cu dioxid de clor și coagulare cu sulfat de aluminiu este prezentată în figura 83.

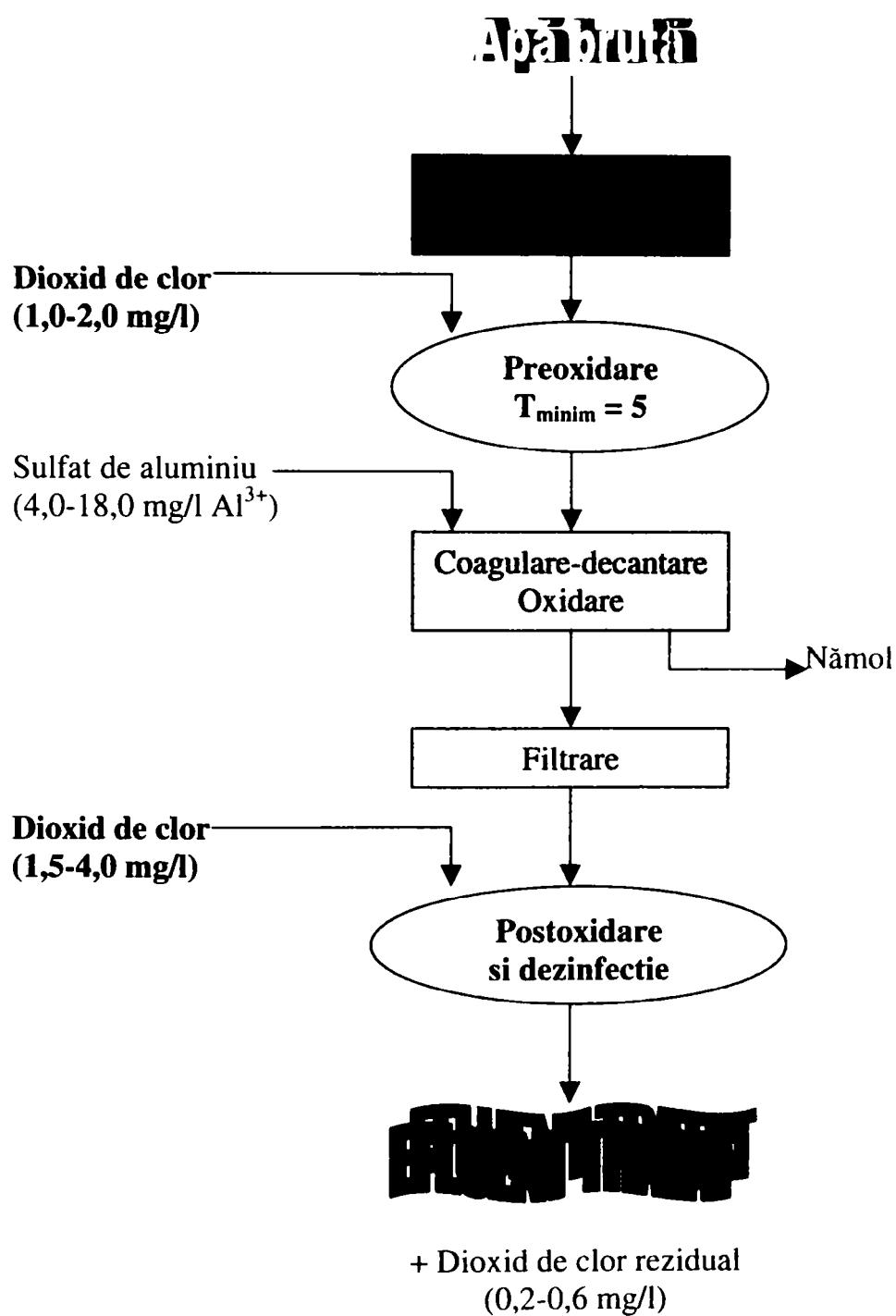


Figura 83. Schema fluxului tehnologic propus (I) cu pre- și post-tratare cu dioxid de clor.

Tehnologia I permite :

- Preoxidarea compușilor organici conținuți în probele de apă de suprafață, cu doze minime de dioxid de clor 1,0 – 2,0 mg ClO₂/l ;
- Separarea materiei organice prin coagulare, decantare, simultan cu continuarea fazei de preoxidare ;
- Continuarea oxidării în faza de post-tratare și asigurarea valorilor reziduale necesare pentru dioxidul de clor, după stocarea apei timp de 24 ore (0,1 – 0,3 mg/l);
- Formarea unor concentrații minime de trihalometani totali : 1,1 – 1,3 μg/l.

5.2.4.2. Pentru cea de-a doua tehnologie propusă (II) s-a folosit tratarea combinată a probei de apă de suprafață:

- preoxidare cu dioxid de clor (4,0 mg ClO₂/l);
- coagulare cu sulfat de aluminiu;
- post-tratare cu clor, cu doze cuprinse între 2,0 – 8,0 mg Cl₂/l.

Tabelul 33. Evoluția ClO₂ rezidual, a cloritului și cloratului format, cât și a clorului rezidual, la preoxidare cu dioxid de clor și post-tratare a apei cu clor.

Timp (min)	AB + 4 mg/lClO ₂ , coagulare (18,0 mg/l Al ³⁺ , timp contact 1h), + 2 mg/lCl ₂				AB + 4 mg/lClO ₂ , coagulare (18,0 mg/l Al ³⁺ , timp contact 1h), + 4 mg/lCl ₂			
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	Cl ₂	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	Cl ₂
5	0.42	2,8	0,2	1,9	0.45	2,86	0,2	3,4
10	0.2	2,7	0,24	1,85	0.22	2,8	0,22	2,9
30	0.15	2,66	0,24	1,40	0.15	2,6	0,24	2,2
60	0.1	2,64	0,25	0,90	0.12	2,5	0,24	1,65
120	0.07	2,62	0,24	0,6	0.09	2,4	0,25	1
8 h	0.02	2,58	0,28	0,30	0.02	2,25	0,24	0,8
24 h	0	2,56	0,3	0,0	0.01	2,2	0,28	0,6
49 h	0,0	2,55	0,3	0,0	0,0	2,05	0,26	0,5
63 h	0,0	2,50	0,3	0,0	0,0	1,8	0,24	0,20

Tabelul 34. Evoluția ClO₂ rezidual, a cloritului și cloratului format, cât și a clorului rezidual, la preoxidare cu dioxid de clor și post-tratare a apei cu clor.

Timp (min)	AB + 4 mg/lClO ₂ , coagulare (18,0 mg/l Al ³⁺ , timp contact 1h), + (post-tratare secvențială) 4 mg/lCl ₂ după coagulare, și după încă 24 h + 4 mg/lCl ₂			
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	Cl ₂
5	0,3	2,8	0,12	3,50
10	0,25	2,7	0,18	3,10
30	0,2	2,55	0,18	2,50
60	0,15	2,35	0,2	1,5
120	0,12	2,25	0,3	0,8
24 h	0	2,1	0,3	0,5
24,5 h + 4mgCl ₂ /l	0	1,7	0,3	4,25
28,5 h	0	1,28	0,2	3,8
73,5 h	0	0,8	0,2	1,7
86,5 h	0	0,8	0,24	1,68
110,5 h	0	0,64	0,2	1,12
134,5 h	0	0,40	0,2	1,08
160 h	0	0,32	0,2	0,6
240 h	0	0,2	0,2	0

a). evoluția dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, în cazul pretratării cu dioxid de clor și a post-tratării cu clor :

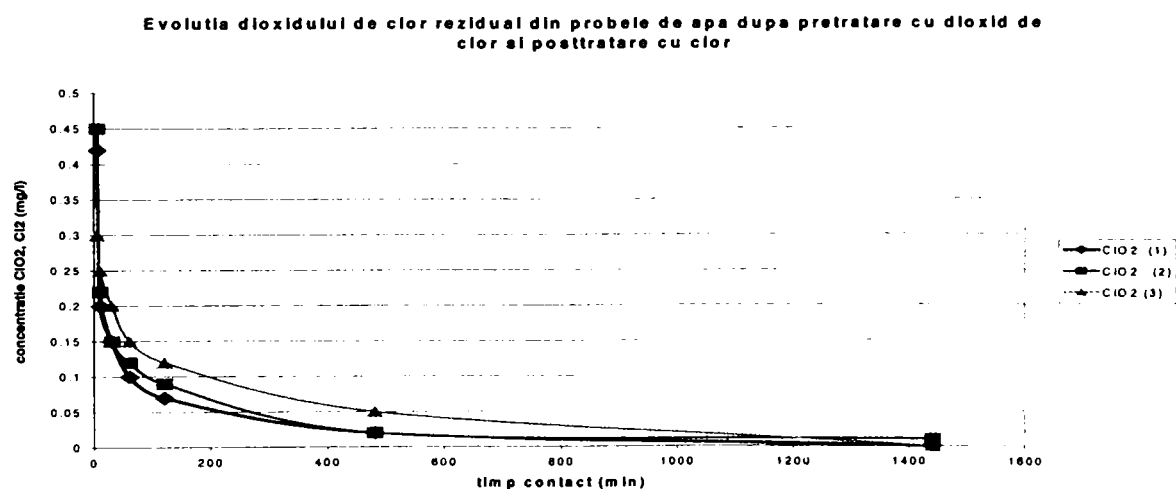


Figura 84. Dependența dioxidului de clor rezidual în urma preoxidării apelor de suprafață cu 4 mgClO₂/l, coagulării și a post-tratării cu 2,0 ; 4,0 ; și 8,0 mg Cl₂/l.

Ecuțiile curbelor de dependență ale concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, sunt :

- pentru doza de 4 mgClO₂/l la preoxidare și 2 mgCl₂/l post-oxidare:

$$y = -0.0629\ln(x) + 0.4037$$

Coeficientul de corelare al curbei este R = 0,8924, coeficientul de regresie este R² = 0,7963, iar deviația standard este SD = 0.142912;

- pentru doza de 4 mgClO₂/l la preoxidare și 4 mgCl₂/l post-oxidare:

$$y = -0.0661\ln(x) + 0.4315$$

Coeficientul de corelare al curbei este R = 0,8905, coeficientul de regresie este R² = 0,7929, iar deviația standard este SD = 0.150491;

- pentru doza de 4 mgClO₂/l la preoxidare și 8 mgClO₂/l post-oxidare:

$$y = -0.0518\ln(x) + 0.3735.$$

Coeficientul de corelare al curbei este R = 0,9975, coeficientul de regresie este R² = 0,995, iar deviația standard este SD = 0.106726.

b). **evoluția cloritului** format în urma preoxidării cu dioxid de clor, și redus ca urmare a adaosului de clor:

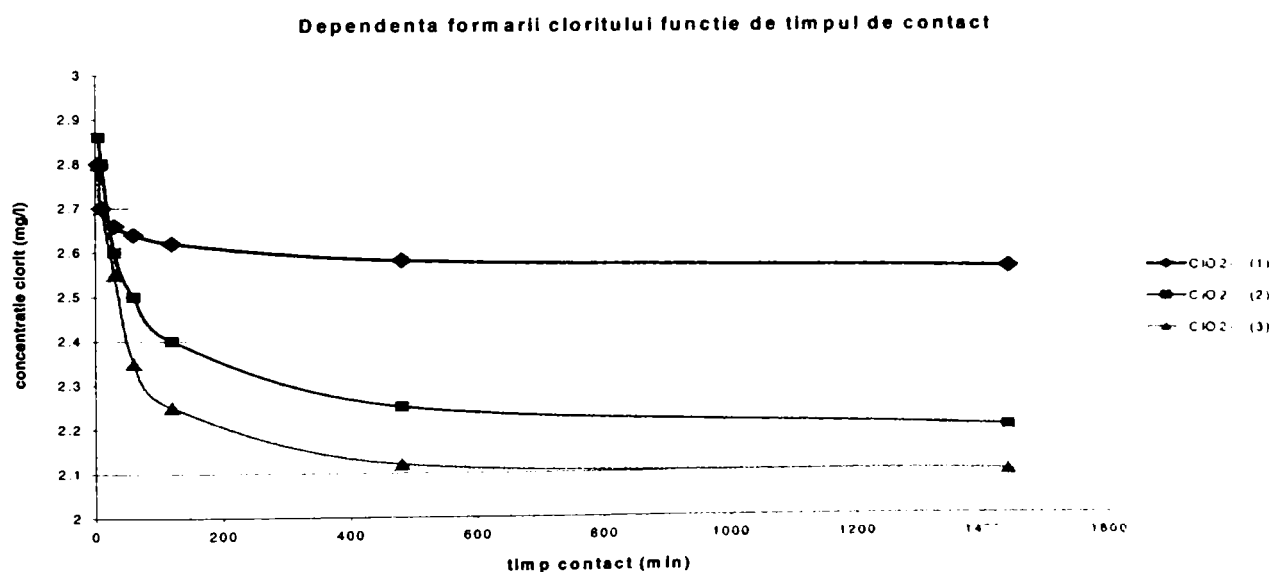


Figura 85. Evoluția cloritului în urma preoxidării cu dioxid de clor (4 mgClO₂/l) și a post-tratării cu clor (2,0 ; 4,0 ; 8,0 mgCl₂/l) în intervalul 5 minute – 24 ore.

Ecuțiile curbelor de dependență ale concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, sunt :

- pentru doza de 4 mgClO₂/l la preoxidare și 2 mgCl₂/l post-oxidare:

$$y = -0.0375\ln(x) + 2.8101$$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9407$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,8849$, iar deviația standard este $SD = 0,278448$;

- pentru doza de $4 \text{ mgClO}_2/\text{l}$ la preoxidare și $4 \text{ mgCl}_2/\text{l}$ post-oxidare:

$$y = -0.1242\text{Ln}(x) + 3.0416$$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9866$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9734$, iar deviația standard este $SD = 0,255072$;

- pentru doza de $4 \text{ mgClO}_2/\text{l}$ la preoxidare și $8 \text{ mgClO}_2/\text{l}$ post-oxidare:

$$y = -0.1334\text{Ln}(x) + 2.9747.$$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9704$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9417$, iar deviația standard este $SD = 0,080711$.

Urmărind reducerea cloritului obținut în urma oxidării compușilor organici din apă cu dioxid de clor, prin adaosul de clor, la post-tratare, se observă că în timp (până la 10 zile) cloritul se reduce :

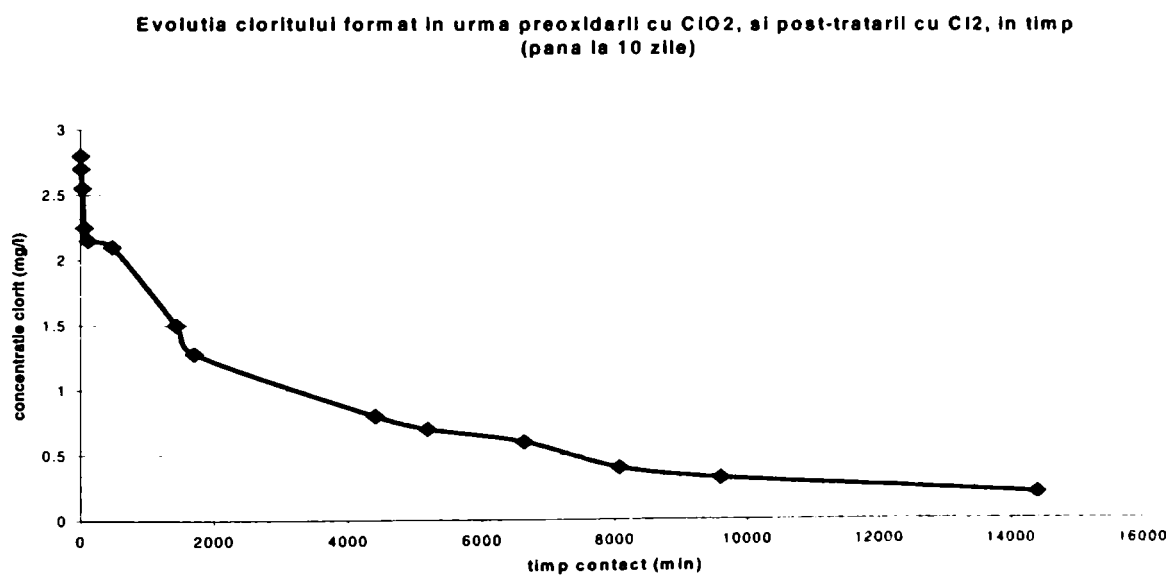


Figura 86. Reducerea cloritului în timp , prin adaosul în post-tratare a clorului ($8 \text{ mgCl}_2/\text{l}$).

Ca urmare a adaosului de clor în schema de tehnologie propusă (II) se obține clor rezidual. Urmărind evoluția clorului rezidual se observă că aceasta scade în timp, el acționând asupra reducerii cloritului format în urma preoxidării cu dioxid de clor.

În figura 87 este reprezentată dependența clorului rezidual funcție de timpul de contact.

Variatia clorului rezidual liber functie de timpul de contact

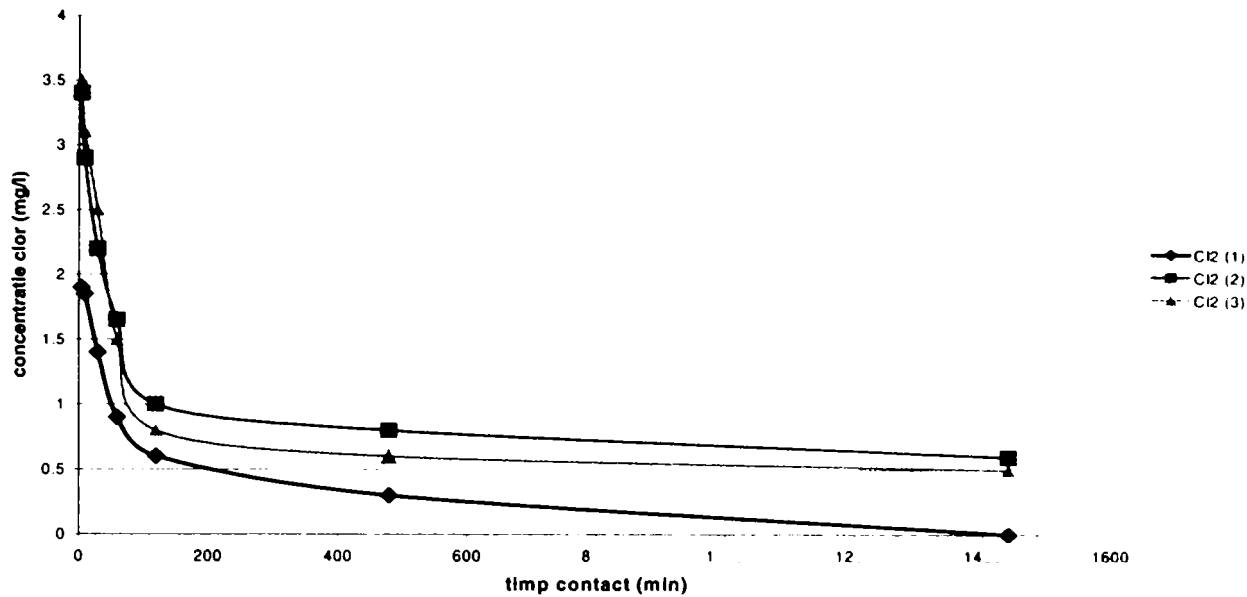


Figura 87. Dinamica concentrației de clor rezidual, la adaosul clorului în tehnologia de tratare în scop dezinfectant cât și de reducere a concentrației ionului clorit.

Ecuatiile curbelor de dependență ale concentrației clorului rezidual funcție de timpul de contact, sunt :

- pentru doza de 4 mgClO₂/l la preoxidare și 2 mgCl₂/l post-oxidare:

$$y = -0.363\ln(x) + 2.5298$$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9834$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,968$, iar deviația standard este $SD = 0,747456$;

- pentru doza de 4 mgClO₂/l la preoxidare și 4 mgCl₂/l post-oxidare:

$$y = -0.5141\ln(x) + 3.97$$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9622$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9259$, iar deviația standard este $SD = 1,244225$;

- pentru doza de 4 mgClO₂/l la preoxidare și 8 mgClO₂/l post-oxidare:

$$y = -0.5823\ln(x) + 4.2516.$$

Coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9483$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,8993$, iar deviația standard este $SD = 1,0826$.

Pentru evidențierea reducerii cantității de ion clorit formată în urma preoxidării cu dioxid de clor, s-a tratat proba de apă oxidată cu 4 mgClO₂/l, cu clor (4 mg/l). Se observă că în primele 10 minute are loc o reducere a cantității de clorit cu 21,5% ajungând până la 50% după 24 ore.

Tabelul 35. Variația concentrației ionului clorit în urma adaosului de clor în apa tratată cu dioxid de clor.

Tipul tratării	timp (min)	ClO ₂ - (mg/l)
AB + 4mg/lClO ₂	10	0,68
	30	1,05
	60	1,4
	120	1,82
	480	2,16
	1440	2,8
+ 4 mg Cl ₂ /l	1450	2,20
	1470	1,90
	1500	1,60
	1560	1,50
	2880	1,10

Evoluția concentrației ionului clorit în urma pretratarii ape cu dioxid de clor și a post-tratarii cu clor.

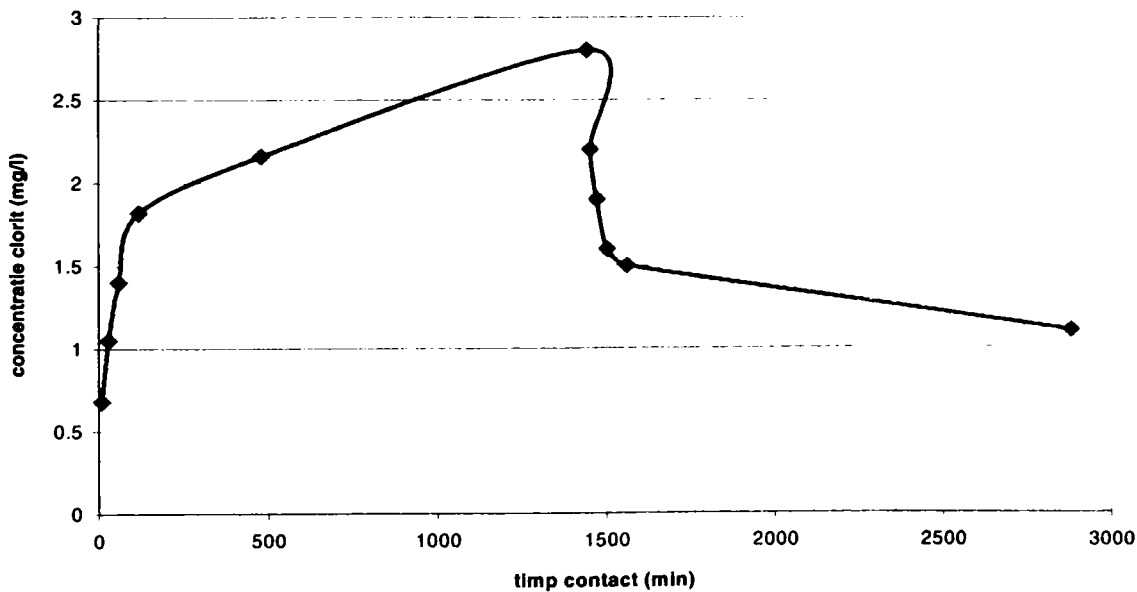


Figura 88. Evidențierea scăderii concentrației ionului clorit în urma adaosului clorului în apa oxidată cu dioxid de clor.

Schema fluxului tehnologic propus (II) de tratare a apelor de suprafață în scop potabil prin aplicarea fazelor de oxidare-dezinfecție cu dioxid de clor și coagulare cu sulfat de aluminiu este prezentată în figura 89.

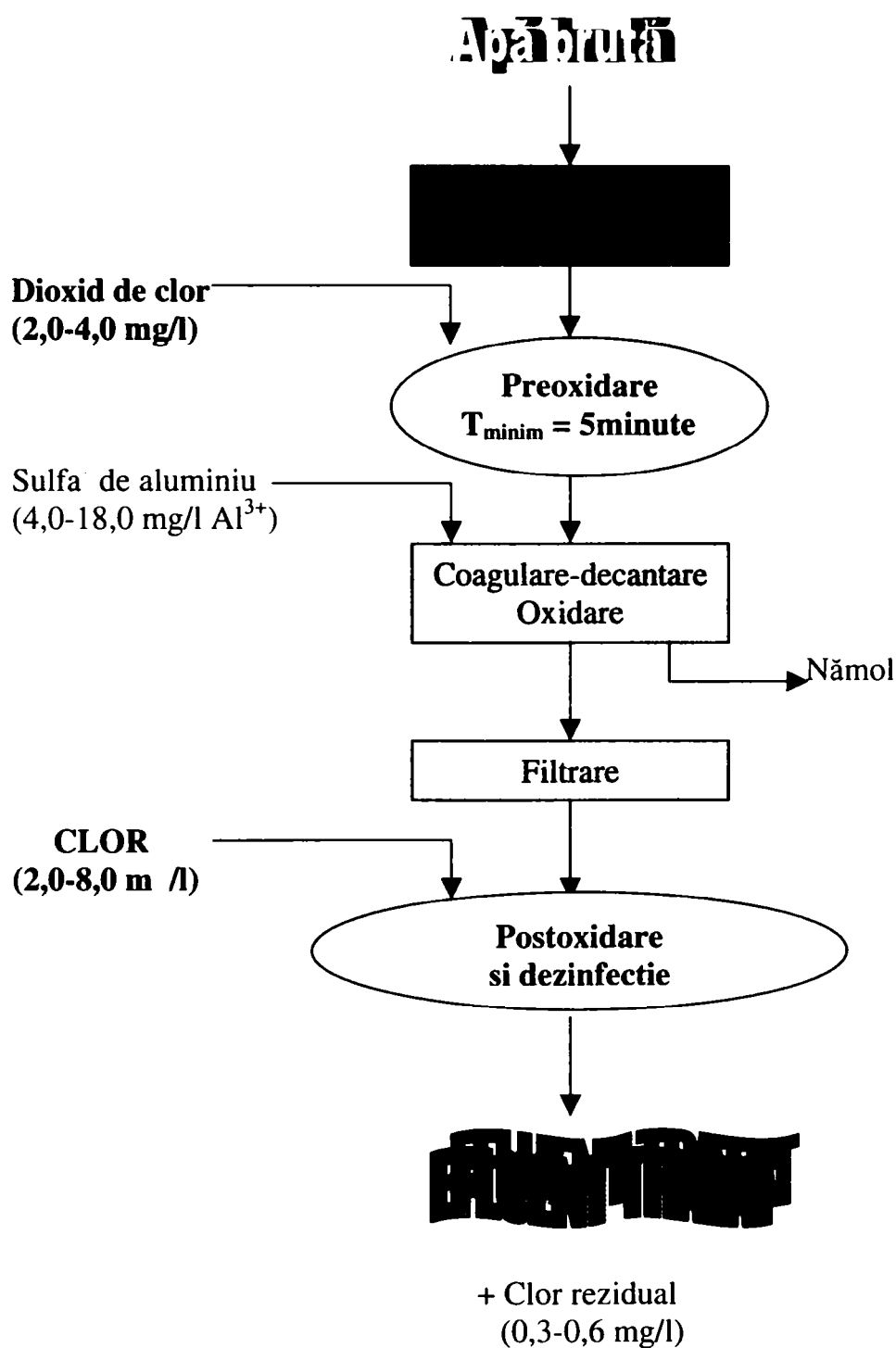


Figura 89. Schema fluxului tehnologic propus (II) cu preoxidare cu dioxid de clor și postdezinfecție cu clor.

5.2.4.3. Pentru cea de-a treia tehnologie propusă (III) s-a aplicat tratarea simultană a probei de apă de suprafață cu dioxid de clor și clor:

- pretratare SIMULTANĂ cu dioxid de clor și clor;
- coagulare cu sulfat de aluminiu;
- post-tratare cu clor.

Tabelul 36. Evoluția ClO₂ rezidual, a cloritului și cloratului format, cât și a clorului rezidual, la preoxidare cu dioxid de clor și post-tratare a apei cu clor.

Timp (min)	AB+1mg/lClO ₂ +3mg/lCl ₂ ,+ coagulare(18,0mg/l Al ³⁺),+4mg/lCl ₂			
	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	Cl ₂
5 (după pretratare și coagulare)	0,84	0,15	0,04	2,2
10 (după pretratare și coagulare)	0,78	0,30	0,04	2,0
30 (după pretratare și coagulare)	0,56	0,42	0,05	1,6
60 (după pretratare și coagulare)	0,25	0,60	0,07	1,2
120 + 4mg/l Cl ₂	0,10	0,72	0,08	0,9
11 h	0,0	0,52	0,07	2,75
24 h	0,0	0,30	0,08	1,60
49 h	0,0	0,24	0,07	1,10
63 h	0,0	0,04	0,07	0,65

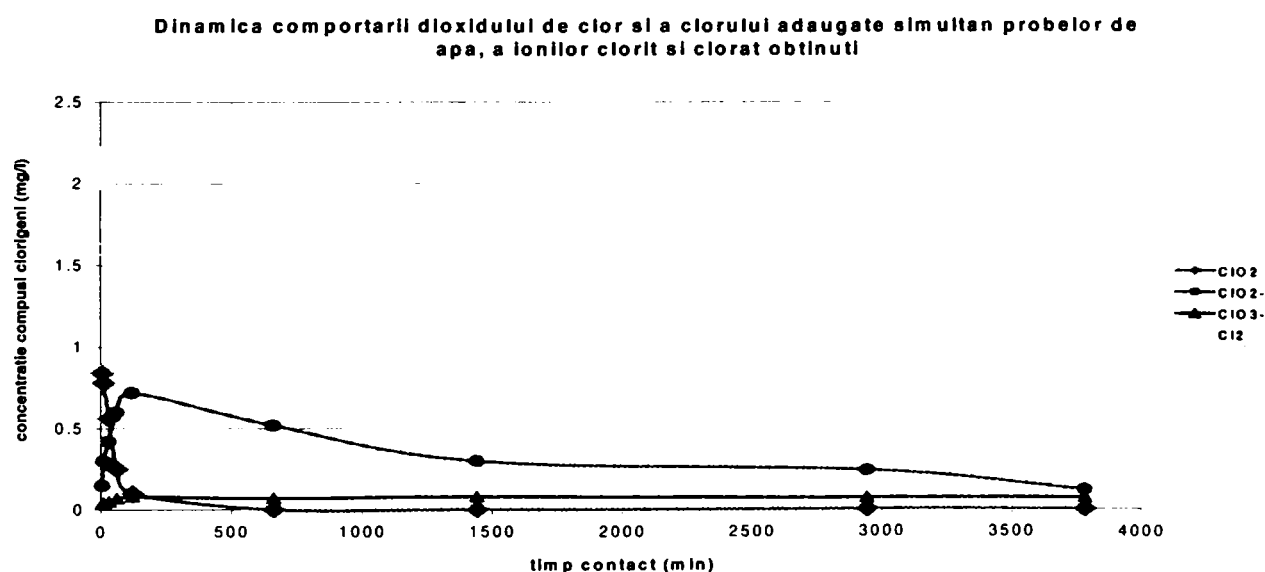


Figura 90. Dinamica compușilor clorigeni (dioxid de clor, clor, clorit, clorat) în urma pretratării simultane cu dioxid de clor și clor, și a post-tratării cu clor, a apelor de suprafață.

Ecuatia de dependență a cloritului format funcție de timpul de contact, în cazul schemei tehnologice III, este :

$$y = -0.1334\ln(x) + 0.9824$$

- coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9516$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9056$, iar deviația standard este $SD = 0,361867$.

Dinamica comportării ionului clorit este analizată în continuare :

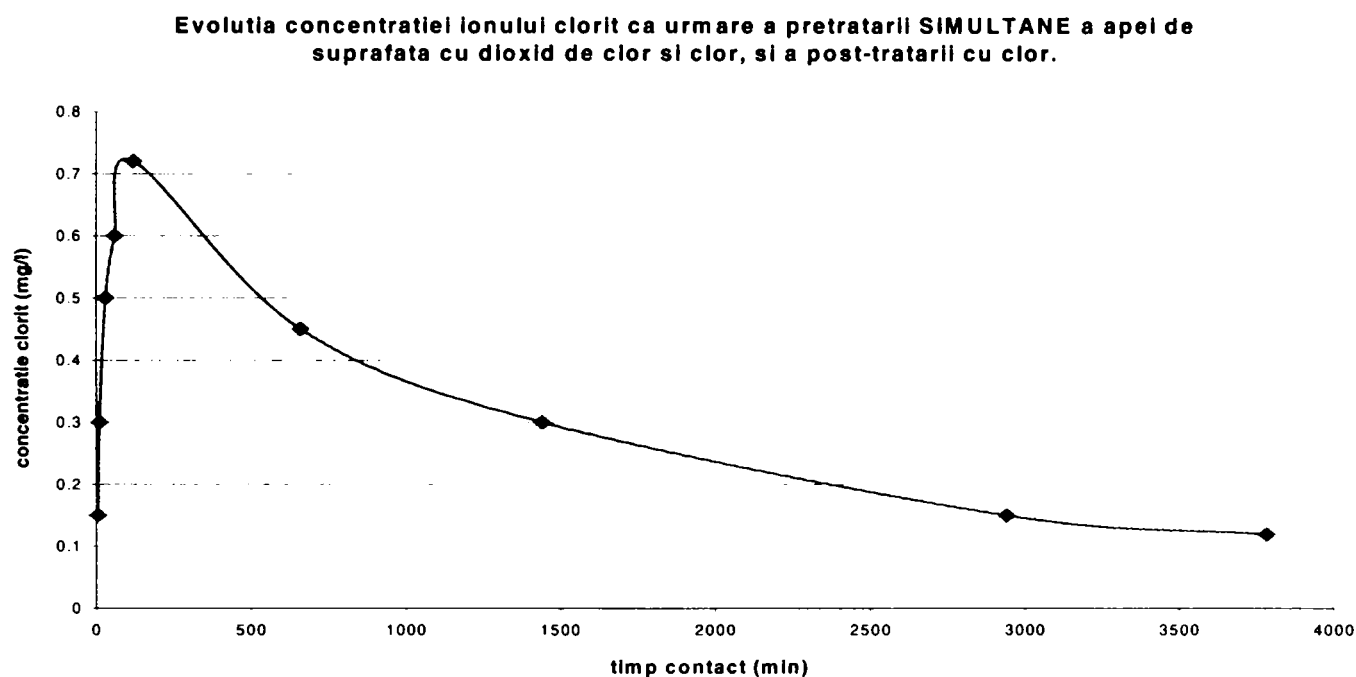


Figura 91. Evoluția ionului clorit în urma tehnologiei aplicate : pretratare simultană cu dioxid de clor și clor, urmată de post-tratare cu clor.

Dinamica ionului clorit are două comportări: una crescătoare în faza de pretratare simultană cu dioxid de clor și clor :

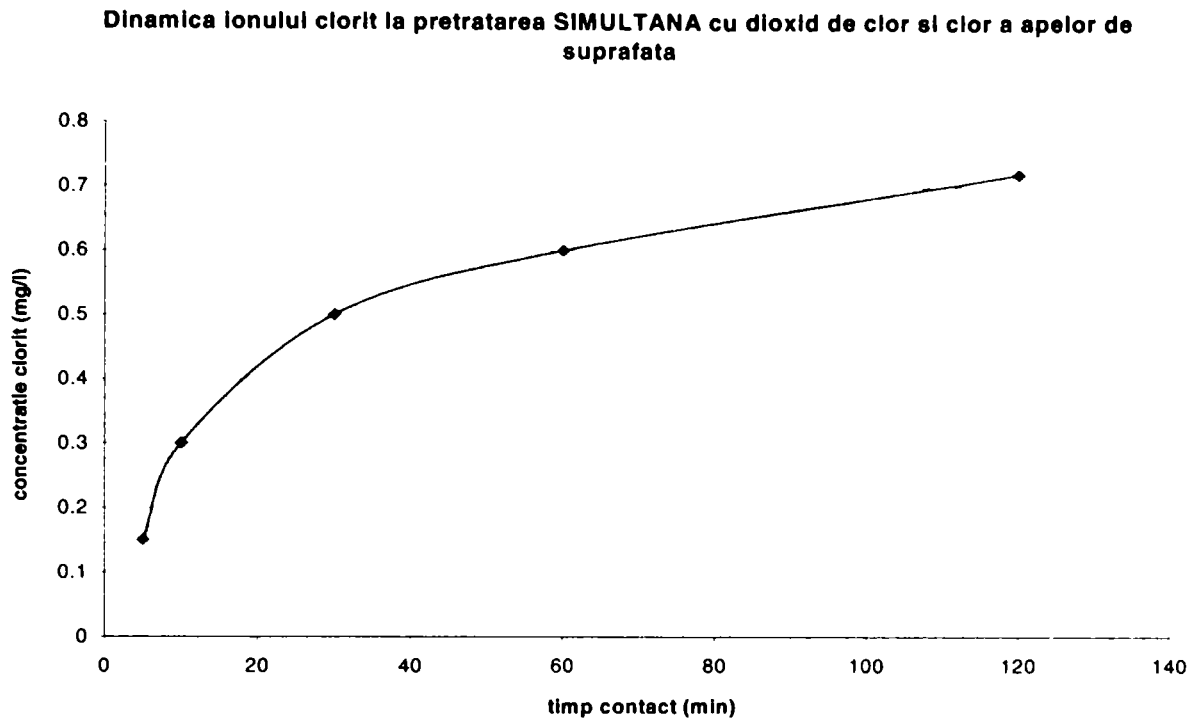


Figura 92. Evoluția concentrației ionului clorit în faza de pretratare simultană cu dioxid de clor și clor.

Ecuția de dependență a cloritului format funcție de timpul de contact, în cazul schemei tehnologice III, este :

$$y = 0,177\text{Ln}(x) - 0.1193$$

- coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,9982$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9963$, iar deviația standard este $SD = 0,229303$.

Faza următoare a dinamicii ionului clorit este cea descrescătoare ca urmare a adaosului de clor, în faza de post-tratare :

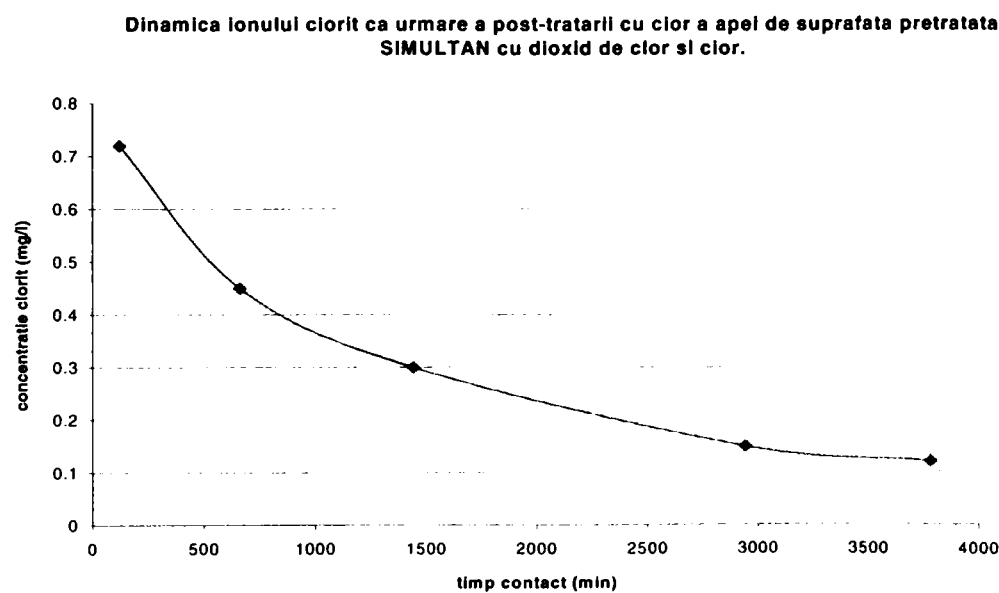


Figura 93. Evoluția concentrației ionului clorit în faza de post-tratare cu clor.

Ecuția de dependență a cloritului format funcție de timpul de contact, în cazul schemei tehnologice III, este :

$$y = -0.1768\text{Ln}(x) + 1.5779$$

- coeficientul de corelare al curbei este $R = 0,999982$, coeficientul de regresie este $R^2 = 0,9965$, iar deviația standard este $SD = 0,24611$.

Tehnologia permite :

- Un consum redus de dioxid de clor, de 75% comparativ cu schemele I și II ;
- Randamentul de reducere a cloritului în faza de post-tratare, comparativ cu celelalte două scheme tehnologice este de 94,45 %, comparativ cu 37,1% pentru schema tehnologică II ;
- Cantitatea de trihalometani formată este redusă, datorită dioxidului de clor care oxidează materia organică conținută în apa de suprafață analizată ; însă chiar în cantități mici acești compuși nedorți se formează ;
- Dioxidul de clor fiind introdus în cantitate mai mică decât la studiul preoxidării compușilor organici, încărcarea organică rezultată prin această tehnologie este mai mare decât în cazul utilizării doar a dioxidului de clor, însă mai mică decât în cazul utilizării secvențiale a dioxidului de clor și a clorului, pentru aceeași proba de apă de suprafață.

Schema fluxului tehnologic propus (III) de tratare a apelor de suprafață în scop potabil prin aplicarea fazelor de oxidare-dezinfecție cu dioxid de clor și coagulare cu sulfat de aluminiu este prezentată în figura 94.

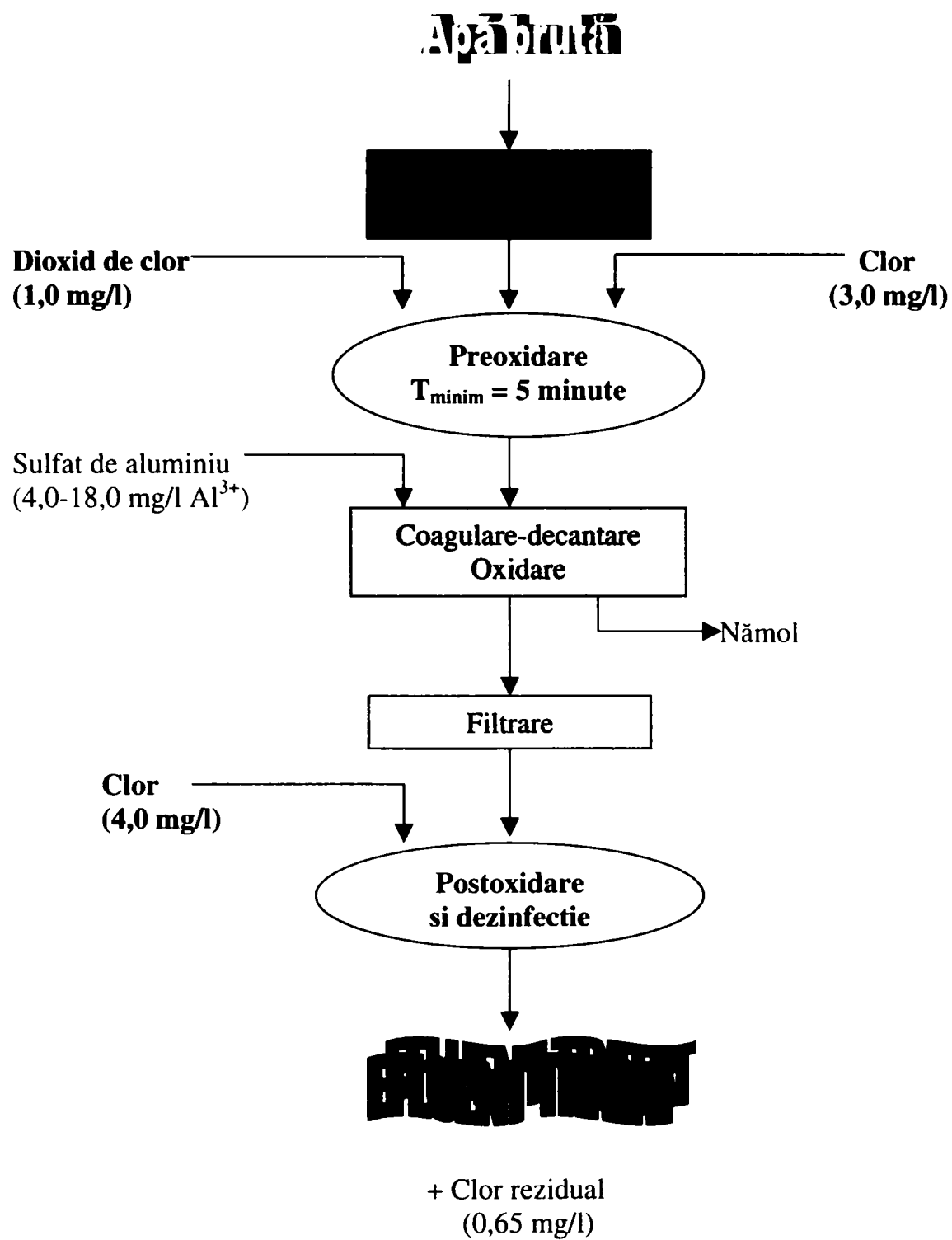


Figura 94. Schema fluxului tehnologic propus (III) cu pretratare simultană cu dioxid de clor și clor, urmată de postdezinfectie cu clor.

Prin compararea celor trei tehnologii de tratare propuse, din punct de vedere al formării sau nu, a compușilor halogenați secundari nedorți, trihalometani, se observă că :

- în cazul primei tehnologii (I) trihalometanii practic nu se formează, cantitățile infime formate fiind urmarea impurităților de clor conținute în dioxidul de clor preparat. S-a obținut o cantitate de 2% din cea formată în cazul adaosului doar de clor în apele de suprafață;
- în cadrul celei de-a doua tehnologii propuse (II), cantitatea de trihalometani formată este mai mare (figura 68) decât în cazul variantei anterioare (I), 30 – 35% din cantitatea formată în cazul adaosului doar de clor ;
- cea de-a treia tehnologie (III) duce la formarea a 10,6% din cantitatea de trihalometani formată în cazul adaosului de clor apelor de suprafață.

Tabelul 37. Influența tratării asupra formării produșilor organici halogenați, de tipul trihalometani.

Tipul tehnologiei propuse	Proba	CHCl₃	CHBrCl₂	CHClBr₂	CHBr₃	TTHM
I	1 mg ClO ₂ /l + 2 mg ClO ₂ /l	0,9	0,2	-	-	1,1
	2 mg ClO ₂ /l + 4 mg ClO ₂ /l	0,84	0,46	-	-	1,3
II	4 mg ClO ₂ /l + 8 mg Cl ₂ /l SECVENȚIAL	12,2	5,4	0,9	0,1	18,6
	2 mg ClO ₂ /l + 4 mg Cl ₂ /l SECVENȚIAL	7,9	4,1	0,7	-	12,7
III	1 mg ClO ₂ /l + 3 mg Cl ₂ /l SIMULTAN + 4 mg Cl₂ /l	3,1	1,1	1,0	0,1	5,3
CLASIC	3 mg Cl ₂ /l	29,8	14,5	0,6	0,1	45,0
	5 mg Cl ₂ /l	32,6	17,8	0,9	0,1	51,4

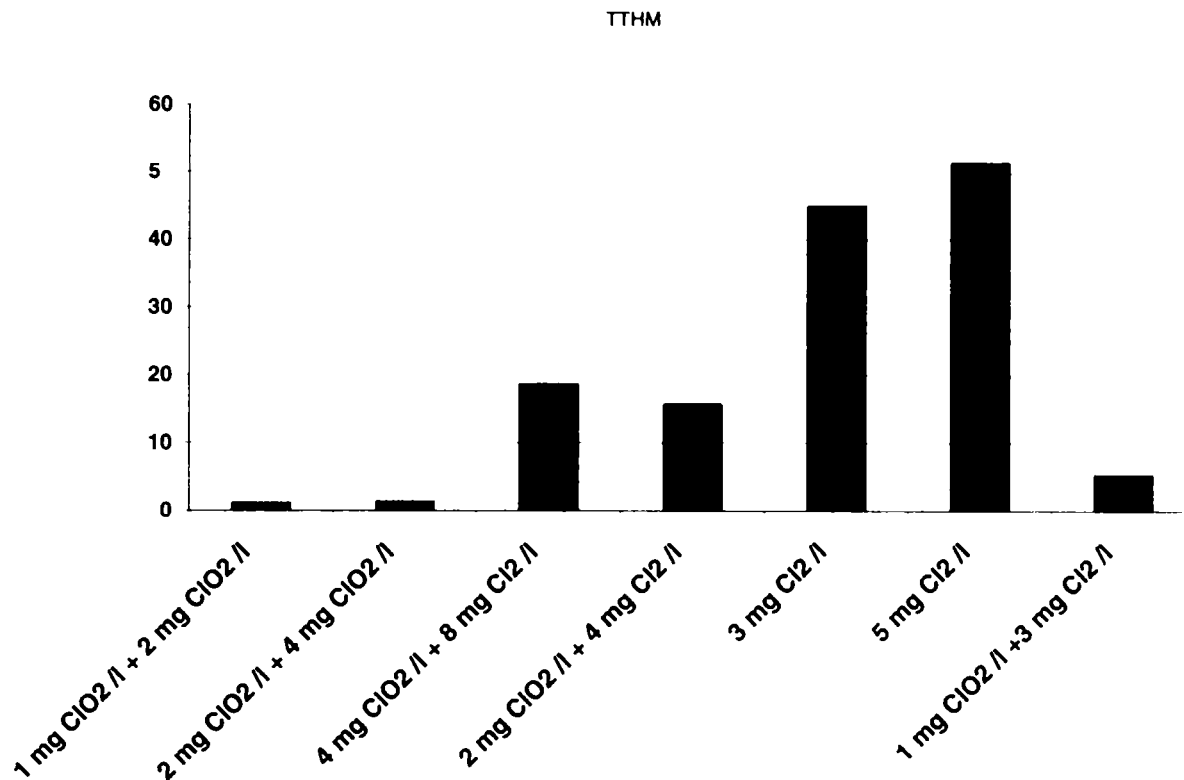


Figura 95. Prezentarea comparativă a cantităților de trihalometani totali în cazul celor trei scheme tehnologice propuse, față de cantitatea formată în cazul tratării clasice a apelor de suprafață, doar cu clor.

Pentru o mai bună exemplificare a faptului că la adaos de dioxid de clor în probele de apă de suprafață nu se formează trihalometani, comparativ cu adaosul de clor, s-a determinat dinamica formării trihalometanilor în mabele cazuri menționate.

Tabelul 38. Cantitatea de trihalometani individuali și totali (μg/l), obținuți în proba de apă tratată cu clor, funcție de timpul de contact, respectiv (TTHM) în urma tratării cu dioxid de clor.

Timp (h)	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHClBr ₂	CHBr ₃	TTHM (+Cl ₂)	TTHM (+ClO ₂)
0,5	26,0	2,8	0,2	0,0	29	0,9
1	31,2	4,6	0,3	0,0	36	1,05
2,5	28,0	3,8	0,2	0,0	32	1,05
6	44,8	6,3	0,4	0,0	51,5	1,1
36	144,8	14,4	0,9	0,2	160	1,1

Incarcarea organica a probelor dupa aplicarea celor trei tipuri de scheme de tratare apei brute de suprafata

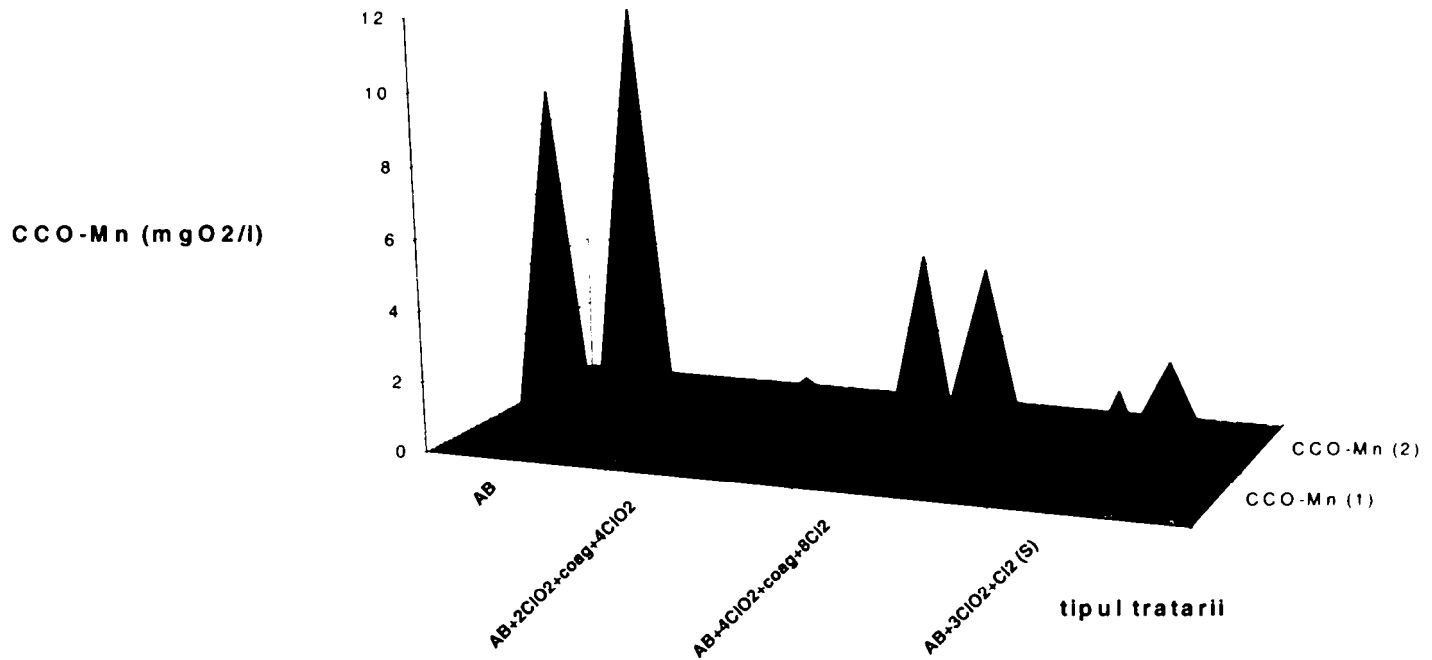


Figura 97. Încărcarea organică a probelor de apă de suprafață în urma aplicării schemelor de tratare propuse.

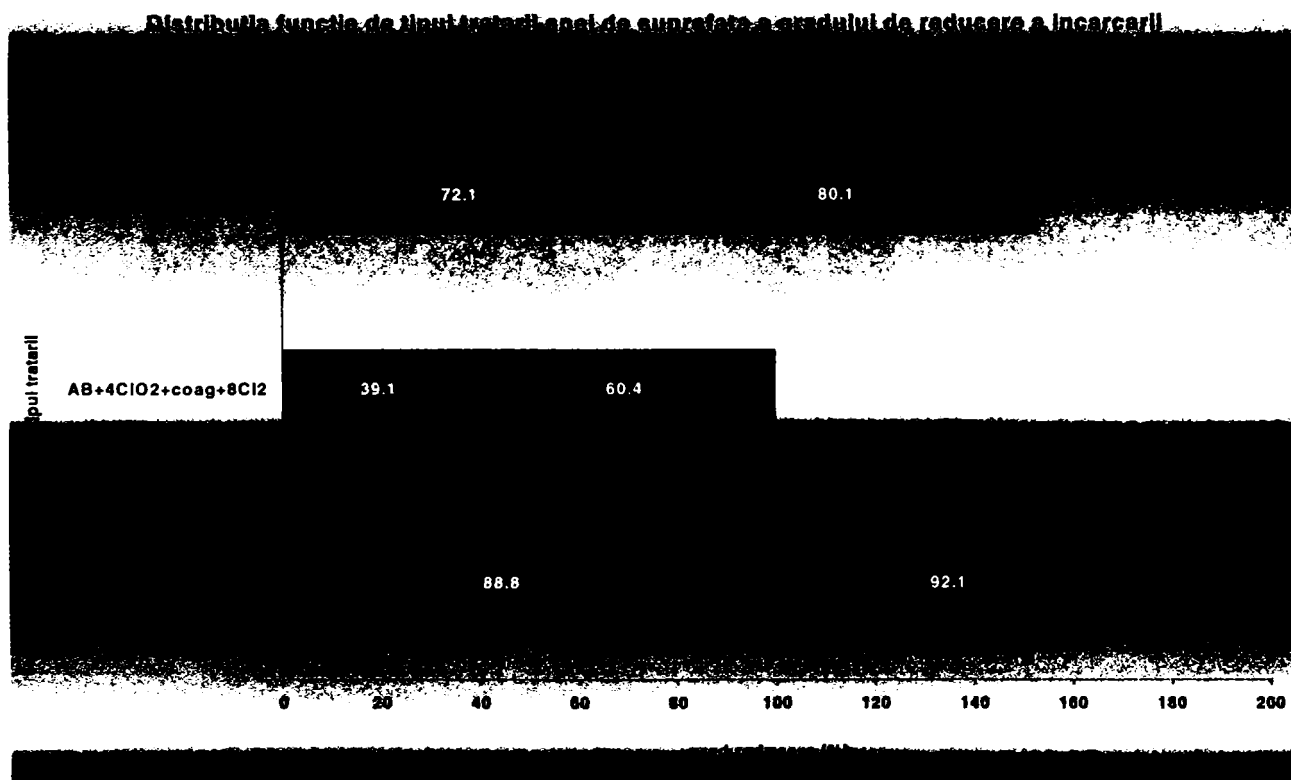


Figura 98. Distribuția gradului de reducere a încărcării organice a probelor de apă de suprafață în urma aplicării schemelor de tratare propuse.

În scopul aprecierii eficienței celor trei scheme de tratare a apelor de suprafață, din punct de vedere al randamentului de îndepărtare a încărcării organice precum și a evitării formării compușilor secundari de tip trihalometani, s-au supus cele patru probe de apă de suprafață luate în studiu în primele trei capitole experimentale, acestor trei scheme de tratare.

Tabelul 40. Încărcarea organică și cantitatea de trihalometani formată prin aplicarea celor trei scheme de tratare, apelor de suprafață 1,2,3 și 4.

tipul tratării	CCO-Mn	CCO-Mn	CCO-Mn	CCO-Mn	TTHM	TTHM	TTHM	TTHM
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
AB+2ClO ₂ +coag+4ClO ₂	1.66	4.78	1.58	2.12	1.3	4.6	0.9	2.4
AB+4ClO ₂ +coag+8Cl ₂	3.57	9.79	3.24	6.46	16.8	44.1	15.8	24.3
AB+3ClO ₂ +Cl ₂ +coag+4ClO ₂ (simultan)	2.32	6.69	2.21	2.96	8.7	18.6	5.3	8.6

Evolutia reducerii incarcarii organice precum si a continutului de TTHM in apa rezultata in urma a trei tipuri de tratari la care a fost supusa

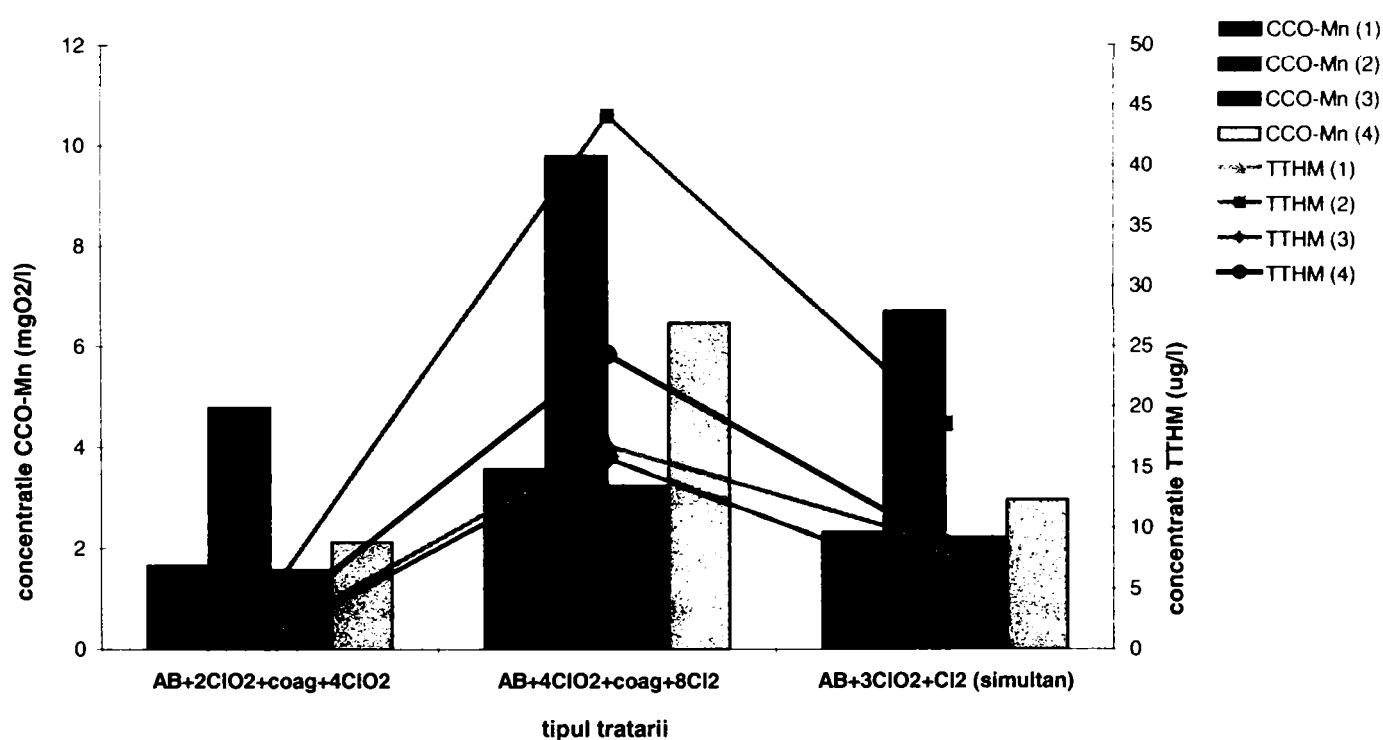


Figura 99. Încărcarea organică și conținutul de trihalometani totali, în urma aplicării schemelor de tratare propuse apelor de suprafață 1,2,3 și 4.

Tabelul 41. Gradele de reducere a încărcării organice (η) și a cantităților de trihalometani (η^*) formate la modificarea tratării clasice cu clor, cu una din cele trei scheme de tratare propuse. (figura 104)

Tipul tratării	η 1 (%)	η 2 (%)	η 3 (%)	η 4 (%)	η^* 1 (%)	η^* 2 (%)	η^* 3 (%)	η^* 4 (%)
AB+2ClO ₂ +coag+ 4 ClO ₂	89.40	63.20	92	80	2.5	8.9	1.7	4.6
AB+4ClO ₂ +coag+ 8 Cl ₂	77.20	24.70	83.6	39	32.5	85.4	30.6	47
AB+3ClO ₂ +Cl ₂ (S)+coag +4 ClO ₂	85.20	48.50	88.8	72	16.8	36	10.2	16.6

Evoluția formării TTHM în cazul adaosului apelor de suprafață a ClO₂ (2 și 5 mg/l) respectiv, a Cl₂ (3 și 5 mg/l)

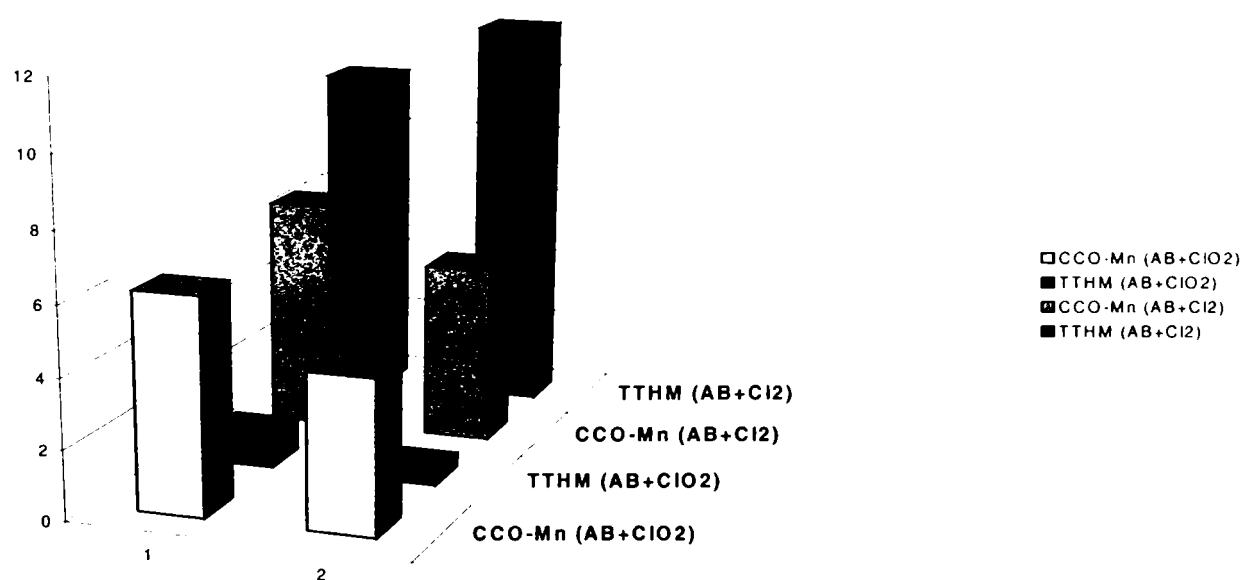


Figura 100. Cantitatea de trihalometani formată în urma adaosului în probele de apă a 2,0 și 5,0 mgClO₂/l, respectiv a 3,0 și 5,0 mgCl₂/l.

Tabelul 42. Evoluția absorbțiilor măsurate la 210 nm, pentru probe de ape tratate prin aplicarea fluxului: pretratare – coagulare - post-tratare.

Flux de tratare	A ₂₁₀ cm ⁻¹ initial	A ₂₁₀ , cm ⁻¹ preoxidare	A ₂₁₀ nm , cm ⁻¹ coagulare	A ₂₁₀ nm , cm ⁻¹ postoxidare
I: ClO ₂ + Al ³⁺ + ClO ₂	2,90	2,1	1,44	0,28
II: ClO ₂ + Al ³⁺ + Cl ₂	2,90	2,38	1,75	1,48
III: (ClO ₂ + Cl ₂)+Al ³⁺ +Cl ₂	2,90	2,65	1,90	1,43

Tabelul 43. Evoluția absorbțiilor măsurate la 254 nm, pentru probe de ape tratate prin aplicarea fluxului: pretratare – coagulare - post-tratare.

Flux de tratare	$A_{254} \text{ cm}^{-1}$ initial	$A_{254} \text{ cm}^{-1}$ preoxidare	$A_{254} \text{ nm, cm}^{-1}$ coagulare	$A_{254} \text{ nm, cm}^{-1}$ postoxidare
I: $\text{ClO}_2 + \text{Al}^{3+} + \text{ClO}_2$	0,98	0,46	0,12	0,07
II: $\text{ClO}_2 + \text{Al}^{3+} + \text{Cl}_2$	0,98	0,41	0,45	0,3
III: $(\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2) + \text{Al}^{3+} + \text{Cl}_2$	0,98	0,67	0,64	0,13

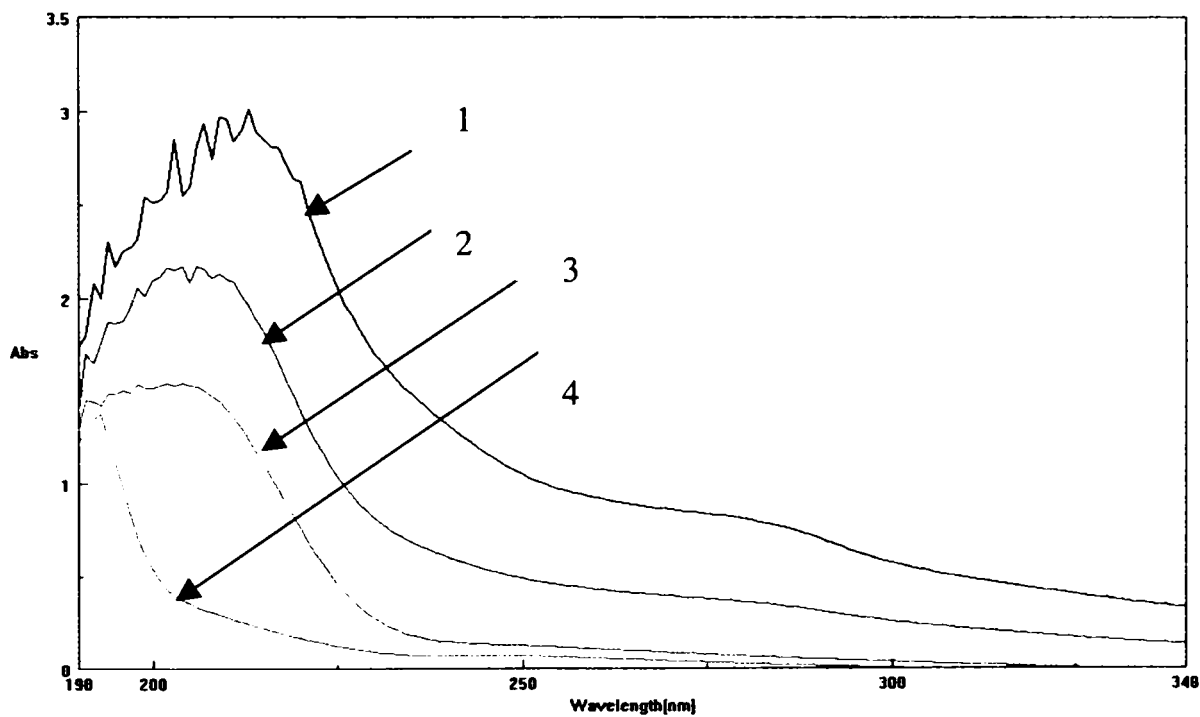


Figura 101. Spectrele de absorbție în ultraviolet, pentru proba de apă (inițială) – 1 și tratată prin: preoxidare (2,0 mg/l ClO_2) – 2; preoxidare + coagulare(18mg Al^{3+} /l) – 3; preoxidare + coagulare + post-oxidare (4,0 mg/l ClO_2) – 4.

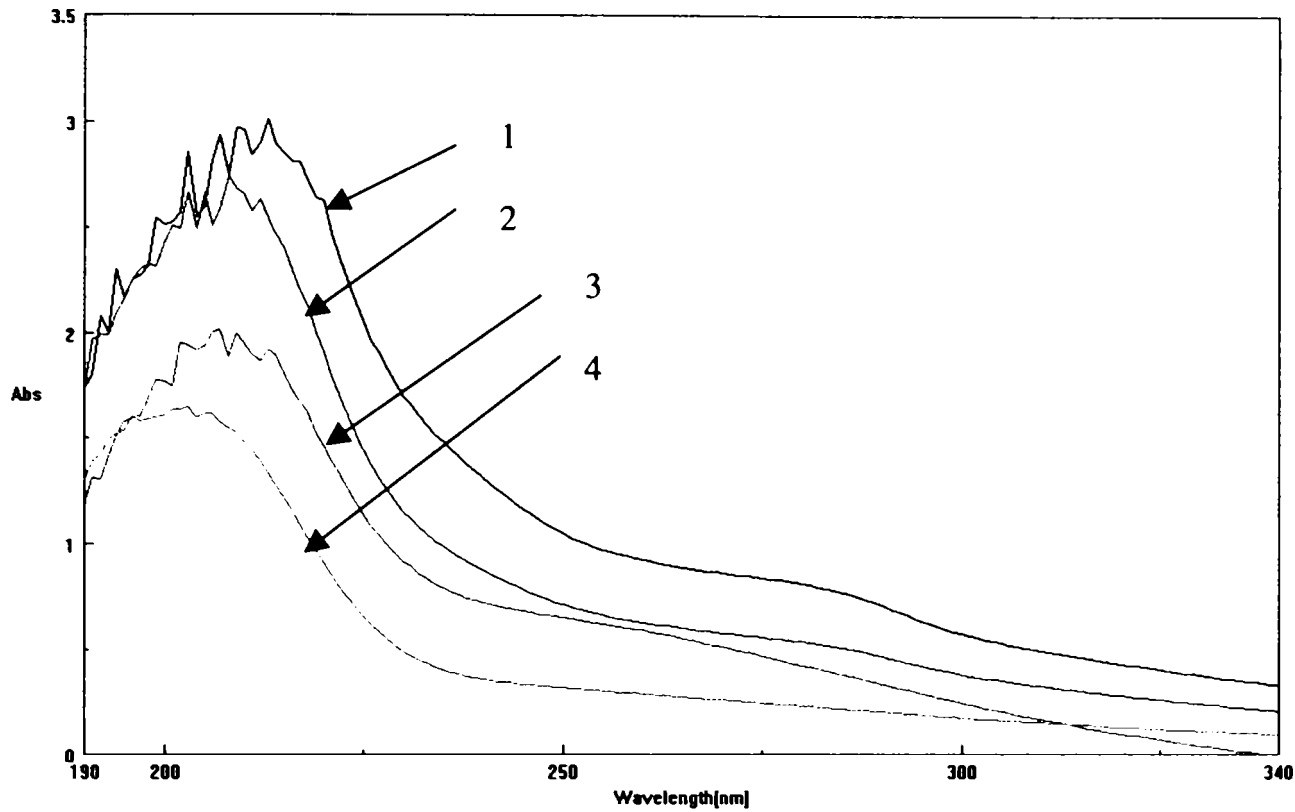


Figura 102. Spectrele de absorbție în ultraviolet, pentru proba de apă (inițială) - 1 și tratată prin: preoxidare (4,0mg/l ClO_2) - 2; preoxidare + coagulare (18mg Al^{3+} /l) - 3; preoxidare + coagulare + post-tratare (4,0 mg/l Cl_2) - 4.

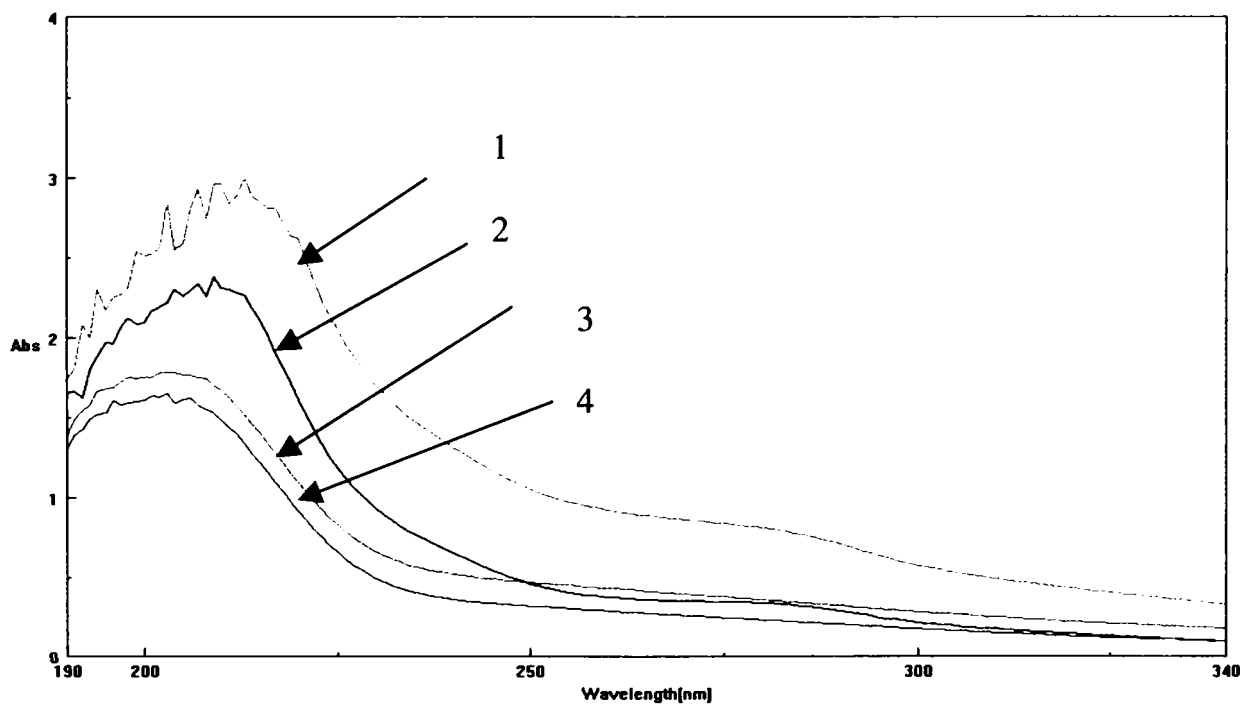


Figura 103. Spectrele de absorbție în ultraviolet, pentru proba de apă (inițială) - 1 și tratată prin: pretratare SIMULTANĂ (1,0mg ClO_2 /l + 3,0mg Cl_2 /l) - 2; pretratare + coagulare (18mg Al^{3+} /l) - 3; pretratare + coagulare + post-tratare (3,0 mg/l Cl_2) - 4.

Concluzii :

1. Preoxidare cu dioxid de clor, coagulare cu sulfat de aluminiu, post-oxidare cu dioxid de clor și clor, separat cât și în combinație.
2. Schemele tehnologice propuse, ca urmare a rezultatelor obținute în fazele experimentale, au fost : a) preoxidare cu dioxid de clor - coagulare - tratare cu dioxid de clor; b) preoxidare cu dioxid de clor - coagulare - tratare cu clor ; c) preoxidare combinată dioxid de clor și clor, introduși simultan – coagulare – tratare cu clor.
3. În faza de preoxidare cu dioxid de clor, sunt practice doze de 1,0 - 4,0 mg/l, atât pentru a asigura valori reziduale în primele ore în funcție de încărcarea organică a apei cât și a realiza randamente de oxidare de 11,2 - 26%, după timpi de contact de 8 - 24 ore.
4. Dozele uzuale de dioxid de clor sunt cuprinse între 1,0 - 2,4 mg/l; pentru a menține valori reziduale pe parcursul tratării, este utilă realizarea ambelor faze, de preoxidare și postoxidare, cu divizarea cantității între aceste două faze; faza de coagulare, poate fi aplicată după preoxidare.
5. Randamentele obținute pentru diminuarea oxidabilității, prin aplicarea fluxului de tratare, au fost 92,1%; 60,4% și 80,1%.
6. Evaluând cantitățile de trihalometani formate, în urma aplicării schemelor tehnologice propuse I, II, III, comparativ cu scheme clasice (pre- și post-tratare cu clor), se obțin 1,9%, 36,2% și respectiv în urma schemei III, 10%.
7. Caracterizarea procesului de îndepărtare a compușilor organici din proba de apă tratată prin fluxul preoxidare – coagulare – postoxidare, aplicat în cele trei variante, s-a efectuat și prin analiza spectrelor de absorbție în domeniul ultraviolet, prezentate în figurile 92-94.

Proba de apă inițială prezintă un spectru amplu, cu un maxim specific pentru $\lambda = 210$ nm, situat în domeniul 190 – 225 nm. Valorile absorbțiilor de la 210 nm și 254 nm, obținute din spectrele înregistrate pentru fiecare fază corespunzătoare modului de tratare, figurile , sunt prezentate în tabelul 42 și 43.

Din analiza comparativă a valorii absorbțiilor pentru două lungimi de undă, $\lambda = 210$ nm și 254 nm, pentru fiecare variantă de tratare, au rezultat următoarele:

- randamentul global pentru cele trei faze este dependent de concentrația de dioxid de clor introdusă și este maxim (87,5 %) pentru prima variantă (I), care utilizează dioxid de clor atât în pre- cât și la postoxidare, dar are valoarea cea mai redusă pentru varianta a treia (III), în care s-a introdus cantitatea minimă de dioxid de clor (39,6%); rezultatele sunt pentru valorile absorbanțelor corespunzătoare lui $\lambda = 210$ nm;
- succesiunea randamentelor globale calculate din valorile absorbțiilor pentru $\lambda = 254$ nm, este identică cu cea determinată pentru 210 nm : 89,7 % (I), 68,3 % (II), 86,7 % (III)



Capitolul 6. RELATII DINTRE GRADUL DE REDUCERE A ÎNCĂRCĂRII ORGANICE, DOZA DE DIOXID DE CLOR ȘI TIMPUL DE CONTACT, UTILIZÂND DATELE EXPERIMENTALE. ÎN CONTINUARE SUNT PREZENTATE MODELELE MATEMATICE OBTINUTE PENTRU FIECARE PROBĂ DE APĂ.

PARAMETRII CARACTERISTICI.

Relațiile de interdependență dintre parametrii au fost obținute cu ajutorul programului Microsoft Excel și Statistica 6.0. Cu programul Statistica 6.0. au fost calculate relațiile de interdependență dintre gradul de reducere a încărcării organice (exprimate prin oxidabilitate chimică și carbon organic), doza de dioxid de clor și timpul de contact, utilizând datele experimentale. În continuare sunt prezentate modelele matematice obținute pentru fiecare probă de apă.

6.1. Relațiile de interdependență dintre parametrii caracteristici ai preoxidării compușilor organici din proba de apă de suprafață 1 :

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 1 mg ClO₂/l. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,0847\ln(x) + 0,5707$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO₂/l. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,1857\ln(x) + 1,4861$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 3 mg ClO₂/l. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,1793\ln(x) + 1,8825$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 5 mg ClO₂/l. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,2585\ln(x) + 3,0095$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 1 mg ClO_2/l , în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,0064x + 0,5374$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO_2/l , în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,0157x + 1,4053$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 3 mg ClO_2/l , în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,0052x + 1,4975$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 5 mg ClO_2/l , în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,0081x + 2,4819$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 1 mg ClO_2/l , în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = -8 \cdot 10^{-5} x + 0,1126$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO_2/l , în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = -7 \cdot 10^{-5} x + 0,403$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 3 mg ClO_2/l , în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,0002x + 0,9281$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 5 mg ClO_2/l , în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,0003x + 1,5844$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 1 mg ClO_2/l , în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0,0021x + 0,5136$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0,0062x + 0,6862$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 3 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0,0052x + 0,9025$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 5 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0,0035x + 1,6692$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 1 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0,0001x + 0,7311$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = 8 \cdot 10^{-5} x + 1,3826$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 3 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0,0002x + 1,477$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 5 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0,0003x + 2,0593$$

Dependența gradului de reducere a încărcării organice a probei de apă de suprafață 1, funcție de doza de dioxid de clor aplicată la preoxidare și de timpul de contact, este:

$$Z_1 = - 5,5659 + 4,5837 \cdot x - 14,5051 \cdot y - 0,1055 \cdot x^2 + 0,092 \cdot x \cdot y + 2,6296 \cdot y^2$$

unde: x – timpul de contact (min)

y – doza de dioxid de clor aplicată (mg ClO₂/l)

z – grad reducere încărcare organică (%).

Dependența gradului de reducere a carbonului organic total (TOC) din proba de apă de suprafață 1, funcție de doza de dioxid de clor aplicată la preoxidare și de timpul de contact, este:

$$Z_1 = - 1,3975 + 3,115 \cdot x - 5,2731 \cdot y - 0,0728 \cdot x^2 + 0,0422 \cdot x \cdot y + 1,1481 \cdot y^2$$

unde: x – timpul de contact (min)

y – doza de dioxid de clor aplicată (mg ClO_2/l)

z – grad reducere carbon organic total (%).

6.2. Relațiile de interdependență dintre parametrii caracteristici ai preoxidării compușilor organici din proba de apă de suprafață 2 :

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 1 mg ClO_2/l , în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,0021x + 0,4068$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO_2/l , în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,0099x + 1,1789$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 3 mg ClO_2/l , în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,0108x + 1,7263$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 5 mg ClO_2/l , în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,0126x + 2,8711$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 1 mg ClO_2/l , în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,0002x + 0,2575$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO_2/l , în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,0003x + 0,5168$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 3 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,0001x + 0,9593$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 5 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0,0003x + 1,8748$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 1 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0.0013x + 0.5636$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0.0062x + 0.6862$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 3 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0.0059x + 0.7772$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 5 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0.006x + 1.5692$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 1 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = 9 \cdot 10^{-5} x + 0,6974$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = 8 \cdot 10^{-5} x + 1,3826$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 3 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0.0002x + 1.4628$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 5 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0.0002x + 2.2296$$

Dependența gradului de reducere a încărcării organice a probei de apă de suprafață 2, funcție de doza de dioxid de clor aplicată la preoxidare și de timpul de contact, este:

$$Z_2 = -7,5459 + 4,101 \cdot x - 17,3542 \cdot y - 0,0928 \cdot x^2 + 0,1669 \cdot x \cdot y + 2,8333 \cdot y^2$$

unde: x – timpul de contact (min)

y – doza de dioxid de clor aplicată (mg ClO₂/l)

z – grad reducere încărcare organică (%).

Dependența gradului de reducere a carbonului organic total (TOC) din proba de apă de suprafață 2, funcție de doza de dioxid de clor aplicată la preoxidare și de timpul de contact, este:

$$Z_2 = -3,2358 + 4,495 \cdot x - 5,5367 \cdot y - 0,112 \cdot x^2 + 0,0082 \cdot x \cdot y + 1,2407 \cdot y^2$$

unde: x – timpul de contact (min)

y – doza de dioxid de clor aplicată (mg ClO₂/l)

z – grad reducere carbon organic total (%).

6.3. Relațiile de interdependență dintre parametrii caracteristici ai preoxidării compușilor organici din proba de apă de suprafață 3 :

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0.0097x + 1.1579$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 4 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0.021x + 3.08$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 6 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0.0258x + 4.4263$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0.0003x + 0.5303$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 4 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0.0007x + 1.3123$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 6 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0.0004x + 2.4149$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0,006x + 0,49$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 4 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0,0099x + 0,6919$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 6 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0,0124x + 0,9603$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0,0002x + 1,1859$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 4 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0,0007x + 1,7592$$

Dependența concentrației cloritului format la preoxidare, funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 6 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0,0004x + 2,3651$$

Dependența gradului de reducere a încărcării organice a probei de apă de suprafață 3, funcție de doza de dioxid de clor aplicată la preoxidare și de timpul de contact, este:

$$Z_3 = -13,2787 + 4,0836 \cdot x - 2,9732 \cdot y - 0,1102 \cdot x^2 + 0,2958 \cdot x \cdot y + 0,463 \cdot y^2$$

unde: x – timpul de contact (min)

y – doza de dioxid de clor aplicată (mg ClO₂/l)

z – grad reducere încărcare organică (%).

Dependența gradului de reducere a carbonului organic total (TOC) din proba de apă de suprafață 3, funcție de doza de dioxid de clor aplicată la preoxidare și de timpul de contact, este:

$$Z_3 = 0,4323 + 3,8299 \cdot x - 7,2225 \cdot y - 0,099 \cdot x^2 + 0,1403 \cdot x \cdot y + 1,3519 \cdot y^2$$

unde: x – timpul de contact (min)

y – doza de dioxid de clor aplicată (mg ClO₂/l)

z – grad reducere carbon organic total (%).

6.4. Relațiile de interdependență dintre parametrii caracteristici ai preoxidării compușilor organici din proba de apă de suprafață 4 :

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 1 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0.0067x + 0.6853$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0.0118x + 1.4947$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 4 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0.0282x + 3.4053$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 1 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0.0002x + 0.2671$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0.0001x + 0.6911$$

Dependența concentrației dioxidului de clor rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 4 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = -0.0001x + 1.0093$$

Dependența concentrației cloritului format funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 1 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0.0049x + 0.1511$$

Dependența concentrației cloritului format funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0.0096x + 0.2074$$

Dependența concentrației cloritului format rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 4 mg ClO₂/l, în faza rapidă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0.0193x + 0.3379$$

Dependența concentrației cloritului format funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 1 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0.0002x + 0.5686$$

Dependența concentrației cloritului format funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 2 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0.0001x + 0.8907$$

Dependența concentrației cloritului format rezidual funcție de timpul de contact, la doză de dioxid de clor aplicată de 4 mg ClO₂/l, în faza lentă. Ecuația dependenței este:

$$y = 0.0002x + 1.9377$$

Dependența gradului de reducere a încărcării organice a probei de apă de suprafață 4, funcție de doza de dioxid de clor aplicată la preoxidare și de timpul de contact, este:

$$Z_4 = -19,8067 + 4,1043 \cdot x - 27,6674 \cdot y - 0,1128 \cdot x^2 + 0,2257 \cdot x \cdot y + 4,4259 \cdot y^2$$

unde: x – timpul de contact (min)

y – doza de dioxid de clor aplicată (mg ClO_2/l)

z – grad reducere încărcare organică (%).

Dependența gradului de reducere a carbonului organic total (TOC) din proba de apă de suprafață 4, funcție de doza de dioxid de clor aplicată la preoxidare și de timpul de contact, este:

$$Z_4 = 4,126 + 2,7932 \cdot x - 6,3968 \cdot y - 0,0683 \cdot x^2 + 0,1411 \cdot x \cdot y + 1,1852 \cdot y^2$$

unde: x – timpul de contact (min)

y – doza de dioxid de clor aplicată (mg ClO_2/l)

z – grad reducere carbon organic total (%).



Capitolul 7. TESTAREA PERFORMANȚELOR MODELELOR MATEMATICE EXPERIMENTALE OBȚINUTE

Atunci când dorim să comparăm un model teoretic cu unul experimental, apare întotdeauna problema concordanței dintre valorile teoretice și cele determinate experimental. În reprezentările obținute în capitolul 6, suprafața de referință (modelul teoretic) nu este o suprafață analitică în sens clasic (determinată prin calcul matematic obișnuit), ci este o suprafață determinată prin metode sofisticate de aproximare (funcțiile curbe). Acest lucru pune de la început problema unui anumit prag de aproximare pe care putem să-l considerăm implicit. Întrucât obținerea datelor este afectată de erori, în modelul experimental este introdusă o anumită incertitudine, fapt ce îi conferă un caracter probabilistic.

Ceea ce se urmărește este obținerea unui model care să aibă un grad de eroare antestabilit și implicit un grad de aplicabilitate satisfăcător.

Problema determinării pragului de aproximare care poate fi atins pe un model oarecare neclasic este o problemă în sine, în jurul căreia discuțiile între teoreticienii și practicienii domeniului sunt abea la început. Deocamdată nu se cunoaște o metodă generală de calcul a gradului de aproximare a unui model. Se pune problema găsirii unor modele funcționale, mai ales că, din punct de vedere practic, apare întotdeauna problema costurilor legate de obținerea unui model.

După calcularea parametrilor modelului este necesar să se efectueze o comparație între predicțiile modelului și datele furnizate de procesul real. Dacă modelul este adecvat, el poate fi acceptat cu condiția să nu poată fi simplificat, de pildă prin eliminarea unor termeni sau variabile importante.

7.1. Modul de operare în vederea testării. [86,87]

Pentru a verifica modelele matematice obținute și prezentate anterior, se determină experimental valorile parametrilor asociați cu variabilele x , y și z (altele decât cele cu ajutorul cărora s-a construit modelul matematic).

Determinarea valorilor pentru parametrul asociat variabilei z din modelele matematice, se face prin introducerea valorilor corespunzătoare pentru parametrii asociați variabilelor x și y în programul de rezolvare a ecuațiilor matematice. Acesta calculează pe baza ecuațiilor suprafețelor, valoarea corespunzătoare de pe suprafață a parametrului asociat variabilei z .

Pe baza valorilor experimentale obținute pentru parametrii asociați variabilelor x și y se calculează pentru fiecare din dependențele considerate, valoarea parametrului asociat variabilei z de pe suprafață, notat z calculat. Aceste date se compară cu cele obținute experimental.

Pentru aceste valori calculate și experimentale se calculează : abaterea standard, dispersia și coeficientul de corelare.

$$\text{abaterea standard : } S = \sqrt{\frac{\sum (x_{\text{exp}} - x_{\text{calc.}})^2}{2 m}} \quad (m = \text{numărul total de probe})$$

$$\text{Dispersia : } \sigma^2 = \frac{\sum (x_{\text{exp}} - x_{\text{calc.}})^2}{2 m}$$

$$\text{Coeficientul de corelare R, al modelului matematic cu cel real este: } R = \sqrt{\frac{S_t - S_r}{S_t}}$$

unde : $S_t = \text{deviația standard} : S_t = \sum (x_{\text{exp}} - x_{\text{calc.}})^2$

$S_r = \text{deviația modelului față de experiment} : S_r = \sigma^2$

Pentru a obține o corelație bună, coeficientul de corelare trebuie să tindă spre valoarea 1.

7.2. Calculele matematice efectuate în vederea testării

1. Dependența gradului de reducere a încărcării organice a probei de apă de suprafață 1, funcție de doza de dioxid de clor aplicată la preoxidare și de timpul de contact, este:

$$Z_1 = - 5,5659 + 4,5837 \cdot x - 14,5051 \cdot y - 0,1055 \cdot x^2 + 0,092 \cdot x \cdot y + 2,6296 \cdot y^2$$

unde: x – timpul de contact (min)

y – doza de dioxid de clor aplicată (mg ClO₂/l)

z – grad reducere încărcare organică (%).

a). pentru doza de 2 mgClO₂/l

Timp de contact (min)	Doza de ClO ₂ aplicată (mg/l)	Grad reducere încărcare organică (%) (experimental)	Grad reducere încărcare organică (%) (calcul)
120	2	-14,5	-14

240	2	-6,5	-6,67
360	2	0,8	0,75
480	2	7,5	7,33
1440	2	30	29,6

Abaterea standard este : $S = 0,2046$
 Dispersia este : $\sigma^2 = 0,0419$
 Deviația standard este : $S_t = 0,419$
 Deviația modelului față de experiment este : $S_r = 0,0419$
 Coeficientul de corelare este $R = 0,9487$.

b). pentru doza de 5 mgClO₂/l

Timp de contact (min)	Doza de dioxid de clor aplicată (mg/l)	Grad reducere încărcare organică (%) (experimental)	Grad reducere încărcare organică (%) (calcul)
120	5	-3	-2,68
240	5	5,5	6,13
360	5	14	14,11
480	5	22	21,25
1440	5	50	47,93

Abaterea standard este : $S = 0,7328$
 Dispersia este : $\sigma^2 = 0,5371$
 Deviația standard este : $S_t = 5,371$
 Deviația modelului față de experiment este : $S_r = 0,5371$
 Coeficientul de corelare este $R = 0,9486$.

2. Dependența gradului de reducere a încărcării organice a probei de apă de suprafață 2, funcție de doza de dioxid de clor aplicată la preoxidare și de timpul de contact, este:

$$Z_2 = - 7,5459 + 4,101 \cdot x - 17,3542 \cdot y - 0,0928 \cdot x^2 + 0,1669 \cdot x \cdot y + 2,8333 \cdot y^2$$

unde: x – timpul de contact (min)

y – doza de dioxid de clor aplicată (mg ClO₂/l)

z – grad reducere încărcare organică (%).

a). pentru doza de 2 mgClO₂/l

Timp de contact (min)	Doza de ClO ₂ aplicată (mg/l)	Grad reducere încărcare organică (%) (experimental)	Grad reducere încărcare organică (%) (calcul)
120	2	-15	-14,66
240	2	-10	-7,65
360	2	1,5	1,38
480	2	10	9,72
1440	2	22	22,06

Abateră standard este : $S = 0,7572$

Dispersia este : $\sigma^2 = 0,5735$

Deviația standard este : $S_t = 5,735$

Deviația modelului față de experiment este : $S_r = 0,5735$

Coeficientul de corelare este $R = 0,9486$.

b). pentru doza de 5 mgClO₂/l

Timp de contact (min)	Doza de dioxid de clor aplicată (mg/l)	Grad reducere încărcare organică (%) (experimental)	Grad reducere încărcare organică (%) (calcul)
120	5	-2	-5,22
240	5	2,5	2,78
360	5	10	10,06
480	5	40	41,51
1440	5	50	49,26

Abateră standard este : $S = 1,1523$

Dispersia este : $\sigma^2 = 1,3278$

Deviația standard este : $S_t = 13,2781$

Deviația modelului față de experiment este : $S_r = 1,3278$

Coeficientul de corelare este $R = 0,9486$.

3. Dependența gradului de reducere a încărcării organice a probei de apă de suprafață 3, funcție de doza de dioxid de clor aplicată la preoxidare și de timpul de contact, este:

$$Z_3 = -13,2787 + 4,0836 \cdot x - 2,9732 \cdot y - 0,1102 \cdot x^2 + 0,2958 \cdot x \cdot y + 0,463 \cdot y^2$$

unde: x – timpul de contact (min)

y – doza de dioxid de clor aplicată (mg ClO₂/l)

z – grad reducere încărcare organică (%).

a). pentru doza de 2 mgClO₂/l

Timp de contact (min)	Doza de ClO ₂ aplicată (mg/l)	Grad reducere încărcare organică (%) (experimental)	Grad reducere încărcare organică (%) (calcul)
120	2	-5,5	-8,46
240	2	1,5	0,43
360	2	5	6,71
480	2	15	12,97
1440	2	32	31,35

Abaterea standard este : $S = 1,4125$

Dispersia este : $\sigma^2 = 1,9954$

Deviația standard este : $S_t = 19,954$

Deviația modelului față de experiment este : $S_r = 1,9954$

Coeficientul de corelare este $R = 0,9486$.

b). pentru doza de 5 mgClO₂/l

Timp de contact (min)	Doza de dioxid de clor aplicată (mg/l)	Grad reducere încărcare organică (%) (experimental)	Grad reducere încărcare organică (%) (calcul)
120	5	-5	-5,885
240	5	4,6	3,918
360	5	14	12,84
480	5	20	20,88
1440	5	55	53,46

Abaterea standard este : $S = 0,7576$

Dispersia este : $\sigma^2 = 0,5739$

Deviația standard este : $S_t = 5,7399$

Deviația modelului față de experiment este : $S_r = 0,5739$

Coeficientul de corelare este $R = 0,9586$.

4. Dependența gradului de reducere a încărcării organice a probei de apă de suprafață 4, funcție de doza de dioxid de clor aplicată la preoxidare și de timpul de contact, este:

$$Z_4 = -19,8067 + 4,1043 \cdot x - 27,6674 \cdot y - 0,1128 \cdot x^2 + 0,2257 \cdot x \cdot y + 4,4259 \cdot y^2$$

unde: x – timpul de contact (min)

y – doza de dioxid de clor aplicată (mg ClO₂/l)

z – grad reducere încărcare organică (%).

a). pentru doza de 2 mgClO₂/l

Timp de contact (min)	Doza de ClO ₂ aplicată (mg/l)	Grad reducere încărcare organică (%) (experimental)	Grad reducere încărcare organică (%) (calcul)
120	2	-20	-28,212
240	2	-12,5	-13,074
360	2	-5	-7,648
480	2	5	5,2
1440	2	20	19,86

Abaterea standard este : $S = 1,7356$

Dispersia este : $\sigma^2 = 0,7483$

Deviația standard este : $S_t = 7,4837$

Deviația modelului față de experiment este : $S_r = 0,7483$

Coefficientul de corelare este $R = 0,9486$.

b). pentru doza de 5 mgClO₂/l

Timp de contact (min)	Doza de dioxid de clor aplicată (mg/l)	Grad reducere încărcare organică (%) (experimental)	Grad reducere încărcare organică (%) (calcul)
120	5	-21	-20,16
240	5	-10	-12,85
360	5	14,5	13,12
480	5	27,5	27,89
1440	5	38	36,47

Abaterea standard este : $S = 1,15$

Dispersia este : $\sigma^2 = 1,3225$

Deviația standard este : $S_t = 13,2255$

Deviația modelului față de experiment este : $S_r = 1,3225$

Coefficientul de corelare este $R = 0,9486$.

5. Dependența gradului de reducere a carbonului organic total (TOC) din proba de apă de suprafață 1, funcție de doza de dioxid de clor aplicată la preoxidare și de timpul de contact, este:

$$Z_1 = - 1,3975 + 3,115 \cdot x - 5,2731 \cdot y - 0,0728 \cdot x^2 + 0,0422 \cdot x \cdot y + 1,1481 \cdot y^2$$

unde: x – timpul de contact (min)

y – doza de dioxid de clor aplicată (mg ClO₂/l)

z – grad reducere carbon organic total (%).

a). pentru doza de 2 mgClO₂/l

Timp de contact (min)	Doza de ClO ₂ aplicată (mg/l)	Grad reducere carbon organic total (%) (experimental)	Grad reducere carbon organic total (%) (calcul)
120	2	1	1,2437
240	2	3	4,2815
360	2	8	9,2243
480	2	15	13,5847
1440	2	30	27,5015

Abaterea standard este : $S = 1,0698$

Dispersia este : $\sigma^2 = 1,1446$

Deviația standard este : $S_t = 11,4461$

Deviația modelului față de experiment este : $S_r = 1,1446$

Coeficientul de corelare este $R = 0,9486$.

b). pentru doza de 5 mgClO₂/l

Timp de contact (min)	Doza de dioxid de clor aplicată (mg/l)	Grad reducere carbon organic total (%) (experimental)	Grad reducere carbon organic total (%) (calcul)
120	5	6	7,3
240	5	15	13,07
360	5	20	18,27
480	5	25	22,88
1440	5	39	38,83

Abaterea standard este : $S = 1,1371$

Dispersia este : $\sigma^2 = 1,2931$

Deviația standard este : $S_t = 12,9311$

Deviația modelului față de experiment este : $S_r = 1,2931$

Coeficientul de corelare este $R = 0,9486$.

6. Dependența gradului de reducere a carbonului organic total (TOC) din proba de apă de suprafață 2, funcție de doza de dioxid de clor aplicată la preoxidare și de timpul de contact, este:

$$Z_2 = - 3,2358 + 4,495 \cdot x - 5,5367 \cdot y - 0,112 \cdot x^2 + 0,0082 \cdot x \cdot y + 1,2407 \cdot y^2$$

unde: x – timpul de contact (min)

y – doza de dioxid de clor aplicată (mg ClO₂/l)

z – grad reducere carbon organic total (%).

a). pentru doza de 2 mgClO₂/l

Timp de contact (min)	Doza de ClO ₂ aplicată (mg/l)	Grad reducere carbon organic total (%) (experimental)	Grad reducere carbon organic total (%) (calcul)
120	2	6	6,9072
240	2	17	13,69
360	2	22	19,5768
480	2	32	34,4152
1440	2	42	42,4687

Abaterea standard este : $S = 1,5391$

Dispersia este : $\sigma^2 = 2,369$

Deviația standard este : $S_t = 23,6908$

Deviația modelului față de experiment este : $S_r = 2,369$

Coeficientul de corelare este $R = 0,9487$.

b). pentru doza de 5 mgClO₂/l

Timp de contact (min)	Doza de dioxid de clor aplicată (mg/l)	Grad reducere carbon organic total (%) (experimental)	Grad reducere carbon organic total (%) (calcul)
120	5	6,5	8,72
240	5	17	16,45
360	5	26	23,28
480	5	30	29,21

1440	5	44	44,45
------	---	----	-------

Abaterea standard este : $S = 1,16$
 Dispersia este : $\sigma^2 = 1,3456$
 Deviația standard este : $S_t = 13,4559$
 Deviația modelului față de experiment este : $S_r = 1,3456$
 Coeficientul de corelare este $R = 0,9487$.

7. Dependența gradului de reducere a carbonului organic total (TOC) din proba de apă de suprafață 3, funcție de doza de dioxid de clor aplicată la preoxidare și de timpul de contact, este:

$$Z_3 = 0,4323 + 3,8299 \cdot x - 7,2225 \cdot y - 0,099 \cdot x^2 + 0,1403 \cdot x \cdot y + 1,3519 \cdot y^2$$

unde: x – timpul de contact (min)
 y – doza de dioxid de clor aplicată (mg ClO₂/l)
 z – grad reducere carbon organic total (%).

a). pentru doza de 2 mgClO₂/l

Timp de contact (min)	Doza de ClO ₂ aplicată (mg/l)	Grad reducere carbon organic total (%) (experimental)	Grad reducere carbon organic total (%) (calcul)
120	2	1,4	2,37
240	2	5,5	6,25
360	2	14	12,49
480	2	20	17,94
1440	2	35	33,03

Abaterea standard este : $S = 1,0912$
 Dispersia este : $\sigma^2 = 1,1908$
 Deviația standard este : $S_t = 11,908$
 Deviația modelului față de experiment este : $S_r = 1,1908$
 Coeficientul de corelare este $R = 0,9487$.

b). pentru doza de 5 mgClO₂/l

Timp de contact (min)	Doza de dioxid de clor aplicată (mg/l)	Grad reducere carbon organic total (%) (experimental)	Grad reducere carbon organic total (%) (calcul)
-----------------------	--	---	---

120	5	5	6,78
240	5	12	14,65
360	5	20	21,74
480	5	30	28,03
1440	5	50	49,85

Abaterea standard este : $S = 1,3085$

Dispersia este : $\sigma^2 = 1,7122$

Deviația standard este : $S_t = 17,1219$

Deviația modelului față de experiment este : $S_r = 1,7122$

Coeficientul de corelare este $R = 0,9484$.

8. Dependența gradului de reducere a carbonului organic total (TOC) din proba de apă de suprafață 4, funcție de doza de dioxid de clor aplicată la preoxidare și de timpul de contact, este:

$$Z_4 = 4,126 + 2,7932 \cdot x - 6,3968 \cdot y - 0,0683 \cdot x^2 + 0,1411 \cdot x \cdot y + 1,1852 \cdot y^2$$

unde: x – timpul de contact (min)

y – doza de dioxid de clor aplicată (mg ClO₂/l)

z – grad reducere carbon organic total (%).

a). pentru doza de 2 mgClO₂/l

Timp de contact (min)	Doza de ClO ₂ aplicată (mg/l)	Grad reducere carbon organic total (%) (experimental)	Grad reducere carbon organic total (%) (calcul)
120	2	2	1,9508
240	2	6	7,282
360	2	10	12,0668
480	2	15	16,3052
1440	2	31	30,542

Abaterea standard este : $S = 0,8824$

Dispersia este : $\sigma^2 = 0,7786$

Deviația standard este : $S_t = 7,7861$

Deviația modelului față de experiment este : $S_r = 0,7786$

Coeficientul de corelare este $R = 0,9487$.

b). pentru doza de 5 mgClO₂/l

Timp de contact (min)	Doza de dioxid de clor aplicată (mg/l)	Grad reducere carbon organic total (%) (experimental)	Grad reducere carbon organic total (%) (calcul)
120	5	8,5	8,49
240	5	15	14,67
360	5	20	20,30
480	5	25	25,39
1440	5	49	46,4

Abaterea standard este : $S = 0,8432$

Dispersia este : $\sigma^2 = 0,7111$

Deviația standard este : $S_t = 7,1111$

Deviația modelului față de experiment este : $S_r = 0,7111$

Coeficientul de corelare este $R = 0,9487$.

Exactitatea modelului ales este dată de apropierea dintre valoarea determinărilor obținută experimental și cea rezultată din calcul, iar precizia este dată de gruparea strânsă, împrăștierea mică a valorilor. Precizia se apreciază prin abaterea standard.

Tabelul 44. Parametrii statistici care descriu exactitatea și precizia modelului de calcul ales pentru determinarea unuia dintre următorii trei parametrii, care descriu procesul de preoxidare a compușilor organici din apele de suprafață: grad de încărcare organică (exprimată prin consum chimic de oxigen), doza de dioxid de clor aplicată, timp de contact, în funcție de valoarea celorlalte doi parametrii.

Parametru statistic	Apa 1		Apa 2		Apa 3		Apa 4	
	Doza 2	Doza 5	Doza 2	Doza 5	Doza 2	Doza 5	Doza 2	Doza 5
S_r	0,042	0,537	0,757	1,32	1,99	0,57	0,748	1,322
S	0,204	0,732	0,573	1,15	1,41	0,75	1,735	1,15
ϵ_R (%)	3	1,74	4,8	1,4	4,1	2	1,4	0,9
R	0,9487	0,9486	0,9486	0,9486	0,9486	0,9586	0,9486	0,9486

Tabelul 45. Parametrii statistici care descriu exactitatea și precizia modelului de calcul ales pentru determinarea unuia dintre următorii trei parametri, care descriu procesul de preoxidare a compușilor organici din apele de suprafață: grad de încărcare organică (exprimată prin cantitatea de carbon organic total), doza de dioxid de clor aplicată, timp de contact, în funcție de valoarea celorlalte doi parametri.

Parametru statistic	Apa 1		Apa 2		Apa 3		Apa 4	
	Doza 2	Doza 5	Doza 2	Doza 5	Doza 2	Doza 5	Doza 2	Doza 5
S_f	1,14	1,29	2,37	1,34	1,19	1,71	0,77	0,71
S	1,07	1,13	1,53	1,16	1,09	1,30	0,88	0,84
ϵ_R (%)	4,8	1,2	3	1,7	4,6	1,9	1,6	0,9
R	0,9486	0,9486	0,9487	0,9487	0,9487	0,9484	0,9487	0,9487

Compararea parametrului determinat experimental cu valoarea reală se face uzual exprimând eroarea relativă (ϵ_R) care este raportul dintre eroarea absolută (ϵ_A) și valoarea reală.

$$\epsilon_R = (\mu - x) / \mu, \text{ unde } \mu = \text{valoarea reală (din calcul)}$$

$$x = \text{valoarea experimentală.}$$

Prin verificarea câtorva parametrii statistici se poate aprecia că modelele matematice alese sunt bune.



Capitolul 8. ON LUZI Ș TR B Ț G ALE

8.1. CONCLUZII GENERALE

Lucrarea are un caracter interdisciplinar și străbate mai multe domenii ale științei, cum ar fi:

- chimie analitică;
- chimie fizică;
- optimizare;
- inginerie chimică;
- matematică;
- informatică (soft-uri Microsoft Excel, Statistica 6.0)
- optimizare (verificarea gradului de adecvanță și aproximarea modelelor matematice în raport cu cele experimentale).

În lucrare s-au urmărit următoarele obiective:

1. Realizarea unei documentări bibliografice referitoare la sursele de apă de suprafață, la caracteristicile fizice, chimice și biologice ale acestora, caracteristici care influențează alegerea procesului tehnologic, de potabilizare.

Necesarul tot mai mare de apă a dus la utilizarea apelor de suprafață care oferă debite importante față de sursele subterane, dar de o calitate mai slabă.

Proprietățile apei în starea ei naturală nu satisfac de cele mai multe ori condițiile de calitate cerute de consumatori. Corectarea calităților apei, în vederea satisfacerii condițiilor impuse de diversele utilizări se realizează prin procedee de tratare, determinate de natura și starea de dispersie a substanțelor minerale și organice conținute în apă, substanțe care, după caz, trebuie total sau parțial eliminate.

2. Documentarea referitoare la tehnologii de dezinfecție a apelor de suprafață, la criteriile de alegere a dezinfectantului cel mai potrivit tipului de apă de suprafață, precum și la automatizarea și optimizarea proceselor tehnologice de tratare a apei în vederea potabilizării.

Pentru acest obiectiv s-au studiat 102 referințe bibliografice legate de tehnicile de dezinfecție utilizate în cadrul proceselor de potabilizare a apelor de suprafață, de automatizarea și optimizarea acestora.

Alegerea metodei și a compusului de dezinfecție este un proces complex și trebuie să se țină cont de mulți factori. Alegerea metodei de dezinfecție a apei este dictată de calitatea sursei de apă și de costurile necesare obținerii unei ape potabile care să îndeplinească condițiile de calitate impuse.

Calitatea apei brute afectează procesul de tratare și implicit costul apei. Evaluarea surselor alternative de apă trebuie să cuprindă nu numai analiza costurilor procesului de tratare ci și costurile legate de colectarea apei, transmiterea și distribuția ei. Locul unde se află sursa de apă față de uzina de tratare și punctul unde trebuie să ajungă apa tratată se reflectă în prețul apei.

Au fost descrise aici aplicarea compușilor clorigeni (dioxid de clor, clor) la tratarea apelor în scop potabil.

De asemenea, au fost prezentate trei procese tehnologice de tratare a apelor de suprafață în scop potabil, urmărind oxidarea compușilor organici din ape cu eliminarea probelemelor care apar în procesele clasice de tratare.

Acestea sunt:

- Tratarea apei de suprafață cu: pre- și post-tratare cu dioxid de clor;
- Tratarea apei de suprafață secvențial dioxid de clor și clor: preoxidare cu dioxid de clor și post-tratare cu clor.
- Tratarea apei de suprafață simultană cu dioxid de clor și clor: pre-tratare prin adaosul SIMULTAN de dioxid de clor și clor, urmată de post-tratare cu clor.

3. Prezentarea scopului determinărilor experimentale efectuate, alegerea și precizarea metodelor de investigare utilizate, a parametrilor mășurați. Prezentarea aparaturii și echipamentelor utilizate la efectuarea determinărilor experimentale.

În cadrul studiilor experimentale s-au determinat în principal următorii parametrii : concentrația clorului liber, concentrația clorului total, doza de clor, necesarul de clor, consumul de clor, turbiditate, concentrația dioxidului de clor rezidual, a cloritului și cloratului, încărcarea organică a probelor de apă (CCO-Mn), carbonul organic total (TOC), cantitatea de trihalometani rezultată în urma dezinfecției.

Parametrii mășurați în cadrul determinărilor experimentale sunt parametrii ce caracterizează operația de dezinfecție din cadrul proceselor de tratare a apelor de suprafață în scop potabil.

Sunt descrise metodele de investigare utilizate pentru determinarea parametrilor amintiți mai sus și de asemenea este prezentată aparatura utilizată și anume: pH-metru, turbidimetru, analizor automat de carbon organic total, spectrofotometru cu absorbție moleculară, gaz-cromatograf.

4. *Prezentarea și prelucrarea matematică a rezultatelor determinărilor experimentale efectuate. Determinarea expresiilor modelelor matematice ce caracterizează procesul de oxidare și separare a compușilor organici din apele de suprafață.*

Caracteristica cea mai importantă a unui model matematic este aceea de a putea reda corect interdependența variabilelor procesului în domeniul dorit. Astfel, dacă un model matematic corespunde acestei cerințe este indiferent dacă relațiile folosite în cadrul modelului au un substrat fizic sau sunt doar niște relații arbitrare dar care însă satisfac cerința amintită anterior.

Elaborarea unui model matematic statistic, implică efectuarea unor măsurători cu scopul acumulării de date experimentale suficiente pentru obținerea unui model utilizabil al procesului. Datorită acestei limitări, un model matematic statistic nu poate fi obținut în situația în care nu pot fi efectuate măsurători în sistemul pe care dorim să-l modelăm.

Elaborarea experimentală a modelului matematic, presupune obținerea datelor, prelucrarea lor statistică și interpretarea rezultatelor. Cum obținerea datelor experimentale este afectată de erori, în modelul experimental este introdusă o anumită incertitudine, fapt ce îi conferă un caracter probabilistic.

Prelucrarea matematică a datelor experimentale s-a realizat cu ajutorul programului Microsoft Excel, precum și Statistica 6.0.

Prezentarea și interpretarea determinărilor experimentale efectuate pentru probele de apă de suprafață

În cadrul determinărilor experimentale efectuate pentru apa de suprafață s-au urmărit:

- Investigarea pre-tratării și post-tratării cu dioxid de clor, atât separat cât și combinat, asupra oxidării avansate a compușilor organici dizolvați în ape de suprafață;
- Analiza fazei de preoxidare a fracțiunilor fulvică și humică separate din probele de apă de suprafață în funcție de dependența solubilității lor de pH;
- Determinarea influenței fazei de coagulare asupra consumului de dioxid de clor;
- Elaborarea unor scheme tehnologice de tratare a apelor de suprafață prin aplicarea secvențială și concurentă a dioxidului de clor și a clorului, a fazei de coagulare-decantare; stabilirea parametrilor determinați;

- Determinarea comparativă a compușilor halogenați volatili (trihalometani totali) formați prin utilizarea dioxidului de clor în procesele de tratare, comparativ cu utilizarea clorului.

Rezultatele determinarilor experimentale efectuate pentru apa de suprafață sunt prezentate în tabelele 1-43, și reprezentările grafice 1-104.

CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE:

1. INVESTIGAREA PROCESELOR DE OXIDARE AVANSATĂ CU DIOXID DE CLOR:
 - a). În urma preoxidării probelor de apă de suprafață cu diferite doze de dioxid de clor cuprinse între 1 – 6 mg ClO₂/l, încărcarea organică a probelor s-a redus cu 30 – 57 %, în funcție de încărcarea inițială a probelor și de doza de oxidant aplicată probelor;
 - b). consumul de dioxid de clor este dependent de doza introdusă precum și de încărcarea organică a probelor. Procesul de preoxidare decurge în două etape:
 - etapa rapidă, care are loc funcție de doza de oxidant, în primele 30 – 120 minute,
 - etapa lentă, în care consumul de dioxid de clor scade lent, în intervalul 2 – 24 ore.

Investigarea dependenței dintre concentrațiile reziduale ale dioxidului de clor și timpul de contact, a dus la obținerea unor dependențe liniare între cei doi parametri, pentru ambele faze (rapidă și lentă);
 - c). Din analiza concentrațiilor corespunzătoare timpilor de înjumătățire se observă că în primele 10 – 60 minute, funcție de conținutul organic din ape și doza introdusă, se consumă jumătate din cantitatea de dioxid de clor introdusă. Ulterior consumul este lent, fapt ce susține aprecierea că, procesul de preoxidare decurge în două etape;
 - d). Concentrațiile reziduale ale dioxidului de clor, după 24 ore de contact, sunt dependente de dozele introduse și de conținutul organic din ape (0,85 – 1,2 mg ClO₂/l). Dioxidul de clor remanent variază proporțional cu substanțele organice dizolvate, exprimate prin carbon organic total (TOC) sau consum chimic de oxigen (CCO-Mn);
 - e). Evoluția cloritului format este invers proporțională cu cea a dioxidului de clor consumat. Concentrațiile ionului clorit sunt maxime după 2 ore de la introducerea dioxidului de clor în apă. Evoluția cloritului are loc de asemenea în două etape:
 - etapa rapidă, în primele 2 ore,
 - etapa lentă, în care are loc și descompunerea lui parțială, până la 24 ore.

Pentru ambele etape s-au găsit dependențele liniare: concentrație clorit funcție de timp;

f). În cazul preoxidării cu dioxid de clor, nu se obțin compuși halogenați volatili, de tip trihalometani, decât în cantități foarte mici, și atunci, doar datorită impurităților dioxidului de clor utilizat (cantitatea de TTHM obținută este de maxim 0,9% din valoarea maxim admisă în apa potabilă VMA = 100 μg/l). **Dioxidul de clor** acționează ca un **agent de oxidare nu și de clorinare**, acesta fiind motivul pentru care aproape niciodată nu formează THM pe parcursul tratării apei.

2. ANALIZA FAZEI DE PREOXIDARE A FRAȚIUNILOR FULVICĂ ȘI HUMICĂ SEPARATE DIN PROBELE DE APĂ DE SUPRAFAȚĂ, ÎN FUNCȚIE DE DEPENDENȚA SOLUBILITĂȚII LOR DE pH:

a). Prin studierea comportării acizilor humici și fulvici separați din probele de apă luate în lucru, se observă că oxidarea materiei organice naturale conținută în apele de suprafață se datorează în special fracției fulvice și, în mai mică măsură fracției humice. De ex. pentru probele de apă de suprafață luate în lucru 1,2,3 și 4 la tratarea cu aceeași doză de 2 mgClO₂/l s-a observat că la preoxidarea apei brute încărcarea organică se reduce cu 25 – 34%, iar în ceea ce privește fracția fulvică, reducerea este de 20 – 25,5%, pe când la fracția humică reducerea este de 5,9 – 8,5%.

b). Consumul de dioxid de clor a fost de aproximativ 1 mg/l pentru fracția humică și de până la 2 mg/l pentru fracția fulvică, după 1 oră de la adaosul de dioxid de clor. Pentru ambele fracții s-au determinat două etape de reacție:

- o etapă rapidă în primele 15 – 60 minute de contact, când 40 % din oxidant este consumat de acizii fulvici și 18 % de acizii humici;
- o etapă lentă, de până la 24 ore, când dioxidul de clor rămas este consumat în totalitate.

Din compararea dependențelor liniare timp de contact – dioxid de clor rezidual pentru probele de ape inițiale și cele corespunzătoare fracției fulvice, rezultă aceeași concluzie cum că această fracțiune (cea fulvică) este în principal subiectul oxidării;

c). Formarea cloritului reprezintă aproape 75 % din doza inițială de dioxid de clor, după 24 ore de contact;

d). Analiza dependenței dintre concentrațiile reziduale ale dioxidului de clor, concentrația cloritului și timpul de contact, a dus la obținerea unor dependențe liniare între cei doi parametri $C = f(T)$, pentru ambele faze (rapidă și lentă).

3. INFLUENȚA FAZEI DE COAGULARE ASUPRA CONSUMULUI DE DIOXID DE CLOR:

a). Treapta de coagulare implică o reducere a consumului de dioxid de clor funcție de încărcarea organică a apei și timpul de contact. Astfel:

- după 2 ore de contact, reducerea consumului de dioxid de clor în cazul apelor studiate, la care s-a aplicat treapta de coagulare și apoi tratare cu dioxid de clor, față de aceleași ape care au fost tratate direct cu dioxid de clor, este de 5 – 23 % pentru cele 4 tipuri de ape;
- după 24 ore de contact, reducerea este semnificativă, de 10 – 65 %.

b). Treapta de coagulare are un efect pozitiv și asupra reducerii încărcării organice ca urmare a coagulării urmate de oxidarea avansată cu dioxid de clor, comparativ cu tratarea apelor fără treaptă de coagulare-decantare: între 70,9 – 82,3% în cazul aplicării treptei de coagulare, și de 54,4 – 76% în cazul apelor fără treaptă de coagulare;

c). Turbiditatea apei, este un alt indicator mult îmbunătățit prin aplicarea coagulării apelor de suprafață. Astfel, coagularea duce la scăderea turbidității apei cu 90,5 – 93,5%.

Toate ecuațiile modelelor matematice experimentale au avut un coeficient de regresie apropiat de 1.

Determinarea expresiilor modelelor matematice ce caracterizează procesul de oxidare și separare a compușilor organici din apele de suprafață.

În cadrul acestui capitol sunt prezentate relațiile de interdependență dintre principalii parametri determinați în cadrul determinărilor experimentale, parametri ce caracterizează procesele de dezinfecție a apelor de suprafață. Relațiile prezentate au fost obținute utilizând programul Microsoft Excel și reprezintă ecuațiile modelelor matematice deduse în capitolul 5, **determinările experimentale fiind efectuate în domeniul de timp cuprins între 10 minute și 24 ore de contact.**

Utilizând programul Statistica 6.0 au fost reprezentate tridimensional dependențele dintre parametrii caracteristici procesului de oxidare a compușilor organici din apele de suprafață, determinați experimental în capitolul 5. De asemenea au fost deduse cu ajutorul aceluiași program și ecuațiile matematice corespunzătoare suprafețelor tridimensionale, ecuații care reprezintă de fapt relațiile de interdependență dintre acești parametri. Aceste relații de dependență sunt:

- Gradul de reducere a încărcării organice funcție de doza de dioxid de clor aplicată și de timpul de contact, pentru fiecare tip de apă de suprafață luată în lucru;

- Gradul de reducere a carbonului organic total funcție de doza de dioxid de clor aplicată și de timpul de contact, pentru fiecare tip de apă de suprafață luată în lucru.
- Eficiența schemelor de tratare propuse din punct de vedere al reducerii încărcării organice precum și a cantității de trihalometani (nedoriți) formați.

Toate aceste relații de interdependență dintre parametrii ce caracterizează procesele de dezinfecție a apelor de suprafață obținute prin elaborarea modelelor matematice experimentale prezentate în cap. 5 și 6 pot fi de **real folos** cercetărilor și inginerilor care lucrează în domeniul tratării apelor în scop potabil. Prin utilizarea acestor relații și reprezentări grafice, se reduce numărul parametrilor caracteristici ce trebuie determinați experimental și prin acesta numărul determinărilor experimentale ce trebuie efectuate, se scurtează timpul necesar efectuării unei analize a procesului tehnologic și găsirii soluției optime pentru rezolvarea problemelor care pot apărea în exploatare.

5. Testarea performanțelor modelelor matematice experimentale obținute.

Utilizând programul Statistica 6.0 s-au realizat reprezentările tridimensionale din capitolul 6, cu ajutorul cărora s-au determinat modelele matematice care sunt ecuațiile de aproximare a suprafețelor prin regresie neliniară, selectând modelul de aproximare *Quadrat Surface*, coeficientul de încredere setat la introducerea variabilelor fiind de 95 %.

Pentru a verifica modelele matematice obținute, se determină experimental valorile parametrilor asociați cu variabilele x , y , și z (altele decât cele cu ajutorul cărora s-a construit modelul matematic).

Determinarea valorilor pentru parametrul asociat variabilei z din modelele matematice se face prin introducerea valorilor corespunzătoare pentru parametrii asociați variabilelor x și y în programul de rezolvare a ecuațiilor matematice. Acestea calculează pe baza ecuațiilor suprafețelor, valoarea corespunzătoare pe suprafață, a parametrului asociat variabilei z .

Pe baza valorilor experimentale obținute pentru parametrii asociați variabilelor x și y se calculează pentru fiecare din dependențele considerate, valoarea parametrului asociat variabilei z de pe suprafață, notat z calculat. Aceste date se compară cu cele obținute experimental.

Pentru aceste valori calculate și experimentale se calculează: abaterea standard, dispersia și coeficientul de corelare, precum și eroarea relativă.

Pentru toate cazurile în care s-au verificat modelele experimentale obținute, valorile coeficienților de corelare s-au apropiat de valoarea 1.

Prin utilizarea acestor relații se reduce numărul parametrilor caracteristici ce trebuie determinați experimental și prin acesta numărul determinărilor experimentale ce trebuie efectuate, se scurtează timpul necesar efectuării unei analize a procesului tehnologic și găsirii soluției optime pentru rezolvarea problemelor care pot apărea în exploatare.

6. Propunerea unor procese tehnologice pentru oxidarea compușilor organici din apele de suprafață cu eliminarea problemelor care apar în procesele clasice de tratare. Prezentarea schemelor proceselor tehnologice propuse.

În propunerea procesului tehnologic de potabilizare a apelor de suprafață s-a luat în considerare ca sursă de apă de suprafață apa râului Bega.

Procesul tehnologic de potabilizare a apei de suprafață care prezintă variații sezoniere ale turbidității, culorii, gustului și mirosului cuprinde următoarele faze: trecerea apei peste grătare, dezinfecție primară, coagulare, decantare, filtrare, dezinfecție.

În lucrare sunt propuse trei scheme tehnologice de tratarea apei de suprafață, care prevăd o pre- și post-tratare cu dioxid de clor singur, respectiv în combinație cu clorul, prin adaos secvențial, respectiv simultan. **Adaosul simultan al celor doi reactivi are caracter inovativ în schema de tratare propusă.**

Contribuțiile originale în realizarea acestei teze de doctorat constau în analiza unor aspecte necercetate privind procesele unitare de preoxidare, coagulare și postoxidare și propunerea a trei scheme tehnologice de tratarea apelor de suprafață, caracterul de noutate avându-l adaosul simultan de dioxid de clor și clor la faza de pretratare.

În cazul studiilor legate de dezinfecția apelor de suprafață pe baza corelărilor observate între concentrația dioxidului de clor, încărcarea organică a probelor de apă și cantitatea de trihalometani rezultată, s-a apreciat dezinfecția apei.

Cele trei scheme tehnologice propuse care au în comun fazele de preoxidare cu dioxid de clor și coagulare sunt:

I) preoxidare cu dioxid de clor - coagulare - tratare cu dioxid de clor;

II) preoxidare cu dioxid de clor - coagulare - tratare cu clor;

III) preoxidare combinată bioxid de clor și clor, introdusi simultan – coagulare – tratare cu clor.

Pe baza determinărilor experimentale s-a demonstrat că:

I). prima tehnologie propusă (I) prevede pre- și post-oxidarea cu dioxid de clor.

Din dependențele $\text{ClO}_2 = f(t)$, se observă că în acest caz, al pre- și postoxidării cu dioxid de clor, se obțin aceleași dependențe ca și în cazul preoxidării cu dioxid de clor, de ex.

- pentru doza de 3 mgClO₂/l : $y = -0,1793\ln(x)+1,8825$, R= 0,9822
- pentru doza de 1 mgClO₂/l preoxidare și 2 mg ClO₂/l postoxidare : $y = -0,1864\ln(x) + 1,4247$, R = 0,9878.

Se observă că procesul de oxidare decurge în două etape, așa cum s-a prezentat la investigarea preoxidării cu dioxid de clor a apleor de suprafață:

- etapa rapidă, care are loc, funcție de doza de oxidant în primele 30 - 60 minute;
- etapa lentă, în care consumul de dioxid de clor scade lent în intervalul 1 – 24 ore.

Se obțin dependențe liniare, concentrație dioxid de clor rezidual funcție de timp, atât pentru faza rapidă cât și pentru etapa lentă.

Formarea cloritului, unul din produșii secundari ai tratării cu dioxid de clor, este de asemenea, un proces în două etape, una rapidă, urmată de etapa lentă de formare a cloritului, etape descrise pe larg la preoxidarea compușilor organici din apele de suprafață.

Tehnologia (I) permite :

- Preoxidarea compușilor organici conținuți în probele de apă de suprafață, cu doze minime de dioxid de clor 1,0 – 2,0 mg ClO₂/l ;
- Separarea materiei organice prin coagulare, decantare, simultan cu continuarea fazei de preoxidare ;
- Continuarea oxidării în faza de post-tratare și asigurarea valorilor reziduale necesare pentru dioxidul de clor, după stocarea apei timp de 24 ore (0,1 – 0,3 mg/l);
- Formarea unor concentrații minime de trihalometani totali : 1,1 – 1,3 μg/l.

II). Pentru cea de-a doua tehnologie propusă (II) s-a folosit tratarea combinată a probei de apă de suprafață: dioxid de clor și clor, adăugate secvențial (preoxidare cu dioxid de clor și post-tratare cu clor).

Studiind evoluția dioxidului de clor rezidual cât și a cloritului format, funcție de timpul de contact s-au obținut aceleași ecuații logaritmice pentru procesul în ansamblu, ca și în cazul preoxidării cu dioxid de clor, prezentate în primul capitolul studiat experimental.

Urmărind reducerea cloritului, produs secundar obținut în urma oxidării compușilor organici din apă, prin adaos de clor, la post-tratare, se observă că în timp (până la 10 zile) cloritul se reduce cu 88,3% la un adaos de 8 mgCl₂/l, respectiv cu 37,1% în cazul adaosului a 4 mgCl₂/l.

Ca urmare a adaosului de clor în schema de tehnologie propusă (II) se obține clor rezidual. Urmărind evoluția clorului rezidual se observă că aceasta scade în timp, el acționând asupra reducerii cloritului format în urma preoxidării cu dioxid de clor.

Tehnologia (II) permite :

- Preoxidarea compușilor organici conținuți în probele de apă de suprafață;
- Separarea materiei organice prin coagulare, decantare, simultan cu continuarea fazei de preoxidare;
- Reducerea concentrației ionilor clorit formați ca și produși secundari ai oxidării cu dioxid de clor, funcție de doza de clor aplicată, putând ajunge până la îndepărtare de 88,3%;
- Formarea de trihalometani totali : 12,7 – 18,6 $\mu\text{g/l}$, datorită clorului introdus care reacționează cu materia organică rămasă în proba de apă preoxidată și coagulată-decantată.

III). Pentru cea de-a treia tehnologie propusă (III) s-a aplicat TRATAREA SIMULTANĂ a probei de apă de suprafață **cu dioxid de clor și clor**, la pretratare, urmată de adaosul de clor la post-tratare.

Tehnologia (III) permite :

- Un consum mai redus de dioxid de clor, de 75% comparativ cu schema tehnologică I, și respectiv, schema tehnologică II ;
- Randamentul de reducere a cloritului comparativ cu schema tehnologică II, este, **pentru aceleași doze aplicate la post-tratare**, de 94,4%, comparativ cu 37,1% pentru schema tehnologică II (sau chiar 88,3 în cazul unei doze duble la post-tratare) ;
- Cantitatea de trihalometani formată este mai mică decât în cazul schemei tehnologice II, însă mai mare decât în cazul schemei I (5,3 $\mu\text{g/l}$ față de 18,6 $\mu\text{g/l}$ pentru schema II și 1,1 $\mu\text{g/l}$ pentru schema I);
- Dioxidul de clor fiind introdus în cantitate mai mică decât la studiul preoxidării compușilor organici, încărcarea organică rezultată prin această tehnologie este mai mare decât în cazul utilizării doar a dioxidului de clor, însă mai mică decât în cazul utilizării secvențiale a dioxidului de clor și a clorului, pentru aceeași proba de apă de suprafață.

Gradele de reducere a încărcării organice prin cele trei tipuri de tehnologii aplicate sunt :

- ▶ pentru schema I : 92,1 %
- ▶ pentru schema II : 60,4 %
- ▶ pentru schema III : 80,1 %

Tabelul 46. Valorile parametrilor caracteristici urmăriți în timpul tratării apelor de suprafață cu cele trei scheme tehnologice propuse.

Tipul tratării propuse	Grad reducere	TTHM ($\mu\text{g/l}$)
------------------------	---------------	--------------------------

	încărcare organică (%)	
Schema I (pre- și postoxidare cu ClO_2)	92,1	1,1
Schema II (preoxidare cu ClO_2 și post-tratare cu Cl_2)	60,4	18,6
Schema III (pretratare cu ClO_2 și Cl_2 simultan, post-tratare cu Cl_2)	80,1	5,3

Utilizând programul Statistica 6.0 s-a realizat reprezentarea comparativă a eficienței celor trei scheme tehnologice propuse de tratare apelor de suprafață din punct de vedere al reducerii conținutului de materie organică din apă, cât și al conținutului de trihalometani din apa rezultată din proces, compuși nedorți în apa potabilă.

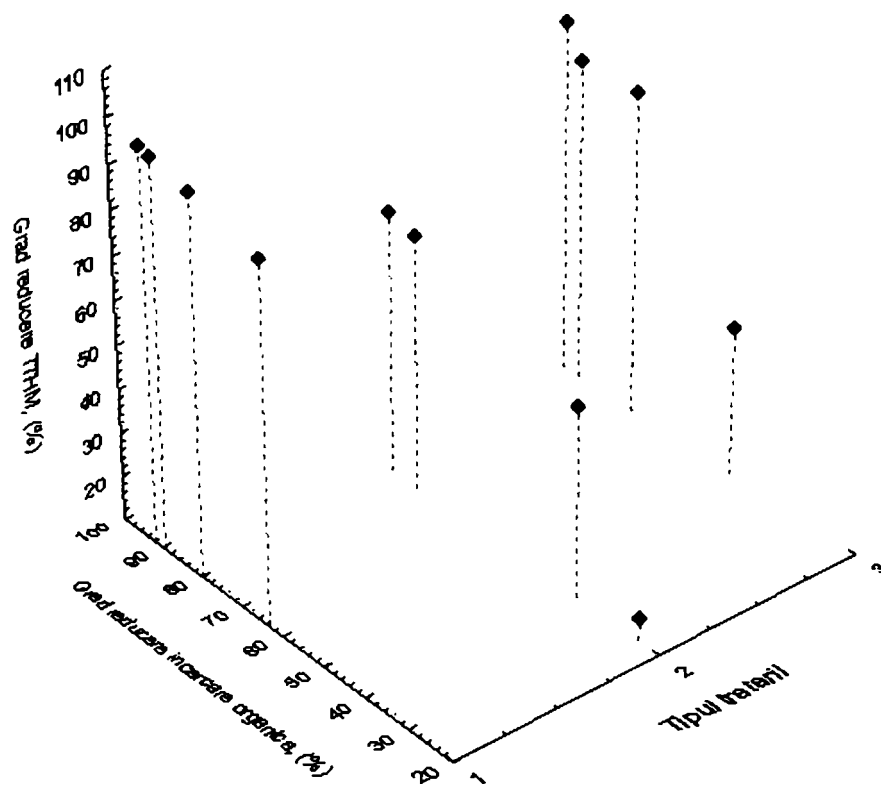


Figura 104. Eficiența tipului de tratare propusă din punct de vedere a formării compușilor secundari THM nedorți și a reducerii încărcării organice a probelor de apă de suprafață.

Din analiza datelor obținute prin testarea celor trei scheme tehnologice propuse, se observă că **schema III**, cea cu caracter inovator, are randamente cuprinse între celelalte două, asigurând atât

reducerea cloritului, cât și o cantitate cât mai mică de trihalometani, produși secundari care cancerigeni fiind, se doresc a nu fi prezenți în apa potabilă.

Avantajul acestei scheme de tratare constă în oxidarea avansată a compușilor organici cu un consum redus de dioxid de clor, reducerea cloritului format ca urmare a adaosului de dioxid de clor, prin tratare cu clor, și în același timp se obțin cantități reduse de trihalometani, compuși de nedorit în apa potabilă.

În perspectiva evoluției tehnologiilor de tratare a apelor în scop potabil în România, se poate aprecia ca fezabilă introducerea și a altor reactivi clorigeni, cum sunt dioxidul de clor, cloraminele, pentru modernizarea tehnologiilor existente, în acord cu normele impuse de Uniunea Europeană.

BIBLIOGRAFIE:

1. Agachi, Ș., AUTOMATIZAREA PROCESELOR CHIMICE, *Casa Cărții de Știință, Cluj Napoca, 1994.*
2. Alternative Disinfectants and Oxidants, *EPA Guidance Manual, Office of Water (4607), 815-R-99-014, april, 1999.*
3. Amaral, O.C., Otero, R., Grimalt, J.O., Albaiges, J., VOLATILE AND SEMI-VOLATILE ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN TAP AND RIVERINE WATERS IN THE AREA OF INFLUENCE OF A CHLORINATED ORGANIC SOLVENT FACTORY, *Water Research, vol. 30, no. 8, pp. 1876-1884, 1996.*
4. Arvanitidou, M., Constantinidis, T.C., Katsouyannopoulos, V., SEARCHING FOR *ESCHERICHIA COLI* O157 IN DRINKING AND RECREATIONAL WATERS IN NORTHERN GREECE, *Water Research, vol. 30, no. 2, pp. 493-494, 1996.*
5. J. Hem, L., Efraimsen, H., ASSMILABLE ORGANIC CARBON IN MOLECULAR WEIGHT FRACTIONS OF NATURAL ORGANIC MATTER, Oslo, Norway, *Water Research, vol. 35, no. 4, pp. 1106-1110, 2001.*
6. Rittman, D., Ph.D., P.E., Tarquin, A., El Paso, TEXAS, IMPACT OF MIXING CHLORINE WITH CHLORINE DIOXIDE IN TTHM FORMATION IN DRINKING WATER
7. Narkis, N., Offer, R., Linenberg, E., Betzer, N., WASTE WATER DISINFECTION BY CHLORINE DIOXIDE, *Sixth Conference on Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, May 3-8, 1987 Oak Ridge, Tennessee.*
8. Judd, S.J., Hillis, P., OPTIMISATION OF COMBINED COAGULATION AND MICROFILTRATION FOR WATER TREATMENT, Bedfordshire, UK, *Water Research, vol. 35, no. 12, pp. 2895-2904, 2001.*
9. Ivancev-Tumbas, I., Dalmacija, B., Novi-Sad, Yugoslavia, EFFECTS OF COAGULATION PROCESSES ON ALDEHYDES FORMATION IN GROUNDWATER TREATED WITH COMMON OXIDATIVE AGENTS, *Water Research, vol. 35, no. 16, pp. 3950-3958, 2001.*
10. Veschetti¹, E., Citti¹, G., Ottaviani¹, M., Belluati², M., Italy, WATER DISINFECTION WITH ClO₂ AND NaClO: A COMPARATIVE STUDY IN PILOT-PLANT SCALE, *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry, ISSN:1579-4377.*
11. Boulay, N., Edwards, M., Blacksburg, USA, ROLE OF TEMPERATURE, CHLORINE AND ORGANIC MATTER IN COPPER CORROSION BY-PRODUCT RELEASE IN SOFT WATER, *Water Research, vol. 35, no. 3, pp. 683-690, 2001.*

12. Characklis, W.G., Marshall, K.C., eds. *Biofilms*, Wiley, J., and Sons, Inc., New York, 1990.
13. Newlove, J., Miller, J., Ph.D., Simpson, G. D., Ph.D., THM CONTROL OVER CHLORINE DIOXIDE, *China Water Treatment Chlorine Dioxide Website, Vulcan Performance Chemicals, 2001*
14. Hallam, N.B., West, J.R., Forster, C.F., Powell, J.C., Spencer, I., Severn Trent Water Ltd., U.K., THE DECAY OF CHLORINE ASSOCIATED WITH THE PIPE WALL IN WATER DISTRIBUTION SYSTEMS, *Water Research, vol. 36, pp. 3479-3488, 2002.*
15. Nowack, B., Urs von Gunten, Switzerland, DETERMINATION OF CHLORATE AT LOW ug/l LEVELS BY ION-CHROMATOGRAPHY WITH POSTCOLUMN REACTION, *Journal of Chromatography, 1999.*
16. Niquette, P., Servais, P., Savoie, R., Brussels, Belgium, BACTERIAL DYNAMICS IN THE DRINKING WATER DISTRIBUTION SYSTEM OF BRUSSELS, *Water Research, vol. 35, no. 3, pp. 675-682, 2001.*
17. Villanueva, C.M., Kogevinas, M., Grimalt, J.O., Spain, HALOACETIC ACIDS AND TRIHALOMETHANES IN FINISHED DRINKING WATERS FROM HETEROGENEOUS SOURCES, *WATER RESEARCH, vol. 37, pp. 953 – 958, 2003.*
18. Chiriac, D., Humă, C., Tudor, C., IMPACTUL SOCIO-ECONOMIC AL APEI ASUPRA CALITĂȚII VIEȚII POPULAȚIEI DIN ROMÂNIA
19. Henderson, R., Carlson, K., Gregory D., Colorado, USA, THE IMPACT OF FERROUS ION REDUCTION OF CHLORITE ION ON DRINKING WATER PROCESS PERFORMANCE, *Water Research, vol. 35, no. 18, pp. 4464-4473, 2001.*
20. Volk, C.J., Hofmann, R., Chauret, C., Gagnon, G.A., Ranger, G., Andrews, R.C., DISINFECTION IMPLEMENTATION OVER CHLORINE DIOXIDE. EFFECTS ON WATER QUALITY IN DISTRIBUTION SYSTEM, OVER TREATMENT MODIFICATIONS, *Journal Environmental Engineering Science, 1:323-330, (2002).*
21. SULFIDE ODOR CONTROL WITH CHLORINE DIOXIDE, *Vulcan Chemicals, 1-800-873-4898.* CYANIDE DESTRUCTION WITH CHLORINE DIOXIDE, *Vulcan Chemicals, 1-800-873-4898.*
22. Katz, A., Narkis, N., Haifa, Israel, REMOVAL OF CHLORINE DIOXIDE BY-PRODUCTS WITH FERROUS IRON (II), *Water Research Vol.35, no.1, pp. 101-108, 2001.*
23. J. van Leeuwen, WATER CHEMISTRY.
24. Coheci, V., Bogatu, C., Botău, D., Gheju, M., CONSIDERAȚII PRIVIND ELIMINAREA ÎNCĂRCĂRII ORGANICE DIN APELE DE SUPRAFAȚĂ PRIN TRATAREA CU CLOR ȘI DIOXID DE CLOR, 16 – 17 mai 1996, Arad, *Simpozion Științific, la Universitatea „Aurel Vlaicu”, ed. 3-a.*

25. Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Rhodes Trussel, R., STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, *American Public Health Association*.
26. Contreras, S., Rodriguez, F., Al Momani, Sans, C., Esplugas, S., CONTRIBUTION OF THE OZONATION PRE-TREATMENT TO THE BIODEGRADATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF 2,4-DICHLOROPHENOL, *Water Research*, vol. 37, pp. 3164-3171, 2003.
27. Doré, M., CHIMIE DES OXIDANTS ET TREATMENT DES EAUX, *Technique et documentation, Lavoisier, F 75384 Paris Cedex, 1989*.
28. Dossier-Berne, F., Panais, B., Merlet, N., Jadas-Hecart, A., Cauchi B., Legube, B., France, AUTOMATISATION DE LA MESURE DE LA DEMANDE EN CHLORE A LONG TERME D'EAUX TRAITÉES, *Water Research*, vol. 31, no. 3, pp 375-384, 1997.
29. Downing, B., Rondeau, B., Marckini, S., CHLORINE DIOXIDE PROVIDES SOLUTION FOR WASTE OIL REFINARY, *Proceedings of the Fifth International Symposium Chemical Oxidation Technology for Nineties – Nashville, USA, February 15-17, vol. 6, pp. 115-125, 1995*.
30. Doyle, T.J., Zheng, W., Cerhan, J.R., Hong C.P., Selbers, T.A., Kushi, L.H., Folsom, A.R., *Am.J.Publ.Health*, vol. 7, pp. 1168-1176, 1997.
31. Dukan, S., Levi, Y., Piriou, P., Guyon, F., Villon, P., DYNAMIC MODELLING OF BACTERIAL GROWTH IN DRINKING WATER NETWORKS, *Water Research* vol. 30, no. 9, pp. 1991-2002, 1996.
32. Ellenberger, C. S., WATER QUALITY IMPACTS OF PURE CHLORINE DIOXIDE PRETREATMENT AT THE ROANOKE COUNTY (VIRGINIA) WATER TREATMENT PLANT, VIRGINIA, USA, 7 dec. 1999.
33. Arsene, P., Nestorescu, A., ELEMENTE DE BIOCHIMIE ȘI TEHNICI DE LABORATOR ÎN CHIMIE, *Manual pentru licee cu profil de chimie-biologie și fizică-chimie, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1981*.
34. Coakley, J., Hodson, P.V., Heiningen, A.V., Cross, T., MFO INDUCTION IN FISH BY FILTRATES FROM CHLORINE DIOXIDE BLEACHING OF WOOD PULP, *Water Research*, vol. 35, no. 4, pp. 921-928, 2001.
35. Zacheus, O.M., Lehtola, M.J., Korhonen, L.K., SOFT DEPOSITS, THE KEY SITE FOR MICROBIAL GROWTH IN DRINKING WATER DISTRIBUTION NETWORKS, *Water Research*, vol. 35, no. 7, pp. 1757-1765, 2001.
36. Elleuet, C., Quentel, F., Madec, C.L., DETERMINATION OF CHLORINE DIOXIDE, CHLORITE AND CHLORATE BY INDIGO CARMINE METHODS IN NATURAL WATERS: STUDY OF INTERFERENCES, *Revista Sci. Eau*, 12 (3), pp. 561-575.

37. Fass, S., Dincher, M.L., Reasoner, D.J., Gatel, D., Block, J.C., FATE OF *ESCHERICHIA COLI* EXPERIMENTALLY INJECTED IN A DRINKING WATER DISTRIBUTION PILOT SYSTEM, *Water Research*, vol. 30, no. 9, pp. 2215-2221, 1996.
38. Guidance Manual, ALTERNATIVE DISINFECTANTS AND OXIDANTS, *Environmental Protection Agency, Office of Water, USA, aprilie, 1999.*
39. Harp, D., Klein, R.L., Schoonover, D.J., SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CHLORINE DIOXIDE, *Journal of American Water Works Association*, vol. 73, no. 7, pp. 387-388, 1981.
40. Hem, L.J., Efraimsen, H., Oslo, Norway, OPTIMISATION OF COMBINED COAGULATION AND MICROFILTRATION FOR WATER TREATMENT, *Water Research*, vol. 35, no. 4, pp. 1106-1110, 2001.
41. Hongve, D., Akesson, G., SEPCTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF WATER COLOUR IN HAZEN UNITS, *Water Research*, vol. 30, no. 11, pp. 2771-27775, 1996.
42. Huang, C., Liu, C.B., AUTOMATIC CONTROL FOR CHEMICAL DOSING IN LABORATORY-SCALE COAGULATION PROCESS BY USING AN OPTICAL MONITOR, *Water Research*, vol. 30, no. 8, pp. 1924-1929, 1996.
43. Iriarte, U., Alvarez-Uriarte, J.I., Lopez-Fonseca, R., Gonzalez-Velasco, J.R., TRIHALOMETANE FORMATION IN OZONATED AND CHLORINATED SURFACE WATER, vol. 1, pp. 57-61, 2003.
44. Itoh, S., Ikeda, D., Toba, Y., Sumitomo, H., Kyoto, Japan, CHANGES OF ACTIVITY INDUCING CHROMOSOMAL ABERRATIONS AND TRANSFORMATIONS OF CHLORINATED HUMIC ACID, *Water Research*, vol. 35, no 11, pp. 2621-2628, 2001.
45. Junli, H., Li, W., Li, L.X., Fun, S.R., Guangle, Y., DISINFECTION EFFECT OF CHLORINE DIOXIDE ON VIRUSES, ALGAE AND ANIMAL PLANKTONS IN WATER, *Water Research*, vol. 31, no. 3, pp.455-460, 1997.
46. Junli, H., Li, W., Nanqi, R., Fang, Ma Fang and Juli, DISINFECTION EFFECT OF CHLORINE DIOXIDE ON BACTERIA IN WATER, *Water Research*, no. 3, vol. 31, pp. 607-613, 1997.
47. Kalmbach, S., Mnz, W., Bendiger, B., Szewzyk, U., IN SITU PROBING REVEALS AQUABACTERIUM COMMUNE AS A WIDE SPREAD AND HIGHLY ABUNDANT BACTERIAL SPECIES IN DRINKING WATER BIOFILMS, *Water Research*, vol. 2, no. 34, pp. 575-581, 2000.
48. Laishun, Shi, THE INVESTIGATION OF CHLORINE DIOXIDE PURITY DETERMINED BY MODIFIED IODOMETRIC METHOD, *China Water Treatment Chlorine Dioxide Website, thesis,*

49. Lund, V., Ormerod, K., THE INFLUENCE OF DISINFECTION PROCESSES ON BIOFILM FORMATION IN WATER DISTRIBUTION SYSTEMS, *Water Research*, vol. 4, no. 29, pp. 1013-1021, 1995.
50. Monscvitz, J.T., Rexing, D.J., A PILOT STUDY OF CHLORINE DIOXIDE USE TO REDUCE TRIHALOMETHANES, *Journal American Water Works Association*, vol. 73, no. 2., 1981, pp. 94 – 97.
51. Nowack, B., Buchs, U., Kaiser, H., Urs von Gunten, Switzerland, NEW METHODS FOR DETERMINATION OF CHLORINE SPECIES IN DRINKING WATER
52. Pâslărașu, I., Teodorescu, M., Rotaru, C., ALIMENTĂRI CU APĂ, *Editura tehnică, București*, 1981.
53. Paxeus, N., ORGANIC POLLUTANTS IN THE EFFLUENTS OF LARGE WASTEWATER TREATMENT PLANTS IN SWEDEN, *Water Research*, vol. 30, no. 5, pp. 1115-1122, 1996.
54. Perju, D., AUTOMATIZAREA PROCESELOR TEHNOLOGICE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ, *IPTVT, Timișoara*, 1981.
55. Perju, D., AUTOMATIZAREA UTILAJULUI TEHNOLOGIC ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ, vol. I, *IPTVT, Timișoara*, 1983.
56. Perju, D., Șuta, M., Rusnac, C., ECHIPAMENTE DE AUTOMATIZARE PNEUMATICE DE JOASĂ PRESIUNE, *Editura Politehnica, Timișoara*, 2003.
57. Perju, D., Todincă, T., AUTOMATIZAREA PROCESELOR CHIMICE, *partea a II-a, UTT, Timișoara*, 1995.
58. Perju, D., Todincă, T., AUTOMATIZAREA UTILAJULUI TEHNOLOGIC ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ, vol. II, *IPTVT, Timișoara*, 1986.
59. Perju, D., Todincă, T., Barna, R., AUTOMATIZĂRI ȘI OPTIMIZĂRI ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ, *Lucrări de laborator, IPTVT, Timișoara*, 1990.
60. Perju, D., Geantă, M., Șuta, M., Rusnac, C., AUTOMATIZAREA PROCESELOR CHIMICE, *partea I-a, Editura Mirton, Timișoara*, 1998.
61. Todincă, T., Perju, D., Șuta, M., OPTIMIZĂRI ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ, vol. I, *Editura Mirton, Timișoara*, 1993.
62. Todincă, T., Perju, D., AUTOMATIZĂRI ȘI UTILIZAREA CALCULATOARELOR ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ, *IPTVT, Timișoara*, 1988.
63. Rahni, M., Legube, B., MECANISME DE LA PRECIPITATION DE L'ACIDE SALICILIQUE PAR COAGULATION PAR LE FER FERRIQUE, *Water Research*, vol. 30, no. 5, pp. 1149-1160, 1996.

64. Rice, M., NEW TECHNIQUES FOR CONTINUOUS CHEMICAL ANALYSIS IN THE PULP&PAPER INDUSTRY, *Department of Chemistry Division of Analytical Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.*
65. Rojanschi, V., CARTEA OPERATORULUI DIN STAȚII DE TRATARE A APELOR, *Editura Tehnică, București, 1996.*
66. S. Weinberg, H., Glaze, W. H., Carolina, USA, A UNIFIED APPROACH TO THE ANALYSIS OF POLAR ORGANIC BY-PRODUCTS OF OXIDATION IN AQUEOUS MATRICES, *Water Research, vol. 31, no.7, pp 1555-1572, 1999.*
67. Masschelein, W.J., Maingui, J.M., Kernoa, Th., Moal, M., Deternat, M., Pouillot, M., USE OF CHLORINE DIOXIDE FOR THE DISINFECTION OF TREATED WASTEWATER, *Proceeding of the 5th International Symposium Chemical Oxidation Technology for the Nineties-Nashville, USA, febr. 15-17, vol. 6, pp. 85-115, 1995.*
68. Monscivitz, J.T., Rexing, D.J., A STUDY OF CHLORINE DIOXIDE USE TO REDUCE TOTAL TRIHALOMETANES, *Journal of American Water Works Association, 73 (2), pp. 94-97, 1981.*
69. Long, W.B., Miller, F.R., Rosenblatt, A.A., Pilot-Study: THE USE OF HIGH PURITY, CHLORINE FREE CHLORINE DIOXIDE TO MINIMIZE TRIHALOMETHANES FORMATION, *Proceeding of the 5th International Symposium Chemical Oxidation Technology for the Nineties-Nashville, USA, febr. 15-17, vol. 6, pp. 126 - 133, 1995.*
70. Goehl, T.J., REVIEWS IN ENVIRONMENTAL HEALTH, 110, supplement 1, February, 2002.
71. Bakhir, V.M., DISINFECTION OF DRINKING WATER: PROBLEMS AND SOLUTIONS, *Drinking Water Magazine, no. 1, 2003.*
72. Sandu, M., STADIUL ACTUAL ȘI TENDINȚE ÎN RETEHNOLOGIZAREA UZINELOR DE APĂ ÎN LUME ȘI ÎN ROMANIA, *Sesiunea Științifică 27 septembrie, București, 1996.*
73. Standard Methods for Examination of Water and Wasterwater, AWWA, 19th, Washington DC 20005, 1995.
74. Stephenson, R.J., Duff, S.J.B., COAGULATION AND PRECIPITATION OF A MECHANICAL PULPING EFFLUENT – I. REMOVAL OF CARBON, COLOUR AND TURBIDITY, *Water Research, vol. 30, no. 4, pp. 781-792, 1996.*
75. Stockinger, H., Oemer, M.K., Heinzle, E., OZONATION OF WATEWATER CONTAINING N-MEITHYLMORPHOLINE-N-OXIDE, *Water Research, vol. 30, no. 8, pp 1745-1748, 1996.*
76. Swietlik, J., Raczyk-Stanislawiak, U., Bilozor, S., Ilecki, W., Nawrocki, J., Mickiewicz, A., Poznan, Polonia, ADSORBTION OF NOM OXIDATED WITH CHLORINE DIOXIDE, ON GAC, *Water Research, 2001.*

77. Trofin, P., ALIMENTĂRI CU APĂ, *Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983.*
78. Urs von Gunten, Switzerland, OZONATION OF DRINKING WATER: PART II. DISINFECTION AND BY-PRODUCTS FORMATION IN PRESENCE OF BROMIDE, IODIDE OR CHLORINE, *WATER RESEARCH vol. 37, pp.1469-1487, 2003.*
79. Uyguner, C.S., Hellriegel, C., Otto, W., Larive, C.K., CHARACTERIZATION OF HUMIC SUBSTANCES: IMPLICATION FOR TRIHALOMETHANE FORMATION, *vol. 6, pp. 1579-1586, 2004.*
80. Vulcan Chemicals, CHLORINE DIOXIDE FOR TREATMENT OF INDUSTRIAL AND MUNICIPAL POLLUTANTS, *Technical Data Sheet, 1-800-873-4898, USA, 1998.*
81. Vulcan Chemicals, Technical and Environmental Services, Technical Data Sheet, Chemical Dioxide Generator, USA, 1-800-873-4898, 2002.
82. Young, W.F., Horth, H., Crane, R., Ogden, T., Arnott, M., TASTE AND ODOUR THRESHOLD CONCENTRATION OF POTENTIAL POTABLE WATER CONTAMINANTS, *Water Research, vol. 30, no. 2, pp. 331-340, 1996.*
83. Zhang, S., Huck, P.M., REMOVAL OF AOC IN BIOLOGICAL WATER TREATMENT PROCESSES: A KINETIC MODELING APPROACH, *Water Research, vol. 30, no. 5, pp. 1195-1207, 1996.*
84. Ciucanu, I., CROMATOGRAFIA DE GAZE CU COLOANE CAPILARE, *Editura Academiei Române, București, 1990.*
85. Kallis, G., Butler, D., THE EU WATER FRAMEWORK DIRECTIVE: MEASURES AND IMPLICATIONS, *Water Policy, vol. 3, pp. 125-142, 2001.*
86. Ceaușescu, D., TRATAREA STATISTICĂ A DATELOR CHIMICO ANALITICE, *Editura Tehnică, București, 1973.*
87. Ceaușescu, D., UTILIZAREA STATISTICII MATEMATICE ÎN CHIMIA ANALITICĂ, *Editura Tehnică, București, 1982.*
88. World Health Organization – Guidelines for Drinking Water – Water Quality, 2nd Ed, 1993.
89. Coheci, V., și colab., BAZELE TEHNOLOGIEI CHIMICE, *vol. II, I.P. "Traian Vuia", Timișoara, 1964.*
90. Shi, L., THE INVESTIGATION OF CHLORINE DIOXIDE PURITY DETERMINED BY MODIFIED IODOMETRIC METHOD, *Shandong University, Jinan, China Water Treatment Chlorine Dioxide, 2003.*
91. Pinkernell, U., Bernd, N., Gallard, H., Urs von Gunten, METHODS FOR THE PHOTOMETRIC DETERMINATION OF REACTIVE BROMINE AND CHLORINE SPECIES WITH ABTS, *Water Research, vol. 34, no. 18, pp. 4343-4350, 2000.*

92. L. Froese Kenneth, Wolanski Alina, E. Hrudey Steve, Canada, FACTORS GOVERNING ODOROUS ALDEHYDE FORMATION AS DISINFECTION BY-PRODUCTS IN DRINKING WATER, *Water Research*, vol. 33, no. 6, pp. 1355-1364, 1999
93. Maloney, S.W., et al., OZONE – GAC FOLLOWING CONVENTIONAL U.S. DRINKING WATER TREATMENT, *J. AWWA*, 77 (2): 62, 1985.
94. Clesceri, L., Greenberg, A.E., Trussel, R.R., SELECTED PHYSICAL AND CHEMICAL STANDARD METHODS FOR STUDENTS, *American Public Health Association*, 1990.
95. Petca, Gh., **Chiș, D.**, UNELE ASPECTE PRIVIND COAGULAREA SUSPENSIILOR DIN APĂ CU SĂRURI DE ALUMINIU, *Sesiunea de Comunicări Științifice Studentești*, 19-20 mai 1995.
96. Petca, Gh., **Chiș, D.**, Putici, M., UTIZAREA UNOR REACTIVI ALCALINI LA POTABILIZAREA APELOR DE SUPRAFAȚĂ, *Sesiunea de Comunicări Științifice Studentești*, 19-20 mai 1995.
97. Petca, Gh., **Chiș, D.**, ELABORAREA UNEI TEHNOLOGII NEPOLUANTE DE DEDURIZARE A APELOR, *Sesiunea de Comunicări Științifice Studentești*, 19-20 mai 1995.
98. Bogatu, C., **Chiș, D.**, Vlaicu, I., Iovi A., Botau, D., Ursoiu, I., Andres, L., SOME ASPECTS CONCERNING CHLORINE AND CHLORAMINES ANALYSIS IN WATER BY USE OF DPD-FAS METHOD, *Proceedings of 11th Symposium on Analytical and Environmental Problems, Universitatea din Szeged, Ungaria*, pp. 116-120, ISBN 963 217 147 0 27 septembrie, 2004.
99. **Chiș, D.** Bogatu, C., Botau, D, Vlaicu, I., Moșoarcă, G., Negrea, P., Iovi, A., Zăparțan, M., SPECTROFOTOMETRIC ANALYSIS OF CHLORINE DIOXIDE IN WATER SOLUTIONS, *Buletinul Științific al Universității „Politehnica” din Timișoara, ROMANIA*, vol. 47(61), 1-2, 63- 65, 2002.
100. Bogatu, C., Vlaicu, I., **Chiș, D.**, Negrea, P., Iovi, A., INFLUENȚA INCARCĂRII ORGANICE DIN APE DE SUPRAFATA ASUPRA CONCENTRAȚIILOR COMPUSILOR CLORIGENI FORMATI PRIN TRATAREA LA BREAKPOINT, *Simpozion Aniversar “Mediul si Industria”, ECOIND – Academia Romana, Bucuresti, 29-31 Octombrie, 2003, volumul cu rezumate pag. 32, ISBN: 973-85841-9-1.*
101. Bogatu, C., Vlaicu, I., **Chiș, D.**, Negrea, P., Iovi, A., Andres, L., CONSIDERATII ASUPRA PROCESULUI DE CLORAMINARE APLICAT LA TRATAREA APELOR, *Simpozion Aniversar “Mediul si Industria”, ECOIND – Academia Romana, Bucuresti, 29-31 Octombrie, 2003, volumul cu rezumate pag. 49, ISBN: 973-85841-9-1.*
102. **Chiș, D.**, Bogatu, C., Botau, D., Vlaicu, I., CONFORT AMBIENTAL PRIN APLICAREA TEHNOLOGIILOR DE TRATARE CU BIOXID DE CLOR A POLUANTILOR TOXICI DIN

- APE. NOTA 1. TEHNONOLOGII PENTRU SINTEZA BIOXIDULUI DE CLOR, *Conferinta Nationala „Instalatii pentru Constructii si Confortul Ambiental”, Editia a 13-a, 22-23 Aprilie 2004, Timisoara, Romania, 22-23 Aprilie, p.204-211, 2004.*
103. **Chiş, D.**, Bogatu, C., Botau, D., Vlaicu, I., CONFORT AMBIENTAL PRIN APLICAREA TEHNOLOGIILOR DE TRATARE CU BIOXID DE CLOR A POLUANTILOR TOXICI DIN APE. NOTA 2. EXPERIMENTE DE TRATARE CU BIOXID DE CLOR SI CLOR, *Conferinta Nationala „Instalatii pentru Constructii si Confortul Ambiental”, Editia a 13-a, 22-23 Aprilie 2004, Timisoara, Romania, 22-23 Aprilie, p.204-211, 2004.*
104. **Chiş, D.**, Bogatu, C., Vlaicu, I., Iovi, A., Botau, D., Ursoiu, I., SINTEZA DIOXIDULUI DE CLOR ŞI DETERMINAREA SA PRIN METODE CHIMICE, *International Symposium on “Transboundary Pollution”, organized by Balkan Environmental Association – B.E.N.A. and University of Western Macedonia, Florina, Grece, 13-15 May, 2004, pag.11; sub tipar în Journal of Environmental Protection and Ecology, Bulgaria, in print, 2005.*
105. **Chiş, D.**, Mosoarca, G., Bogatu, C., Vlaicu, I., Iovi A., Botau, D., STUDII ASUPRA OXIDARII UNOR COMPUSI FENOLICI IN SOLUTII APOASE CU BIOXID DE CLOR, *Simpozionul Tinerii si cercetarea interdisciplinara, Timisoara, 23 septembrie, 2004.*
106. Bogatu, C., Gheju, M., Botau, D., Mosoarca, G., **Chiş, D.**, The Analysis of Adsorbable Organically Bound Chlorine from Water Samples by Pyrolysis Method, Part I. Determination of non- purgeable compounds, *Buletinul Ştiinţific al Universităţii „Politehnica” din Timişoara, ROMANIA, vol. 47(62), 2004, in print.*
107. C.Bogatu, M.Gheju, G.Mosoarca, L.Andres, **Chiş, D.**, The Analysis of Adsorbable Organically Bound Chlorine from Water Samples by Pyrolysis Method, Part II. Determination of purgeable compounds, 1,1,1-trichloroethane and tetrachloromethane, *Buletinul Ştiinţific al Universităţii „Politehnica” din Timişoara, ROMANIA, vol. 47(62),2004 in print.*
108. C.Bogatu, **Chis, D.**, Marsavina, D., Botau, D., Andres, L., Lungu, E., Pode, R., Bebeslea, A., TREATMENT OF GROUND WATER BY USE OF CHLORINE DIOXIDE, CHLORINE AND MONOCHLORAMINE, *Proceeding of 8th International Symposium on Interdisciplinary Regional Research, Hungary-Roumania-Serbia and Montenegro, Szeged, April 19-21, 2005.*
109. C.N. Bogatu, I. Vlaicu, Margareta Nicolau, **Chis, D.**, RESEARCHES OF CHLORINE REACTIONS WITH SOME ORGANIC COMPOUNDS IN PRESENCE OF AMMONIA IN WATER SOLUTIONS, *Proceedings of 6th International Symposium on Contamination in Central and East Europe, 1-4 September, 2004, Prague, Czech Republic.*
110. Carpi, M., Zufall, C., *LCGC North America, vol. 1, pp.60-66, 2003.*

111. Ceașescu, D., ANALIZA CHIMICĂ A APEI, *Editura Facla*, 1978.
112. Pietrzyk, D.J., Clyde, W.F., CHIMIE ANALITICĂ, *Editura tehnică, București*, 1989.
113. Degremont, WATER TREATMENT, *handbook, sixth edition*, 1991.
114. www.techteach.no/syslab/cascade_control/index.htm
115. www.techteach.no/syslab/first_order_system_time_delay/index.htm
116. www.techteach.no/syslab/second_order_system/index.htm
117. *** Directiva 98/83/EC, Official Journal of the European Communities, 1998.
118. *** Legea privind calitatea apei potabile 458/2002, Parlamentul României.
119. *** Normele de calitate pe care trebuie să le îndeplinească apele de suprafață utilizate pentru potabilizare, NTPA-013, Guvernul României, 2002.
120. *** Condiții tehnice de calitate apă de suprafață, STAS 4706-88.