

NAPREDNA OKSIDACIJA IN KAVITACIJA V POSTOPKIH PRIPRAVE PITNE VODE

Matej Čehovin, mladi raziskovalec
Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo,
Inštitut za zdravstveno hidrotehniko;
MAK CMC d. o. o.

Rogaška Slatina, 18.9.2015

UVOD

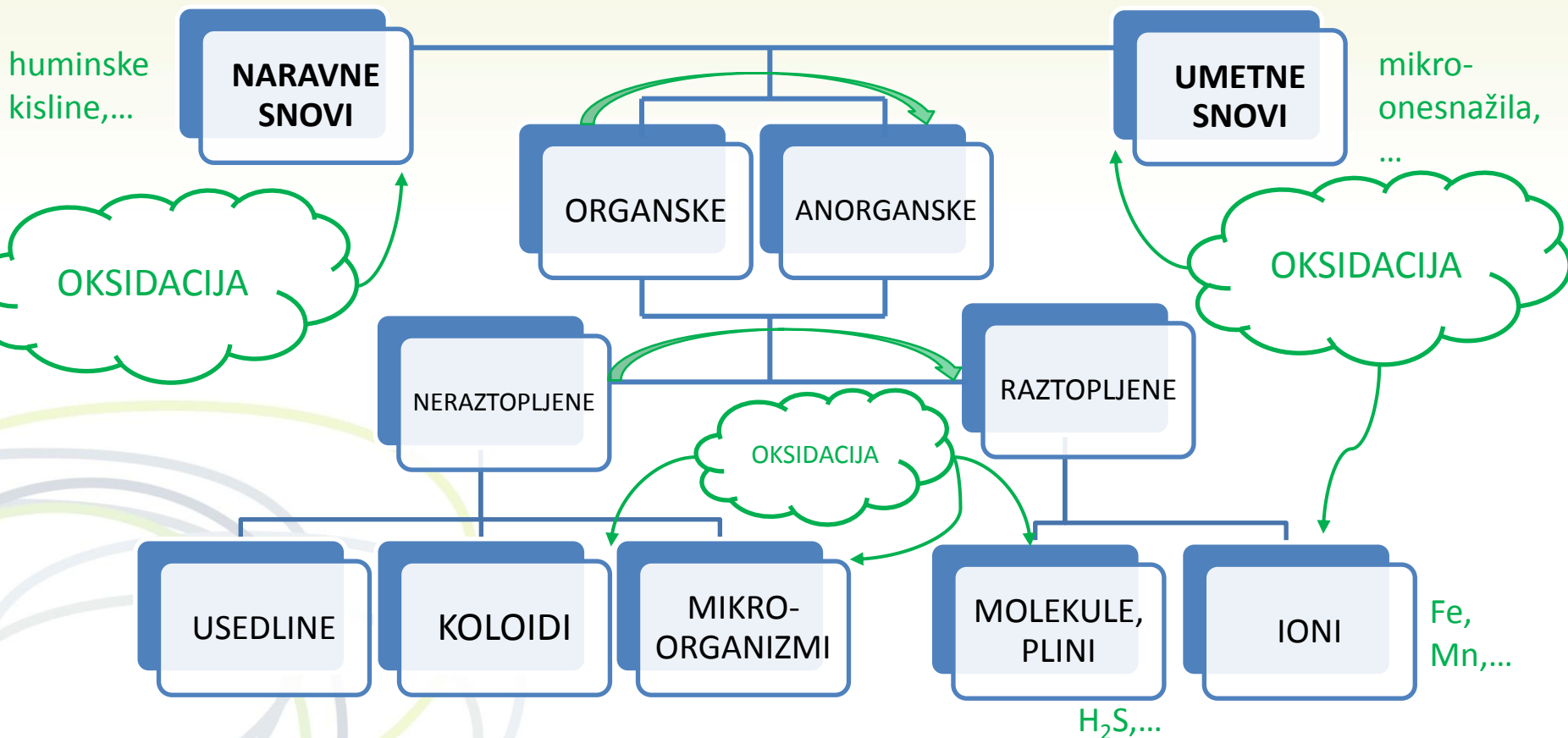
PREPLETENOST NARAVE, GRAJENEGA OKOLJA IN ČLOVEKOVE DEJAVNOSTI



UVOD

- snovi v naravi in grajenem okolju krožijo
- pitna voda = „brezbarvna, prozorna kapljevina, brez vonja in okusa“?
- organske snovi naravnega izvora (NOM) – opazen trend naraščanja koncentracij v virih pitne vode
- problematika organskih snovi umetnega izvora – zdravilne učinkovine, izdelki za osebno nego, industrija, kmetijstvo, promet,...

SESTAVA PITNE VODE IN OKSIDACIJSKI PROCESI

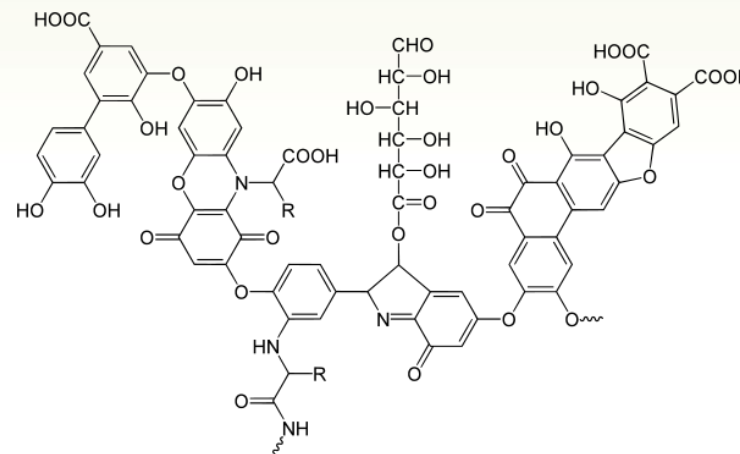


ORGANSKE SNOVI V PITNI VODI

Izvor	Nastanek	Nekateri predstavniki	Tipične konc.
Naravni	Kemijska in mikrobiološka razgradnja vegetacije in snovi v zemljinah, celični material vodnih organizmov, presnovni produkti μ -organizmov in višjih živali ...	Huminske, fulvinske kisline ... izraženo kot skupni oz. raztopljeni organski ogljik (TOC/DOC)	0,1–2 mg/L TOC podzemne vode, 1–20 mg/L TOC površinske vode
Antropogeni	Industrija, kmetijstvo, promet, medicina, izdelki za osebno nego,...	Topila, naftni derivati, sredstva za zaščito rastlin, detergenti, zdravilne učinkovine, hormoni ...	tisočinke do nekaj $\mu\text{g/L}$ (μ -onesnažila)
Oksidacija, dezinfekcija	Reakcije s klorom, klordioksidom, ozonom, vodikovim peroksidom	Trihalometani (THM), halogenirane očetne kisline (HAA), AOX, klorit, bromat ...	tisočinke do nekaj $\mu\text{g/L}$
Priprava, distribucija	Dodatki pri flokulaciji (organski polimeri), polimerni materiali v cevovodih, armaturah, embalaži ...	Polielektroliti, vinilkloridi, ftalati ...	tisočinke do nekaj $\mu\text{g/L}$

NARAVNE ORGANSKE SNOVI

- tipične predstavnice NOM so huminske kisline (TOC/DOC, spremenljiva sestava)
- predhodnice več kot 700 znanih stranskih produktov oksidacije oz. dezinfekcije (DBP) s klorom → npr. THM, ki so regulirani $< 100 \mu\text{g/L}$
- po smernicah EPA (1999) → zniževanje NOM potrebno najkasneje, ko TOC presega 2 mg/L ali pa potencial tvorjenja DBP presega $80 \mu\text{g/L}$ THM ali $60 \mu\text{g/L}$ HAA.



primer strukture huminskih kislin

UMETNE ORGANSKE SNOVI

- več milijonov različnih vrst snovi v uporabi
- prisotne v zelo nizkih (težko merljivih) koncentracijah
- „koktajl efekt“
- ...
- če so prisotne - kako jih odstranjevati iz virov pitne vode?

ODSTRANJEVANJE ORGANSKIH SNOVI IZ PITNE VODE

Tehnologija	Postopek	Vpliv na onesnažila	
		Koncentriranje / Izločanje	Razgradnja / Sprememba
Fizikalno – kemijsko čiščenje	Koagulacija, flokulacija, usedanje, plavljenje, filtracija/precejanje	X	
	Oksidacijski postopki		X
Adsorpcija	Aktivno oglje, posebni adsorbenti	X	
Ionska izmenjava	Ionski izmenjevalci (selektivni), alumosilikati, zeoliti	X	
Membranski postopki	UF, NF, RO	X	

ZAKAJ OKSIDACIJSKI POSTOPKI?

- tipična uporaba: odstranjevanje obarvanosti, vonja, okusa, oksidacija Fe^{2+} in Mn^{2+} v netopne oblike, razgradnja predhodnikov stranskih produktov dezinfekcije s klorom (THM, HAA, AOX), odstranjevanje umetnih organskih spojin – mikroonesnažil...
- nezaželene snovi v vodi razgrajujejo ali jih spreminjajo do mere, da se z ostalimi postopki lažje in bolje odstranjujejo
- dezinfekcija
- običajno niso samostojen postopek in se kombinirajo z ostalimi postopki priprave pitne vode (koagulacijo, flokulacijo, usedanjem, filtracijo, adsorpcijo...)

Primerjava oksidantov:

1. F_2 3,0 V
2. $\text{OH}\cdot$ 2,8 V
3. O_3 2,07 V
4. H_2O_2 1,8 V
5. OCl^- 1,49 V
6. Cl_2 1,36 V
7. ClO_2 1,27 V
8. O_2 (mol.) 1,23 V

OKSIDACIJSKI POSTOPKI

- izbira ustreznega oksidanta? ... odvisno od snovi, ki jo želimo oksidirati (TOC/NOM, kovinski ioni, μ -onesnažila...)
- ali snov reagira z določenim oksidantom? Kako, kaj so vmesni in stranski produkti (velja za vse)?
- ali obstaja alternativen postopek, oksidant ali kombinacija?
- uporaba klora v prisotnosti (naravnih) organskih snovi → oksidirani vmesni in stranski produkti lahko še bolj problematični (THM, HAA, AOX,...)
- potrebno odstranjevanje prebitkov, kjer so v količinah, ki presegajo dovoljene vrednosti

NAPREDNA OKSIDACIJA

Napredna oksidacija – AOP (*Advanced Oxidation Processes*):

- Lastnost AOP → vsi ti postopki potekajo ob prisotnosti hidroksilnih radikalov (OH•)
- Cilj AOP je doseči višjo stopnjo mineralizacije organskih snovi in/ali nastanek manj nezaželenih stranskih produktov oz. večjo (bio)razgradljivost
↓
to pa doseči hitreje, bolj popolno in pri nižjih koncentracijah posameznih reaktantov kot z uporabo klasičnih fizikalno-kemijskih postopkov ali drugih oksidantov.
- Prednosti AOP so predvsem v tem, da dosegajo visoke učinke že pri tlakih in temperaturah blizu normalnim pogojem (1 bar, 20 ° C).
- Že dobro uveljavljena v industriji (farmacevtska, mikroelektronika)

NAPREDNA OKSIDACIJA

Tvorjenje hidroksilnih radikalov ($\text{OH}\cdot$) dosegamo (našteti nekaj možnosti):

- s kombinacijo močnih oksidantov med seboj, npr. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$
- s kombinacijo močnih oksidantov in UV svetlobe, npr. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$
- s katalitsko oksidacijo (Fentonov postopek $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ali fotokatalitsko oksidacijo (TiO_2/UV))
- ...
- s hidrodinamično ali ultrazvočno kavitacijo

Izbira ustreznega AOP postopka je odvisna od vrste in koncentracij onesnažil ter splošnih fizikalno-kemijskih lastnosti in količine vode, ki jo je potrebno pripraviti.

NAPREDNA OKSIDACIJA

- Napredno oksidacijo lahko poenostavljeno ponazorimo z enosmerno kemijsko reakcijo, pri čemer z R ponazorimo reaktant - ciljno snov, običajno neko organsko onesnažilo:
 $\text{OH}\cdot + R \rightarrow$ oksidirane organske spojine, mineralizirane spojine
- Splošno za reakcije napredne oksidacije velja naslednje zaporedje:
organsko onesnažilo \rightarrow aldehidi \rightarrow karboksilne kisline \rightarrow ogljikov dioksid, voda, mineralne kisline, anorganski ioni (sulfati, nitrati, fosfati,...)
- Mineralizacija organskih spojin v vseh primerih ne poteče popolno. Stopnja mineralizacije je odvisna od vrste in koncentracije onesnažila ter koncentracije hidroksilnih radikalov in reakcijskega časa.

EKONOMIKA? ...izbrani primer

Odstranjevanje tetrakloroetilena z 200 $\mu\text{g/L}$ na 20 $\mu\text{g/L}$ iz vira pitne vode (Parsons, 2004); primerjava $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP in adsorpcije na aktivnem oglju (AC), 50 m^3/d :

- Upoštevanje stroškov investicije, vzdrževanja, porabe električne energije, kemikalij (H_2O_2), UV svetilk, stroškov menjave in odlaganja aktivnega oglja, porabe električne energije, stroškov del in analitike...

Strošek čiščenja:

$\sim 1,5 \text{ €/m}^3 \div \sim 2,0 \text{ €/m}^3$, aktivno oglje cca. 15 % cenejše – pred več kot desetletjem

- Napredna oksidacija je lahko ekonomsko konkurenčna.
- Ni zlatega pravila! Od primera do primera...
- Vedno je potrebno preučiti alternative, možne kombinacije in tehnologijo izbrati na osnovi koncentracij problematičnih onesnažil, količin/pretokov in ostalih fizikalno-kemijskih parametrov surove pitne vode.

KAVITACIJA

- *Cavitas* (Lat.) = praznina, votel, prazen prostor
- Kavitacija v vodi/kapljevini predstavlja ciklično rast, krčenje in končno sesedanje/implozija mehurčkov plina oz. vodne pare v tekoči fazi vode/kapljevini zaradi vpliva mehanskih sil.

Nastanek:

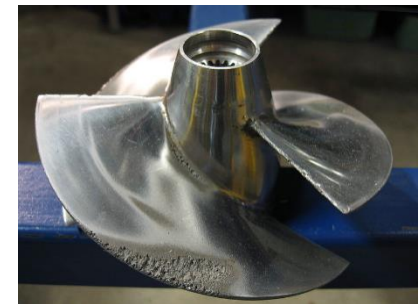
- Hidrodinamična – zaradi tlačnih razlik v toku kapljevine zaradi vpliva geometrije in povečane hitrosti toka – Venturijeve zožitve, zaslonke z odprtinami, ovire,...)
- Akustična – ultrazvok
- Optična – laser
- Delčna – “izstrelek, krogla, torpedo”

KAVITACIJA KOT POZNAN POJAV

- Transportni sistem vode in snovi v visokih rastlinah (drevesni ksilem)
- Razlog, da vodni sesalci v splošnem ne plavajo hitreje kot 10 m/s
- Ladijski propelerji
- Črpalke, ventili
- Industrijska uporaba – sinteza, razgradnja,...
- Medicinska uporaba (ledvični kamni, kozmetični saloni,...)
- “Pokanje” sklepov
- ...



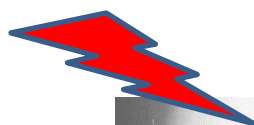
<http://en.wikipedia.org>
(cavitation, propeller)



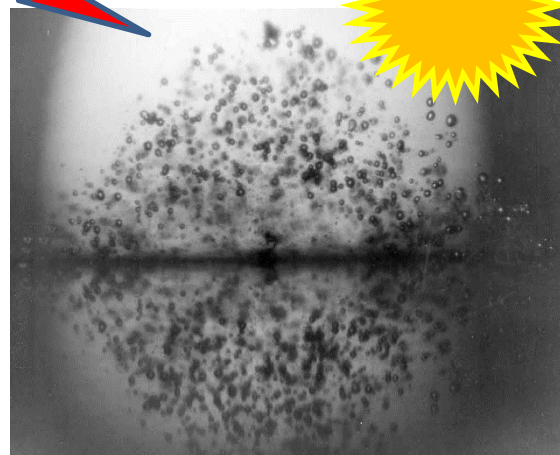
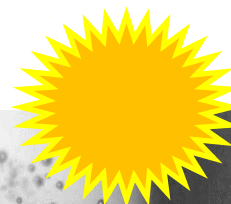
KAVITACIJA

- pri imploziji mehurčkov vodne pare lahko prihaja lokalno in za kratek čas (1–50 ms) do pojava izjemno visokih tlakov in temperatur

$P \approx 500 \div 5000 \text{ atm}$



$T \approx 1000 \div 5000 \text{ K}$



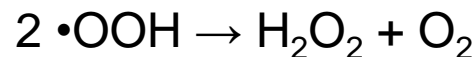
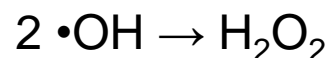
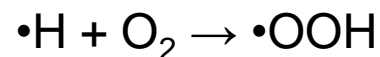
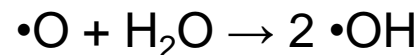
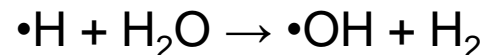
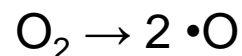
KAVITACIJA – UČINKI IN POSLEDICE V VODI

MEHANSKI:

- Intenzivni turbulentni pojavi, visoke strižne hitrosti, ekstremne pulzacije tlakov in hitrosti,
- uparjanje in kondenzacija tekoče faze kapljevine in raztopljenih snovi ter morebiti prisotnih reaktantov,
- energijske izgube – tlačne, toplotne,
- intenzivna difuzija in disperzija snovi v kapljevini,
- erozija, abrazija materialov,
- hrup,
- luminiscenca (tudi UV),...

KEMIJSKI - možen nastanek $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OOH}$ in H_2O_2 :

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \bullet\text{H} + \bullet\text{OH}$; termična disociacija vodne pare v kavitacijskem mehurčku



UPORABA KAVITACIJE PRI PRIPRAVI PITNE VODE

- vir oksidativnih radikalov
- mehanizem za izboljšanje masnega prenosa pri oksidacijskih postopkih
- hibridni postopek

HIDRODINAMIČNA KAVITACIJA – RAZISKAVE

- Raziskovalno delo na Inštitutu za zdravstveno hidrotehniko (UL, FGG)
- Sklopitev hidrodinamične kavitacije in naprednih oksidacijskih postopkov (H_2O_2/O_3 , H_2O_2/UV , O_3/UV)
- Oksidacija huminskih kislin kot vir organskega ogljika v pitni vodi → potenciali tvorjenja stranskih produktov naknadne oksidacije s klorom (simulirana dezinfekcija)



fotolitski AOP reaktor



generator
hidrodinamične
kavitacije

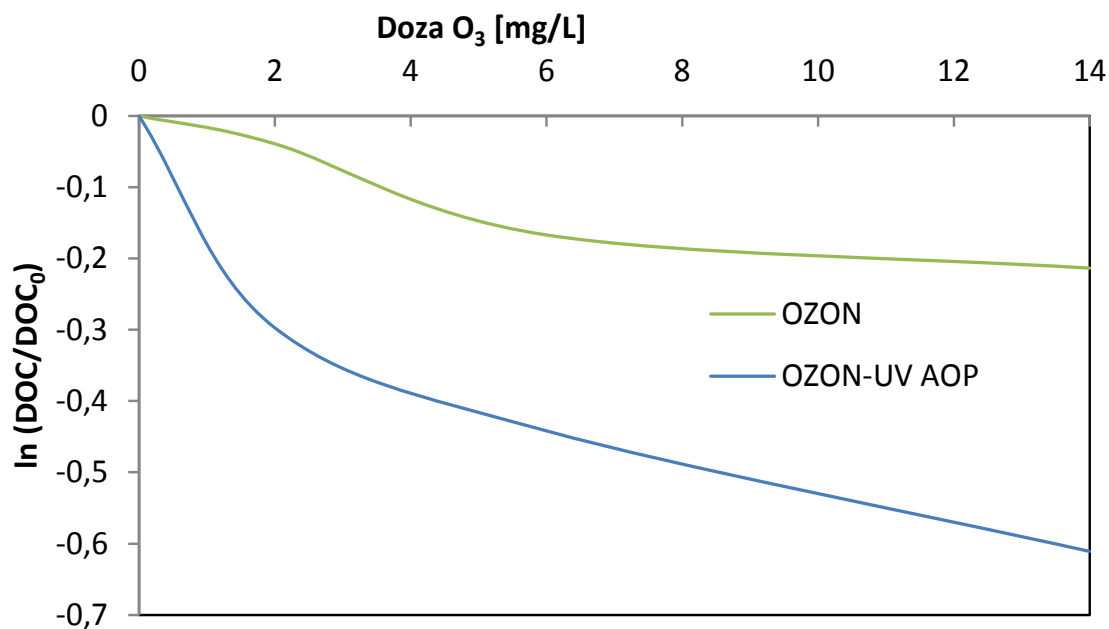
RAZISKAVE

- Huminska kislina → 1–3 mg/L raztopljenega organskega ogljika (DOC)
- Napredna oksidacija + kavitacija
- Obdelava vzorcev z 20 mg/L NaOCl, 48 ur → formacijski potenciali THM, HAA, AOX



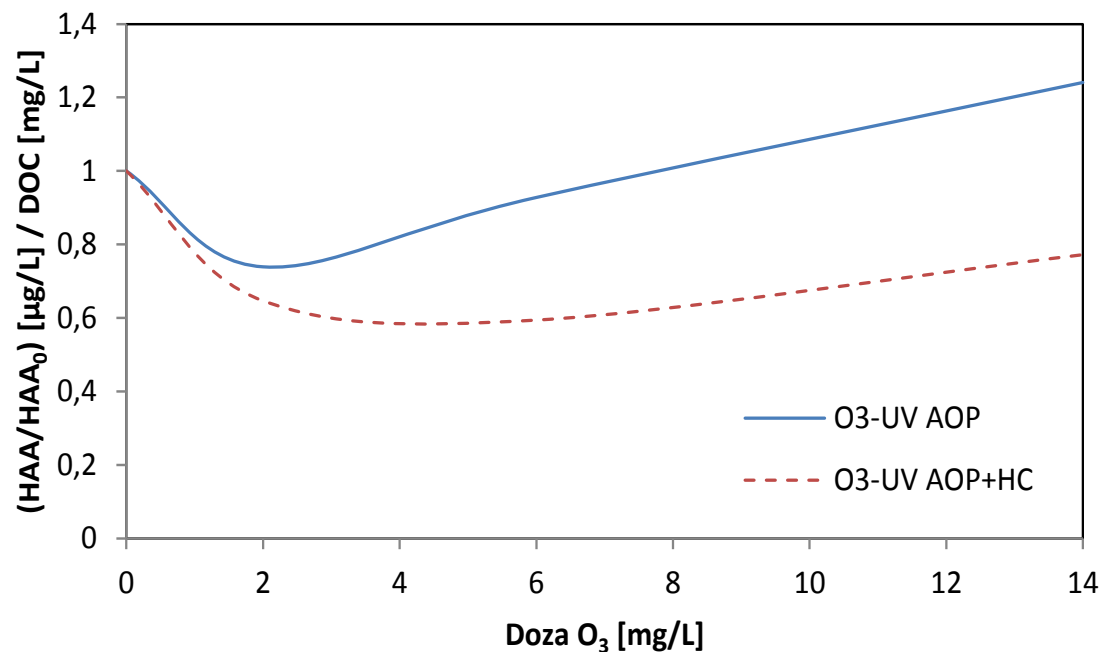
REZULTATI - mineralizacija

- Primerjava ozona kot močnega in izredno učinkovitega oksidanta z napredno oksidacijo UV/O₃
- Napredna oksidacija do nekajkrat pospeši mineralizacijo raztopljenega organskega ogljika (skladno s pričakovanji)



REZULTATI – stranski produkti

- Primerjava napredne oksidacije UV/O₃ samostojno ali sklopljeno s hidrodinamično kavitacijo
- Formacijski potenciali kloriranih stranskih produktov pri souporabi hidrodinamične kavitacije so lahko nižji kot pri uporabi (napredne) oksidacije samostojno
- Rezultati odvisni od doze oksidantov!



ZAKLJUČEK

Napredna oksidacija pridobiva na veljavi, tudi pri pripravi pitne vode, še posebej v mednarodnem prostoru; priložnosti:

- razgradnja onesnažil, ki jih klasični oksidanti ali drugi postopki ne razgradijo oz. odstranijo (v zadostni meri),
- razgradnja predhodnikov stranskih produktov dezinfekcije – odstranjevanje naravno prisotnih organskih snovi (NOM),
- razgradnja mikroonesnažil: sredstev za zaščito rastlin, motilcev endokrinega sistema, zdravilnih učinkovin, izdelkov za osebno nego, biotoksinov itd.,
- izvedbi postopkov, ki so lahko zaradi hitrejših reakcij manjši oz. kompaktnejši,
- zmanjšanem doziranju kemikalij in posledično z nižjim prebitkom oz. kjer je možno celo brez njih,
- ne nazadnje, ti postopki so lahko konkurenčni tudi v ekonomskem smislu.

ZAKLJUČEK

Področja intenzivnega raziskovanja:

- natančnejše razumevanje reakcijskih mehanizmov, lastnosti vmesnih in stranskih produktov,
- raziskave in razvoj elektrokemijskih in sonokemijskih tehnik, vključno s hidrodinamično kavitacijo, ki bi bistveno zmanjšale ali v končni razvojni fazi celo izločile uporabo nekaterih kemikalij na napravah za pripravo vode (raziskave in razvoj),
- sklopitev in optimizacija delovanja postopkov v smislu zmanjševanja vložka snovi in energije pri zagotavljanju ustreznega učinka
- Pomen raziskav in razvoja, poznavanja in zavedanja problematike
→ elementi družbene odgovornosti

ZAHVALA



Fakulteta *za gradbeništvo in geodezijo*

Fakulteta *za kemijo in kemijsko tehnologijo*



Operacijo delno financira Evropska unija, in sicer iz Evropskega socialnega sklada.

V zahvalo in posvetilo raziskovalnemu mentorju prof. dr. Borisu Komparetu.

Hvala izr. prof. dr. Andreji Žgajnar Gotvajn za prevzem somentorstva in prav tako prof. dr. Janvitu Golobu v začetnih fazah raziskovalnega dela.

Hvala razvojnemu mentorju g. Alojzu Medicu in sodelavcem v podjetju MAK CMC.

HVALA ZA VAŠO POZORNOST!

Vprašanja?
Razprava...

