

CONTRIBUȚII PRIVIND ÎMBUNĂȚĂȚIREA TEHNOLOGIEI DE EPURARE A EFLUENȚILOR REZIDUALI PROVENIȚI DIN INDUSTRIA CELULOZEI ȘI HÂRTIEI

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Ing. Dan Cristian Danielescu

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing GEORGETA BURTICA
prof.univ.dr. CRISTINA COSTACHE
CSI. CECILIA SAVII
conf.univ.dr.ing. AUREL IOVI

Ziua susținerii tezei: 31.10.2008

UNIV. "POLITEHNICA"	
TIMIȘOARA	
BIBLIOTECA CENTRALĂ	
nr. volum _____	
Dulap _____	Lit. _____

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

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

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

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2008

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

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

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului Universității „Politehnica” din Timișoara.

Doresc să aduc sincere mulțumiri conducătorului științific **Prof. Dr. Ing. Georgeta Burtică**, pentru atenta îndrumare în elaborarea tezei. Sunt recunoscător pentru sprijinul continuu, dăruirea și încurajarea permanentă pe care domnia-sa mi-a acordat-o pe tot parcursul stagiului de doctorat. Prin acest efort a reușit să mă motiveze și să îmi insuflă încredere în evoluția mea profesională.

Gandul meu se îndreaptă cu acest prilej spre **Cof. Dr. Ing Florica Manea** pentru sfaturile și îndrumările acordate, în elaborarea acestei teze de doctorat.

Cele mai alese gânduri se îndreaptă, cu acest prilej, spre întregul colectiv de doctoranzi, care mi-au fost alături pe parcursul acestui drum incitant și frumos al cercetării științifice.

Dedic teza de doctorat familiei mele, tatălui meu Danielescu Liviu, mamei Gabriela Danielescu și nu în ultimul rând surorii mele Ligia-Andreea Danielescu care mi-au insuflat curaj, m-au înțeles și m-au sprijinit în tot ceea ce am făcut ca să îmi ating acest obiectiv profesional.

Le mulțumesc din suflet și prietenilor mei care au fost mereu alături de mine în această perioadă.

Timișoara, Octombrie 2008

Ing. Dan Cristian Danielescu

Danielescu, Dan Cristian

Contribuții privind îmbunătățirea tehnologiei de epurare a efluenților reziduali proveniți din industria celulozei și hârtiei

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 21, Editura Politehnica, 2008, 164 pagini, 77 figuri, 64 tabele.

ISSN:1842-8223

ISBN :978-973-625-747-6

Cuvinte cheie: Epurare, Efluenți rezidual industriali, Coagulare-floculare, electroflotocoagulare.

Rezumat,

Studiile de cercetare care constituie obiectul acestei teze de doctorat a avut în vedere îmbunătățirea eficienței epurării convenționale fizico-chimice a efluenților reziduali din industria celulozei și hârtiei, prin utilizarea unor noi agenți de coagulare-floculare prehidrolizați. Această etapă poate fi privită ca și preliminară treptei de epurare avansată a efluentului, pentru recircularea lui în procesul tehnologic.

O metodă de succes și importantă pentru îmbunătățirea eficienței coagulanților anorganici, este hidroliza parțială a sărurilor respective cu formarea speciilor polimerice optime.

O alternativă a procesului de coagulare clasic ar putea fi aplicarea procesului neconvențional de electroflotocoagulare a efluenților reziduali proveniți din industria celulozei și hârtiei. Opțiunea pentru această alegere este determinată de un studiu de fezabilitate.

Cele două tipuri de procese de coagulare/electrofotocoagulare pot fi considerate ca o treaptă preliminară de tratare în procese de epurare avansată, în vederea recirculării apei în procesul tehnologic de producție.

CUPRINS

Introducere.....	17
CAPITOLUL 1.....	19
EFLUENȚI REZIDUALI INDUSTRIALI.....	19
1.1. Considerații generale.....	19
1.2. Efluenți reziduali proveniți din industria celulozei și hârtiei.....	21
1.3. Caracteristicile efluenților reziduali și influența lor asupra receptorilor.....	23
1.3.1. Caracteristicile de calitate a efluenților reziduali proveniți din procedeul celuloză sulfat.....	23
1.3.2. Caracteristicile de calitate a efluenților reziduali proveniți din procedeul celuloză sulfat.....	24
1.3.3. Caracteristicile de calitate a efluenților reziduali proveniți din procesul de fabricație a hârtiei și cartoanelor.....	25
1.4. Metode de epurare a efluenților reziduali din industria celulozei și hârtiei	26
1.4.1. Metode de epurare a efluenților industriali, provenite din procedeul celuloză sulfat.....	26
1.4.2. Metode de epurare a efluenților reziduali, provenite din procedeul celuloză-sulfat.....	27
1.4.3. Metode de epurare a efluenților reziduali, la obținerea hârtiei și cartonului.....	28
CAPITOLUL 2.....	29
COAGULAREA-FLOCULAREA APEI.....	29
2.1. Considerații generale privind procesul de coagulare floculare a apei.....	29
2.2. Teoria procesului de coagulare-floculare.....	30
2.3. Factorii care influențează procesul de coagulare floculare.....	39
2.3.1. Factorii dependenți de calitatea apei epurate.....	39
2.3.1.1. pH-ul.....	39
2.3.1.2. Turbiditate.....	40
2.3.1.3. Temperatura.....	40
2.3.1.4. Culoarea și materiile organice.....	40
2.3.1.5. Alcalinitatea.....	40
2.3.2. Factorii dependenți de condițiile tehnologice de epurare.....	41
2.3.2.1. Natura coagulantului.....	41
2.3.2.2. Doza de coagulant.....	41
2.3.2.3. Viteza de amestecare.....	41
2.3.2.4. Efecte ionice.....	41
2.3.2.5. Rolul potențialului Zeta.....	42
2.3.2.6. Viteza de amestecare.....	42
CAPITOLUL 3.....	43
COAGULANȚI PE BAZĂ DE ALUMINIU UTILIZAȚI ÎN EPURAREA APEI.....	43
3.1. Sulfatul de aluminiu.....	43
3.2. Clorura de aluminiu.....	44
3.3. Aluminatul de sodiu.....	44
3.4. Coagulanți prehidrolizați pe bază de aluminiu.....	45
3.4.1. Considerații generale.....	45

3.4.2.	Policlorura bazică de aluminiu (PAC).....	46
3.4.2.1.	Avantajele utilizării policlorurii bazice de aluminiu.....	46
3.4.2.2.	Domenii de utilizare a coagulanților prehidrolizați.....	47
3.4.2.3.	Studii privind performanța coagulanților prehidrolizați de tip PAC, în epurarea apei.....	47
3.5.	Studii privind îmbunătățirea performanțelor procesului de coagulare-floculare pe diferite tipuri de efluenți reziduali industrial.....	47
CAPITOLUL 4.....		54
PROCESUL DE ELECTROFLOTOCOAGULARE UTILIZAT ÎN EPURAREA EFLUENȚILOR REZIDUALI.....		54
4.1.	Considerații generale privind procedeele electrochimice de epurare a efluenților industriali.....	54
4.2.	Electroflotocoagularea.....	57
4.2.1.	Considerații generale privind procesul de electro coagulare a apei.....	57
4.2.2.	Teoria procesului de electroflotocoagulare.....	58
4.2.3.	Teoria procesului de electroflotocoagulare.....	61
4.2.4.	Avantaje și dezavantajele procesului de electroflotocoagulare.....	62
4.2.5.	Aplicații ale electroflotocoagulării în epurarea apei.....	65
CAPITOLUL 5.....		68
MOTIVAȚIA ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII EXPERIMENTALE.....		68
CAPITOLUL 6.....		69
STUDII PRIVIND PROCESUL DE COAGULARE-FLOCULARE PENTRU ELIMINAREA COMPUȘILOR ORGANICI REFRACTARI, A SUPENSIILOR ȘI COLOIZILOR.....		69
6.1.	Introducere.....	69
6.2.	Metode experimentale și materiale.....	69
6.2.1.	Metode experimentale și aparatură.....	69
6.2.2.	Materiale.....	73
6.3.	Prepararea apelor sintetice luate în studiu.....	75
6.4.	Rezultatele experimentale obținute în procesul de coagulare.....	76
6.5.	Concluzii parțiale.....	113
CAPITOLUL 7.....		115
STUDII PRIVIND PROCESUL DE COAGULARE-FLOCULARE PENTRU ELIMINAREA COMPUȘILOR ORGANICI REFRACTARI, A SUPENSIILOR ȘI COLOIZILOR DIN APA REZIDUALĂ DE LA "S.C. PEHARTECH S.A.", PETREȘTI.....		115
7.1	Introducere.....	115
7.2	Metode experimentale și materiale.....	115
7.2.1.	Caracteristicile apei reziduale provenite de la „S.C. PEHARTECH S.A.”, Petrești.....	116
7.3.	Rezultate experimentale obținute în procesul de coagulare.....	116
7.4.	Concluzii parțiale.....	120
CAPITOLUL 8.....		121
CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND PROCESUL DE ELECTROFLOTOCOAGULARE PENTRU ELIMINAREA COMPUȘILOR ORGANICI REFRACTARI, A SUSPENSIILOR ȘI COLOIZILOR.....		121
8.1.	Generalități.....	121
8.2.	Obiective.....	121
8.3.	Metode experimentale și materiale.....	121
8.3.1.	Aparatură și materiale.....	121
8.3.2.	Prepararea apelor sintetice.....	125

8.4.	Rezultatele experimentale obținute în procesul de electroflotocoagulare...	126
8.5.	Concluzii parțiale.....	145
CAPITOLUL 9.....		147
PROCESUL DE ELECTROFLOTOCOAGULARE PENTRU ELIMINAREA COMPUȘILOR ORGANICI REFRACTARI, A SUSPENSIIILOR ȘI COLOIZILOR DIN APA REZIDUALĂ DE LA „S.C. PEHARTECH S.A.” Petrești, jud. ALBA.....		147
9.1.	Generalități.....	147
9.2.	Obiective.....	147
9.3.	Metode experimentale și materiale.....	147
9.4.	Rezultatele experimentale, obținute în procesul de electroflotocoagulare .	148
9.5.	Concluzii parțiale.....	154
CAPITOLUL 10.....		156
CONCLUZII GENERALE.....		156
Bibliografie.....		162

ABREVIERI

- (CBO5) - Consum Biochimic de Oxigen;
- (CCO) - Consum Chimic de Oxigen;
- (CCO-Cr) - Consum Chimic de Oxigen prin metoda bicromat de potasiu;
- (THM) - Trihalometani;
- (MON) - Materie organică naturală;
- (Me-OH-Me) - adsorbție metal-hidroxid-metal;
- (DLVO) - modelul electrostatic a lui Derjaguin, Landau, Verwey și Overbeek;
- (DOC) - Carbon Organic Dizolvat;
- (TOC) - Carbon Organic Total;
- (Z Ψ_0) - energie electrostatică;
- (ζ) - potențial electrocinetic;
- (ρZ) - potențial zeta;
- (PAC) - policlorură bazică de aluminiu;
- (PAS) - poli alumino sulfat;
- (WAC) - schimbător cationic slab acid;
- (PVC) - policlorură de vinil;
- (SA) - sulfat de aluminiu;
- (SF) - sulfat de feros;
- (HE) - hexameten epoclorhidrină policondensată;
- (PEI) - polietilenimina;
- (PAM) - poliacrilamida;
- (HPOA) - materie hidrofobă;
- (HPIA) - materie hidrofilă;
- (DC) - amplificator de tensiune;
- (IPPC) - Prevenirea și controlul integrat al poluării;
- (WFD) - implementarea directivei cadru a apei;
- (s.s.) - suspensii;
- (NTPA) - Normativ privind condițiile de evacuare a apelor uzate;
- (SEM) - Microscopie electronică de scanare;
- (EDAX) - Microanaliză cu radiații x;
- (NTU) - unități nefelometrice de turbiditate;
- (RMN) - rezonanță magnetică nucleară;
- (W_{SP}) - consum specific de energie.

LISTA DE FIGURI

- Figura 1. Principalele etape ale procesului de epurare a efluenților reziduali;
- Figura 2. Tehnologii convenționale și avansate pentru epurarea și recircularea apelor uzate în industria de celuloză și hârtie;
- Figura 3. Modelul stratului dublu electric;
- Figura 4. Variația densității ionilor în stratul difuz, a) nivel scăzut de ioni în soluție; b) nivel ridicat de ioni în soluție;
- Figura 5. Potențialul Zeta și potențialul de suprafață, apă râu, b) apă salină;
- Figura 6. Încărcarea particulelor prin respingere una față de cealaltă;
- Figura 7. Particule neutre, libere la coliziune și agregare;
- Figura 8. Mecanisme de agregare, adsorbție;
- Figura 9. Mecanism de agregare, efect de punte
- Figura 10. Compoziția de echilibru a soluției în contact cu precipitatul proaspăt de $Al(OH)_3$, (zona hașurată reprezentând zona de lucru în epurarea practică);
- Figura 11. Structura speciilor aluminiu 13 și aluminiu 30;
- Figura 12. Formele aluminiului hidratat în apă;
- Figura 13. Concepte în epurarea electrochimică a efluenților (după A.T. Kuhn);
- Figura 14. Reprezentarea electrolizei directe (a) și indirecte a poluanților. În electroliza indirectă reactivii sunt electrogenerați reversibil (b) sau ireversibil (c); (R poluantul și C reactivul);
- Figura 15. Tipuri de reactoare utilizate în procesul de electroflotocoagulare, a) Reactorul de electroflotocoagulare cu electrozi monopolari, cu legare în paralel; b) Reactorul de electroflotocoagulare cu electrozi monopolari, cu legare în serie; c) Reactorul de electroflotocoagulare cu electrozi bipolari, cu legare în paralel;
- Figura 16. Reprezentarea procesului de electrocoagulare ce utilizează anozii solubili;
- Figura 17. Diagrama privind interacțiunile dintre procesele electrochimice flotația și coagulare;
- Figura 18. Imaginea de ansamblu al „Jar-test”- ului utilizat de tip FC6S VELP în procesul de coagulare;
- Figura 19. Imaginea de ansamblu a aparatului de măsurare a potențialului Zeta de tip „ZETA METER 3.0+”;
- Figura 20. Imagini de ansamblu a spectrometrului de rezonanță magnetică nucleară Bruker 400 Avance;
- Figura 21. Imaginea de ansamblu al unui microscop electronic de baleaj de tip “INSPECT S”;
- Figura 22. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A) și a încărcării organice B) la diferite doze de S, A, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 1000 mg O₂/L și s.s.=400 mg/L;
- Figura 23. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A), și a încărcării organice B), la diferite doze de PAC-1, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 1000 mg O₂/L și s.s.=400 mg/L;

- Figura 24. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A), și a încărcării organice B), la diferite doze de PAC-2, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 1000 mg O₂/L și s.s.=400 mg/L;
- Figura 25. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea turbidității, pe apele sintetice reziduale având încărcarea organică inițială de 1000 mg O₂/L, s.s. de 400 mg/L și salinități diferite tip1-tip5;
- Figura 26. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea încărcării organice, pe apele sintetice reziduale având încărcarea organică inițială de 1000 mg O₂/L, s.s de 400 mg/L, și salinități diferite tip1-tip5;
- Figura 27. Variației potențialului electrocinetic (ζ) în funcție de doza de coagulant (SA; PAC-1, PAC-2), pentru apa reziduală de tip 1;
- Figura 28. Spectrul RMN al policloruri bazice de aluminiu PAC-1;
- Figura 29. Spectrul RMN al policloruri bazice de aluminiu PAC-2;
- Figura 30. Spectrele RMN ale policlorurii bazice de aluminiu PAC-1, PAC-2;
- Figura 31. Comportarea coagulanților pe bază de aluminiu (SA, PAC-1, PAC-2) la epurarea apei de tip 1;
- Figura 32. Morfologia suprafeței sistemului de suspensii din apa reziduală de tip 1 prin tehnica SEM/EDAX;
- Figura 33. Morfologia suprafeței floconului obținute la coagularea cu SA, din apa reziduală de tip 1 prin tehnica SEM/EDAX;
- Figura 34. Morfologia suprafeței floconului obținut la coagularea cu PAC-1, din apa reziduală de tip 1 prin tehnica SEM/EDAX;
- Figura 35. Morfologia suprafeței floconului obținut la coagularea cu PAC-2, din apa reziduală de tip 1 prin tehnica SEM/EDAX;
- Figura 36. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A), și a încărcării organice B), la diferite doze de SA, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 700 mg O₂/L și s.s.=250 mg/L;
- Figura 37. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A), și a încărcării organice B), la diferite doze de PAC-1, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 700 mg O₂/L și s.s.=250 mg/L;
- Figura 38. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A), și a încărcării organice B), la diferite doze de PAC-2, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 700 mg O₂/L și s.s.=250 mg/L;
- Figura 39. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea turbidității, pe apele sintetice reziduale având încărcarea organică inițială de 700 mg O₂/L, s.s. de 250 mg/L și salinități diferite tip1-tip5;
- Figura 40. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea încărcării organice, pe apele sintetice reziduale având încărcarea organică inițială de 700 mg O₂/L, s.s. de 250 mg/L și salinități diferite tip1-tip5;
- Figura 41. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A), și a încărcării organice B), la diferite doze de SA, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 430 mg O₂/L și s.s. = 400 mg/L;
- Figura 42. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A), și a încărcării organice B), la diferite doze de PAC-1, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 430 mg O₂/L și s.s. = 400 mg/L;
- Figura 43. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A), și a încărcării organice B), la diferite doze de PAC-2, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 430 mg O₂/L și s.s. = 400 mg/L;
- Figura 44. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea turbidității, pe apele sintetice reziduale având încărcarea organică inițială de 430 mg O₂/L, s.s. de 410 mg/L și salinități diferite, tip1-tip5;

Figura 45. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea încărcării organice, pe apele sintetice reziduale având încărcarea organică inițială de 430 mg O₂/L, s.s. de 410 mg/L și salinități diferite tip1-tip5;

Figura 46. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A), și a încărcării organice B), la diferite doze de SA, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 400 mg O₂/L și s.s. = 150 mg/L;

Figura 47. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A), și a încărcării organice B), la diferite doze de PAC-1, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 400 mg O₂/L și s.s. = 150 mg/L;

Figura 48. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A) și a încărcării organice B), la diferite doze de PAC-2, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 400 mg O₂/L și s.s. = 150 mg/L;

Figura 49. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea turbidității, pe apele sintetice reziduale având încărcarea organică inițială de 400 mg O₂/L și s.s. de 150 mg/L;

Figura 50. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea încărcării organice, pe apele sintetice reziduale având încărcarea organică inițială de 400 mg O₂/L și s.s. de 150 mg/L;

Figura 51. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea turbidității, pe apele sintetice reziduale de tip 1 din fiecare SET de determinare;

Figura 52. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea încărcării organice, pe apele sintetice reziduale de tip 1 din fiecare SET de determinare;

Figura 53. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității, și a încărcării organice la diferite doze de coagulant cu SA, pe apa reziduală provenită de la fabrica de prelucrare a hârtiei „S.C. PEHARTECH S.A.”- Petrești;

Figura 54. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității, și a încărcării organice la diferite doze de coagulant, cu PAC-1, pe apa reziduală provenită de la fabrica de prelucrare a hârtiei „S.C. PEHARTECH S.A.”- Petrești;

Figura 55. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității, și a încărcării organice la diferite doze de coagulant cu PAC-2, pe apa reziduală provenită de la fabrica de prelucrare a hârtiei „S.C. PEHARTECH S.A.”- Petrești;

Figura 56. Variația dozelor optime de coagulant pe bază de aluminiu (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea turbidității și a încărcării organice;

Figura 57. Construcția celulei de electroliza;

Figura 58. Montaj galvanostatic;

Figura 59. Imagina de ansamblu a instalației de electroflotocoagulare, utilizată la tratarea apei uzate din industria celulozei și hârtiei „S.C. PEHARTEC”- Petrești, jud. Alba;

Figura 60. Influența concentrației anionilor Cl⁻ și SO₄²⁻ asupra îndepărtării încărcării organice; i=100 A/m², pH=4; CCOCr₁=1000 mg O₂/dm³; s.s. =400 mg/dm³;

Figura 61. Influența concentrației anionilor Cl⁻ și SO₄²⁻ asupra îndepărtării materiilor în suspensie; i=100 A/m², pH=4; CCO-Cr₁=1000 mg O₂/dm³; s.s. =400 mg/dm³;

Figura 62. Variația consumului specific de energie electrică cu concentrația anionilor Cl⁻ și SO₄²⁻; i=100 A/m², pH=4; CCO-Cr₁=1000 mg O₂/dm³; s.s. =400 mg/dm³;

Figura 63. Performanțele procesului de electroflotocoagulare pentru îndepărtarea încărcării organice la diferite densități de curent; pH=4; CCOCr₁=1000 mg O₂/dm³; s.s. =400 mg/dm³; 1000 mg /dm³Cl⁻; 1000 mg/dm³ SO₄²⁻;

Figura 64. Performanțele procesului de electroflotocoagulare pentru îndepărtarea materiilor în suspensie la diferite densități de curent;

- Figura 65. Influența concentrației anionilor Cl^- și SO_4^{2-} asupra îndepărtării încărcării organice; $i=100 \text{ A/m}^2$, $\text{pH} = 4$; $\text{CCO-Cr}_i = 387,2 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; s.s. = 110 mg/dm^3 ;
- Figura 66. Variația consumului specific de energie electrică cu concentrația anionilor Cl^- și SO_4^{2-} ; $i=100 \text{ A/m}^2$, $\text{pH}=4$; $\text{CCO-Cr}_i=387,2 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; s.s. = 110 mg/dm^3 ;
- Figura 67. Influența concentrației anionilor Cl^- și SO_4^{2-} asupra îndepărtării CCOcr ; $i=100 \text{ A/m}^2$, $\text{pH} = 4$; $\text{CCO-Cr}_i = 700 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; s.s. = 250 mg/dm^3 ;
- Figura 68. Influența concentrației anionilor Cl^- și SO_4^{2-} asupra îndepărtării materiilor în suspensii; $i=100 \text{ A/m}^2$, $\text{pH} = 4$; $\text{CCO-Cr}_i = 700 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; s.s. = 250 mg/dm^3 ;
- Figura 69. Variația consumului specific de energie electrică cu concentrația anionilor Cl^- și SO_4^{2-} ; $i=100 \text{ A/m}^2$, $\text{pH}=4$; $\text{CCO-Cr}_i=750 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; s.s. = 250 mg/dm^3 ;
- Figura 70. Influența concentrației densității de curent asupra îndepărtării încărcării organice; $\text{pH} = 4$; $\text{CCOcr}_i = 430 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; s.s. = 450 mg/dm^3 ; $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Figura 71. Influența concentrației densității de curent asupra îndepărtării materiilor în suspensie, $\text{pH} = 4$; $\text{CCOcr}_i = 430 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; s.s. = 450 mg/dm^3 ; $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Figura 72. Variația consumului specific de energie electrică cu densitatea de curent; $\text{pH}=4$; $\text{CCOcr}_i=750 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; s.s. = 250 mg/dm^3 ; $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Figura 73. Influența concentrației materiilor în suspensie asupra îndepărtării CCOcr ; $i=100 \text{ A/m}^2$, $\text{pH} = 4$; $\text{CCOcr}_i = 430 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Figura 74. Performanțele procesului de electroflotocoagulare pentru îndepărtarea încărcării organice la densitatea de curent $i= 50 \text{ A/m}^2$, $i=100 \text{ A/m}^2$, $i=200 \text{ A/m}^2$;
- Figura 75. Performanțele procesului de electroflotocoagulare pentru îndepărtarea materiilor solide în suspensie la diferite densități de curent $i= 50 \text{ A/m}^2$, $i=100 \text{ A/m}^2$, $i=200 \text{ A/m}^2$;
- Figura 76. Variația consumului specific de energie electrică la densitățile de curent luate în lucru $i=50 \text{ A/m}^2$; $i=100\text{A/m}^2$; $i=200\text{A/m}^2$;
- Figura 77. Variația eficienței de îndepărtare a încărcării organice în funcție de consumului specific de energie electrică;

LISTA DE TABELE

- Tabelul 1. Parametrii de poluare pe tona de celuloză;
- Tabelul 2. Caracterizarea efluenților rezultați din fabricarea hârtiei și cartonului, pe tonă de hârtie;
- Tabelul 3. Caracteristicile medii ale efluentului total din fabrica de celuloză sulfat;
- Tabelul 4. Caracteristicile medii ale efluenților reziduali;
- Tabelul 5. Metode de analiză utilizate;
- Tabelul 6. Domeniile de variație a parametrilor caracteristici inițiali ale apelor sintetice reziduale, supuse procesului de coagulare;
- Tabelul 7. Caracteristicile de calitate, pe seturi de ape sintetice;
- Tabelul 8. Caracteristicile tipurilor de ape sintetice în funcție de salinitate;
- Tabelul 9. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 1*) cu un conținut de: 1000 mgO₂/L CCO-Cr; 400 mg/L s.s.; pH_i=4.12, 1000 mg/L NaCl; 1000 mg/L Na₂SO₄, Turbiditate_i=260(NTU);
- Tabelul 10. Valorile potențialului electrocinetic (ζ) ale apei (*tip 1*) cu încărcarea inițială de 1000 mg O₂/L CCO-Cr, 400 mg/L s.s., 1000 mg/L NaCl, 1000 mg/L Na₂SO₄ la diferite doze de SA, PAC-1, PAC-2;
- Tabelul 11. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 2*) cu un conținut: 1000 mgO₂/L CCO-Cr; 400 mg/L s.s.; pH_i= 4,12; 250 mg/L NaCl; 250 mg/L Na₂SO₄, Turbiditate_i=290(NTU);
- Tabelul 12. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 3*) cu un conținut de: 1000 mgO₂/dm³ CCO-Cr; 400 mg/dm³ s.s.; pH_i= 4,08; 1000 mg/L NaCl; 500 mg/L Na₂SO₄, Turbiditate_i=280(NTU);
- Tabelul 13. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 4*) cu un conținut de: 1000 mgO₂/L CCO-Cr; 400 mg/L s.s.; pH_i= 4,08; 1000 mg/L NaCl; 250 mg/L Na₂SO₄, Turbiditate_i=300(NTU);
- Tabelul 14. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 5*) cu un conținut de: 1000 mgO₂/L CCO-Cr; 400 mg/L s.s.; pH_i= 4,11; 250 mg/L NaCl; 1000 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=300(NTU).
- Tabelul 15. Valorile dozelor optime în procesul de coagulare cu SA, PAC-1, PAC-2, în îndepărtarea turbidității și a compușilor organici, pentru tipurile de ape reziduale preparate în laborator având încărcarea organică inițială de 1000 mg O₂/L și s.s. de 400 mg/L;
- Tabelul 16. Valorile obținute în analiza RMN a policloruri bazice PAC-1;
- Tabelul 17. Valorile obținute în analiza RMN a policloruri bazice PAC-2;
- Tabelul 18. Cuantificarea elementară prin tehnica EDAX, pentru sistemul de suspensii din apa reziduală de tip 1;
- Tabelul 19. Cuantificarea elementară prin tehnica EDAX, pentru floconul obținut la coagularea cu SA, din apa reziduală de tip 1;
- Tabelul 20. Cuantificarea elementară prin tehnica EDAX, pentru floconul obținut la coagularea cu PAC-1, din apa reziduală de tip 1;
- Tabelul 21. Cuantificarea elementară prin tehnica EDAX, pentru floconul obținut la coagularea PAC-2, din apa reziduală de tip 1;
- Tabelul 22. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 1*) cu un conținut de: 700 mgO₂/L CCO-Cr; 250 mg/L s.s.; pH_i= 4,14; 1000 mg/L NaCl; 1000 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=230(NTU);

Tabelul 23. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 2*) cu un conținut de: 700 mgO₂/L CCO-Cr; 250 mg/L s.s.; pH_i= 4,14; 250 mg/L NaCl; 250 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i = 210(NTU);

Tabelul 24. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 4*) cu un conținut de: 700 mgO₂/L CCO-Cr; 250 mg/L s.s.; pH_i = 4,26; 1000 mg/L NaCl; 250 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=230(NTU);

Tabelul 25. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 5*) cu un conținut de: 700 mgO₂/L CCO-Cr; 250 mg/L s.s.; pH_i= 4,16; 250 mg/L NaCl; 1000 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i = 229(NTU);

Tabelul 26. Valorile dozelor optime în procesul de coagulare cu SA, PAC-1, PAC-2, în îndepărtarea turbidității și a compușilor organici, din apele preparate în laborator având încărcarea organică inițială de 700 mg O₂/L și s.s. de 250 mg/L;

Tabelul 27. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 1*)cu un conținut de: 430 mgO₂/L CCO-Cr; 410 mg/L s.s.; pH_i= 4,19, 1000 mg/L NaCl; 1000 mg/L Na₂SO₄, Turbiditate_i=345(NTU);

Tabelul 28. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 2*) cu un conținut de: 430 mgO₂/L CCO-Cr; 410 mg/L s.s.; pH_i= 4,19, 250 mg/L NaCl; 250 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=320(NTU);

Tabelul 29. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 4*) cu un conținut de: 430 mgO₂/L CCO-Cr; 410 mg/L s.s.; pH_i = 4,19, 1000 mg/L NaCl; 250 mg/L Na₂SO₄, Turbiditate_i=320(NTU);

Tabelul 30. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 5*) cu un conținut de: 430 mgO₂/L CCO-Cr; 410 mg/L s.s.; pH_i= 4,21; 250 mg/L NaCl; 1000 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate=360(NTU);

Tabelul 31. Valorile dozelor optime în procesul de coagulare cu SA, PAC-1, PAC-2, în îndepărtarea turbidității și a compușilor organici, din apele preparate în laborator având încărcarea organică inițială de 430 mg O₂/L și s.s. de 410 mg/L;

Tabelul 32. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip1*) cu un conținut de: 400 mgO₂/L CCO-Cr; 150 mg/L s.s.; pH_i= 4,12; 1000 mg/L NaCl; 1000 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=150(NTU);

Tabelul 33. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 2*) cu un conținut de: 400 mgO₂/L CCO-Cr; 150 mg/L s.s.; pH_i= 4,30; 250 mg/L NaCl; 250 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=138(NTU);

Tabelul 34. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 4*) cu un conținut de: 400 mgO₂/L CCO-Cr; 150 mg/L s.s.; pH_i= 4,20; 1000 mg/L NaCl; 250 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=150(NTU);

Tabelul 35. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 5*) cu un conținut de: 400 mgO₂/L CCO-Cr; 150 mg/L s.s.; pH_i= 4,33; 250 mg/L NaCl; 1000 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=140(NTU);

Tabelul 36. Valorile dozelor optime în procesul de coagulare cu SA, PAC-1, PAC-2, în îndepărtarea turbidității și a compușilor organici, pentru tipurile de ape reziduale preparate în laborator având încărcarea organică inițială de 400 mg O₂/L și s.s. de 150 mg/L;

Tabelul 37. Valorile parametrilor caracteristici, a apei reziduale din industria celulozei și hârtiei "S.C. PEHARTECH S.A."- Petrești, supusă procesului de coagulare;

Tabelul 38. Evoluția procesului de coagulare, din apa reziduală provenită de la fabrica de prelucrare a celulozei „S.C. PEHARTEC S.A.”; caracteristicile apei reziduale: 2285 mgO₂/L CCO-Cr; 3600 mg/Ls.s.; pH_i=6,73; Cloruri = 350mg/L; Sulfați = 524; Turb._i = 1180 (NTU);

Tabelul 39. Valorile dozelor optime de coagulant obținute în procesul de coagulare, pe apa reziduală din industria celulozei și hârtiei;

- Tabelul 40. Caracteristicile apelor sintetice reziduale supuse procesului de electroflotocoagulare;
- Tabelul 41. Randamente de curent obținute pentru dizolvarea anodului de Al pentru $Q=1 \text{ A}\cdot\text{h}$;
- Tabelul 42. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; $1000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 \text{ CCO-Cr}$; $400 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ s.s.}$; $\text{pH}_i = 4.14$; $i = 100 \text{ A}/\text{m}^2$; $T - 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Tabelul 43. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; $1000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 \text{ CCO-Cr}$; $400 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ s.s.}$; $\text{pH}_i = 4.14$; $i = 100 \text{ A}/\text{m}^2$; $T - 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $250 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $250 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Tabelul 44. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; $1000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 \text{ CCO-Cr}$; $400 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ s.s.}$; $\text{pH}_i = 3,8$; $i = 100 \text{ A}/\text{m}^2$; $T - 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $500 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Tabelul 45. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; $1000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 \text{ CCO-Cr}$; $400 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ s.s.}$; $\text{pH}_i = 3,8$; $i = 100 \text{ A}/\text{m}^2$; $T - 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $250 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Tabelul 46. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; $1000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 \text{ CCO-Cr}$; $400 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ s.s.}$; $\text{pH}_i = 4.27$; $i = 100 \text{ A}/\text{m}^2$; $T - 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $250 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Tabelul 47. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; $1000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 \text{ CCO-Cr}$; $400 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ s.s.}$; $\text{pH}_i = 4.14$; $i = 200 \text{ A}/\text{m}^2$; $T - 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Tabelul 48. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; $1000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 \text{ CCO-Cr}$; $400 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ s.s.}$; $\text{pH}_i = 4.14$; $i = 150 \text{ A}/\text{m}^2$; $T - 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Tabelul 49. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; $1013,2 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 \text{ CCO-Cr}$; $440 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ s.s.}$; $\text{pH}_i = 4.14$; $i = 50 \text{ A}/\text{m}^2$; $T - 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Tabelul 50. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; $700 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 \text{ CCO-Cr}$; $250 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ s.s.}$; $\text{pH}_i = 4,5$; $i = 100 \text{ A}/\text{m}^2$; $T - 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Tabelul 51. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; $700 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 \text{ CCO-Cr}$; $250 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ s.s.}$; $\text{pH}_i = 4.2$; $i = 100 \text{ A}/\text{m}^2$; $T - 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $250 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $250 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Tabelul 52. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; $700 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 \text{ CCO-Cr}$; $250 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ s.s.}$; $\text{pH}_i = 4.45$; $i = 100 \text{ A}/\text{m}^2$; $T - 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $250 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Tabelul 53. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; $700 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 \text{ CCO-Cr}$; $250 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ s.s.}$; $\text{pH}_i = 4,5$; $i = 100 \text{ A}/\text{m}^2$; $T - 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $250 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Tabelul 54. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; $430 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 \text{ CCO-Cr}$; $410 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ s.s.}$; $\text{pH}_i = 4,9$; $i = 100 \text{ A}/\text{m}^2$; $T - 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Tabelul 55. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; $430 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 \text{ CCO-Cr}$; $410 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ s.s.}$; $\text{pH}_i = 4,7$; $i = 200 \text{ A}/\text{m}^2$; $T - 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
- Tabelul 56. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; $387,2 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 \text{ CCO-Cr}$; $150 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ s.s.}$; $\text{pH}_i = 4,95$; $i = 100 \text{ A}/\text{m}^2$; $T - 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;

Tabelul 57. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 387.2 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 110 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4.31; i = 100 A/m²; T - 22 °C; 250 mg/dm³ NaCl; 250 mg/dm³ Na₂SO₄;

Tabelul 58. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 387,2 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 110 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4,31; i = 100 A/m²; T - 22 °C; 1000 mg/dm³ NaCl; 250 mg/dm³ Na₂SO₄;

Tabelul 59. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 387.2 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 110 mg/dm³ s.s.; pH_i 5.03; i=100 A/m²; T 22 °C; 250 mg/dm³ NaCl; 1000 mg/dm³ Na₂SO₄;

Tabelul 60. Caracteristicile apei reziduale din industria celulozei și hârtiei luate în lucru;

Tabelul 61. Eficiența procesului de electroflotocoagulare;

Tabelul 62. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare: 2285 mg O₂/L CCO-Cr; 3600 mg/L s.s.; pH_i=6.73; i - 50 A/m²; T - 23°C; Cloruri (Cl⁻) 350,0 mg /L; Sulfati (SO₄²⁻) 524,0 mg /L;

Tabelul 63. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare: 2285 mg O₂/L CCO-Cr; 3600 mg/L s.s.; pH_i=6.73; i - 100 A/m²; T - 23°C; Cloruri (Cl⁻) 350 mg /L; Sulfati (SO₄²⁻) 525 mg/L;

Tabelul 64. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare: 2285 mg O₂/L CCO-Cr; 3600 mg/L s.s.; pH_i=6.73; i - 200 A/m²; T - 23°C; Cloruri (Cl⁻) 350 mg /L; Sulfati (SO₄²⁻) 525.

Introducere

Apa a fost și rămâne un factor primordial pentru existența și evoluția materiei vii, sub toate formele sale și o componentă valoroasă pentru activitățile umane, fără de care nu se poate concepe dezvoltarea economică și socială. Astfel primele aglomerații urbane s-au dezvoltat în jurul unor surse de apă, iar majoritatea activităților industriale, comerciale, utilizează apa de diferite calități, în cantități ce depind de gradul de dezvoltare națională și respectiv, regională.

Prin activitatea desfășurată în vederea asigurării unor condiții de viață mai confortabile, omul a neglijat legile naturale, ceea ce a dus la dezechilibre ecologice. Asigurarea echilibrului ecologic (care este un echilibru dinamic), cere ca transformările, modificările produse de om în mediul natural, felul, proporțiile, echilibrul ecologic. Acest lucru presupune ca acțiunea omului să se desfășoare în cadrul limitelor de toleranță proprii ecosistemelor, adică ținând seama de posibilitățile reale de adaptare ale biosferei, la condițiile create de activitatea omului. [1] [2]

Relația noastră cu apa nu este numai de natură bio-fizică, ci și de natură economică, socială și culturală, iar semnificațiile acestor relații influențează modul în care se poate ajunge la opțiuni durabile privind managementul resurselor de apă. Etapa „durabilă” implică, în orice domeniu, în primul rând, o schimbare de viziune managerială și adoptarea unor soluții viabile vizând toate etapele circuitului natural și al celui antropic. [3]

Dezbaterile din cadrul primei conferinței mondiale asupra mediului înconjurător au proclamat drepturile omului de a trăi într-un mediu protejat: „Omul este, în același timp, ceația și creatorul mediului său înconjurător care-i asigură existența fizică și îi oferă posibilitatea unei dezvoltări intelectuale, morale, sociale și spirituale. În lunga și laborioasă evoluție a speciei umane pe pământ, a sosit momentul când, datorită progreselor tot mai rapide ale științei și tehnicii, omul a dobândit posibilitatea de a transforma mediul înconjurător în nenumărate feluri și într-o proporție fără precedent. Cele două elemente ale mediului înconjurător, elementul natural și cel creat de omul însuși, sunt indispensabile prosperității sale depline folosințe a drepturilor sale fundamentale, inclusiv dreptul la viață.

Problemele protecției mediului înconjurător au devenit una dintre cele mai importante probleme ale lumii contemporane. În cadrul acestei preocupări, devine foarte alarmant faptul că o dată cu creșterea necesarului de apă, se deversează și volume tot mai mari de ape reziduale. Ca urmare a industrializării intensive o varietate mare de impurificatori toxici, de la metale grele la până la o serie de compuși organici reziduali, poluează apele de suprafață, având ca efect reducerea nivelurilor de oxigen și cele biologice. A devenit tot mai evidentă necesitatea unor eforturi ample de prevenire a impurificării acestor ape, prin măsuri complexe, atât privind tehnologiile de bază, cât și procedeele de epurare a apelor reziduale, în scopul reducerii nocivității lor și a recuperării unor materiale valoroase.

Creșterea debitelor de apă impurificate în zonele intens populate și puternic, industrializate și tot odată apariția în apele reziduale a tot mai multor substanțe, în

UNIV. "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALA

special organice greu sau nedegradabile biologic, au dus la situația în care gradele de epurare obținute prin metode tradiționale, clasice, să nu mai satisfacă, impunându-se aplicarea altor procedee.

Dintre toți consumatorii de apă, industria produce cel mai sever impact asupra mediului, datorită varietății, volumelor și toxicității poluanților, și în multe din cazuri datorită neîndeplinirii gradului de epurare necesar înainte de deversare.

Mentalitatea societății trebuie să se schimbe progresiv, de la o etapă „legislativă” (în care respectarea reglementărilor este esențială, iar cele mai bune soluții sunt legate de epurarea efluenților reziduali, epurarea deșeurilor), către o etapă „durabilă”, în care componentele preventive privind protecția factorilor de mediu trebuie să primeze.

Metodele de epurare neconvenționale, concordante noilor concepte, folosite fie ca preepurări, fie ca trepte de epurare avansată, realizează separarea sau transformarea impurificatorilor care trec neschimbați prin treptele clasice de epurare, sau a căror eliminare necesită tehnologii deosebit de complexe și costisitoare [4].

Obiectivele prezentei lucrări de doctorat se referă la îmbunătățirea tehnologiilor de epurare avansată pentru recircularea efluenților din industria celulozei și hârtiei în scopul reducerii încărcării poluante în emisari, a cantităților de ape reziduale industriale deversate și a conservării resurselor de apă.

CAPITOLUL 1.

EFLUENȚI REZIDUALI INDUSTRIALI

1.1. Considerații generale

Din cele mai vechi timpuri, omenirea a fost preocupată de problemele deversării reziduurilor.

Inițial o serie de întreprinderi s-au instalat în apropierea unor râuri, datorită avantajului aprovizionării cu materii prime și materiale, mai facile prin transportul pe apă și în plus existând posibilitatea de a deversa în ele efluenții lor reziduali fără o epurare preliminară, producând treptat un dezechilibru al mediului acvatic.

În zilele noastre apele reziduale industriale sunt supuse unor procedee de epurare, înainte de deversarea lor în receptorul natural.

Datorită dezvoltării industriei, a crescut necesarul de apă cerut de acesta, respective volumul de ape reziduale evacuate din procesele tehnologice industriale. Volumul acestora depinde de performanțele procesului tehnologic utilizat, el putând varia în limite foarte largi.

Reducerea debitelor de apă folosite în procesele tehnologice industriale constituie o preocupare permanentă, acesta realizându-se prin introducerea de tehnologii noi.

Epurarea efluenților reziduali industriali se poate realiza atât în interiorul uzinei cât și în exterior.

În general efluentul rezidual industrial poate fi tratat în următoarele trei moduri:

- preepurarea în uzină, efluentul pretrat este deversat în canalizarea orășenească și tratat în comun în instalațiile orășenești;
- tratament autonom complet, în interiorul uzinei urmat de evacuarea într-un receptor natural sau reutilizarea apei;
- tratament colectiv, care constă din colectarea apelor reziduale industriale și menajere într-un sistem de canale, care sunt dirijate la stația de epurare orășenească [5].

Un proces tehnologic de epurare a efluenților reziduali comportă o serie de etape în care sunt aplicate una sau mai multe operații de epurare în funcție de proprietățile poluanților conținuți.

Alegerea procedurii de epurare a unui efluent industrial rezidual depinde de următoarele condiții:

Necesitatea separării efluenților reziduali industriali în funcție de concentrația și natura poluanților conținuți. Separarea efluenților reziduali mai puțin contaminați de efluenții reziduali ce conțin compuși toxici (metale grele, substanțe organice toxice, cianuri, etc.) determină reducerea complexității schemei de epurare. Eliminarea unor poluanți prin operații preliminare, care altfel ar perturba sau inhiba desfășurarea ulterioară în etapele următoare de epurare a unor procese chimice sau biochimice.

Din punct de vedere teoretic, concepția schemei de epurare este complexă, dar din punct de vedere practic ea este funcție de încărcarea cu poluanți a efluentului rezidual și de modalitățile de reutilizare a efluentului rezultat în urma epurării. În figura 1 este prezentată o schemă generală cu evidențierea principalelor etape de epurare [5, 6].

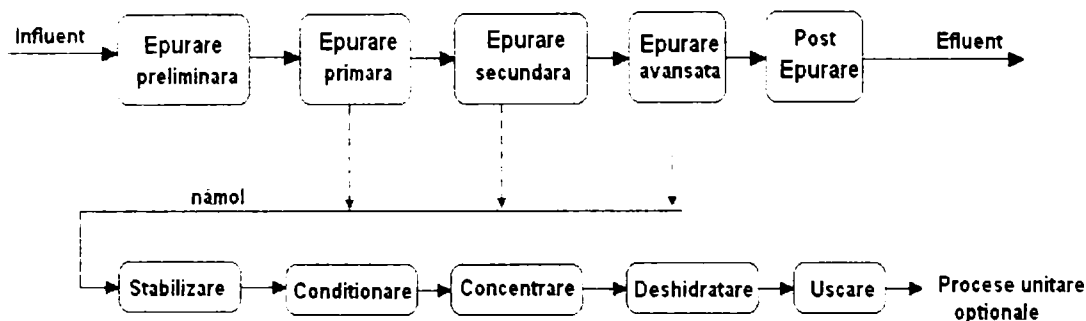


Figura 1. Principalele etape ale procesului de epurare a efluenților reziduali.

În timp ce deșeurile menajere prezintă caracteristici relativ constante, deșeurile industriale datorită mării lor diversități necesită o investigație specifică pe fiecare tip de industrie. Astfel, este necesară cunoașterea și organizarea etapelor procedeele de fabricație.

Pentru o caracterizare completă a unei stații de epurare a apelor reziduale, este necesar a fi cunoscute următoarele elemente:

- timpul necesar procesului de fabricație, capacitatea acestuia și cantitatea materiilor inițiale consumate;
- compoziția apei la intrarea în uzină;
- posibilitatea de separare a deșeurilor și/sau de reciclare;
- volumul zilnic al efluenților pe categorii;
- debitul pe oră minim și maxim;
- fluxul de poluant minim și maxim (frecvență și durată) pe categorii de deșeuri.

De cele mai multe ori este util a se cunoaște poluările secundare, chiar ocazionale, ce pot perturba grav funcționarea anumitor părți ale echipamentelor de epurare (gudron, fibre, clei, ulei, nisip).

Industria produce cel mai sever impact asupra mediului, datorită varietății volumelor și toxicității poluante, și în multe din cazuri, datorită ne îndeplinirii gradului de epurare necesar înainte de deversare.

Soluțiile durabile pentru utilizarea resurselor de apă pot fi găsite prin luarea în considerare a practicilor tehnologice în contextul unor politici de mediu bine corelate.

Reutilizarea și recircularea efluentului industrial poate avea în vedere mai multe obiective; utilizarea în continuare ca apă de proces, apă de spălare, pentru producerea aburului, pentru turnurile de răcire, la stingerea incendiilor, și pentru construcții. Recircularea efluenților industriali este o metodă eficientă din punct de vedere economic prin faptul că asigură și suplimentează cerințele de apă ale

industrii respective, dar și prin diminuarea impactului poluării industrii asupra corpurilor de apă receptoare.

Analiza posibilităților de recirculare a efluenților industriali trebuie să ia în considerare mai mulți factori: tipul efluentului industrial (caracteristicile de calitate, debite specifice), caracteristicile țintă pentru apele de recirculare, evaluarea diferitelor alternative de epurare în corelație cu procesele convenționale existente, analiza costurilor, precum și corelarea cu alte măsuri de prevenire a poluării cum sunt separarea fluxurilor de apă uzată, în funcție de încărcările în poluanți, reducerea debitelor de ape uzate și utilizarea proceselor corecte de pre-epurare pentru a reduce volumul și/sau toxicitatea [7, 8].

1.2. Efluenți reziduali proveniți din industria celulozei și hârtiei

Industria celulozei și hârtiei este o mare consumatoare de apă de calitate superioară și implică două etape de fabricație: cea a celulozei și cea a hârtiei astfel efluenții rezultați prezintă poluanți diferiți [9].

Industria de celuloză și hârtie reprezintă una din ramurile industriale care este obligată să își diminueze impacturile asupra mediului acvatic și, în același timp să dezvolte, să adopte strategii durabile pentru utilizarea resurselor de apă.

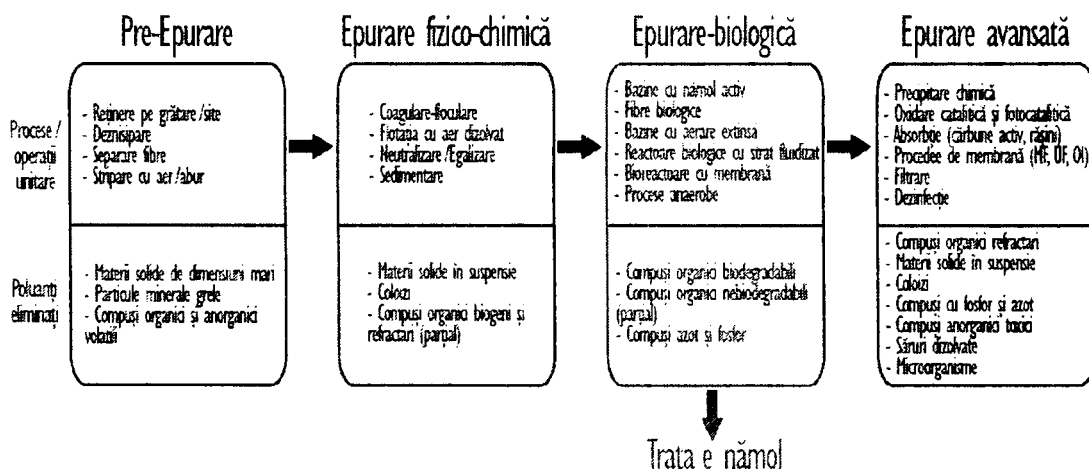


Figura 2. Tehnologiile convenționale și avansate pentru epurarea și recircularea apelor uzate în industria de celuloză și hârtie

În Figura 2. sunt prezentate cele mai importante operații unitare și procese convenționale și avansate pentru epurarea apelor reziduale (specificând poluanții eliminați pe fiecare treaptă) care au fost identificate ca fiind potrivite pentru recircularea efluenților, care în mod normal sunt deversați de către industria de celuloză și hârtie. În acest context, tehnologiile de epurare avansată sunt definite ca fiind: tehnologiile care sunt capabile să elimine poluanții prioritari, cum sunt: compuși organici refractari, compuși anorganici toxici, coloizi, nutrienți și microorganisme care de obicei nu pot fi eliminați prin aplicarea tehnologiilor convenționale și care permit recircularea efluenților industriali [5].

Implementarea unor tehnologii de epurare avansată pentru recircularea apelor reziduale industriale se bazează, printre altele, pe funcționarea eficientă a proceselor de epurare existente.

Astfel una din posibilitățile de îmbunătățire a proceselor convenționale de epurare constă în îmbunătățirea eficienței epurării convenționale fizico-chimice (deoarece acest tip de epurare este destinat mai multor tipuri de poluanți, cum sunt: compușii organici biogenici și refractari, solide în suspensie și coloizi), prin utilizarea unor noi agenți de coagulare sau floclare; sau prin modificări aduse procesului de coagulare - floclare pentru a mări eficiențele globale de epurare. Această alternativă (împreună cu epurarea biologică ulterioară) este destinată în principal pregătirii corecte a efluentului care este trimis la treapta de epurare avansată pentru recircularea lui în procesul tehnologic. Apa poate servi la producerea vaporilor, prepararea pastelor de hârtie, fabricarea hârtiei, transportul fibrelor [9].

Compoziția apelor reziduale rezultate de la fabricarea hârtiei depinde de procedeul de fabricație și de natura materialului vegetal utilizat (lemn, trestie, paie). Poluarea efluenților depinde de procedeul de fabricare utilizat [10-11], (Tabelul 1).

Tabelul 1. Parametrii de poluare pe tona de celuloză [10]

Tipul procedeeului de fabricație	Consum de apă m ³ /t	CBO ₅ * Kg/t	Solide în suspensie Kg/t	Culoare Pt-Co Kg/t
Mecanic	30-50	15-30	10-30	-
Bisulfit				
-colorat / ecru	40-60	25-50	10-110	10
-alb	50-100	40-80	20-50	75
Kraft				
-colorat / ecru	40-60	8-20	10-20	20-50
-alb normal	80-90	20-40	10-40	100-240
-alb O ₂ pur		10-20		
CMTP				
-alb	10-30	30-60	10-20	-

Raportul CCO/CBO₅ variază de la 6 la 2,5 în funcție de tipul de lemn;

Efluenții rezultați prezintă următoarele caracteristici:

- debit foarte mare: 30m³ / tonă (pastă mecanică) și 150 m³/tonă (pastă chimică);
- poluanți insolubili importanți (fibre și fibrile, CaCO₃, argile) caracterizate printr-un conținut deloc neglijabil de materiale „nedecantabile” (de ordinul a 10-30% materii solide în suspensie);
- poluanți solubili variabili în funcție de procedeu:
- CBO₅: între 100 și 1000 mg/l;
- CCO: între 300 și 4000 mg/l (biodegradabilitate în strânsă dependență de natura lemnului).

În industria fabricării celulozei, normele de epurare sunt frecvent raportate la masa de materie produsă. Este de asemenea frecventă urmărirea normelor relative la culoare care se exprima cel mai des în randament de decolorare. Într-o manieră generală, randamentele de eliminare a încărcării organice și a culorii sunt legate unul de celălalt, iar performanțele crescute sunt dificil de atins din punct de vedere economic [12-15].

Efluenții rezultați la fabricarea hârtiei și cartonului sunt caracterizați printr-o încărcare variabilă în fibre și în aditivi în general puțin solubili. În tabelul 2 sunt prezentați principalii indicatori de poluare în funcție de tipul de hârtie fabricată.

Tabelul 2. Caracterizarea efluenților rezultați din fabricarea hârtiei și cartonului, pe tonă de hârtie

Tip de hârtie fabricată	Consum de apă m ³ /t	Solide în suspensie (kg/t)	CBO ₅ Kg/t
Hârtie de ziar	20-30	8-20	2-4
Hârtie de revista	20-30	10-20	2-5
Hârtie de xerox-scris	30-50	12-25	3-6
Hârtie de ambalaj Kraft	10-20	8-15	1-3

1.3. Caracteristicile efluenților reziduali și influența lor asupra receptorilor.

Din procesul de fabricare a pastelor fibroase rezultă cantități însemnate de efluenți reziduali, a căror caracteristici variază, în principal, în funcție de procedeul de dezincrustare a lemnului, de metodele de spălare și albire, de gradul de recirculare a unor categorii de efluenți reziduali.

1.3.1. Caracteristicile de calitate a efluenților reziduali proveniți din procedeul celuloză sulfit.

De la fabricarea celulozei sulfit rezultă, în general, următoarele categorii de efluenți reziduali: soluții reziduale bisulfite; ape reziduale cu fibre; ape reziduale alcaline.

Soluția reziduală bisulfitică reprezintă circa 8-10 m³ pentru o tonă de celuloză, are o culoare brun închis, pH-ul variind între 3-7, cu un conținut mare în substanțe organice (numai CBO₅ atinge circa 27 g/L), precum și substanțe toxice ca: hidrogen sulfurat, acizi lignosulfonici, furfurool și SO₂.

Apele reziduale, cu fibre de celuloză sulfit sunt slab acide, cu fibre până la 1 g/L, conțin constituenți minerali și organici ai fibrelor precum și hidrofilii de celuloze și hemiceluloze.

Apele reziduale alcaline, pot proveni de la operațiile de albire a celulozei și au caracteristici similare cu apele uzate, cu conținut de fibre.

Efluenții reziduali, influențează în diferite moduri receptorul. Astfel fibrele de celuloză, eliminate o dată cu apele uzate provoacă mari neplăceri folosințelor din aval. Ele se depun pe maluri și pe fund în zonele liniștite ale apei, provocând

distrugerea prin acoperire a florei și a microfaunei de fund, provoacă, dificultăți alimentărilor centrale cu apă, prin colmatarea sorburilor, grătarelor și sitelor, a filtrelor de nisip, a conductelor și instalațiilor de răcire a apei [15], [17].

Substanțele organice conținute în aceste ape se pot grupa în două mari categorii și anume: ușor oxidabile și greu oxidabile.

Substanțele organice ușor oxidabile, conduc, în aval de evacuarea apelor reziduale, la scăderea rapidă a oxigenului dizolvat în apă, iar la diluții mici pot provoca apariția unor procese de fermentare anaerobă cu consecințe foarte neplăcute pentru folosințele din aval. Substanțele organice greu oxidabile (compusi cu lignină), deși nu conduc la un consum masiv de oxigen, în aval de evacuare, solicită receptorul pe distanțe foarte mari, având consecințe negative asupra capacității de auto-epurare a acestuia și asupra caracteristicilor organoleptice ale apei.

Spuma ce se formează la evacuarea în emisar a efluenților reziduali, împiedică reoxigenarea apei, și folosirea receptorului în scopuri de agrement.

1.3.2. Caracteristicile de calitate a efluenților reziduali proveniți din procedeul celuloză sulfat.

Efluentul total al unei fabrici de celuloză sulfat (unde 90% din componenții necelulozici ai materiei prime se elimină prin concentrare și arderea leșiilor negre) are următoarele caracteristici medii, (tabelul 3):

Tabelul 3. Caracteristicile medii ale efluentului total din fabrica de celuloză sulfat

Aspect	Tulbure
Culoare	Brună
Miros	de mercaptan
pH	7-9
Substanțe în suspensie, mg/L	800-1200
CBO ₅ , mg /L	200-350
CCO, mg/L	800-1500

În afară de aceste caracteristici generale se remarcă, ca impurificatori specifici la fabricarea celulozei sulfat, prezența unor substanțe toxice cum sunt: mercaptanii, dimetilsulfura, alcool metilic, formaldehida etc. Acțiunea dăunătoare a efluenților reziduali, de la fabricarea celulozei sulfat asupra apelor receptorului este dată, de conținutul de fibre al acestora, de resturile de leșii de fierbere și de substanțe extrase la dezincrustarea prin fierbere a materiei prime.

Evacuarea în emisar a unor cantități mari de fibre de celuloză sulfat provoacă aceleași neplăceri folosințelor din aval ca și fibrele de la celuloza sulfat. Efluenții reziduali, care se scurg de la spălarea celulozei după separarea leșiilor de fierbere, datorită conținutului lor mare în substanțe organice intră ușor în fermentație și prin deversarea lor în emisarul lor în emisar conduc la colorarea apelor acestuia, la scăderea capacității de reerare datorită spumei ce o formează la suprafața apei și la dezvoltarea de colonii abundente de ciuperci, care intră în putrefacție.

Apele de condens de la instalația de condensare prin evaporare a leșiilor la secția de regenerare conțin cantități mari de sulfuri organice, foarte toxice pentru receptori.

Cel mai mare pericol pentru receptori îl prezintă leșiile sulfat iarna, când săpunurile sulfatice se adună la suprafața apei sub formă de emulsie și pot deveni cauza unor intoxicații masive ale peștilor [16-18].

Evacuarea în receptor a nămolurilor de la caustificare poate provoca mari neplăceri, deoarece prin depunerea lor pe fundul albiei, în amestec cu fibrele de celuloză, distrug flora și fauna acvatică.

Apele reziduale de la fabricarea hârtiei au o influență dăunătoare asupra emisarului și a folosințelor din aval, în primul rând datorită conținutului lor ridicat în substanțe în suspensie. Fibrele antrenate în efluenții reziduale de la sitele, mașinile de hârtie pot provoca aceleași neplăceri folosințelor din aval ca și fibrele de celuloză. Suspensiile fine provenite din materiale de umplere a hârtiei dau apelor emisarului o culoare alburie opalescentă, greu de eliminat în cazul epurării apei pentru alimentări cu apă. De asemenea, resturi de coloranți folosiți la fabricarea hârtiilor colorate pot imprima apelor emisarului colorații care să perturbe fenomenele de fotosinteză, și ca urmare dezvoltarea florei și faunei și a proceselor de autoepurare în receptori.

1.3.3. Caracteristicile de calitate a efluențelor reziduale provenite din procesul de fabricație a hârtiei și cartoanelor

Efluenții reziduali, ce rezultă din procesul de fabricație a hârtiei și cartoanelor sunt de două feluri:

- ape reziduale impurificate, în principal cu soluții uzate de fierbere materii organice dizolvate din materia primă, provenite de la fierberea și spălarea materialului;
- ape reziduale impurificate, în principal cu fibre provenite de la sortarea materialelor, denumite și „ape grase”, care sunt similare cu cele provenite de la fabricarea celulozei. Fibrele de celuloză din „apele grase” sunt recuperate, în mare măsură în cadrul fabricii. Apele reziduale, provenite de la fierberea și spălarea pastei sunt cele mai periculoase pentru receptori, deoarece conțin toată soluția de fierbere reziduală și substanțe organice dizolvate din materia primă. Debitul de ape reziduale de la fabricarea hârtiei și cartoanelor, variază mult în funcție de procesul tehnologic.

Caracteristicile medii ale efluențelor reziduale, la fabricarea hârtiei și cartoanelor sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4. Caracteristicile medii ale efluenților reziduali

Aspect	turbure
Culoare	brună
Miros	Specific
pH	7-8
Substanțe în suspensie, mg/L	200-350
CBO ₅ , mg /L	150-250
CCO, mg/L	700-1200
Indice fenol, mg/L	5-10

Se remarcă, în mod deosebit prezența fenolului în aceste ape reziduale, care provine în mare parte din impurificarea sulfitului tehnic și din dezincrustarea materiei prime [15].

1.4. Metode de epurare a efluenților reziduali din industria celulozei și hârtiei

1.4.1. Metode de epurare a efluenților industriali, provenite din procedeul celuloză sulfit.

Efluenții reziduali sunt supuși procesului de recuperare a fibrelor prin utilizarea unor filtre specifice .

Reținerea fibrelor este recomandabil să se facă direct în secție, înainte de amestecarea apelor reziduale ale acestuia cu apele reziduale de la celelalte secții, deoarece recuperarea lor din efluentul total al fabricii este mult mai dificilă, datorită diferitelor impurități pe care le conțin.

Reținerea fibrelor de celuloză se poate face pe filtre mecanice, în pâlnii separatoare sau în decantoare de diverse forme și tipuri. Pe filtrele mecanice se rețin, în general fibrele mai mari, fibrele mai fine trecând prin sita filtrului, eficiența de reținere este de peste 90%. Fibrele recuperate sunt utilizate de obicei pentru producerea de sorturi inferioare de hârtie și cartoane [18].

Soluțiile sulfit reziduale, rezultate de la fierberea celulozei, fiind foarte concentrate și reprezentând circa 70% din impurificarea totală cu materii organice la o fabrică de celuloză sulfit, este recomandabil să nu fie amestecate cu celelalte ape reziduale, ci să fie epurate separat. Concentrarea prin evaporare și arderea soluțiilor sulfite reziduale în scopul producerii de energie este soluția radicală care se aplică în scopul protecției calității apelor. O soluție avantajoasă din punct de vedere economic, dar cu efect de epurare mai redus, o constituie valorificarea soluțiilor sulfite prin producerea de alcool și drojdii furajere.

Epurarea mecano-chimică a soluțiilor bisulfite reziduale întâmpină dificultăți datorită consumului foarte mare de reactivi și a volumelor mari de nămol rezultate, care fac procedeul neeconomic.

Pentru îndepărtarea substanțelor organice din leșiile bisulfite, epurarea biologică cu nămol activ poate da bune rezultate la un grad înalt de diluție, cu ape menajere, convențional curate sau alte categorii de ape reziduale evacuate din cadrul fabricilor integrate de celuloză și hârtie și adaos de substanțe biogene, dar se

întâmpină dificultăți în exploatare datorită activității superficiale mari, a soluțiilor sulfite, care provoacă spumarea puternică a apei în bazin.

Epurarea biologică în filtre biologice, poate să asigure randamente de 60-75% în îndepărtarea materiilor organice dacă apa reziduală este diluată corespunzător, și îmbogățită în substanțe biogene, dar întâmpină în practică dificultăți datorită colmatării rapide a filtrelor biogene, ca urmare a dezvoltării abundente de ciuperci, pe granulele materialului filtrant. Nămolul eliminat din filtrele biologice prezintă caracteristici necorespunzătoare de sedimentare.

Fermentarea anaerobă a nămolului rezultat după epurarea biologică este, de asemenea, inaplicabilă practic, datorită producției slabe de gaz și duratei lungi de fermentare necesare [16], [19-20].

1.4.2. Metode de epurare a efluenților reziduali, provenite din procedeul celuloză-sulfat

Efluenții reziduali proveniți de la instalațiile care utilizează procedeul celuloză sulfat este supus în primul rând recuperării la maxim a materiilor valoroase conținute, și reintroducerea acestora în procesul tehnologic, în vederea reducerii cantităților de ape și de materii reziduale.

Dintre recuperările posibile ale substanțelor rezultate sunt următoarele:

- recuperarea terebentinei-sulfat, care se separă prin condensarea gazelor evacuate din fierbător, la reducerea presiunii acestuia;
- recuperarea săpunului sulfat, care se separă ca o emulsie de culoare cafenie la suprafața leșiei uzate atunci când aceasta este evacuată din fierbător;
- colectarea apelor reziduale de la secții, după recuperarea materialelor valoroase este indicat să se facă în sistem separativ astfel;
- apele reziduale industriale de la fierbere, spălare, sortare, albire, îngroșare și regenerare;
- apele reziduale convențional curate de la: deshidratarea de pe mașina de celuloză, apele de la unitățile auxiliare;
- nămolul de caustificare;
- apele uzate menajere

Epurarea apelor reziduale industriale se poate face prin: metode mecanice, mecano-chimice și mecano-biologice. În unele situații se impune o epurare avansată așa numita epurare terțiară.

Treapta mecanică de epurare se materializează prin decantoare orizontale de tip radial sau longitudinal, dimensionate pentru un timp de decantare de 1,5-2,0 având o eficiență de 70 % pentru suspensii solide, și 40 % pentru CCO și 15-25% pentru CBO₅.

Epurarea mecano-chimică, deși dă un randament bun în reducerea materiilor organice, conduce totuși la consumuri mari de reactiv și la formarea unor cantități mari de nămol, care fac metoda inaplicabilă practic pentru fabrici mari de celuloză sulfat.

Epurarea biologică se poate realiza atât în filtre biologice cât și în bazine cu nămol activ. Filtrele biologice folosite pentru aceste ape uzate au înălțimi mari și au ca material filtrant module din plăci ondulate din material plastic.

Randamente superioare de epurare se pot obține în bazine cu nămol activ, la care datorită aerării intensive și concentrațiilor mari de nămol realizate, încărcările organice pot fi foarte mari. Bazinele cu nămol activ care furnizează oxigen direct, sub formă de oxigen pur, în locul celor alimentate cu oxigen prin intermediul aerului au următoarele avantaje asupra celor clasice: posibilitatea introducerii în bazine a unor ape reziduale cu conținut ridicat de CBO_5 ; scurtarea duratei de aerare la cel puțin jumătate; consum de energie cu 30% mai puțin decât în bazinele clasice; micșorarea suprafețelor construite; reducerea cantităților de nămol în exces, având calități îmbunătățite pentru deshidratare; randamente de reducere a CBO_5 de peste 90%, iar de CCO de peste 40%

Pentru epurarea biologică se folosesc bazine clasice de aerare, prevăzute cu sisteme mecanice de aerare.

1.4.3. Metode de epurare a efluenților reziduali, la obținerea hârtiei și cartonului.

Fibrele folosite la fabricarea hârtiei fiind deosebit de valoroase, iar consumul de apă pentru formarea coli de hârtie fiind foarte mare, în rezolvarea apelor reziduale de la această industrie se pune în primul rând accentul pe recuperarea fibrelor și pe recircularea apelor reziduale, limpezite în cadrul procesului tehnologic de fabricație. Această metodă este aplicată „apelor grase” (cu fibre) de la mașinile de hârtie, iar fibrele sunt reținute în captatoarele de fibre.

Alte utilaje utilizate pentru reținerea fibrelor sunt: filtre polidisc, instalații de flotație sub presiune sau sub vacuum, care tind să se generalizeze și să înlocuiască pâlniile de apă grasă.

Fibrele recuperate sunt reintroduse în fabricație sau sunt folosite la fabricarea unor sorturi inferioare de hârtie. În cazul în care se impun condiții severe de descărcare atunci, aceste ape, împreună cu apele de preparare a materialului sunt conduse la construcțiile de epurare mecano-chimică sau mecano-biologică, asemănătoare celor pentru apele reziduale de la fabricarea celulozei [18-22].

CAPITOLUL 2.

COAGULAREA-FLOCULAREA APEI

2.1. Considerații generale privind procesul de coagulare floculare a apei

Coagularea este un proces foarte vechi utilizat în tehnologia de epurare a apei. În Egipt se folosea pulbere de migdale, în India nuci măcinate pentru a trata apa în scop potabil [9].

Alaunul a fost cunoscut de romani încă din anul 200 î.e.n., Pliniu (77 e.n.) a fost primul care a menționat utilizarea alaunului ca și coagulant, când a descris utilizarea varului și alaunul în epurarea apei potabile. Egiptenii se pare că utilizau alaunul ca un important obiect de comerț cu mult înainte de a cunoaște că acesta este util în epurarea apei [23].

În 1843, în Anglia, James Simpson folosește, experimental, alaunul, iar în 1884, Isaac Hzatt pune acest procedeu în practică. În anul 1920, se acceptă importanța ionilor de aluminiu și de fier în coagulare apei potabile.

În 1928, Mattson studiază electroforeza suspensiilor argiloase, în 1937 Baylis descoperă efectul silicei active și din 1952, începe folosirea polielectroliților sintetici ca adjuvanți de floculare [9], [24].

Istoria coagulării se întinde pe un număr foarte mare de ani, folosirea modernă a coagulanților pentru epurarea apei a început acum 100 de ani, când clorura ferică și sulfatul de aluminiu au fost folosiți ca și coagulanți în stațiile de epurare a apei. Studiile științifice asupra coagulării au început atunci când a fost propusă bine-cunoscuta regulă a lui Schultze-Hardy pentru a explica mecanismul coagulării. În 1917, Smoluchowski a dezvoltat teoria coliziunii particulelor care formează baza înțelegerii schimbării numărului de particule în procesul de floculare.

Mattson în 1928 [25] a fost primul care a arătat că produșii de hidroliză ai aluminiului și fierului, sunt mai importanți decât ionii trivalenți ca atare, deși această abordare a fost unanim acceptată și introdusă în chimia coagulării doar cu 30 de ani mai târziu.

Black și colab 1934 [26] au efectuat o serie de studii privind efectul pH-ului și diferiților anioni asupra timpului de formare a flocoanelor. Pentru următorii câțiva ani preocuparea principală a cercetării privind coagularea a fost studierea metodelor mecanice necesare pentru a produce o floculare mai bună și căutarea unor adjuvanți de coagulare: bentonită, silicați, var și mult mai târziu polielectroliti organici.

La sfârșitul anilor '40 s-a dezvoltat o nouă teorie a coagulării de către Langelier și Ludwing 1949 [27] care disting două mecanisme pentru îndepărtarea impurităților coloidale:

- comprimarea dublului strat electric, un proces care permite particulelor să învingă forțele de repulsie și astfel să se aglomereze și să precipite;

- Înglobarea în precipitat, un proces în care particulele mici sunt fizic înglobate de către precipitatele metalice când acestea se formează și decantează.

Aceste două mecanisme au fost elaborate și fundamentate teoretic de Lae Mar și Healy 1963 [28], care au propus termenii de coagulare pentru primul și floculare pentru al doilea.

O treaptă importantă în dezvoltarea unei teorii cuprinzătoare a coagulării în anii '60 a fost introducerea micro-electroforezei Black și Willems, 1961 [29] pentru studierea destabilizării substanțelor coloidale, care a permis cuantificarea sarcinii electrice a particulelor coloidale. Tot în această decadă a început și studiul relației stoechiometrice între doza de coagulant necesară pentru neutralizarea coloizilor și concentrația impurităților coloidale din apă. Aceste studii au stabilit efectul unor factori chimici: pH, tărie ionică, proprietățile impurităților asupra sarcinii particulelor coloidale. De asemenea, studiile au arătat importanța proceselor de hidroliză, așa cum a propus Mattson și colaboratorii, și au stabilit un model de adsorbție pentru a detalia mecanismul coagulării în prezența coagulanților metalici hidrolizați.

Aprofundându-se studiile asupra coagulării se ajunge, ca în anii '70, O'Melin [30] și '80, Dempsey [31] să se extindă teoriile asupra coagulării la patru mecanisme față de cele două menționate cu 20 de ani în urmă [27]: compresia dublului strat electric, neutralizarea sarcinii, formarea punților interparticule și flocularea precipitatelor (înglobarea în precipitat). Aceste procese pot avea loc separat sau concomitent pentru destabilizarea particulelor coloidale, facilitând îndepărtarea lor.

Cercetările lui Amertharajah și Mills [32] au demonstrat că mecanismele coagulării sunt funcție de pH și concentrația de coagulant, în primul rând. Cele mai multe stații de epurare convențională a apei operează în domeniile unde flocularea precipitatelor este mecanismul predominant al coagulării [33].

Studierea mecanismelor coagulării și abordările privind îmbunătățirea performanțelor coagulării sunt întotdeauna legate de nevoile de a respecta standardele de calitate a apei. Acest lucru a fost ilustrat în anii '70 când haloformii și alți compuși organici halogenați, de ex. trihalometanii, (THM) au fost descoperiți pentru prima dată în apele epurate [34] ca un rezultat al proceselor de dezinfecție, respectiv al reacției substanțelor organice naturale (NOM) cu dezinfectantul clor. Reducerea conținutului de NOM a devenit cel mai important subiect al coagulării-floculării, deși uneori acestea nu pot fi reduse la un nivel acceptabil [35].

Încercând o punte între concepțiile asupra coagulării, se poate spune că ea poate fi definită ca un proces, cel mai adesea de „combinare a particulelor mici în agregate mai mari” [33], coagularea s-a redefinit mai recent ca „un proces de combinare a materiilor coloidale și particulelor mici în agregate mai mari și de adsorbție a materiilor organice dizolvate pe aceste agregate, facilitând astfel înlăturarea lor în etapele ulterioare de sedimentare-flotație și filtrare” [36].

2.2. Teoria procesului de coagulare-floculare

Prin coagulare se înțelege procesul de destabilizare a particulelor coloidale din apă, respectiv neutralizarea sarcinilor electrice ale coloizilor, reducerea potențialului zeta și aglomerarea lor prin alipire, cu formarea particulelor mai mari numite flocoane, sedimentabile într-un timp relativ scurt. Astfel procesul este denumit coagulare-floculare.

Flocularea este procesul fizico-chimic de aglomerare a particulelor coloidale "descărcate" de sarcina lor electrică inițială. Aglomerarea se face mai întâi, în microflocoane, apoi în flocoane voluminoase în vederea limpezirii apei.

Prin coagularea se realizează neutralizarea sarcinilor electrice negative ale coloizilor, de obicei de către ioni ai metalelor di și trivalente, când are loc o destabilizare acestuia [37-40]. Denumirea de "coloid" își are originea în grecescul "colla" care înseamnă "clei".

Sistemele neomogene din care face parte și sistemul coloidal, se caracterizează prin proprietăți variabile ale fazei dispersate și prin suprafață specifică mare. Suprafața specifică sau gradul de dispersie este raportul dintre suprafața laterală a particulei și volumul ei [1].

Datorită suprafeței lor specifice foarte mari, particulele coloidale au o capacitate de adsorbție însemnată, ceea ce prezintă o importanță deosebită pentru desfășurarea procesului de coagulare. Sarcina electrică a particulelor coloidale este rezultatul unei adsorbții selective de ioni din soluție pe suprafața electric neutră a particulei, adsorbându-se mai intens acei ioni care reduc mai mult energia liberă a suprafeței solide.

Coloizii prezenți în apele naturale sunt de proveniență organică (proteine, polipeptide, compuși humici etc.), precum și de origine anorganică (silicați de aluminiu, argile etc.).

În apa de se găsesc particule coloidale (sau coloizi) care au dimensiuni cuprinse între $1\mu\text{m}$ și $100\mu\text{m}$ [41]. O parte din acestea pot fi separate prin sedimentare, întrucât însă o parte din impurități (coloizii) au diametre mai mici decât $10\mu\text{m}$, acestea rămân în suspensie în apă, datorită vitezei foarte mici de sedimentare print gravitație de 10^{-2}m/sec . Pentru a putea fi separate din apă, se recurge la agregarea lor în particule mai mari, care pot fi îndepărtate prin coagulare și sedimentare. Agregarea particulelor mai este denumită și destabilizarea sistemului coloidal.

Un sistem coloidal este eterogen, fiind format din două faze: mediu de dispersie și coloizii [24], [41-44].

Particulele coloidale prezintă diferite forme (cubică, octaedrică, lamele, bastonașe, sferice), dar de cele mai multe ori pentru a simplifica calculele acestea sunt considerate sferice. Coloizii, precum și suspensiile pot fi clasificate, tinând seama de comportarea fazei dispersate în raport cu faza dispersantă (mediul de dispersie) liofobe sau liofile. Coloizii liofili se disting prin capacitatea lor de adsorbi pe suprafața lor particulele solventului, fiind supuse așa zisei hidratare, spre deosebire de coloizii liofobi, care nu au aceste caracteristici [45].

Toți solii liofobi (adică particulele între care nu există interacțiune) sunt alcătuiți din două părți: - nucleul, partea interioară, neutră din punct de vedere electric, care constituie masa miclei; - partea exterioară, ionogenă, formată din două straturi de ioni.

Conform concepției stratului dublu electric există un strat de adsorbție, care aderă direct la nucleu și este denumit strat fix sau Helmholtz și un strat difuz, care este format din contraioni. Stratul fix este asemănător unui condensator și este denumit strat dublu electric [24]. Schema unei particule coloidale este redată în figura 3.

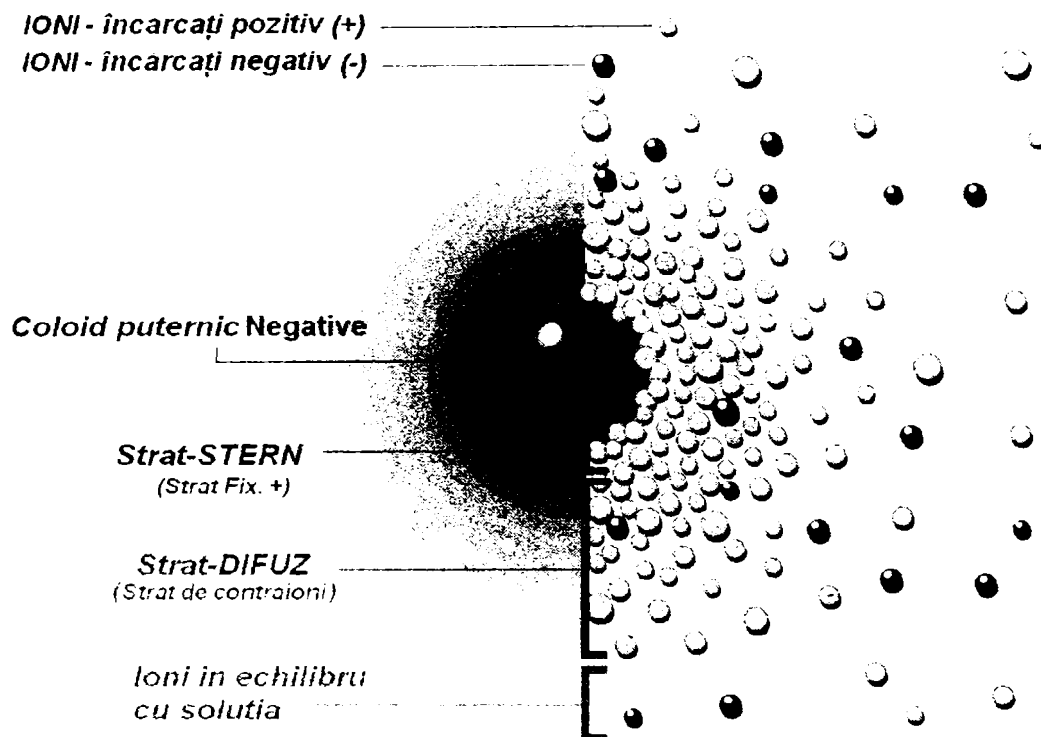


Figura 3. Modelul stratului dublu electric

În jurul particulei încărcate se adună ioni de semn contrar (contraioni), atrași de forțele electrostatice, ei formează așa zisul strat de difuziune cu caracterul unui nor de ioni, strat care se rărește din ce în ce mai mult în sensul de la centru particulei spre periferia ei. Sistemul care ia naștere denumit micelă, se compune dintr-un nucleu, particula coloidală - cu stratul de adsorbție în contact strâns cu această particulă, strat care conferă particulei o sarcină electrică, precum și dintr-un strat de difuziune în care predomină contraionii. De aici rezultă că existența unui sistem coloidal este posibilă numai în soluția unui electrolit ai cărui ioni ar oferi particulei o sarcină corespunzătoare; în consecință în apa chimic pură formarea miclei este practic imposibilă [46].

Stratul difuz poate fi observat ca mediul înconjurător al coloidului. De la orice distanță înspre suprafață să, densitatea încărcării sale este egală cu diferența dintre concentrația ionilor pozitivi sau negativi în acel punct. Densitatea de sarcină este mai ridicată în apropierea coloidului deoarece concentrațiile ionilor pozitivi sau negativi se unesc.

Tipul și învelișul de ioni, de asemenea influențează densitatea dublului strat.

Creșterea concentrației de ioni sau a valenței lor, determină comprimarea dublului strat, în figura 4, sunt prezentate două situații distincte [47].

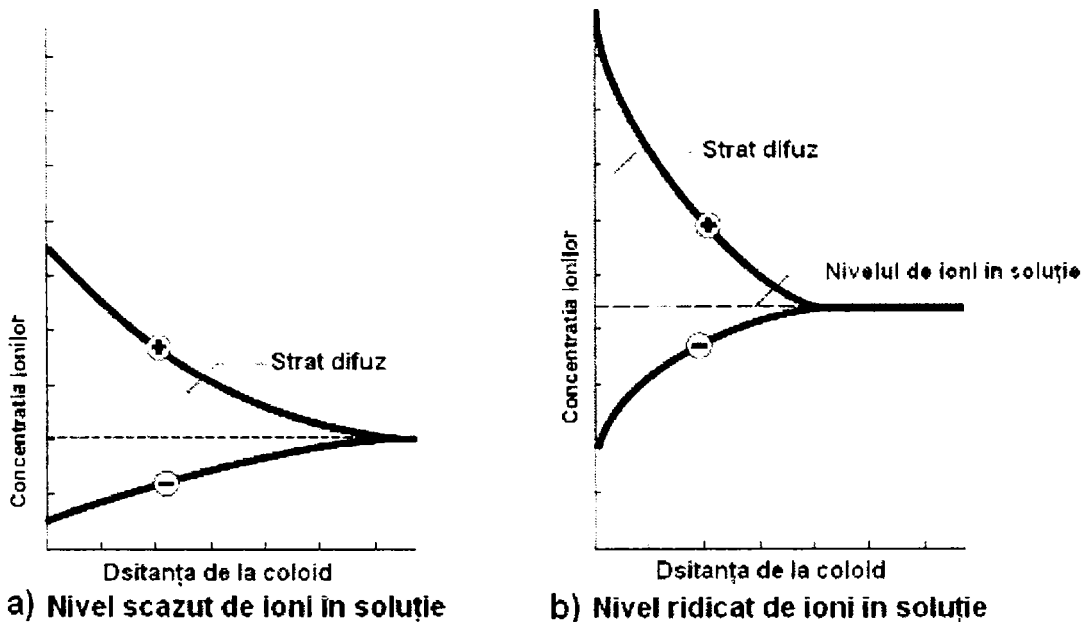


Figura 4. Variația densității ionilor în stratul difuz
a) nivel scăzut de ioni în soluție; b) nivel ridicat de ioni în soluție

Particulele foarte fine sunt înconjurate de învelișuri de ioni și posedă deci o încărcare electrică care provoacă repulsia particulelor între ele, pentru agregarea particulelor fiind necesară învingerea sau anularea acestor forțe de repulsie.

Potențialul Zeta al coloidului. Coloidul negativ și încărcarea pozitivă a atmosferei sale determină un potențial electric. Acest potențial este mai ridicat la suprafața stratului difuz și scade progresiv o dată cu distanța, apropiindu-se de zero, în afara stratului. Curba potențialului este utilă deoarece indică puterea forței de repulsie între coloizi și distanța la care aceste forțe de repulsie acționează.

Un punct particular de interes asupra curbei îl reprezintă potențialul electric la intersecția stratului Stern cu stratul difuz, cunoscut ca potențialul Zeta. Aceasta este o caracteristică importantă, deoarece potențialul Zeta poate fi măsurat corect într-o manieră simplă, în timp ce potențialul de suprafață nu poate fi măsurat. Potențialul zeta este o caracteristică efectivă pentru controlul coagulării deoarece schimbările în potențialul zeta indică schimbări în forța repulsivă dintre coloizi.

Raportul dintre potențialul zeta și potențialul de suprafață depinde de grosimea dublului strat. Nivelul redus de solide dizolvate ce se regăsesc de regulă la epurarea apelor, prezintă un dublu strat relativ mai larg. În acest caz potențialul zeta reprezintă o bună aproximare a potențialului de suprafață. Situația se schimbă în cazul apei saline (sărate). Concentrația ridicată de ioni determină o comprimare a dublului strat și curba potențialului, potențialul zeta este doar o fracțiune a potențialului suprafeței (figura 5) [46], [47].

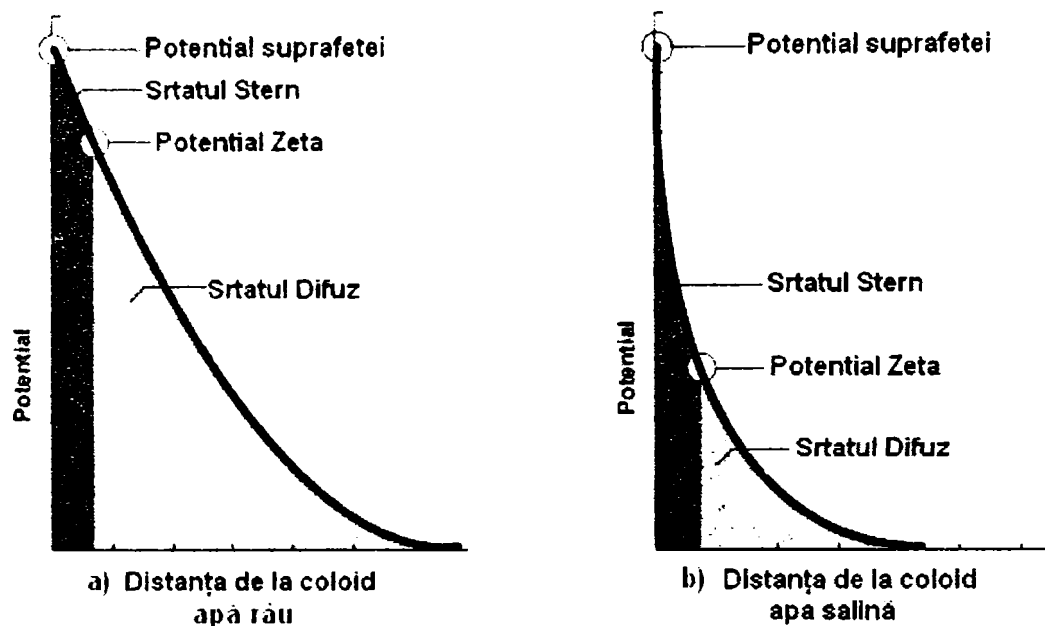


Figura 5. Potențialul Zeta și potențialul de suprafață; apă râu, b) apă salină

În ceea ce privește formarea miclei, există mai multe teorii:

Teoria Helmholtz (1878) arată că dacă la suprafața fazei solide există „ n ” sarcini electrice, acestea atrag „ n ” ioni de semn contrar (denumiți și „contraioni”). Acest model ia în considerare numai atracția electrostatică, neglijând atracția termică a ionilor. Stratul de ioni acoperă integral suprafața coloidului și asigură neutralizarea ansamblului, numindu-se strat aderent.

Teoria Gouy-Chapman (1910) consideră că stratul de contraioni este inegal repartizat în jurul coloidului, iar neutralizarea este obținută la o distanță mare de nucleu. Contraionii au o mobilitate pronunțată datorită agitației termice a moleculelor lichidului, fiind totodată atrași spre suprafață încărcată a particulei solide. Din rezultanta acestor două acțiuni, ionii se repartizează, în jurul particulei, ca moleculele din atmosfera terestră. Aceasta este teoria stratului difuz.

Teoria Stern (1924) reunește cele două teorii precedente și consideră formarea două straturi. Primul strat este aderent la particulă, compact, rigid și se deplasează în apă o dată cu particula. Al doilea strat este difuz, în el concentrația ionilor pozitivi scade treptat spre periferie, iar potențialul electric descrește.

Coloizii sunt supuși la două mari tipuri de forțe și anume:

Forțe de atracție de tip Van der Waals, care depind atât de structura și forma coloidului cât și de natura mediului;

Forțe de respingere electrostatică, care depinde de sarcina superficială a particulei coloidale [9], [48-49].

Se cunoaște că majoritatea particulelor din apele naturale de suprafață precum și cele reziduale provenite din industria de prelucrare a hârtiei sunt încărcate negativ și ele pot adsorbi ioni pozitivi din apă prin forțele de atracție electrostatice, forțe de atracție de tip Van der Waals sau forțe de respingere electrostatice.

Comportarea coloizilor în apă este puternic influențată de încărcarea lor. Această încărcare optimă determină ca particulele învecinate să se respingă între ele prevenind efectiv procesul de aglomerare și floculare. Ca rezultat coloizii încărcăți tind să rămână separați, dispersați, și în suspensie, figura 6 [46].

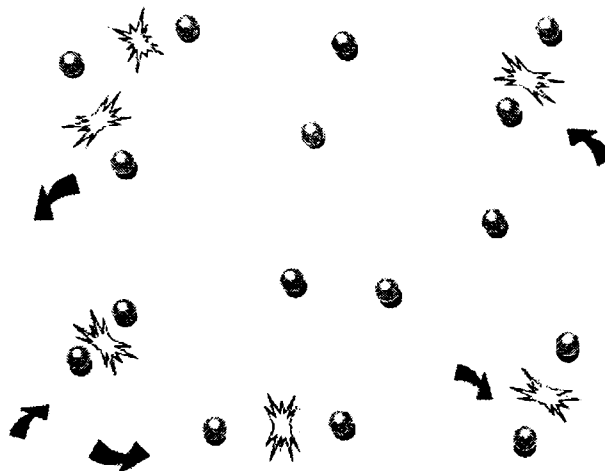


Figura 6. Încărcarea particulelor prin respingere una față de cealaltă.

În alt caz, încărcarea este redusă semnificativ sau chiar eliminată, după care coloizii au tendința de a se aglomera. La început se formează grupuri (aglomerate) mici, ca apoi acestea să se mărească în agregate, iar la final formându-se flocule vizibile bine sedimentabile și ușor de filtrate, este prezentat figura 7.

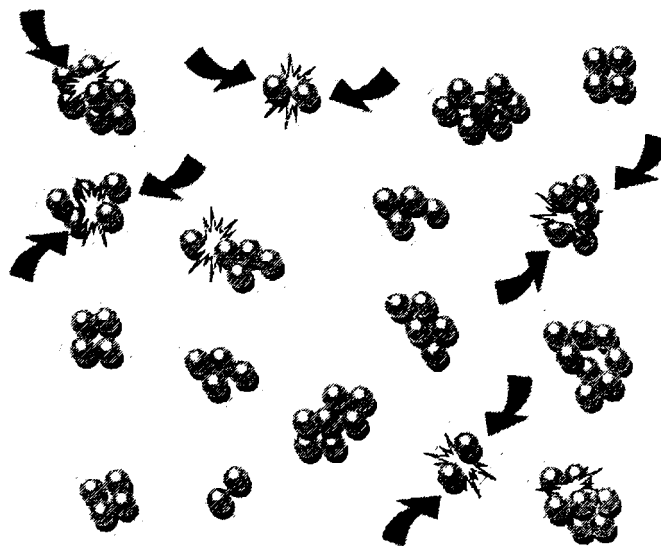


Figura 7. Particule neîncărcate, libere la coliziune și agregare [46].

Mecanismele coagulării-floculării sunt mecanismele destabilizării coloizilor, care au fost stabilite în decursul timpului și confirmate prin numeroase cercetări experimentale. Astăzi sunt considerate patru mecanisme și anume:

- comprimarea dublului strat electric al coloizilor;
- absorbția și neutralizarea sarcinilor electrice ale coloizilor;
- ciocnirea particulelor destabilizate;
- formarea precipitatelor;
- adsorbție și legare între particulelor de precipitare prin punți sau lanțuri în punte, Me-OH-Me.

Sărurile simple, cum ar fi clorura de sodiu, sunt numite „electroliți indiferenți”. Acest lucru înseamnă că apar în soluție ca sarcini punctiforme (Na^+ și Cl^- în acest caz), nu hidrolizează și nu dau reacții de adsorbție la coagulare, dar ele au efect asupra coloizilor.

Modelul electrostatic a lui Derjaguin, Landau, Verwey și Overbeek (DLVO) oferă o descriere utilă a coagulării cu astfel de săruri. Rezultatul folosirii unor astfel de coagulanți a fost rezumat de Hardy în 1900 în regula lui Schulze-Hardy care prevedea că destabilizarea unui coloid cu ajutorul unui electrolit este realizată de ionii cu sarcină opusă coloidului (contraioni) și că eficiența de coagulare a ionilor crește mult cu sarcina ionului. Interacțiunile între astfel de coagulanți indiferenți și particulele coloidale sunt pur electrostatice, ionii care au aceeași încărcare ca și coloidul sunt respinși iar contraionii sunt atrași.

Destabilizarea din cauza contraionilor apare prin comprimarea stratului difuz care înconjoară particula. Concentrații mari de electroliți în soluție (tăria ionică mare) determină concentrații mari de contraioni în stratul difuz. Volumul stratului difuz necesar menținerii electroneutralității este micșorat și grosimea efectivă a stratului difuz este redusă. Raza interacțiunilor de repulsie între particulele coloidale similare descrește, forțele de atracție Van der Waals pot domina, bariera energetică de activitate poate să dispară și stabilitatea electrostatică poate fi eliminată.

Un exemplu bun de destabilizare prin comprimarea dublului strat apare când particulele din apa proaspătă a râurilor cu săruri ionice mici se amestecă cu apa de mare cu tărie ionică mare, aceasta face ca particulele să fie destabilizate de comprimare dublului strat și acumularea particulelor duce la formarea deltei la gura râului.

Coagulanții nu sunt în general „electroliți indiferenți” ei dau multe reacții importante, alături de cele electrostatice. Speciile simple de Al^{3+} , des amintite în regulile lui Schulze-Hardy, apar la concentrații neînsemnate, când sărurile de aluminiu sunt adăugate ca și coagulanți în epurarea apei [23].

Este ilustrativă luarea în considerare a energiei implicate într-o simplă interacțiune electrostatică între particula coloidală și un ion coagulant. Energia electrostatică poate fi prezentată de $zF\Psi_0$, unde z -este sarcina ionului coagulant (de ex $+2$ pentru $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$), F - constanta lui Faraday și Ψ_0 - este diferența de potențial între suprafața particulei și volumul soluției.

Pentru un contraion monovalent și o particulă pentru care există diferența de potențial de 100mV, energia electrostatică de atracție implicată este de doar 9,6 kJ/mol. Deși legăturile chimice covalente au energii de legătură de 200-400, multe interacțiuni coagulant-coloid pot produce efecte electrostatice în destabilizarea coloizilor. Valorile relative ale acestor energii indică importanța efectelor chimice în comparație cu efectele electrostatice.

Capacitatea unui coagulant de a destabiliza o dispersie coloidală se compune din interacțiuni coagulant-coloid, coagulant-solvent și coloid solvent. Interacțiunile

dintre coagulant-solvent sunt principalii responsabili pentru adsorbția coagulantului la interfața coagulant-apa. Pentru coagulanții, ca ionii de aluminiu hidrolizat și polielectrolitii cationici des utilizați pentru epurarea apei, adsorbția specifică este comună, dar în acest caz este cauzată în general de interacțiunea între coagulant și coloid [23].

Când o sare metalică, sulfatul de aluminiu, este adăugată apei în concentrații suficient de mari pentru a cauza precipitarea hidroxidului metalic, $\text{Al}(\text{OH})_3$, particulele coloidale pot fi prinse în aceste precipitate când acestea se formează și în plus, se ciocnesc cu ele după aceea. Aceasta a fost denumită de către Packam coagulare prin măturare.

Procesul, o combinație de destabilizare și transport, este folosit pe scară largă în epurarea apelor cu turbiditate și substanțe organice dizolvate (DOC) variabile, alături de amestecarea rapidă, floculare, sedimentare, și filtrare. Pentru ape cu turbiditate și culoare scăzută, care urmează a fi epurate prin precipitarea hidroxidului de aluminiu $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, se adaugă solide pentru a îmbunătății fizica cinetica floculației și de a măări viteza de sedimentare a agregatelor în decantoare. Coagulanții polimerici organici nu formează precipitate voluminoase, nu cresc cinetica floculației fizice, și astfel nu au aplicații ca și coagulanți singuri în epurarea apei cu turbiditate și culoare scăzută, prin epurarea convențională [3].

Explicațiile fenomenului de agregare a particulelor coloidale sunt: adsorbția, efectul de punte și efectul de plasă.

Adsorbția este termenul care arată existența, la interfața dintre un fluid și solid, a unei substanțe într-o concentrație mai mare decât cea prezentă în fluid. Adsorbția poate fi fizică și chimică.

Adsorbția fizică are loc între compusul adsorbit și substanța adsorbantă, acționează forțe Van der Waals; procesul are loc cu degajare de căldură

Adsorbția chimică, are loc o modificare a structurii moleculelor celor două faze, cu degajare de căldură.

Deoarece ambele tipuri de adsorbție sunt procese exoterme, se pare că adsorbția este favorizată de temperaturi scăzute. În practică, acest lucru nu este deloc verificat, deoarece sistemul coloidal este influențat și de mișcarea browniană care își reduce intensitatea odată cu scăderea temperaturii. În coagularea de adsorbție, coagulantul este, mai întâi, alipit pe suprafața coloidului negativ, ceea ce are ca efect neutralizarea sarcinii electrice. Pe măsură ce numărul de molecule de coagulant alipit se mărește, coloidul devine tot mai mare. Acest fapt favorizează precipitarea lui (figura 8).

Având în vedere adsorbția care este un proces nespecific, există posibilitatea ca numărul de particole de coagulant adsorbite să fie mai mare sau mai mic decât cel necesar neutralizării sarcinii electrice de pe suprafață și particula să rămână astfel încărcată electric, dar să aibă un volum mai mare. Acest lucru s-a dedus din observația că procesul de coagulare nu începe de la potențial Zeta egal cu zero, ci de la o valoare pozitivă apropiată. Adsorbția se poate face pe toată suprafața coloidului sau numai pe anumite porțiuni [9].

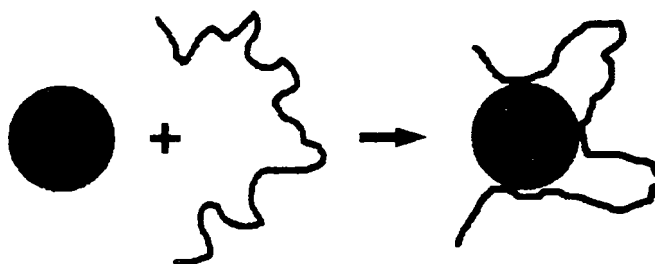


Figura 8. Mecanisme de agregare, adsorbție.

Două particule coloidale incomplet neutralizate pot adsorbi aceeași moleculă de coagulant și să formeze astfel un agregat mare, ușor sedimentabil.

Segmete rămase în soluție se pot lipi pe altă particulă coloidală formând punți de legătură între coloizi. Un astfel de mecanism de agregare este denumit coagulare de punte (figura 10). Coagularea de punte se produce similar cu flocularea [9].

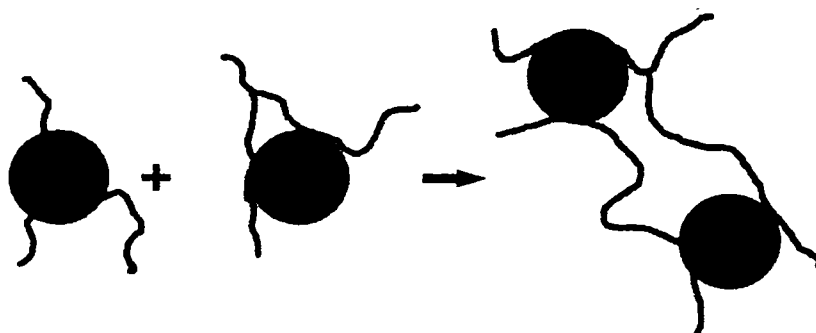


Figura 9. Mecanism de agregare, efect de punte.

Procesul de coagulare-floculare se petrece în două faze:

faza pericinetică, (ciocnirea plastică a particulelor) la introducerea reactivului, într-un timp foarte scurt, când are loc neutralizarea și formarea de microflocoane neobservabile cu ochiul liber;

faza ortocinetică, (floculare lentă) în care are loc formarea de flocoane mari, vizibile cu ochiul liber, chiar agregate, ușor sedimentabile.

Factorii care contribuie la destabilizarea particulelor sunt:

- hidroliza ionilor polivalenți și formarea de specii monomerică și polimerică de hidroliză;
- adsorbția speciilor de hidroliză la interfața particulelor coloidale;
- prinderea particulelor destabilizate în agregate;
- antrenarea particulelor destabilizate prin forțe Van der Waals;
- schimbări în structura polimerilor de tip Me-OH-Me, cu contribuție în adsorbția flocoanelor [24], [41].

Influența unuia sau mai multor factori se manifestă în funcție de compoziția chimică și biologică a mediului apos și de natură fizico-chimică a particulei.

Introducerea coagulantului și destabilizarea particulelor are loc în zona de amestecare rapidă unde coagulanții sunt introduși, hidrolizează și sunt dispersați printre particulele în suspensie cauzând destabilizarea [23].

Amestecarea soluției de coagulant cu apa brută se realizează în camera de amestec prin procedee hidraulice sau procedee mecanice.

Flocularea se realizează în camerele de reacție, unde au loc procesele de transport (coagularea ortocinetică) care au ca efect formarea unor flocule de dimensiuni mari. Pentru eficacitate este necesar un gradient de viteză (prin agitare). Agitarea trebuie redusă treptat datorită vulnerabilității floculelor. Din acest motiv în camerele de reacție regimul hidrodinamic este foarte strict.

În practică se folosesc, cu precădere, sărurile de metale trivalente, Fe(III) și Al(III).

La coagularea cu săruri metalice are loc formarea de hidroxizi metalici polimerizați, încărcăți electric pozitiv, capabili să se adsoarbă pe suprafața particulelor și în același timp să asigure legături între mai multe particule. Doza de coagulant necesară pentru destabilizare depinde de concentrația coloizilor, de pH și de prezența în soluție a altor ioni.

În practica epurării apei, cele mai folosite procedee sunt:

- coagularea cu adăugare de reactivi chimici numiți coagulanți;
- coagularea electrică sau electrocoagulare [24], [41-44].

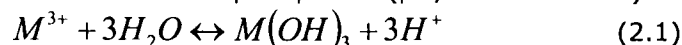
2.3. Factorii care influențează procesul de coagulare floculare

Coagularea depinde de felul și de cantitatea particulelor în suspensie, doza de coagulant, pH, temperatură, tăria ionică și timpul de reacție etc.

2.3.1. Factorii dependenți de calitatea apei epurate.

2.3.1.1. pH-ul

pH-ul este un parametru principal în eliminarea coloizilor din apă. Fiecare coagulant are un pH optim de hidroliză și legat de acestea un pH optim de coagulare. Hidroliza coagulantului joacă un rol foarte important. Hidroliza este un proces reversibil. Echilibrul hidrolitic este influențat de pH. La scăderea acestuia el este deplasat spre formarea sărurilor bazice și a hidroxizilor. La un pH mai mare poate avea loc solubilizarea produșilor de hidroliză. pH-ul poate influența și asupra naturii suspensiilor din apă [3]. Coagulanții minerali, după hidroliză, modifică caracteristicile fizico-chimice ale apei epurate (pH, conductivitate):



Un pH optim constituie un compromis între pH-ul necesar pentru coagulare (legat de natura coloizilor), precum și de pH-ul necesar floculării (legat de creșterea floculelor de hidroxid de fier sau de aluminiu). El corespunde în general unui minim de solubilitate a hidroxidului considerat. pH-ul solubilității minime este puternic influențat de forțele ionice precum și de prezența compușilor organici (MON) [51], [52].

2.3.1.2. Turbiditatea

Turbiditatea este un factor foarte important în procesul de coagulare floculare. Doza de coagulant nu depinde de concentrația suspensiilor din apă, în cazul coagularii nespecifice, și este subordonată regulii lui Schultze-Hardy.

Doza de coagulant depinde de concentrația fazei solide din apă, gasindu-se într-o relație stoechiometrică, în coagularea de adsorbție și floculație. Doza de coagulant și concentrația fazei solide se găsesc într-o relație stoechiometrică, atunci când acești doi parametri se află într-o dependență liniară [53].

Doza de coagulant este în mare exces în coprecipitare. Un exces de coagulant, nu are nici un efect în coagularea nespecifică, în coagularea de adsorbție ea determină restabilizarea dispersiei coloidale prin schimbarea sarcinii electrice iar în floculație restabilizează dispersia coloidală datorită acoperii totale a suprafeței particulei coloidale [23].

2.3.1.3. Temperatura

Temperatura afectează vitezele de reacție, vâscozitatea și caracteristicile structurale ale flocoanelor formate [54]. S-a constatat că temperaturi mai scăzute determină reducerea eficienței de îndepărtare a turbidității. Viteza de sedimentare a flocoanelor este de asemenea scăzută la temperaturi mai reduse, datorită creșterii vâscozității apei. Temperatura influențează procesul de coagulare print acțiunea pe care o exercită asupra hidrolizei. Viteza de hidroliză crește cu creșterea temperaturii. În special este influențată viteza de hidroliză a coagulanților de aluminiu și mai puțin de fier. În cazul coagulanților de aluminiu la temperaturi de 10°C hidroliza se înrăutățește și este îngreunat sensibil procesul de coagulare [23].

2.3.1.4. Culoarea și materiile organice

Materialul humic este principalul responsabil al culorii apei, el fiind un amestec complex de molecule, atât ca dimensiune, cât și ca compoziție chimică, cei mai frecvenți fiind acizii fulvici și humici. Aceste substanțe humice reprezintă aproximativ jumătate din carbonul organic total prezent în apele naturale. Ele sunt de natură coloidală, și contribuie deasemenea la turbiditatea apei și la eficiența coagulării. Materialul humic poate fi îndepărtat, prin coagulare-floculare, prin adsorbție pe cărbune activ, sau prin ozonizare [53], [55].

2.3.1.5. Alcalinitatea

Alcalinitatea apei brute poate limita scăderea pH-ului rezultat după adăugarea coagulanților metalici. Alcalinitatea apei influențează echilibrul hidrolitic, deplasându-l în sensul formării sărurilor bazice. În apele naturale în mod obișnuit singurele săruri alcaline sunt bicarbonatul de calciu, și bicarbonatul de magneziu, ($Ca(HCO_3)_2$ și $Mg(HCO_3)_2$). Dacă bicarbonații se găsesc în apă în cantități

insuficiente pentru buna desfășurare a coagulării se adaugă diferiți reactivi de alcalinizare ca: lapte de var, carbonat de sodiu [23].

2.3.2. Factori dependenți de condițiile tehnologice de epurare

2.3.2.1. Natura coagulantului

În alegerea coagulantului trebuie să se țină seama de o serie de considerații ca: natura coloizilor prezenți în apă, coagulantul să aibă o viteză și o capacitate de hidroliză cât mai mare, să formeze flocule mari, consistente, grele ușor sedimentabile, care să asigure un efect de limpezire cât mai bun și o eliminare cât mai completă a culorii, efectul de coagulare să depindă cât mai puțin de natura apei.

2.3.2.2. Doza de coagulant

Cantitatea de coagulant adăugat este un factor important în determinarea speciilor finale formate, de metal-hidroxizi. Eficiența destabilizării este de asemenea dependentă de cantitatea de coagulant. Pentru fiecare tip de coagulant există o doză optimă determinată de natura specifică a apei și de compoziția suspensiilor la care coagularea particulelor este optimă. O doză prea mică poate produce o destabilizare insuficientă pentru a determina agregarea particulelor sau destabilizarea. La o doză prea mare, sistemul coloidal se poate restabiliza prin creșterea concentrației de contraioni.

2.3.2.3. Viteza de amestecare

Injectia coagulantului este necesară să se facă extrem de energetic, pentru a se dispersa rapid și uniform în întreaga masă de apă. Aceasta este necesar, atât din punct de vedere al realizării contactului cu particulele coloidale, cât și datorită instabilităților speciilor policationice care au tendința de a hidroliza, ceea ce defavorizează total procesul de coagulare [53].

Este indicat ca injectarea să se facă într-un loc turbulent, caracterizat de un gradient al vitezei.

2.3.2.4. Efecte ionice

Activitatea ionică din soluția apoasă poate afecta hidroliza coagulanților metalici. Hundt și O'Melia, [56] au studiat îndepărtarea acizilor fulvici cu coagulanți pe bază de aluminiu și au observat că prezența sulfatilor în soluții poate afecta formarea speciilor de aluminiu. În domeniul pH-urilor scăzute ($\text{pH} < 4,5$), unde există specii polimerice solubile de aluminiu, prezența sulfatilor poate determina formarea precipitatelor. Sulfatul mărește probabilitatea de apariție a precipitatului datorită formării polimerilor cu speciile monomere aluminiu-apa. Precipitatul de

aluminii - sulfat alături de precipitatul de hidroxid de aluminiu asigură centre suplimentare de adsorbție pentru înlăturarea NOM.

2.3.2.5. Rolul potențialului Zeta

Valoarea potențialului zeta, se poate determina prin măsurători electrocinetice. Electroforeza este procesul cu ajutorul căruia se poate determina sarcina particulelor coloidale și valoarea potențialului zeta. Acesta este strâns legat de viteza de transport și câmpul electric al particulelor coloidale. Pentru legarea vitezei electroforetice de potențialul zeta se poate utiliza relația:

$$\zeta = \mu \frac{6\pi\eta}{\varepsilon}, \quad (2.2)$$

unde:

- ζ - potențialul zeta,
- μ - mobilitatea electroforetică,
- η - vâscozitatea mediului;
- ε - constanta dielectrică a mediului.

Măsurarea mobilității electroforetice a particulelor coloidale poate da indicații foarte pețioase asupra stabilității sistemului coloidal, a necesarului de reactivi și a cineticii procesului de coagulare [23], [24].

2.3.2.6. Viteza de coagulare

Într-un proces complex, viteza întregului proces este determinată de faza cea mai lentă a procesului. În vederea stabilirii fazei celei mai lente a procesului de coagulare, faza care constituie starea limitativă a procesului și asupra căreia trebuie acționat, pentru a mări viteza întregului proces, trebuie să se țină seama de fazele elementare ale procesului de coagulare. Fazele elementare ale procesului de coagulare sunt:

- procesul de destabilizare, care presupune;
- formarea hidrocomplexilor mono sau polinucleari, prin hidroliza coagulantului și polimerizarea produșilor de hidroliză;
- destabilizarea sistemului coloidal prin difuzia hidroxocomplexilor la suprafața particulelor coloidale și interacțiunea lor;
- procesul de transport.

Viteza de destabilizare, ce cuprinde punctele "a" și "b" este mult mai mare decât viteza procesului de transport.

Așadar, procesul de transport constituie faza limitativă a coagulării. Pentru a mări viteza procesului de coagulare trebuie acționat asupra procesului de transport, care este un proces fizic, determinat de factori fizici. Rezultă că, factorii fizici determină viteza coagulării, factorii chimici, care guvernează mai ales destabilizarea, determină eficacitatea procesului [53].

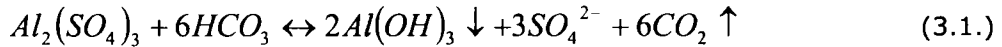
CAPITOLUL 3.

COAGULANȚI PE BAZĂ DE ALUMINIU UTILIZAȚI ÎN EPURAREA APEI

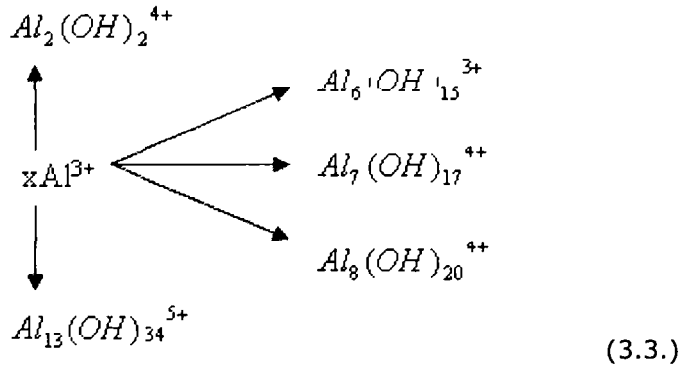
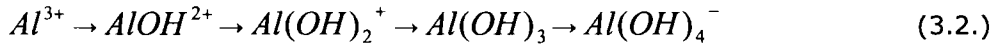
3.1. Sulfatul de aluminiu

Cel mai utilizat coagulant la scară industrială este *sulfatul de aluminiu* ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), se prezintă sub formă solidă, cristalină.

La introducerea sulfatului de aluminiu în apă are loc reacția de hidroliză, pe baza alcalinității naturale a apei dată de bicarbonați (HCO_3^-) și carbonați (CO_3^{2-}) conform reacției:



Ionul de aluminiu există în apă în formă hexahidratată $Al(O_2H)_6^{3+}$, pentru simplificarea acestui ion fiind scris sub forma de Al^{3+} , hidroliza sulfatului de aluminiu are loc conform setului de reacții (3.2.), (3.3.) [59]. Existența ionilor hidratați complecși de aluminiu depinde atât de pH-ul apei cât și de compoziția chimică a apei epurate. Speciile ionice care sunt prezente în concentrație mai mare, în echilibru cu hidroxidul de aluminiu solid format, sunt: Al^{3+} , $2 Al(OH)^{2+} \leftrightarrow Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al(OH)_4^-$, așa după cum se poate observa din diagrama de echilibru prezentată în figura 10. Ionii complecși de aluminiu sunt activi în procesul de coagulare intervenind prin adsorbție, cu sau fără efect de punte, la suprafața particulelor coloidale. Coagularea apare în zona în care se realizează precipitarea optimă a hidroxidului de aluminiu.



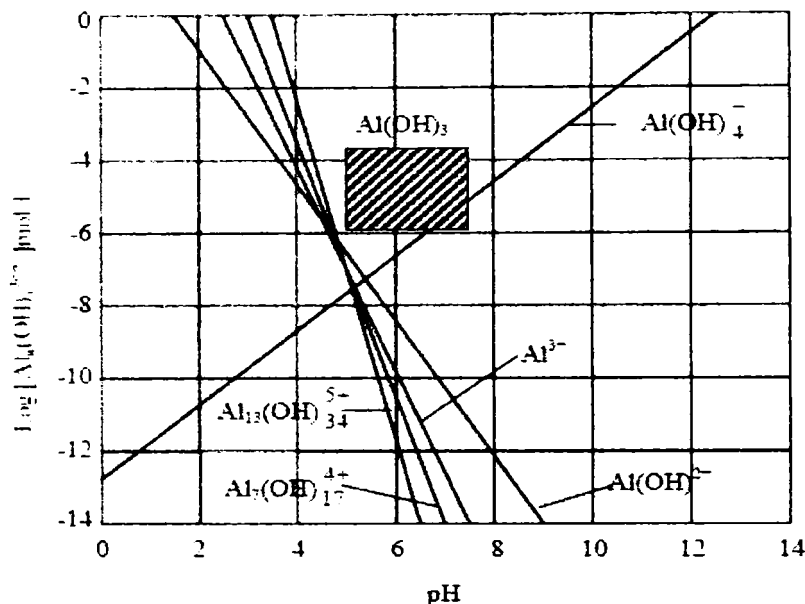
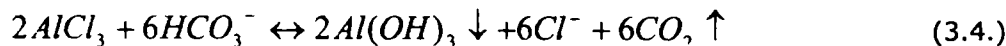


Figura 10. Compoziția de echilibru a soluției în contact cu precipitatul proaspăt de $Al(OH)_3$, (zona hașurată reprezentând zona de lucru în epurarea practică)

Coagularea cu sulfat de aluminiu este influențată și de tipul substanțelor organice prezente în apă, mai ales de substanțele humice, coagularea decurgând în acest caz la pH acid. Adăugarea sulfatului de aluminiu în apă se face sub formă de soluții cu diverse concentrații, în funcție de debitul instalației [24], [41-42].

3.2. Clorura de aluminiu

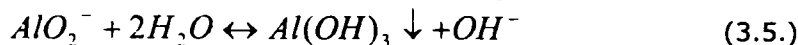
Clorura de aluminiu, $AlCl_3$, se folosește în stare de soluție concentrată și reacționează cu duritatea temporară a apei:



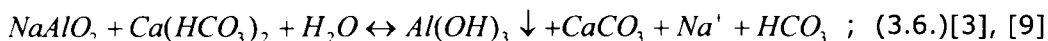
Se utilizează în soluție concentrată, produsul fiind foarte eficient, dar utilizarea lui este recomandată în cazuri particulare, fiind un coagulant scump comparativ cu sulfatul de aluminiu [3].

3.3. Aluminatul de sodiu

Aluminatul de sodiu, spre deosebire de celelalte săruri de aluminiu, crează un mediu bazic în apa supusă epurării, putând fi utilizat în combinație cu sulfatul de aluminiu pentru corectarea pH-ului în procesul de coagulare-floculare.



Aluminatul de sodiu reduce duritatea temporară a apei conform reacției:



3.4. Coagulanți prehidrolizați pe bază de aluminiu

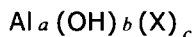
3.4.1. Considerații generale

Sintetizarea și, respectiv, utilizarea compușilor de aluminiu, a apărut ca o necesitate a creșterii eficienței procesului de coagulare-floculare, care în varianta clasică (cu săruri de Al^{3+}), prezintă o serie de neajunsuri:

- controlul redus asupra naturii speciilor ionice formate, cu influențe asupra destabilizării sistemelor coloidale, în special, atunci când apa epurată prezintă variații de compoziție și temperatură;
- necesitatea menținerii pH-ului într-un domeniu restrâns de valori ($\text{pH} > 6$, limita superioară de pH fiind dictată de natura coagulantului), în special, pentru doze mici de coagulanți, pentru a evita interacțiunea acestora cu alte impurități de apă, sau fenomenele de restabilizare a sistemelor coloidale.

Posibilitatea de a hidroliza parțial sărurile de aluminiu, înainte de a le introduce în apa de tratat și astfel, de a utiliza speciile polimere ca agenți de coagulare prezintă o serie de avantaje cum ar fi: stabilitatea pe un domeniu mai larg de pH, eficiența mărită în eliminarea turbidității și a substanțelor organice, chiar și în condițiile unei compoziții și temperaturi variabile a apei brute, fără a fi necesară schimbarea dozei de coagulant. În plus, acești compuși sunt eficienți și în procesele de floculare, prin efectele de adsorbție și formarea legături tip punte [60].

În ultimul timp au fost preparați în acest sens coagulanți numiți "bazici", deși pH-ul soluției lor este acid, ei sunt parțial hidrolizați și prezintă următoarea formulă brută:

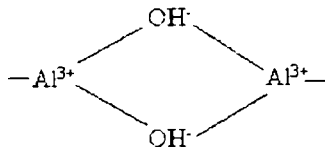


- când $\text{X} = \text{Cl}^-$ compusul se numește poli-alumino-clorură (PAC);
- când $\text{X} = \text{SO}_4^{2-}$ compusul se numește poli-alumino-sulfat (PAS).

Pentru obținerea acestor compuși, metoda cea mai simplă este hidroliza parțială a clorurii sau sulfatului de aluminiu cu o bază, cum ar fi carbonatul de sodiu, varul, hidroxidu de sodiu, aluminatul de sodiu.

Într-un mediu concentrat și la o temperatură ridicată, această hidroliză parțială este însoțită de asociații care conduc la un amestec complex de monomeri și de specii polimerizate (poli-cationi), de unde și denumirea de poli-alumino. Acest amestec este instabil și tinde a se descompune și a precipita. Sinteza lor industrială nu a fost posibilă fără stabilizarea lor cu aditivi organici (zaharuri, acizi carboxilici) sau anorganici (fosfați, silicați), [51], [52].

Unitatea de bază a compușilor de aluminiu polimerizați este $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$, reacția de polimerizare fiind inițiată de o legătură de forma :



3.4.2. Policlorura bazică de aluminiu (PAC)

Policlorura bazică de aluminiu (PAC) este un polimer care se poate prepara "in situ", chiar înainte de utilizare sau se livrează în soluție concentrată, iar mai rar sub formă de pulbere. Prepararea "in situ" se face printru neutralizarea clorurii de aluminiu cu o bază. Produsul comercial, cunoscut în Europa sub denumirile PAC, WAC, Saptoclar, este de două categorii: cu sau fără sulfat de aluminiu, având formulele chimice: $Al_n(OH)_m(SO_4)_kCl_{3n-m-2k}$ sau $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$ [61]. Reactivul sub formă de soluție este stabil timp de un an. El are acțiune corozivă asupra metalelor, încât pentru stocare și transport sunt folosite bazine și conducte din materiale plastice sau din materiale cu protecții epoxidice ori cu PVC [9].

3.4.2.1. Avantajele utilizării policlorurii bazice de aluminiu

Avantajele policlorurii bazice de aluminiu (PAC) față de sărurile de aluminiu clasice sunt:

- floculare rapidă, flocule stabile semnificativ mai mari;
- reducerea turbidității de 1,5-2 ori față de sulfatul de aluminiu;
- eliminarea foarte bună a substanțelor organice;
- doza necesară pentru obținerea unei eficiențe echivalente este mai mică decât doza de sulfat de aluminiu, la valorile de pH = 5,5-7. Această reducere poate fi între 30 și 40% și chiar până la 65%;
- doza optimă este mai puțin sensibilă decât în cazul sulfatului de aluminiu, la variații ale calității apei;
- viteza de sedimentare a floculelor formate este mai mare, iar acestea sunt mai puțin abundente și mai rezistente, ca urmare durata de viață a filtrelor este mai mare;
- acești reactivi sunt mai puțini acizi decât clorura de aluminiu sau sulfatul de aluminiu și ca urmare reduce mai puțin pH-ul, permițând desfășurarea procesului fără adaos de bază, pentru domenii mai mari ale dozei de coagulant;
- densitatea nămolului rezultat este mare [62];
- costul apei epurate pe ansamblu stației este mai mic, deși raportat numai la coagulare-floculare rezultă mai mare decât în cazul folosirii sulfatului de aluminiu și a adjuvanților corespunzători;
- conținutul de aluminiu rezidual în apa epurată este mai mic, datorită conținutului mai mic de aluminiu din reactiv cu 20-30% [9], [23, 24].

3.4.2.2. Domenii de utilizare a coagulanților prehidrolizați

Principalele domenii de utilizare a coagulanților prehidrolizați sunt:

- Epurarea apelor reziduale și a celor în scop potabil
- Ca agent de precipitare și floculare pentru a se îndepărta;
 - turbiditatea;
 - agenții patogeni și culoare datorită sedimentării sau flotării;
 - deshidratarea nămolurilor;
 - epurarea apelor din piscine;
- Industria hârtiei și a celulozei: eliminarea pigmentilor, a fibrelor, reziduurilor și a agenților de suprafață (ex. detergenți) [63-65];
- În industria cosmetică: deodorante (antiperspirante).

3.4.2.3. Studii privind performanța coagulanților prehidrolizați de tip PAC, în epurarea apei.

După mai mulți autori, specia $[Al_{12}(OH)_{24}AlO_4]^{7+}$ de genul Al_{13} este cea mai importantă, cu toate că se regăsește într-un procent variabil în funcție de condițiile de operare. Odată formată, transformarea ei este lentă, în plus structura sa de tip hexagonal în inel, este analoagă, cu cea a $Al(OH)_3$ solid, a cărei precipitare poate fi mult favorizată.

Gregory J., Duan J. [66], au studiat eficiența ca agent de coagulare a sărurilor hidrolizate de aluminiu. PAC, care conține majoritar tridecamerul Al_{13} , considerat mai eficient decât sulfatul de aluminiu la temperaturi joase și care produce un volum mai mic de nămol [67]. Are efecte mai mici asupra pH-ului apei și reduce necesarul de agent de corecție. Sarcina pozitivă mare determină capacitatea mare de neutralizare a coloizilor. El este disponibil și pentru adsorbție. S-a dovedit că produsul de sedimentare rezultat la coagularea unei suspensii de argilă este direct proporțional cu doza aplicată. Aceasta ar presupune că flocularea prin antrenare se manifestă la formarea de precipitat. Produsul dă o floculare mai rapidă și flocoane mai mari la doze echivalente cu cele de sulfat de aluminiu. pH-ul de coagulare are un efect important în procesul de coagulare. Potențialul Zeta al coloizilor din apă descrește lent cu creșterea pH-ului.

Chen Z., și colab. [68], [69] continuă studiul coagulanților obținuți din hidroliza avansată a sărurilor de aluminiu complex PAC- Al_{13} , PAC- Al_{30} . În hidroxopolimerii de aluminiu, formați prin hidroliză, coexistă diferite specii metastabile sau de tranziție așa precum monomerii, oligomeri polimeri, Al_{13} cu formula $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ forme înalt polimerizate de soli de aluminiu.

S-a determinat că specia optimă pentru coagularea cu coagulanți de Al, este specia Al_{13} care are capacitate mare de neutralizare a sarcini și stabilitate structurală mare.

O altă specie Al_{30} , $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{+18}$ este un polimer cu structură Keggîn format în soluția de hidroxopolimeri de aluminiu. Specia Al_{30} este compusă din două agregate de δ - Al_{13} conectate prin 4 monomeri (figura 13, 14).

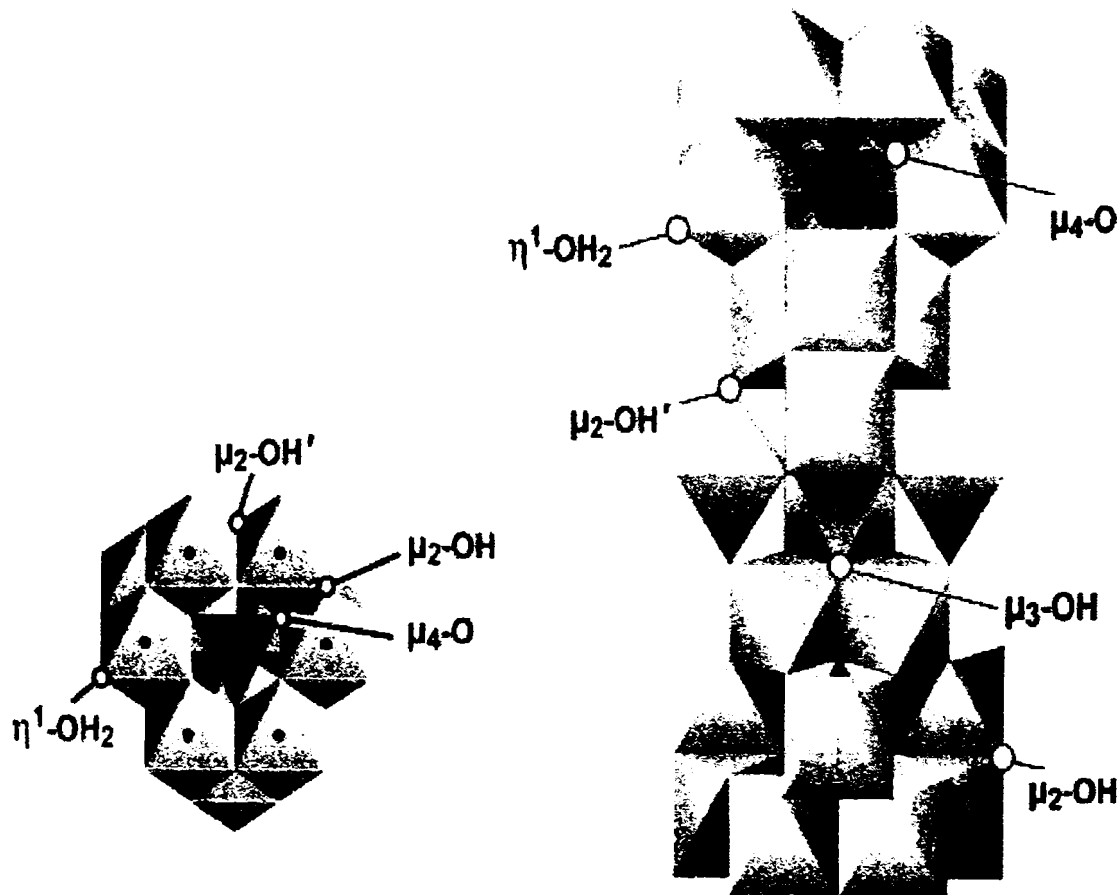


Figura 11. Structura speciilor aluminiu 13 și aluminiu 30

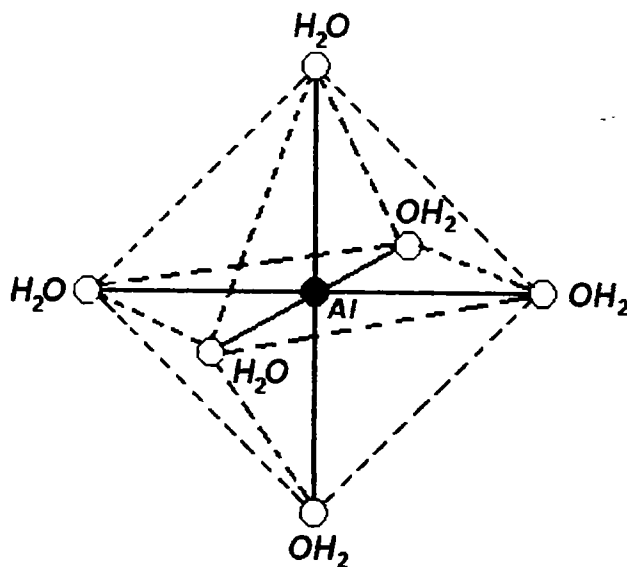


Figura 12. Formele aluminiului hidratat în apă

Cele două tetraedre de Al din cele 2 molecule din specia Al_{13} produc un semnal puternic la $\delta = 70$ ppm. Al_{30} este o specie mai rezistentă la temperatură mai puțin sensibilă la variații de pH decât specia Al_{13} . Al_{30} are 18 sarcini pozitive și molecula are 2,0 nm lungime. Se obțin rezultate mai bune la coagularea cu PAC- Al_{30} . Acest polimer are capacitatea mai mare decât $AlCl_3$ de a atenua descreșterea pH-ului. Punctul izoelectric pentru PAC- Al_{13} =9,1; PAC- Al_{30} =8,9; $AlCl_3$ = 7,2.

Corespunzător cu creșterea rapidă a potențialului zeta (pZ), scade semnificativ turbiditatea, odată cu creșterea dozei, pentru cei trei coagulanți. Capacitatea neutralizării de sarcină a coagulantului nu este dată doar de speciile de aluminiu, din coagulant, ci și de viteza de hidroliză a speciilor după dozare în apă. Astfel Al^{3+} din $AlCl_3$, hidrolizează rapid, polimerizează și precipită după dozare și se obține ultima specie, care este precipitatul $Al(OH)_3$. În contrast cu acestea, formele prepolimerizate de Al_{13} din PAC- Al_{13} și Al_{30} din PAC- Al_{30} sunt mai stabile și prezintă oportunități pentru adsorbție pe particule coloidale negative și neutralizare de sarcini negative.

Un pH mare în apă este benefic pentru acțiunea acestor specii Al_{13} , Al_{30} . În același timp, creșterea sarcinilor negative, determină creșterea de pH și apare ca rezultat descreșterea capacității de neutralizare a coagulanților. În regiunea de pH $\geq 6,8$, PAC- Al_{13} are o capacitate de neutralizare ușor mai mare decât PAC- Al_{30} . Dar PAC- Al_{30} poate să-și extindă acțiunea de neutralizare și la un pH $< 6,8$. Aceasta pentru că Al_{30} este mai labil la hidroliza și polimerizare decât Al_{13} în soluții cu pH înalt și neutru, datorită acidității relative ridicate a celor 4 atomi de aluminiu, la care sunt conectate cele 2 grupări Al_{13} . Aceasta ar putea fi un argument pentru capacitatea Al_{30} de a forma flocoane mai stabile decât Al_{13} .

Performanțele coagulării cu coagulanți pe bază de hidroxopolimeri de aluminiu sunt îmbunătățite prin transformarea speciilor polimere Al_{13} în Al_{30} . Compararea eficienței de coagulare, a $AlCl_3$, (policlorură bazică de aluminiu- specia Al_{13}) PAC- Al_{13} și (policlorură bazică de aluminiu- specia Al_{30}) PAC- Al_{30} , pe apă sintetică, cu pH inițial al apei =7,5.

pZ al particulelor crește rapid la doza mici de PAC- Al_{13} și PAC- Al_{30} , iar pentru adaos de $AlCl_3$ pZ crește la doze mari;

pH-ul probelor de apă epurată scade foarte puțin de la 7,5 la pH = 7, chiar la doze mari de PAC, dar în cazul măririi dozei de $AlCl_3$ pH-ul scade proporțional cu cantitatea de agent de coagulare;

Turbiditatea se reduce cel mai eficient la utilizarea PAC. La utilizarea coagulantului $AlCl_3$, are loc restabilizarea sistemului la doze mari și pZ pozitiv;

PAC- Al_{30} realizează cea mai bună eficiență de înlăturare a suspensiilor, la doza la care ceilalți coagulanți necesită doze duble pentru rezultate similare; În acest caz nu are loc restabilizarea sistemului coloidal la doze mari de coagulant, deoarece, adaosul de NaOH este sursa de alcalinizare necesară hidrolizei speciilor de Al. Restabilizarea convențională, care are loc la pH fix și doze relativ mici, se datorează inversării sarcinii particulelor.

Deși capacitatea neutralizării sarcinilor pentru specia Al_{30} este ușor mai scăzută decât pentru specia Al_{13} în mediu acid și neutru, Al_{30} realizează o mai bună înlăturare a turbidității decât Al_{13} prin faptul că are o capacitate mai mare de a forma flocoane stabile. Specia Al_{30} determină o ușoară scădere de pH mai mică și o eficiență mai mare de înlăturare a turbidității pe un domeniu mai mare de pH și de dozare decât

Al_{13} .

3.5. Studii privind îmbunătățirea performanțelor procesului de coagulare-floculare pe diferite tipuri de efluenți reziduali industriali

Precipitarea chimică folosind ca agenți de coagulare - floculare sulfatul de aluminiu (SA), clorură ferică, sulfat feros și policlorură bazică de aluminiu (PAC) este o alternativă deși, din punct de vedere economic, metoda are un neajuns și anume necesitatea deshidratării și depozitării nămolului chimic produs. Aproape toți compușii din fracțiunea nebiodegradabilă pot fi eficient îndepărtați prin coagulare folosind sulfatați și clorurile de Fe^{3+} și Al^{3+} . În mod normal, acești cationi trivalenți rămân în soluție la pH acid și formează hidroxizi metalici care se aglomerează rapid și precipită în condiții de pH bazic. Legăturile de hidrogen, interacțiunile electrostatice și adsorbția între hidroxizii metalici și anionii organici (compuși organici ce conțin grupări hidroxil și carboxil) conduc la formarea unor precipitate de forma hidroxid metalic, compus organic [70, 71]. Substanțele organice dizolvate sunt de asemenea îndepărtate prin mecanisme de adsorbție fizică pe flocoane.

Srivastava și colab. [72] au efectuat un studiu privind epurarea apelor reziduale din industria celulozei și hârtiei folosind policlorura de aluminiu ca agent de coagulare [73]. În acest studiu s-au folosit șapte probe de apă reziduală din diferite faze ale procesului tehnologic a unei fabrici de celuloză și hârtie. Culoarea probelor a fost determinată colorimetric folosind un spectrofotometru ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$). Experimentele au fost efectuate folosind un echipament Jar test pentru a evalua comparativ eficiența epurării pentru trei tipuri de coagulanți (PAC, SA și sulfat feros-SF). PAC s-a dovedit a fi cel mai eficient în reducerea consumului chimic de oxigen (CCO). Astfel, au fost efectuate experimente detaliate pentru a determina doza optimă de PAC pentru îndepărtarea CCO și culorii. Doză de PAC cuprinsă între 0,5 și 5 g/L a fost adăugată în probele de apă reziduală urmând o agitare puternică timp de un minut și o agitare lentă pentru floculare timp de 15 minute. Timpul de sedimentare a fost de 120 minute. La creșterea concentrației de PAC s-a observat o creștere a gradului de reducere a CCO și culorii în toate probele analizate. O doză de 2 g/L PAC e suficientă pentru o reducere a 80% CCO și 90% a culorii într-o singură treaptă. Deasemenea, a fost investigat și efectul pH-ului asupra reducerii CCO și culorii, folosind o concentrație de 3 g/L PAC. Astfel, reducerea CCO și culorii crește o dată cu descreșterea pH-ului, însă nu mai mult de pH 3.

Precipitarea chimică a unor efluenți proveniți din industria celulozei și hârtiei a fost intens studiată și de către Stephenson și Duff [74, 75]. Ei au folosit SA, clorură ferică, sulfat feros, hidroxid de magneziu, poli imină, polielectroliti și SA combinație cu var ca agenți de epurare chimică (coagulanți). Rezultatele experimentale obținute confirmă o reducere a carbonului organic total (TOC) până la 88%, a turbidității 90% și a culorii de 98%.

Utilizarea unor polimeri sintetici cum ar fi: hexameten epiclohidrină policondensată (HE), polietilenimina (PEI), poli acrilamida (PAM) și a polimerilor naturali cum ar fi chitosanul pentru îndepărtarea ligninei (TOC și culorii) din efluentul rezultat în industria celulozei și hârtiei a fost intens studiată de diverși autori [76-78].

Policlorura bazică de aluminiu (PAC), este un polimer anorganic ce s-a dovedit a fi un bun coagulat pentru îndepărtarea CCO, turbidității și colorației. Lindstrom [79], a arătat faptul că lignina (substanță macromoleculară polidispersă, amorfă, cu catenă ramificată) poate fi coagulată în prezența ionilor multivalenți ca

Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc. Având în vedere că PAC are un număr mare de specii multivalente, coagularea și precipitarea ligninei ar trebui să fie mult mai eficientă decât cea obținută numai cu ionii Al^{3+} . S-a evidențiat faptul că pe măsură ce valența cationilor crește, concentrația critică de coagulant, la care lignina începe să coaguleze și să precipite, descrește. Astfel, concentrația critică de coagulant pentru policlorura bazică de aluminiu ar trebui să fie mai scăzută decât cea pentru ionii Al^{3+} sau Ca^{2+} . De asemenea, tratamentul cu PAC, necesită un dozaj mai mic conducând la un volum mult mai mic de nămol produs în urma procesului, în comparație cu alți coagulanți.

Ganjidoust și colaboratorii. au comparat influența unui polielectrolit natural (chitosan), a unor polielectroliti sintetici (hexamethilen diamine epiclorhidrină policondensate (HE), polietilenimina (PEI), poliacrilamida (PAM) și a unui agent de coagulare (SA) asupra îndepărtării carbonului organic total (TOC) și a colorației unui efluent provenit din industria celulozei și hârtiei ce folosește procedeul alcalin. Cercetările au evidențiat faptul că rezultatele cu polielectrolitul neionic PAM, nu au fost satisfăcătoare în timp ce polielectrolitii cationici, HE și PEI, au îndepărtat 80% din culoare și 30% din TOC. Epurarea chimică folosind SA ca agent de coagulare a avut ca rezultat îndepărtarea a 80% din colorație și a 40% din TOC. Coagulantul natural chitosan s-a dovedit a fi cel mai eficient, a eliminat aproape 90% din colorația apei uzate și respectiv 70% din carbonul organic total [78].

M. I. Aguilar și colaboratorii. au studiat eliminarea nutrienților dintr-o apă reziduală provenită de la un abator prin procesul de coagulare floculare. Au fost selectați pentru experimente sulfatul de fier (SF), SA, precum și PAC. Drept agenți de floculare au fost folosiți silicea activă, carbune activ pulbere, poliacril amida, acid poliacrilic și polialcool vinilic. Condiții de lucru selectate au fost o viteză de agitare rapidă de 200 rpm, timp de 5 min, și o agitare lentă de 20 – 40 rpm, timp de 5 min, cu timpul de sedimentare de 60 min. Cercetările experimentale, au demonstrat o reducere de aprox. 100% a ortofosfatilor din apă reziduală folosind ca agent de coagulare PAC. Eficiența de reducere a azotului organic este de 85-88% pentru oricare agent de floculare însă în combinație cu sulfatul feric. Eficiența de eliminare a azotului total este cuprinsă între 50-57% în funcție de agenții de floculare utilizați. Eficiența îndepărtării azotului amoniacal este foarte scăzută (4 – 17%).

M. I. Aguilar și colaboratorii au continuat cercetările experimentale asupra procesului de coagulare - floculare aplicat efluenților lichizi proveniți din industria cărnii (abatoare) folosind sulfat feros și silice activă drept agenți de coagulare, și carbune activ pulbere, poliacrilamide cationice, polialcool vinilic, acid poliacrilic și poliacrilamide anionice ca agenți de floculare, pentru a corecta timpul de sedimentare. Apele reziduale provenite de la abatoare conțin particule de diferite forme, dimensiuni și densități ce au adsorbite sau incorporate substanțe organice și microorganisme. O dată ce condițiile optime de operare au fost stabilite (timpul și viteza de amestecare, pH-ul, dozele de coagulanți și floculanți), eficiența procesului de coagulare - floculare a fost studiată prin compararea dimensiunilor medii ale particulelor înainte și după adăugarea coagulantului. Experimentele de coagulare au fost realizate prin metoda Jar-Test, datorită simplității și flexibilității metodei. Dimensiunea medie a particulelor a fost determinată prin analiză microscopică și filtrare prin membrane. S-a demonstrat că eficiența îndepărtării particulelor este mai scăzută în cazul folosirii ca floculant a silicei active, decât în cazul folosirii numai a coagulantului sulfat de fier. În cazul utilizării cărbunelui activ pulbere, drept floculant s-au obținut rezultate mai bune decât în cazul folosirii numai a agentului de coagulare. S-a demonstrat că se pot reduce numărul particulelor cu dimensiuni cuprinse în domeniul 5.5-8.5 μm cu 95%. O eficiență bună s-a obținut și la folosirea polielectrolitilor: alcool polivinilic (93%) și a acidului poliacrilic (95%). Cele mai

ridicate eficiențe (99%) au fost obținute folosind ca agent de coagulare sulfatul de fier cu polielectrolitul anionic poliacrilamida [80].

J. M. Ebeling și colaboratorii au studiat eficiența a doi dintre agenții de coagulare – floculare (SA și clorura ferică) în îndepărtarea turbidității și a ortofosfatului dintr-un supernatant evacuat din conurile de sedimentare utilizate pentru epurarea unui efluent provenit din sistemul de recirculare a unei ape folosită în aquacultură. Îndepărtarea orto-fosfaților a fost de 89 - 93% la o cantitate de agenți de coagulare de 90 mg/L. Eliminarea optimă a turbidității a fost înregistrată la o dozare de 60 mg/L a ambilor coagulanți [81].

N. Tapas și colaboratorii au studiat gradul de epurare a unui efluent provenit de la o tipografie, utilizând procesul de coagulare-flocurare. Sulfatul feros, clorura ferică, SA și PAC au fost studiați pentru a selecta cel mai bun agent de coagulare pentru o epurare eficientă și pentru determinarea concentrației optime de coagulant. Apa reziduală provenită de la tipografie conține: rasini, uleiuri, solvenți organici, pigmenti, hidrocarburi. Apa reziduală supusă epurării este colectată o dată la 2 ore și este o apă puternic alcalină (pH = 12.5–13.6) cu o culoare intens albastră, CCO de 21.000 - 25650 mg/L și CBO₅ între valorile 8800-9400 mg/L. Concentrația de solide în suspensie, este de 3300-4700 mg/L, iar solidele totale dizolvate 18000-22500 mg/L. Ca primă necesitate a acestui studiu a fost găsirea celui mai eficient coagulant pentru acest tip de apă reziduală. Rezultatele experimentale au arătat că doza optimă pentru sulfatul feros este de 1100 mg/L, pentru SA este de 900 mg/L, iar cea de clorura ferică este de 900 mg/L. De asemenea s-au folosit și polielectroliți cationici în doze de 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25 și 1.50 mg/L, împreună cu policlorura de aluminiu în doza optimă pentru a corecta formarea flocoanelor și stabilitatea lor. Concentrația optimă a raportului PAC: polielectrolit cationic s-a determinat ca fiind 1500:1 mg/L cu următoarele eficiente: pentru îndepărtarea culorii: 98,4%, pentru îndepărtarea suspensiilor solide: 98,1%, pentru îndepărtarea CBO₅: 70,4% și pentru îndepărtarea CCO: 62,1% [82].

D. Georgiou și colaboratorii au studiat reducerea CCO și colorației unei ape reziduale din industria textilă, folosind drept coagulanți sulfatul feros și var. Experimentele au fost efectuate la scara pilot într-o stație formată dintr-un bazin de egalizare, un bazin de amestecare rapidă, un vas cu amestecare lentă și un bazin de sedimentare, unde faza solidă a fost separată de faza lichidă (timpul de sedimentare a fost de 45 minute). S-au efectuat două experimente în primul s-a folosit varul ca și coagulant, iar în al doilea sulfatul feros. În ambele cazuri a fost nevoie de o concentrație de coagulant de peste 600 mg/L pentru a îndepărta eficient colorația din apă. La o concentrație de 1g/L de var culoarea este îndepărtată în proporție de 80 %, iar consumul chimic de oxigen (CCO) este și el eliminat în proporție de 60 %. În cazul folosirii sulfatului feros se înregistrează o reducere a culorii cu 80 % precum și o reducere a CCO cu 50 % pentru doze de coagulant cuprinse între 800 – 1000 mg/L [83].

Grachek V.I. și colaboratorii au studiat eficiența procesului de floculare în cazul folosirii unor polielectroliți anionici, cationici și anfoteri, produși din deșeurile rezultate la realizarea fibrelor Nitron. Reducerea turbidității, a conținutului în produse petroliere și a CCO a fost studiată funcție de tipul și concentrația polielectroliților. Eficiența procesului de floculare este studiată pe două modele de apă reziduală: un model sintetic, format dintr-o suspensie de caolin și apă distilată, și o apă industrială (concentrația în produse petroliere de 34.48 mg/L, CCO 339 mg/L și pH-ul 7,8). Floculantul a fost introdus în combinație cu un coagulant de tipul Al₂(SO₄)₃. Gradul de reducere a produselor petroliere pentru cele trei clase de polielectroliți este: cationici

(68 %), amfoteri (59 %) și anionici (17 %). Pentru aceeași serie de floculanți, gradul de reducere a CCO este: cationici (60 %), amfoteri (45 %) și anionici (40 %). [84]

O îmbunătățire a procesului de floculare s-a observat prin utilizarea unui sistem dual de floculare care constă în adăugarea treptată la suspensie a doi polielectroliti de semn contrar. Sistemul dual de floculare a câștigat teren, mai ales, în ultima decadă datorită următoarelor avantaje: un grad mai mare de floculare a dispersiilor solid/lichid; o mai mică sensibilitate a floculării față de concentrația polielectroliților comparativ cu sistemele în care flocularea se realizează cu un singur polielectrolit; posibilități mai mari de a controla și a optimiza acest proces [85-88]. Principalul dezavantaj semnalat în cazul acestor sisteme îl reprezintă numărul mai mare de componente care fac dificilă predicția modului de floculare [86].

Sistemul dual de floculare s-a dovedit eficient la flocularea dispersiilor de celuloza și amestecurilor de celuloza-argila [85], [89], sulfatul de aluminiu [90], coloranți din industria textilă [91], argila [87], particulelor de amidina [92], carbonat de calciu folosit ca material de umplutură în industria hârtiei [93], [94].

Au fost raportate în literatură asemenea studii de heterofloculare a particulelor de caolin prin amestecarea a două suspensii de caolin: una stabilizată cu un polimer cationic copolimer acrilamida (3-metacrilamidopropil trimetilamoniu clorura) și a doua stabilizată cu un polimer anionic (poliacrilat de sodiu cu masa moleculară mică) [95].

Complecșii polielectrolitici preformați nestoechiometrici solubili și ca dispersii coloidale stabile purtând sarcini pozitive sau negative în exces, s-au dovedit a fi de mare interes ca floculanți pentru dispersiile de celuloză, argilă, compuși organici (coloranți și surfactanți) [89], [96-99].

Înlăturarea compușilor organici prin coagulare este studiată de E. L: Sharp [100] prin eliminarea fracțiunilor acesteia. Se investighează eficiența și mecanismul de coagulare asupra a patru fracțiuni organice caracteristice care au fost clasificate potrivit hidrofobității lor. Analiza acestor fracțiuni din apa brută are la bază tehnica de fracționare cu rășini adsorbante. Cele patru fracțiuni importante se referă la materie hidrofobă (HPOA) și materie hidrofilă (HPIA). Fracțiunea hidrofobă a fost fracționată și la rândul ei în mai multe fracțiuni: fracțiunea acizilor fulvici (prezentă ca materie dizolvată), fracțiunea prezentă în coloizi, fracțiunea hidrofilă acidă și fracțiunea hidrofilă neacidă.

CAPITOLUL 4.

PROCESUL DE ELECTROFLOTOCOAGULARE UTILIZAT ÎN EPURAREA EFLUENȚILOR REZIDUALI

4.1. Considerații generale privind procedeele electrochimice de epurare a efluenților industriali

În categoria noilor propuneri de metode de epurare, un loc important revine, în special în ultimii 10-15 ani, procedeele electrochimice, datorită eficienței lor mari în eliminarea, prin distrugere sau separare, a unei game largi de poluanți din apele reziduale. În general în cazul procedeele electrochimice conducerea proceselor este flexibilă, perfect controlabilă și se pretează la automatizare.

Metodele electrochimice au fost inițiate în jurul anilor 1900 și reluate, ajungând în ultimii ani în atenție datorită dificultăților tot mai mari întâlnite în epurarea unor ape cu impurificatori deosebit de nocivi și care adesea nu pot fi distruși sau eliminați eficient prin metodele clasice. Ele se referă la epurarea sau pre-epurarea avantajoasă a unor ape cu încărcare organică mare, fie la epurarea (recuperativă) a apelor reziduale cu conținut de ioni de metale grele.

După Kuhn, unul din mării specialiști ai electrochimiei aplicate și în același timp cu preocupări sistematice privind rolul actual al electrochimiei în protecția mediului, conceptele electrochimice aplicabile în epurarea efluenților reziduali se pot clasifica conform schemei, din figura 13

Indiferent de tipul de procedeu electrochimic folosit, un element important care dictează aspectul economic major este consumul specific de energie, raportat fie la m^3 de apă epurată, fie la unitatea de poluant (kg) sau la unitatea convențională de încărcare organică (CCO, TOC). Acest consum este direct legat de specificul apei de tratat, de conductibilitatea acesteia de regimul de lucru (densități de curent), de materialul electrozilor și construcția celulei, de gradul de epurare urmărit [101].

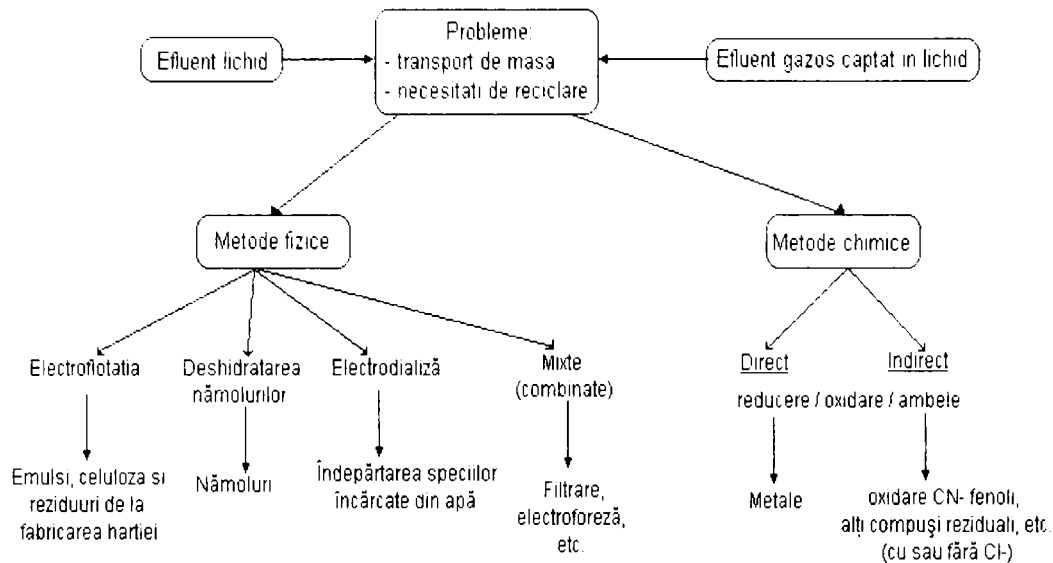


Figura 13. Concepte în epurarea electrochimică a efluenților (după A.T. Kuhn)

Metodele electrochimice oferă multe avantaje comparativ cu alte tehnologii:

- compatibilitatea cu mediul: în general, reactivul utilizat este electrodul, ce este un reactiv pur, și de obicei nu este nevoie a se adăuga compuși chimici;
- diversitate: procesele electrochimice, implicând direct sau indirect oxidări sau reduceri, pot genera modificări neutre, pozitive sau negative ale speciilor anorganice, organice sau biochimice. Ele se pot ocupa de poluanți solizi, lichizi sau gazoși și pot induce formarea de precipitate, specii gazoase, modificări ale pH-ului sau neutralizarea sarcinii;
- eficiența energetică: procesele electrochimice necesită temperaturi și presiuni scăzute, comparativ cu componentele echivalente ne-electrochimice (incinerarea, oxidarea supercritică). Potențialele aplicate pot fi controlate și electrozii și celulele pot fi proiectate pentru a minimiza pierderea de putere datorită distribuției slabe a curentului și căderilor de tensiune electrică;
- siguranță: procesele electrochimice sunt sigure datorită condițiilor blânde de lucru, cantitățile mici și a naturii inofensive a produșilor chimici adăugați;
- selectivitate: potențialul aplicat în multe cazuri poate fi controlat la atacul selectiv asupra legăturilor, evitându-se formarea produșilor secundari;
- capacitate de automatizare: variabilele electrice utilizate în procesele electrochimice (I, E) au rolul de a facilita achiziționarea datelor, automatizarea și controlul procesului;
- costul efectiv: echipamentul necesar și operațiile sunt relativ simple, iar în condițiile unei proiectări corespunzătoare pot fi relativ ieftine.

Majoritatea proceselor electrochimice pentru controlul poluării mediului implică reacții directe ale speciilor chimice pe suprafața electrodului, în timp ce alte

procese determină producerea de specii active la electrod și ulterior reacția cu poluanții.

Termenul *electroliză directă* se referă la procesele în care reacția cu transfer de electron spre sau din poluantul nedorit are loc la suprafața electrodului. De asemenea, termenul *electroliză indirectă* se referă la procesele în care dizolvarea redox a reactanților, fie există, fie este generată de electrolit sau de faza electrodului, pentru ca aceștia să participe la reacție, figura 14.

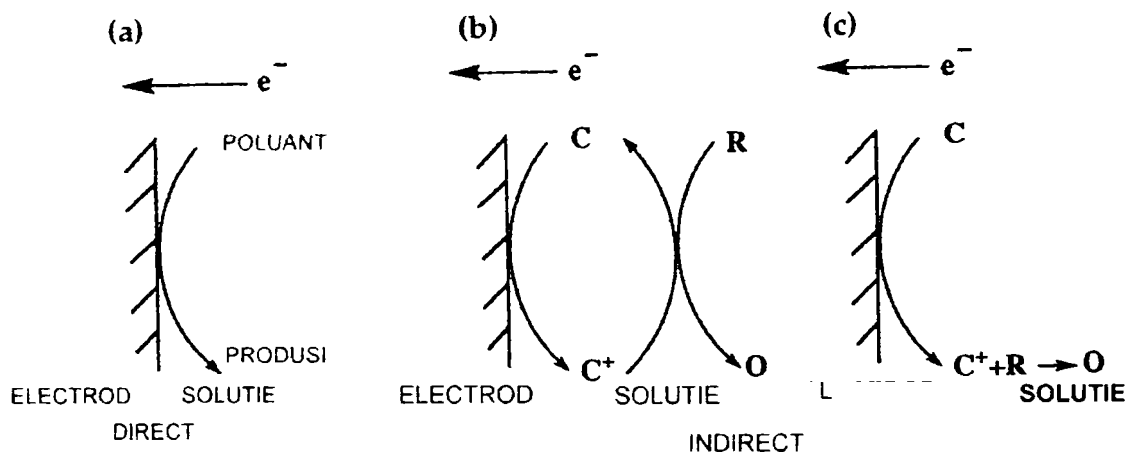
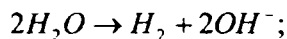
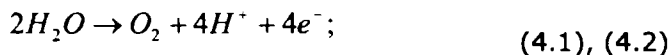


Figura 14. Reprezentarea electrolizei directe (a) și indirecte a poluanților. În electroliza indirectă reactivii sunt electrogenerați reversibil (b) sau ireversibil (c); (R poluantul și C reactivul)

Poluanții ce pot fi trecuți direct la oxidarea sau reducerea electrochimică la un electrod, pot fi în principiu îndepărtați din cursurile de apă sau din rezervoare, prin aplicarea potențialelor corespunzătoare în reactoare electrochimice [102]. Aici, procesele de oxidare sau reducere se produc direct pe electrozi inerti, fără aplicarea altor substanțe chimice. Din nefericire, mai repede decât îndepărtarea substanțelor nedorite, se produc aproape întotdeauna reacții secundare (în special dizolvare accidentală):



În timp ce aceste reacții au efecte nocive asupra eficienței proceselor globale, totuși pot fi realizate scheme pentru exploatarea gazelor produse, precum și variațiile de pH asociate reacțiilor de mai sus, arătând utilitatea reacțiilor. Spre exemplu, producerea $H_2(g)$ este utilizată pentru ușurarea flotației și îndepărtarea substanțelor nedorite în procesul de electrocoagulare – electroflotație [103].

Principalul factor care influențează procesele electrochimice din punct de vedere practic și economic este densitatea de curent. De obicei densitățile de curent se selectează pe baza studierii unui domeniu, funcție de eficiențele de epurare. Deoarece consumul de energie, W , este dat de produsul dintre cantitatea de electricitate Q și tensiunea pe celulă U , conform relației:

$$W = Q \cdot U = U \cdot I \cdot t \text{ (kWh)} \quad (4.3)$$

Așa cum rezultă din relația (4.3) tensiunea este un element important în caracterizarea economicității procesului.

Tensiunea pe celulă este dată de relația generală:

$$U = E_a - E_c + \eta_a - \eta_c + I \cdot R \quad (4.4)$$

unde:

- E_a, E_c - potențialele de echilibru ale proceselor anodice și catodice;
- η_a, η_c - supratensiunile (polarizările electrozilor);
- I - intensitatea curentului electric;
- R - rezistența electrolitului (a apei de epurat);

Pentru o economicitate a procesului este de dorit o tensiune pe celulă cât mai mică. Aceasta poate fi influențată favorabil prin mărirea artificială a conductibilității electrodului la un adaos de sare, prin selectarea materialelor de electrozi, prin micșorarea distanței dintre electrozi și prin soluționarea unor aspecte constructive și hidrodinamice ale celulei.

Supratensiunea globală a unui proces este constituită din mai multe componente. Pe lângă caracteristici legate de transfer de sarcină dictată de specia reactantă și caracteristicile electrodului, procesul de electrod este controlat și de transferul de masă al reactanților și produșilor la și de la suprafața electrodului. Acest control devine predominant la soluții diluate, așa cum este cazul apelor reziduale.

4.2. Electroflotocoagularea

4.2.1. Considerații generale privind procesul de electro coagulare a apei

Electrocoagularea nu este o tehnică nouă de epurare a apei, caracter de noutate prezentând studiile recente asupra proceselor și extinderea gamei de aplicare. Literatura de specialitate ne arată că au fost descoperite „în ultimii 100 de ani” atât aplicații în șarjă cât și aplicații continue ale procesului de electrocoagulare. De exemplu în timpul secolului IX-lea mai multe stații de epurare a apei au fost construite în Londra bazate pe electrocoagulare, dar în jurul anilor 1930 stațiile de epurare a apei de acest gen au fost abandonate, datorită costurilor foarte ridicate de întreținere precum și de noile și alternative de dozare chimică a coagulantului [104].

Începând cu anii 1970, s-a constatat un interes nou, asupra stațiilor de epurare a apei și a efluenților reziduali industriali, bazate pe tehnologia electrocoagulării, cum ar fi: îndepărtarea materiilor în suspensie, a fibrelor din industria celulozei și hârtiei, materii foarte fine din apa de spălare a cărbunilor, îndepărtarea nitratilor, îndepărtarea arseniului, îndepărtarea florurilor din apă etc. [105-107]. Tehnologia de electroflotocoagulare este studiată ca o tehnologie performantă de epurare a apei, atât în scop potabil cât și industrial, cu costuri cât mai scăzute [108]. Un domeniu important al aplicării electroflotocoagulării este cel al epurării apelor reziduale cu conținut de materii organice ridicate, turbidități ridicate, emulsii (produse petroliere, uleiuri, etc.), la care o epurare clasică ne corespunzătoare afectează negativ epurarea biologică ulterioară.

4.2.2. Teoria procesului de electroflotocoagulare.

Electrocoagularea se referă, la producerea electrochimică a unor agenți de destabilizare, care implică neutralizarea sarcinilor pentru îndepărtarea poluanților.

Esența procesului de electrocoagulare constă în folosirea anozilor solubili de aluminiu, fier sau alt material, și a catozilor din aceeași material, sau din oțel [3], [109-112]. Ca rezultat al dizolvării electrozilor (cu precădere a anozilor) se generează ioni metalici ai coagulantului. Introducerea în situ a cationilor metalici (ioni pozitivi) prin procedeul de electrocoagulare, reprezintă o metodă mult mai precisă de dozare a coagulantului (reactivului) chimic, decât metode noi de dozare externe. Influența câmpului electric și coagularea în câmp electric, cât și posibilitatea destabilizării sistemului de epurat prin reacții de electrod (în special reduceri catodice), fac adesea ca electrocoagularea să fie mult mai eficace ca și coagularea aplicată obișnuit în tehnologia apei.

Electroflotația implică producerea electrochimică a gazelor (O_2 , H_2), ce pot fi utilizate pentru a atașa poluanții (de exemplu, grăsimi și uleiuri) la bulele de gaz, transportându-le astfel la suprafața soluției, de unde pot fi mai ușor colectați și eliminați. Electroflotația, ca tehnologie de epurare și separare, capătă o extindere tot mai mare, atât în privința studiilor efectuate cât și a ariei de aplicabilitate. Metoda se bazează pe generare de microbule de oxigen și hidrogen, sau selectiv doar de hidrogen, folosind anozii insolubili sau solubili.

În ultimul caz au loc concomitent electrocoagularea și electroflotația, procedeu denumit electroflotocoagulare. În literatură se raportează un spectru larg de aplicare al electroflotației în domeniile: îndepărtarea uleiurilor, a produselor petroliere, substanțelor grase și organice din industria alimentară, a substanțelor din industria hârtiei, a fosfaților, a epurării apelor din hidrometalurgie, a apelor cu amestecuri de latexuri, a apelor reziduale orășenești.

Electroflotocoagularea este un proces complex ce cuprinde mai multe fenomene fizico-chimice. În procesul de electroflotocoagulare ionii necesari procesului de coagulare sunt produși in situ, prin utilizarea unor electrozi consumabili, ceea ce implică trei stadii succesive:

- formarea coagulanților prin oxidarea electrochimică a electrozilor consumabili
- destabilizarea poluanților, a particulelor în suspensie,
- agregarea fazei destabilizate pentru a forma floccule.

Mecanismul de îndepărtare a poluanților, a particulelor în suspensie, pot fi rezumate ca fiind:

- comprimarea dublului strat difuz, din jurul speciilor încărcate, prin interacțiunea ionilor generați, datorită oxidării anodului dizolvat.
- neutralizarea încărcării speciilor ionice prezente în apa reziduală prin contra ioni, obținuți prin dizolvarea electrochimică a anodului. Ionii de semn contrar reduc interacțiunea electrostatică de respingere până la legături de atracție de tip Van der Waals, aceasta din urmă fiind și cauza determinantă în procesul de coagulare.

Formarea flocculelor, flocculele obținute în urma procesului de coagulare determină formarea unei suprafețe de nămol care separă particulele coloidale încă rămase în mediul apos. Oxizii solizi, hidroxizii și oxihidroxizii asigură suprafețe active pentru adsorbția speciilor poluante. Electrocoagularea a fost utilizată cu

eficiențe foarte bune în îndepărtarea metalelor, particulelor în suspensie, a pigmenților organici, substanțelor uleioase etc., din efluenții reziduali industriali.

Fe/Al este dizolvat la anod generând ioni metalici, care imediat ce au fost dizolvați hidrolizează cu formare de ioni de fier polimerizați și hidroxid de aluminiu.

Apa este supusă procesului de electrofiză în reacții paralele, producând bule mici de oxigen la anod și hidrogen la catod. Aceste bule produse la electrozi atrag particulele floculate împreună cu materia organică, flotând la suprafață poluanții.

Procesul de electroflotocoagulare este asociat intrinsec cu electroflotația, din moment ce bulele de hidrogen sau oxigen sunt produse la anod ori catod. Eficiența unui proces de electroflotocoagulare este determinată de mărimea bulelor și de amestecarea corectă a lor cu apa uzată. Este presupus faptul că în general bulele mai mici asigură o suprafață mai mare pentru atașarea particulelor în fluxul de apă, rezultând eficiențe bune în procesul de electroflotație [113].

Pentru a îmbunătății performanțele unui proces de electroflotocoagulare poate fi utilă schimbarea intermitentă a polarității electrozului. Totodată o celulă cu doi electrozi nu este cea mai potrivită pentru epurarea apei reziduale deoarece o viteză mare de dizolvare a metalului cere și folosirea unor electrozi cu suprafață mare. În acest scop îmbunătățirea performanțelor a fost realizată prin folosirea celulelor de electrocoagulare cu electrozi monopolari legați fie în paralel sau în serie. Aranjarea paralelă contă în mod deosebit în perechile de plăci de metal conductive plasate între doi electrozi paralel și o sursă de tensiune D.C. (amplificator de tensiune). Într-o aranjare monopolară, fiecare pereche de electrozi solubili este conectată intern și nu are nici o legătură cu electrozii externi. Această dispunere a electrozilor monopolari în celule legate în serie este din punct de vedere electric similară cu o singură celulă cu mai mulți electrozi.

Studiul experimental al procesului, necesită o rezistență pentru a varia fluxul de curent și un multimetru pentru a citi valorile curentului. Plăcile din metal conductoare utilizate în electroflotocoagulare sunt cunoscute în mod obișnuit ca fiind electrozii de solubilitate ridicată. Anodul solubil reduce potențialul de dizolvare al anodului și minimizează depunerea metalelor principale la catod.

Este necesar un potențial mai ridicat în cazul aranjării celulelor de electroflotocoagulare în serie, deoarece celulele în serie prezintă o rezistență mai ridicată.

În cazul aranjării paralele a celulelor de electrocoagulare curentul electric este distribuit între electrozii în raport cu rezistența fiecărei celule. W. A. Pretorius, și colaboratorii au efectuat aranjarea în paralel și în serie a celulelor monopolare (figura 15 a. și b.) [114].

Electrozii bipolari (figura 17 c.) în celule paralele au fost studiați de M. F. Pouet, și N. Mameri, în acest caz electrozii cu solubilitate ridicată sunt plasați între doi electrozi în paralel fără nici o legătură la sursă; numai cei doi electrozi monopolari fiind legați la sursa de curent electric. Această aranjare a celulei asigură o alcătuire simplă ce facilitează întreținerea ușoară în timpul utilizării. În cazul în care curentul electric este trecut prin cei doi electrozi, părțile neutre ale plăcilor conductoare se vor transforma în părți încărcate, având o încărcare opusă în comparație cu partea paralelă din apropiere. În acest caz electrozii de solubili sunt de asemenea cunoscuți ca electrozi bipolari [115].

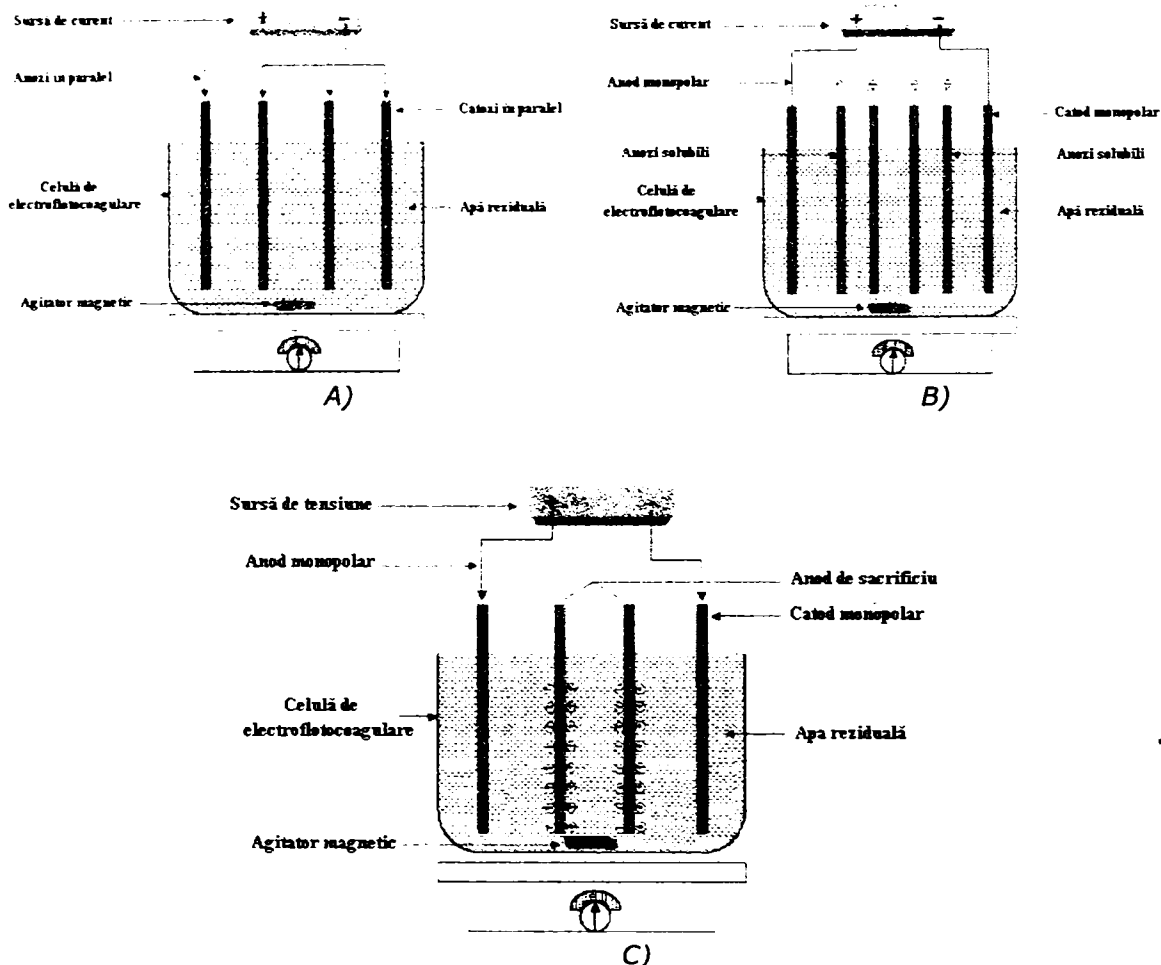


Figura 15. Tipuri de reactoare utilizate în procesul de electroflotocoagulare.
 a) Reactorul de electroflotocoagulare cu electrozi monopolari, cu legare în paralel;
 b) Reactorul de electroflotocoagulare cu electrozi monopolari, cu legare în serie;
 c) Reactorul de electroflotocoagulare cu electrozi bipolari, cu legare în paralel [114], [116].

O creștere a mărimii bulelor a fost observată la catozi cu o supratensiune mai mică pentru evoluția hidrogenului (de exemplu, Pd, W, Ni) în comparație cu supratensiunea ridicată a materialelor (de exemplu, Cu, Sn, Pb). Electrogenerarea pulsatorie a bulelor de gaz produce bule de mărime optimă care sunt independente de condițiile din soluție. Anozii foarte rezistenți (aprox. 5 ani) pot fi folosiți pentru producerea O_2 pentru electroflotația apelor reziduale. Dacă H_2 gazos se produce la catod și Fe sau Al sunt folosiți drept anozii, ionii Fe^{n+} și Al^{3+} rezultați din oxidarea anodului pot reacționa cu ionii OH^- produși la catod, producând hidroxizi insolubili ce vor precipita, adsorbând poluanții din soluție, figura 16 (de ex., ioni metalici toxici precum Cr (VI) sau (Hg) și contribuind astfel la procesele de coagulare – floculare [116-119].

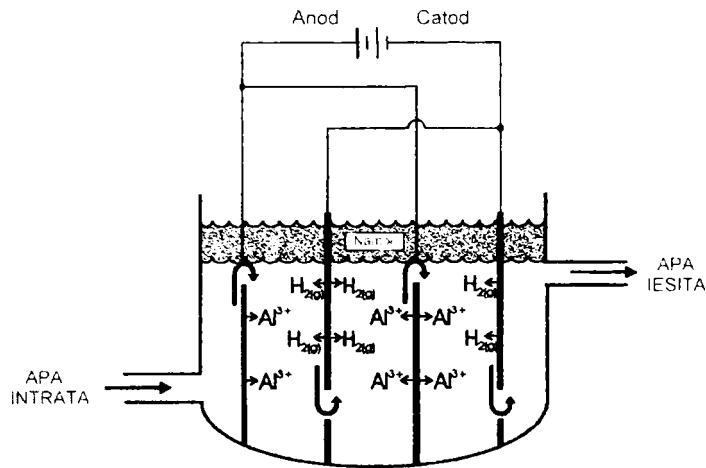


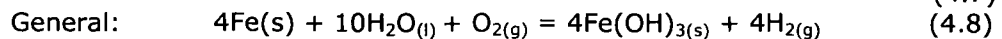
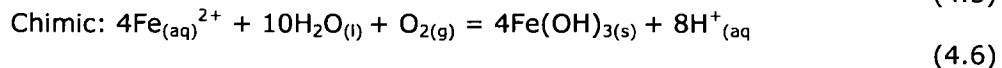
Figura 16. Reprezentarea procesului de electrocoagulare ce utilizează anozii solubili

Deoarece hidroxidul de Fe(III) precipită mai ușor decât hidroxidul de Fe(II), poate fi introdus aer sau O_2 în soluție pentru a oxida Fe(II) la Fe(III) și ajutând procesul de flotație. Succesul îndepărtării simultane a uleiului și metalelor grele prin precipitare chimică (hidroxizi, sulfuri) - flotație cu aer este o alternativă la corespondența lor electrochimică [120, 121]. Aceste coagulari - electroflotații pot fi combinate, spre exemplu, cu microfiltrare, producând apă pentru irigații; în acest caz, poate fi obținută o îndepărtare a turbidității de 99%, reducerea plății la livrare cu 77% și îndepărtarea suspensiilor solide cu 98%. Alte procese combinate de succes implică adăugarea unui coagulant chimic, $Fe_2(SO_4)_3$ și aplicarea tensiunii electrice direct; o scădere a potențialului Zeta stabilizat determină ca forțele de atracție Van der Waals să predomine [103].

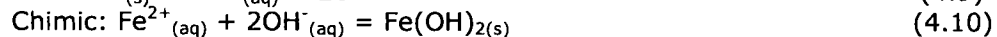
4.2.3. Mecanismul procesului de electroflotocoagulare

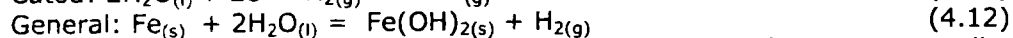
În cazul anozilor de Fe sau oțel, au fost propuse două mecanisme pentru producerea hidroxizilor de metal: [122, 123]

Mecanismul1:



Mecanismul2:





Ionii metalici reacționează cu ionii OH^- produși la catod în timpul degajării hidrogenului, spre a produce hidroxizi insolubili. Aceștia adsorb poluanții din soluție contribuind astfel la procesul de coagulare prin neutralizarea particule coloidale încărcate negativ. Nămolul rezultat prin electrocoagulare este mai hidrofob și prin urmare mai compact decât cel obținut prin metode chimice [124].

4.2.4. Avantaje și dezavantajele procesului de electroflotocoagulare

Electroflotocoagularea oferă anumite avantaje, incluzând următoarele:

Electroflotocoagularea este o tehnică eficientă din moment ce adsorbția hidroxizilor precipitați sunt de 100 de ori mai mari „in situ” față de hidroxizii metalici precipitați utilizați ca și coagulanți;

Electrocoagularea necesită densități de curent mici și pot fi operate prin procese ecologice de producere a energiei electrice cum ar fi: celule solare, eoliene, și celule de combustibili naturali [125].

Bulele de gaz din timpul electrolizei poate amplifica flotația poluantului. Pot fi epurate ape reziduale cu încărcări coloidale mici, deoarece ele pot fi îndepărtate mai ușor decât corespondenții lor mai mari într-un câmp electric, aceasta facilitând coagularea. Pe deasupra, se evită agitarea mecanică, care (dacă nu este controlată) poate distruge precipitatele formate;

Cantitatea necesară de compuși chimici este scăzută (de ordinul 1/10). Spre exemplu, în procesele de neutralizare convenționale cu CaO , încărcarea apei este crescută;

Se produce o cantitate mică de nămol, datorită conținutului ridicat a solidelor uscate. Spre exemplu, adiția convențională a clorurii ferice urmată de adiția CaO sau NaOH produce peste 30 L de nămol pentru fiecare litru de ulei îndepărtat. Nămolul rezultat în urma tratamentului electrochimic este mai hidrofob, ceea ce conduce la mai multe reziduuri compacte; aceasta conduce la micșorarea timpilor de decantare.

Nu este necesară amestecarea compușilor chimici;

Durabilitatea electrozilor determină „timp de întrerupere” scăzuți pentru întreținere și înlocuire;

Îndepărtarea materiilor organice (incluzând organice nebiodegradabile) este mai eficientă; aceasta facilitează tratamentul biologic ulterior.

Dozarea coagulantului, precum și supratensiunile necesare pot fi ușor calculate și controlate;

Aceste procese sunt favorabile pentru instalații mici de epurare a apei;

Se poate observa o creștere a pH-ului, ceea ce ajută îndepărtarea ionilor de metale grele prin precipitarea lor ca hidroxizi sau prin adsorbția în alte flacoane sau precipitate (de exemplu, în apele reziduale acide de mină);

În general, controlul pH-ului nu este necesar, excepție făcând cazul în care acest parametru ia valori minime; aceasta ușurează proiectarea procesului și funcționarea lui (de ex. îndepărtarea uleiului);

Pot fi obținute în sistemele proiectate corect randamente ridicate (aproximativ 90%).

Sunt necesari timpi de contact mici. Spre exemplu, pentru decolorarea apelor reziduale textile sunt suficiente 8 minute de epurare;

Costurile de operare sunt mult mai scăzute în comparație cu majoritatea tehnologiilor convenționale.

Pentru aceste procese principalele probleme sunt:

Anozii solubili trebuiesc înlocuiți periodic;

Necesită o conductivitate minimă depinzând de forma reactorului;

Producerea hidrogenului la catod poate împiedica precipitarea materiei de la stabilizarea completă;

În cazul eliminării compușilor organici se pot forma in situ, componenți organici clorurați toxici, dacă sunt prezente cloruri în apă;

Apele reziduale cu cantități ridicate de acizi humici și fulvici, pot cauza formarea trihalometanilor;

Se poate forma filmul de oxid impermeabil pe catod ceea ce poate să reducă eficiența procesului. Schimbarea polarității poate să ajute la reducerea acestui neajuns, prin creșterea performanței [125];

Concentrația ionilor de fier și aluminiu în efluent va fi în creștere. Este necesar controlul pH-ului dacă conținutul de aluminiu sau fier este peste limitele normale.

Hidroxizii insolubili produși se pot aglomera între electrozi împiedicând în viitor producerea lor. Alternativele pentru rezolvarea acestei probleme include utilizarea unui anod mobil și producerea unor turbulențe ridicate prin pompare, barbotare cu gaz sau agitare mecanică. O altă alternativă ar constitui-o utilizarea electrozilor în strat fluidizant;

Costurile operaționale sunt ridicate în regiunile unde sunt ridicate costurile de electricitate.

Aceste procese sunt însoțite frecvent de o pasivare anodică și de depunerea reziduurilor pe electrozi. Pasivarea electrodului, în special al electrodului de aluminiu a fost pe larg observată și recunoscut ca un inconvenient în ceea ce privește obținerea unei performanțe cât mai bune a reactorului. Formarea stratului inhibitor, de regulă un oxid pe suprafața electrodului previne dizolvarea metalului, precum și transferul de electroni care ar trebui să aibă loc, limitând astfel adăugarea de coagulant în soluție [126]. Pentru a împiedica aceasta, se recurge la controlarea impulsului invers al curentului alternativ, ceea ce poate reduce polarizarea anodică și facilitează continua reînnoirea suprafeței electrodului prin redepunerea oxidului de metal în impulsul următor; în plus, evoluția hidrogenului determină legături slabe între reziduuri și electrod, permițând pierderea lor. Această metodă are avantajul dublării timpului necesar pentru înlocuirea electrodului.

Costurile investițiilor sunt relativ ridicate, deși costurile de funcționare tind să fie mai mici decât cele ale altor tehnici.

Acești factori externi ce determină coagularea – sedimentarea flocculelor electrogenerate includ câmpuri magnetice ce sunt influențate de producerea sedimentării fără interferențe în proces și adăugarea unor cantități mici de promotori de coagulare – flocculare (de ex., polimeri flocculați, precum clorura de aluminiu).

Având în vedere avantajele procedeeleor, electrocoagularea, electroflotația și electroflotocoagularea se întrevăd ca procedee de perspectivă în tehnologia apei, fie la epurarea apei în scop potabil ori industrial (pentru debite mici), fie la epurarea apelor reziduale.

În acest ultim caz, aceste metode sunt folosite în special ca epurări sau recuperarea și concentrarea unor substanțe valoroase aflate în aceste ape [127].

Cercetările asupra electroflotocoagulării urmăresc influența diferiților parametri de lucru (densități de curent, pH, temperatură) cât și extinderea domeniilor de aplicare.

Electroflotocoagularea este o tehnică ce stă la intersecția a trei tehnici mari fundamentale: electrochimia - coagularea - flotația (Figura 17). Fiecare dintre aceste tehnici sunt bine studiate și cunoscute în mod individual. Ceea ce lipsește din literatura de specialitate este aprecierea cantitativă a modului în care aceste trei tehnici interacționează între ele, pentru a asigura un sistem de electroflotocoagulare cât mai performant.

Pentru ca electroflotocoagularea să aibă o eficiență cât mai ridicată, să fie o tehnică acceptată și necesară în epurarea apelor, se dorește ca cercetările viitoare să nu se orienteze doar la efectuarea unei simple epurări (de poluant) specifice și nici asupra altei tehnologii de bază cunoscute, ci să se orienteze asupra, necesității de explicare a interacțiunilor cheie privind procesele electrochimice, coagularea și flotația [102], [128, 129].

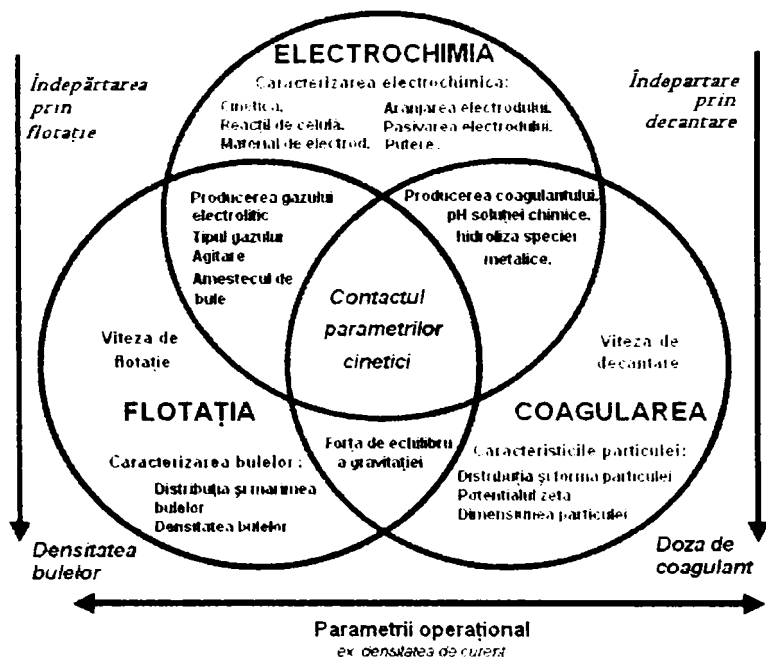


Figura 17. Diagrama privind interacțiunile dintre procesele electrochimice flotația și coagulare

Fiecare cerc, aduce o perspectivă concretă asupra procesului de electroflotocoagulare, așa cum este prezentată pe diagrame Venn. Complexitatea procesului de electroflotocoagulare poate fi simplificată folosind metoda de reducere. Un exemplu îl reprezintă, modelarea termodinamică a soluției chimice de la hidroliza cationilor metalici, leagă cercul electrochimiei cu cel al coagulării. Important pentru a înțelege și descrie procesul de electroflotocoagulare care ca fiind un întreg proces, sunt posibilitățile de combinare a acestor tehnici și procesul cinetic.

Săgețile verticale din diagramă reprezintă cele două căi de îndepărtare cu o importanță deosebită pentru fiecare din aceasta, reprezintă o combinaire a proiectării reactorului cu parametrul operațional. Spre exemplu densitatea curentului (reprezentată printr-o dublă săgeată de la baza diagramei) schimbă importanța relativă dintre cercul de flotație și cercul de coagulare, ceea ce determină atât

dozarea coagulantului cât și viteza de producerea a bulelor ce influențează major amestecul din cadrul reactorului. Trebuie menționat că deciziile privind proiectarea reactorului nu pot fi luate separat din moment ce există o legătură indispensabilă între proiectare și parametrii operaționali determinați de interacțiunile complexe între cele trei tehnologii de bază.

4.2.5. Aplicații ale electroflotocoagurării în epurarea apei

Aplicarea procesului de electroflotocoagulare în îndepărtarea taninului din ape reziduale au fost studiate de către Manea și Radovan [130]. Studiile voltametrice au permis obținerea informațiilor în ceea ce privește implicarea taninului în procesele de electrod care decurg pe anodul de aluminiu. Acești poluanți au activat sau inhibat principalele procese anodice sau catodice, parțial prin adsorbția pe electrod și implicarea în formarea filmului de suprafață. Curbele de polarizare au permis o evaluare preliminară a posibilităților aplicării epurării prin electrocoagulare în regim galvanostatic și asupra tensiunii aplicată pe celulă. Acest procedeu a fost studiat pentru concentrații diferite de poluant. pH-ul inițial al apelor reziduale simulate a influențat eficiența procesului de îndepărtare (cea mai bună eficiență de proces s-a obținut la pH inițial = 5). Prezența anionilor clorură și sulfat (Cl^- și SO_4^{2-}) a influențat eficiența procesului de electroflotocoagulare și consumul energetic prin inhibarea (SO_4^{2-}) sau activarea (Cl^-) dizolvării aluminiului și prin efectele de conductivitate electrică.

De asemenea, acest procedeu s-a aplicat cu succes tot la scară de laborator și pentru îndepărtarea coloranților și a surfactanților de către G. A. Ciorba [131, 132].

Şahset Irdemez și colaboratorii au studiat, efectul pH-ului în îndepărtarea fosfaților din apele reziduale prin electroflotocoagulare, folosind electrozi de fier. Studiile efectuate au urmărit controlul inițial al pH-ului în apă reziduală, ce a fost cuprins între 3-9. pH-ul inițial al apelor reziduale a influențat eficiența procesului de îndepărtare a fosfaților, cea mai bună eficiență de proces s-a obținut la pH inițial = 3. Din rezultatele obținute, s-a considerat pH-7 ca fiind pH-ul optim [133].

S. Irdemez, Y. S. Yildiz și colaboratorii au studiat îndepărtarea fosfaților din apele reziduale prin electroflotocoagulare utilizând electrozi de aluminiu. Metoda a fost folosită pentru a determina condițiile optime de electroflotocoagulare în îndepărtare fosfatului din apele reziduale. Parametrii urmăriți au fost: concentrația inițială a fosfatului din apa reziduală, pH-ul apei reziduale, timpul de electroliză, densitatea de curent. Condițiile optime de epurarea s-au înregistrat la o doză de 50 mg /L, 4.5 mM NaCl, și 1mA/cm². Conform acestor condiții eficiența de îndepărtare a fosfaților din apa reziduală, print metoda de electroflotocoagulare având electrozi de aluminiu a fost de 99.9%, 100% [134].

A. S. Koparal și colaboratorii au efectuat studii de îndepărtare a nitraților din apele reziduale, aplicând metodele electrochimice cum sunt electroreducerea și electroflotocoagularea. Procedeu de electroreducere s-a efectuat la valori ale pH cuprinse între 5-7 având un consum de energie de $1 \cdot 10^{-3} \text{kWh g}^{-1}$, iar procedeu de electroflotocoagulare a fost realizat la un pH 9-11 având un consum de energie de $0,5 \cdot 10^{-4} \text{kWh g}^{-1}$. Formarea nămolurilor în urma proceselor electrochimice a fost neînsemnată, comparativ cu metodele clasice de coagulare. Îndepărtarea nitraților a fost posibilă, cu consum de energie ridicat în cazul metodelor electrochimice [135].

Jose Parga a studiat îndepărtarea arsenului prin electroflotocoagulare pe ape subterane cu un conținut ridicat de metale grele. Poluanții pe bază de arseniu

reprezintă o problemă în apele din întreaga lume. Procesul de electroflotocoagulare a decurs cu electrozi solubili de fier. Rezultatele au arătat că prezența hidroxidului de fier amorf în procesul de electroflotocoagulare produce îndepărtarea arseniului (III) și arseniului (V) cu o eficiență ridicată de până la 99%. [136]

Îndepărtarea arseniului prin electroflotocoagulare, folosind combinat electrozii de aluminiu și fier, din apele reziduale au fost studiate de J. A. G. Gomesa, și colaboratorii 2006. Combinarea electrozilor cum ar fi cei de aluminiu și fier într-o singură celulă, asigură o metodă alternativă de îndepărtarea arseniului din apă reziduală [137].

O metodă alternativă de îndepărtarea a detergentilor din apele reziduale a fost studiată de către E. Onder și colaboratorii. Posibilitatea de îndepărtare a detergentilor din apele reziduale, s-a efectuat prin aplicarea procesului de electroflotocoagulare utilizând anodi solubili de fier. Rezultatele studiului efectuat arată o eficiență de peste 90%. Adăugarea sulfatului feros și a apei oxigenate a determinat o creștere a eficienței procesului [138].

A. N. Modirshahla, a studiat efectul procesului de electroflotocoagulare cu diferiți electrozi, pentru îndepărtarea eficientă a Tartrazinei din soluții apoase. Studiile efectuate au arătat eficiența de decolorare a soluției apoase ce conține Tartrazine (pigment pe bază de azot de culoare galbenă) utilizând procesul de electroflotocoagulare. S-a comparat eficiențele obținute pe electrozi diferiți (electrozi de fier și aluminiu), legarea lor diferită la sursă, în îndepărtarea culorii. Densitatea de curent, timpul de electroliză, distanța dintre electrozi, pH soluției au fost parametri variabili ce au putut influența îndepărtarea culorii. Pentru o apă cu 40 mg/L Tartrazine, 400mg/L NaCl și cu un conținut inițial aproximativ de 30mg/L carbon organic dizolvat (CCO), îndepărtarea culorii a fost de 100% și a CCO de 90%, la un pH de 5.78, la un timp de electroliză de 6 minute și o densitate de curent de 120A/m². S-a comparat eficiența celulei de electroflotocoagulare, cu electrozi monopolari legați în serie, paralel și celula de electroflotocoagulare având electrozi bipolari cu o celulă simplă de electroflotocoagulare. Rezultatele arată că celula de electroflotocoagulare cu electrozi monopolari legați în serie au fost eficiente atunci când s-au utilizat electrozi solubili de aluminiu și fier ca anod și catod [139].

Procesul de epurare chimică și electrochimică a unei ape reziduale simulate cu cea din industria celulozei și hârtiei (metoda Kraft) a fost intens studiată de către A. P. Buzzinia, L. J. Patrizzi și colaboratorii în 2005. Obiectivul principal al studiului a constat în compararea eficiențelor privind aplicarea procedeelor chimice și electrochimice asupra îndepărtării poluanților print sedimentare și floculare. Procedeul de electroflotocoagulare cu electrozi de aluminiu a îndepărtat 67% materia organică, exprimată print parametrul CCO (carbon organic dizolvat) și 98% culoarea, iar în cazul electrozilor din oțel inoxidabil îndepărtarea a fost de 82% a CCO și 84% a culorii. Aceste eficiențe au fost obținute la un consum de energie cuprins între 14 și 20Wh/L. Procedeul clasic de coagulare floculare cu clorură ferică a îndepărtat 87% CCO și 94% culoarea iar în cazul sulfatului de aluminiu eficiența de îndepărtare a CCO a fost de 90% și a culorii de 98%. Rezultatele confirmă posibilitatea sistemului electrochimic să fie utilizat în post-epurarea efluenților reziduali industriali proveniți din industria celulozei și hârtiei [140].

Epurarea print electroflotocoagulare a efluenților reziduali proveniți din industria uleiului a fost studiată de U. U. Tezcan și colaboratorii. Cercetările au avut ca scop îndepărtarea CCO, a grăsimilor uleioase, a turbidității din apele reziduale provenite din industria uleiului, cu ajutorul procedeelor electrochimice de îndepărtare în prezența apei oxigenate, a PAC-ului ca și agent de coagulare, a

electrozilor de aluminiu și fier. Eficiențele de îndepărtare a poluantului și a consumului de energie, s-au corelat cu densitatea de curent, materialul electrodului, cantitatea de apă oxigenată folosită ca și agent de coagulare, cantitatea de agent de coagulare. Eficiența de îndepărtare a CCO print electroflotocoagulare a fost cuprinsă între 62% și 86% iar îndepărtarea turbidității și a grăsimilor uleioase a fost de 100% la o densitate de current cuprinsă între 20 și 75 mAcm⁻², depinzând de concentrația apei oxigenate. Conform rezultatelor obținute electrodul de fier a fost considerat ca fiind electrodul cu o eficiență mai ridicată în îndepărtarea poluantului. S-a observat că la electroflotocoagulare lipsa oxidantului și a agentului de coagulare reduce mult eficiența de îndepărtare a poluanților din apă. Polaritatea electrozilor a jucat un rol important în procesul de electroflotocoagulare [141].

Epurarea unei ape reziduale din industria alcoolului (distilării) a fost studiată prin electroflotocoagulare cu electrozi de fier și aluminiu de către N. Kannan, și colaboratorii. Parametrii determinați au fost: culoare, pH, turbiditate, CCO, CBO₅, suspensii solide, cloruri, duritate totală, calciu, magneziu, fier. Eficiența de îndepărtare a parametrilor urmăriți print electroflotocoagulare a fost comparată cu sau fără adăugarea unui preparat având numele de "Areca catechu". Îndepărtarea turbidității în cele două cazuri a fost de 99%. Rezultatele obținute confirmă reducerea eficiență a parametrilor urmăriți [142].

CAPITOLUL 5.

MOTIVAȚIA ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII EXPERIMENTALE

Dintre toți consumatorii de apă, industria produce cel mai sever impact asupra mediului, datorită varietății, volumelor și toxicității poluanților, și în multe din cazuri datorită neîndeplinirii gradului de epurare necesar înainte de deversare. Un exemplu în acest sens îl reprezintă industria de celuloză și hârtie.

Principalele probleme de mediu ale producției de celuloză și hârtie sunt consumul de apă, încărcările în poluanți ale efluenților (compuși organici biogeni și refractari, solide în suspensie, coloizi, compuși anorganici toxici). Această industrie fiind obligată să își minimizeze impacturile asupra mediului acvatic și în același timp, datorită consumurilor de apă uriașe, trebuie să adopte strategii pentru utilizarea durabilă a resurselor de apă, în contextul asigurării cerințelor europene vizând prevenirea și controlul integrat al poluării (IPPC) și implementarea directivei cadru a apei (WFD).

În România, există multe fabrici de celuloză și hârtie care generează cantități variate de ape reziduale, în funcție de nivelul tehnologic și de calitatea hârtiei. Acestea rezultă în toate etapele producției: procesarea lemnului, obținerea celulozei, spălarea și cernerea celulozei, recuperarea reactivilor, fabricarea hârtiei.

Minimizarea debitelor de ape reziduale, precum și modul lor de procesare reprezintă probleme importante pentru industria celulozei și hârtiei, în strânsă legătură cu aspectele economice, cât și cele de mediu.

Obiectivele cercetării experimentale propuse în cadrul tezei de doctorat sunt:

- Îmbunătățirea eficienței epurării convenționale fizico-chimice a efluenților reziduali din industria celulozei și hârtiei (deoarece acest tip de epurare este crucial în îndepărtarea mai multor tipuri de poluanți, cum sunt: compuși organici biogeni și refractari, solide în suspensie și coloizi), prin utilizarea unor noi agenți de coagulare-floculare prehidrolizați. Această etapă poate fi privită ca și preliminară treptei de epurare avansată a efluentului, pentru recircularea lui în procesul tehnologic.

- Aplicarea procesului de electroflotocoagulare pentru eliminarea compușilor organici refractari, a suspensiilor și coloizilor, din efluenții reziduali proveniți din industria celulozei și hârtiei, acesta fiind un procedeu neconvențional de epurare ca și o alternativă la procesul clasic de coagulare.

CAPITOLUL 6.

STUDII PRIVIND PROCESUL DE COAGULARE-FLOCULARE PENTRU ELIMINAREA COMPUȘILOR ORGANICI REFRACTARI, A SUPENSIILOR ȘI COLOIZILOR

6.1. Introducere

În procesul industrial de obținere a hârtiei și a celulozei, rezultă efluenți reziduali cu conținut ridicat în materie organică, suspensii solide, iar eliminarea acestora se impune ca o necesitate pentru protejarea mediului înconjurător.

Protecția calității apelor naturale, în scopul asigurării surselor de apă potabilă și industrială, impune în mod obligator epurarea avansată a apelor reziduale, înainte de deversare. În acest context, coagularea prezintă interes crescut, impunându-se ca un proces de cea mai mare importanță, cu efecte multiple.

S-a urmărit îmbunătățirea eficienței procesului de coagulare-floculare a efluenților reziduali din industria celulozei și hârtiei, prin utilizarea unor noi agenți de coagulare-floculare prehidrolizați.

Această alternativă este destinată în principal pregătirii corecte a efluentului care este trimis la treapta de epurare avansată pentru recircularea lui în procesul tehnologic. În acest context eficiențele obținute în urma coagulării în ceea ce privește eliminarea materiilor în suspensie și a încărcării organice respectiv a calității efluentului rezultat în urma procesului de coagulare, trebuie să se încadreze în valorile limită admise din Normativul NTPA 002, sau NTPA 001, în funcție de opțiunile întreprinderii privind recircularea sau reutilizarea apei.

Studiile experimentale efectuate în laborator au fost îndreptate în direcția aplicării procesului de coagulare, efluenților reziduali sintetici, similari cu cei proveniți din industria celulozei și hârtiei, folosindu-se ca și coagulanți sulfatul de aluminiu (SA) și două tipuri de policlorura bazică de aluminiu PAC-1 și PAC-2.

Studiile de laborator au urmărit stabilirea condițiilor optime, privind eliminarea suspensiilor și a încărcării organice, prin coagulare [143-144].

6.2. Metode experimentale și materiale

6.2.1. Metode experimentale și aparatură

Pentru determinarea condițiilor optime de coagulare s-a utilizat metoda „Jar-test”. Dozele de reactivi de coagulare, s-au adăugat corespunzător, în probe de 250

ml de apă brută, după care au fost agitate rapid 3 minute la o viteză de 160-170 (rotații / minut), agitate lent 15 minute cu o viteză 40-45 (rotații / minut), și supuse sedimentării timp de 30 minute. Din supernatant s-au prelevat probe de apă tratată care au fost analizate în vederea determinării următorilor parametri: suspensii solide, încărcarea organică exprimată prin parametrul global consum chimic de oxigen (CCO-Cr).

Metoda „Jar-test” este o metodă de modelare la scară de laborator a procesului de coagulare. Prezintă dezavantajul că floconul de coagulant rămâne la scară naturală, în timp ce în instalația industrială se modelează după principii hidraulice. Este metoda cea mai cunoscută și folosită [145].

Reacțiile din procesul de coagulare decurg în perioada scurtă a etapei de agitare rapidă, dar ele continuă și pot ajunge să se finalizeze și în etapa de filtrare [146, 147].

Aparatul utilizat este un agitator tip FC6S VELP (SCIENTIPICA) cu șase brațe de agitare și cu tura ie re labilă figura 18

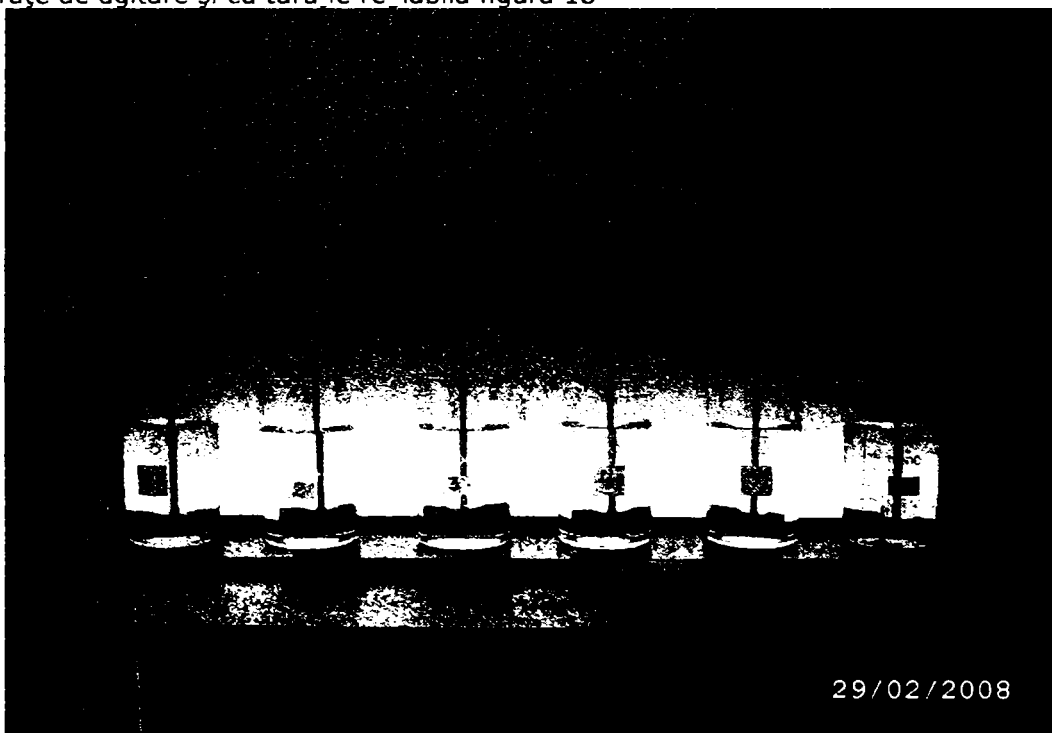


Figura 18. Imaginea de ansamblu al „Jar-test”- ului utilizat de tip FC6S VELP în procesul de coagulare

Determinarea turbidității

Pentru determinarea turbidității s-a utilizat un turbidimetru de tip „HACH 2100A”. Turbiditatea apei s-a exprimat în NTU [148, 149].

Determinarea pH-ului

Determinarea pH-ului s-a efectuat utilizând un pH-metru „INOLAB” electronic cu un electrod de tip „Electrode SenTix41” [150].

Determinarea potențialului electrocinetic (ζ)

Măsurarea potențialului Zeta s-a efectuat cu un aparat de tip „ZETA METER 3.0+” având o celulă de tip „GT-2 Cell” ce poate fi utilizată manual sau automat prezentat în figura 20.

Corpul celei este alcătuit din teflon iar secțiunea interioară a celei este din quartz, având bușonii de închidere a celei din teflon.

Electrozii celei: Anod (+) Cilindru de Molibden

Catod (-) Fir de platina

Microscopul. Sistemul de vizualizare video este compus din camera de luat vederi de tip „HITACHI VM 1220”, monocromată CCD cu o rezoluție de 570 linii pe orizontală și 485 linii pe verticală, cu un nivel minim de lumină de 0,5 lux. Sistemul optic fix de mărire 4,0 X și se lucrează la 90nm

image directă video

modulul de operare

monitor LCD

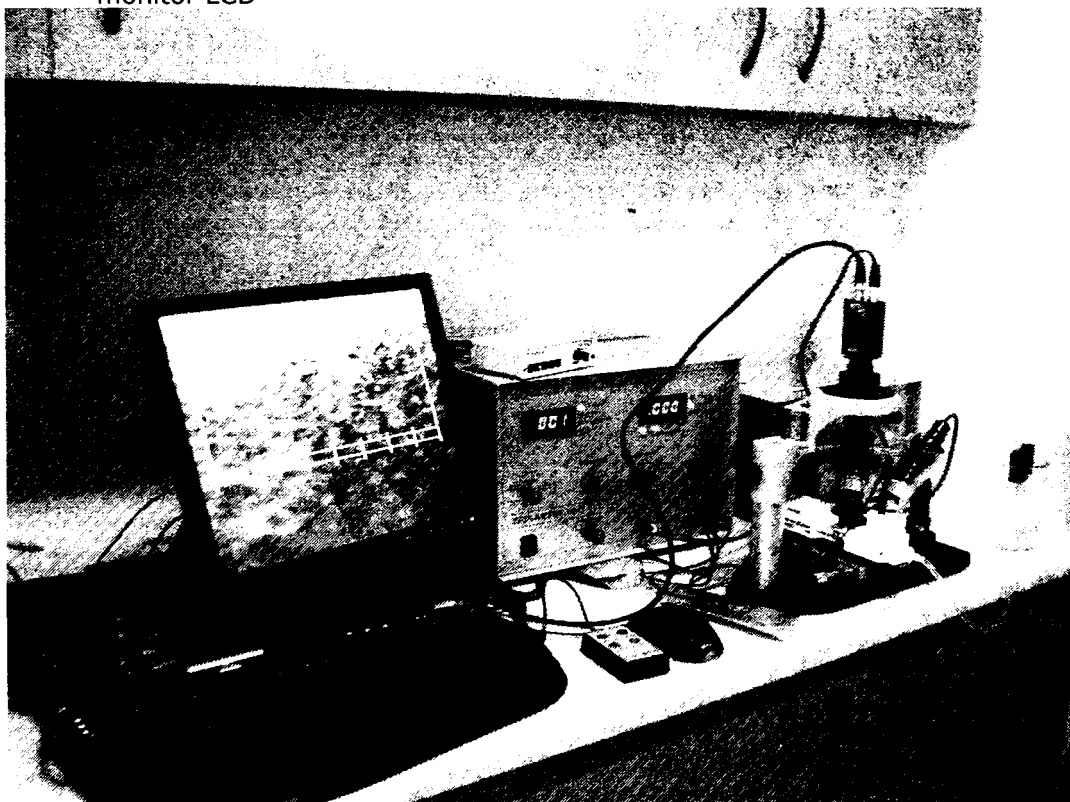


Figura 19. Imaginea de ansamblu a aparatului de măsurare a potențialului Zeta de tip „ZETA METER 3.0+”

Potențialul electrocinetic ζ s-a determinat prin calculul mobilității electroforetice a particulelor coloidale prin cronometrarea vitezei lor de deplasare în câmp electric.

Potențialul electrocinetic este caracteristica electrochimică a stabilității dispersiei coloidale. Potențialul Zeta apare atât la deplasarea coloizilor cât și la interacțiunea lor mutuală.

Analiza RMN s-a efectuat cu aparatul „Bruker Spectrometer RMN 400 Avance” cu câmp central de 9,4 Tezla (figura 20) pentru caracterizarea structurală a coagulanților prehidrolizați prin speciile Al_{13} și Al_{30} .



Figura 20. Imagini de ansamblu a spectrometrului de rezonanță magnetică nucleară Bruker 400 Avance

Determinarea analizelor morfologice și de compoziție a flocculelor realizate în procesul de coagulare-floculare s-au realizat cu ajutorul tehnicilor SEM (microscopie electronică de scanare) și EDAX (microanaliză cu radiații X) determinate de un microscop electronic de baleaj de tip “INSPECT S” (figura 21).

Inspect S conține trei lentile electromagnetice prealiniat răcite cu aer, coloană optimizată pentru rezoluție înaltă și curent de fascicul mare, cu o singură apertură, fix pe lentila finală. Elementele principale ale opticii electronice sunt:

Sursa: Filament de Wolfram montat în ansamblul tunului electronic de tip Tetroda

Tensiune: 200 V la 30 kV

Curent fascicul > 2μA Rezoluție: 3.0 nm pe specimenul standard cu particule de aur separate pe substrat de carbon, la 30 kV în ambele moduri de operare: high- și low-vacuum;

10 nm la 3 kV în modul high-vacuum

<12 nm la 3 kV în modul low-vacuum

Domeniu focalizare 3-99 mm

Mărire: 6x (la cea mai mare distanță de lucru) la > 1,000,000x cu afișare pe monitor standard 19” LCD

Câmp de vizualizare: identic în high și low-vacuum (18 mm la cea mai mare distanta de lucru).

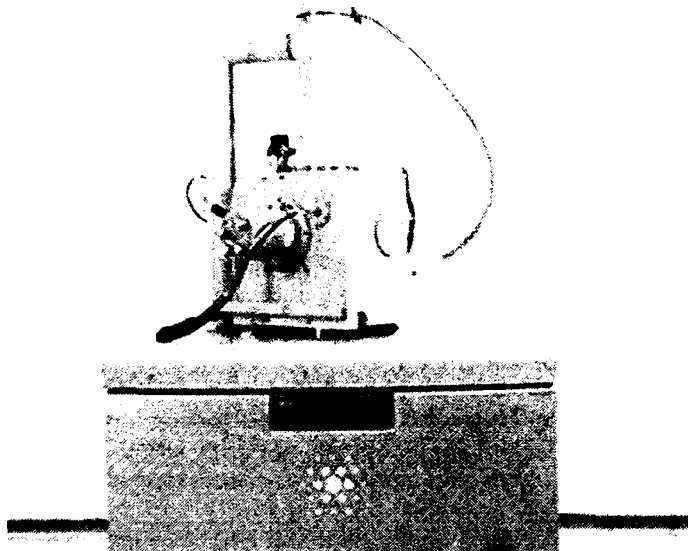


Figura 21. Imaginea de ansamblu al unui microscop electronic de baleaj de tip "INSPECT S"

Inspect S este un microscop electronic de baleaj ușor de utilizat, capabil să genereze și să colecteze toate informațiile disponibile de orice tip de material.

Metodele de analiză ale parametrilor urmăriți sunt prezentate în tabelul 5

Tabelul 5. Metode de analiză utilizate [151-154].

Nr. Crt.	Parametru	Metoda de analiză
1	Materii solide în suspensii	STAS 6953-81
2	CCO-Cr	SR ISO 6060-96
3	Cloruri	STAS 8663-70
4	Sulfați	STAS 8601-70

6.2.2. Materiale

Sulfatul de aluminiu (SA), $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Pentru prepararea soluției de coagulant s-a utilizat sulfatul de aluminiu (SA) produs comercial. Soluția preparată de coagulant a avut concentrația de 309 g/L respectiv densitatea de 1,277 g/L [155-157].

Policlorura bazică de aluminiu. S-au utilizat două produse comerciale denumite de noi PAC-1 și PAC-2.

Policlorura bazică de aluminiu este un produs acid sub formă lichidă, cu următoarele caracteristici: [158- 164]

Proprietățile fizico-chimice ale policlorurii bazice de aluminiu PAC-1

- Concentrația 127,00 g Al/L
- Stare de agregare: lichid
- Culoare: incolor, ușor opalescentă
- Miros: inodor
- pH (concentrat): $3,8 \pm 0,3$
- Punct de fuziune: -15°C
- Punct de aprindere: inert
- Densitate: $1,27 \pm 0,02 \text{ kg/dm}^3$
- Solubilitate în apă: bine solubil
- Vâscozitate: $< 10 \text{ mPas}$
- Bazicitate: 83,0%
- Solvent organic specific: nu există
- Conținut de aluminiu: 10,0 %
- Compoziție clorura: 8,0 %

Proprietățile fizico-chimice ale policlorurii bazice de aluminiu PAC-2

- Concentrația 63,96 g Al/L
- Stare de agregare: lichid
- Culoare: opalescent, puțin galben
- Miros: inodor
- pH (concentrat): 2.60
- Punct de fuziune: -15°C
- Punct de aprindere: inert
- Densitate: $1,30 \pm 0,03 \text{ kg/dm}^3$
- Solubilitate în apă: bine solubil
- Vâscozitate: -
- Bazicitate: 65,0%
- Solvent organic specific: nu există
- Conținut de aluminiu: 5,20 %
- Compoziție clorura: 12.50 %

Hidroxidul de aluminiu (NaOH). La prepararea soluției de hidroxid de sodiu folosit pentru corectarea pH-ului apei, s-a utilizat NaOH de puritate 98,0% de tip CHEMAPOL, produs în Cehia.

Ftalatul acid de potasiu ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$), de puritate 99,5-100%, de tip RENAL, produs în Ungaria.

Bentonită utilizată a fost sub formă de pulbere, provenită din cariera Aghireș, județul Cluj, (Bentonită de Aghireș).

Sulfatul de sodiu (Na_2SO_4) anhidru, de puritate de 99,0% de tip MERCK, produs în Germania.

Clorura de sodiu ($NaCl$) anhidru, de puritate 99,0-100%, de tip MERCK, produs în Germania.

6.3. Prepararea apelor sintetice luate în studiu

Studiile experimentale ale procesului de coagulare sau efectuat pe ape sintetice preparate în laborator [165-167].

În prepararea apelor sintetice s-a avut în vedere compoziția apelor reziduale „reale” rezultate de la fabricarea celulozei și hârtiei.

La prepararea apelor reziduale, similare cu cele din industria celulozei și a hârtiei s-au folosit: bentonită, ftalat acid de potasiu, clorură de sodiu și sulfat de sodiu.

În tabelul 6, sunt prezentate caracteristicile inițiale ale probelor de apă reziduală sintetică, fiind alese pe baza variațiilor parametrilor corespunzători apelor reziduale rezultate în industria de celuloză și hârtie.

Tabelul 6. Domeniile de variație a parametrilor caracteristici inițiali ale apelor sintetice reziduale, supuse procesului de coagulare.

Parametru	CCO-Cr (mgO_2/L)	s.s. (mg/L)	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
Domeniu de variație a concentrației	400-1000 (ftalat acid de K); $C_8H_5O_4K$	150-400 (bentonită de Aghireș)	250-1000 ($NaCl$)	250-1000 (Na_2SO_4)

Ecuțiile dreptelor de etalonare utilizate pentru determinarea parametrilor urmăriți suspensii solide, turbiditate și încărcare organică exprimate prin parametrul CCO-Cr, ce au stat la baza preparării apelor sintetice sunt:

- $y = 243.08 x + 23.04$, în care y reprezintă $mg O_2/dm^3$ și x reprezintă concentrația ftalatului acid de potasiu (mM), coeficient de corelare $R^2=0.9885$ pentru determinarea CCO;
- $y = 77.2 x + 5.29$, în care y reprezintă $mg s.s./dm^3$ și x reprezintă concentrația bentonitei (mg/dm^3), coeficient de corelare $R^2=0.9682$ pentru determinarea materiilor în suspensie.
- $y = 168,02x-6,4692$; în care y reprezintă turbiditatea NTU și x reprezintă concentrația bentonitei în (g/L), iar coeficientul de corelare $R^2 = 0,9923$.

Apele preparate în laborator au fost grupate în patru seturi, în funcție de încărcarea organică și cantitatea de suspensii solide, conform tabelului 7.

În cadrul fiecărui set s-au preparat ape cu salinitate variabilă, dată de cantitatea de săruri adăugate (tabelul 8).

6.4. Rezultatele experimentale obținute în procesul de coagulare

Studiile experimentale de coagulare s-au efectuat pe patru seturi de ape sintetice, diferite între ele prin încărcarea organică și cantitatea de suspensii. (tabelul 7).

Înainte de efectuării încercărilor de coagulare, s-au determinat caracteristicile inițiale ale apelor luate în lucru prin parametri urmăriți: suspensii solide, încărcare organică exprimată prin CCO-Cr.

Studiile experimentale de coagulare, efectuate în laborator, au urmărit comparativ eficiența dozelor de coagulant, pentru sulfat de aluminiu (SA), policlorură bazică de aluminiu PAC-1, policlorură bazică de aluminiu PAC-2.

Tabelul 7. Caracteristicile de calitate, pe seturi de ape sintetice

Nr. SET	Încărcare organică CCO-Cr (mg O ₂ /L)	Suspensii solide (mg/L)
I	1000	400
II	700	250
III	430	410
IV	400	150

Pentru primul SET de ape sintetice, studiile de coagulare s-au realizat pentru toate cele cinci tipuri de ape din tabelul 8.

Tabelul 8. Caracteristicile tipurilor de ape sintetice în funcție de salinitate

Tip Apă	Na Cl (mg/L)	Na ₂ SO ₄ (mg/L)
1	1000	1000
2	250	250
3	1000	500
4	1000	250
5	250	1000

Rezultatele experimentale obținute la coagularea celor cinci tipuri de ape din primul set (SET I) sunt redată în tabele 9-14.

Dozele de coagulant utilizate la coagularea cu SA au fost cuprinse între 2-150 mg Al³⁺/L, iar pentru coagulanții prehidrolizați, policlorura bazică de aluminiu PAC-1 și PAC-2 au fost în intervalul 0,2-10,22 mg Al/L. S-a urmărit pentru aceste situații eficiența de îndepărtare a turbidității și a încărcării organice. Pentru apa de tip 1 s-a determinat și potențialul electrocinetic (ζ) (tabelul 10).

Tabelul 9. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 1*) cu un conținut de: 1000 mgO₂/L CCO-Cr; 400 mg/L s.s; pH_i=4.12, 1000 mg/L NaCl; 1000 mg/L Na₂SO₄, Turbiditate_i=260(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				NTU	Ef. de îndep a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de îndep CCO-Cr (%)
SA	0	0,00	4,16	255,00	1,92	974,10	2,59
	1	2,00	6,85	9,55	97,36	412,20	58,78
	2	4,00	6,92	5,55	98,07	396,30	60,37
	3	6,00	6,98	2,20	99,15	371,60	62,84
	4	10,02	6,95	3,00	98,84	351,60	64,84
	5	50,10	7,04	2,95	98,86	345,50	65,45
	6	100,20	7,15	2,33	99,10	342,50	65,75
	7	150,30	7,21	2,25	99,13	327,20	67,28
PAC-1	0	0,00	4,16	255,00	1,92	974,10	2,59
	1	0,50	7,00	94,00	63,84	569,70	43,03
	2	1,52	6,97	7,80	97,00	428,90	57,11
	3	2,03	7,01	4,90	98,11	414,40	58,56
	4	2,54	7,18	4,80	98,15	300,90	69,91
	5	5,08	7,15	4,25	98,36	293,80	70,62
	6	7,62	7,02	3,50	98,65	288,90	71,11
	7	10,16	7,09	4,15	98,40	289,60	71,04
PAC-2	0	0,00	4,16	255,00	1,92	974,10	2,59
	1	0,51	6,89	96,00	63,07	563,90	43,61
	2	1,26	6,90	44,00	83,07	471,60	52,84
	3	1,76	7,12	5,35	97,94	416,70	58,33
	4	2,55	7,09	3,75	98,55	297,50	70,25
	5	5,11	7,18	2,95	98,86	295,00	70,50
	6	7,66	7,16	2,40	99,07	285,00	71,50
	7	10,22	7,21	3,45	98,67	300,50	69,95

Tabelul 10. Valorile potențialului electrocinetic (ζ) ale apei (*tip 1*) cu încărcarea inițială de 1000 mg O₂/L CCO-Cr, 400 mg/L s.s., 1000 mg/L NaCl, 1000 mg/L Na₂SO₄ la diferite doze de SA, PAC-1, PAC-2.

Coagulant	Nr. Probă	Doza de coagulant, (mg Al/L)	Potențial electrocinetic (mV)
SA	0	0,00	-49,857
	1	2,00	-22,060
	2	4,00	-22,370
	3	6,00	-20,160
	4	8,00	-21,210
	5	10,02	-20,630
	6	12,00	-17,530
PAC-1	0	0,00	-49,857
	1	0,50	-32,240
	2	1,52	-37,730
	3	2,54	-39,310
	4	5,08	-22,220
	5	7,62	-17,050
	6	10,16	-13,150
PAC-2	0	0,00	-49,857
	1	0,51	-45,110
	2	1,53	-48,490
	3	2,04	-45,640
	4	2,55	-36,040
	5	5,11	-30,450
	6	7,67	-16,260

Tabelul 11. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (tip 2) cu un conținut: 1000 mgO₂/L CCO-Cr; 400 mg/L s.s.; pH_i= 4,12; 250 mg/L NaCl; 250 mg/L Na₂SO₄, Turbiditate=290(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de îndeap a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de îndeap CCO-Cr (%)
SA	0	0,00	4,23	285,00	1,72	989,40	1,06
	1	2,00	7,08	25,00	91,37	829,20	17,08
	2	4,00	6,94	8,50	97,07	646,40	35,36
	3	6,00	7,11	5,50	98,10	430,70	56,93
	4	10,02	6,90	3,90	98,66	367,60	63,24
	5	50,10	6,70	5,00	98,28	344,10	65,59
	6	100,20	6,50	3,60	98,76	313,40	68,66
7	150,30	7,00	3,20	98,90	318,60	68,14	
PAC-1	0	0,00	4,23	285,00	1,72	989,40	1,06
	1	0,50	7,02	200,00	31,03	480,40	51,96
	2	1,52	6,86	9,50	96,72	433,50	56,65
	3	2,54	7,20	9,00	96,90	362,80	63,72
	4	5,08	7,19	6,60	97,72	352,60	64,74
	5	10,16	7,50	6,60	97,72	370,70	62,93
	6	12,70	7,50	6,50	97,76	365,20	63,48
7	15,24	7,06	6,25	97,84	351,10	64,89	
PAC-2	0	0,00	4,23	285,00	1,72	989,40	1,06
	1	0,51	6,99	180,00	37,93	516,40	48,36
	2	1,51	6,78	12,50	95,68	392,30	60,77
	3	2,55	7,12	5,20	98,21	362,10	63,79
	4	5,11	6,85	3,75	98,71	356,80	64,32
	5	7,67	7,48	2,90	99,00	355,00	64,50
	6	12,78	7,50	2,80	99,03	353,20	64,68
7	15,33	6,94	3,00	98,97	352,50	64,75	

Tabelul 12. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (tip 3) cu un conținut de: 1000 mgO₂/dm³ CCO-Cr; 400 mg/dm³ s.s.; pH_i= 4,08; 1000 mg/L NaCl; 500 mg/L Na₂SO₄, Turbiditate=280(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de îndeap a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de îndeap CCO-Cr (%)
SA	0	0,00	4,15	275,00	1,79	981,60	1,84
	1	2,00	7,04	16,00	94,28	692,30	30,77
	2	6,00	7,14	5,50	98,03	544,80	45,52
	4	10,02	6,02	3,50	98,75	393,40	60,66
	5	50,10	6,97	3,30	98,82	342,50	65,75
	6	100,20	6,37	3,55	98,73	310,30	68,97
	7	150,30	6,55	5,75	97,95	306,40	69,36
PAC-1	0	0,00	4,15	275,00	1,79	981,60	1,84
	1	0,50	7,43	155,00	44,64	481,70	51,83
	2	1,52	6,77	11,00	96,07	400,30	59,97
	3	2,54	7,76	7,00	97,50	357,70	64,23
	4	5,08	7,62	4,50	98,39	349,80	65,02
	5	7,62	7,38	5,25	98,13	348,40	65,16
	6	10,16	7,55	8,50	96,96	344,30	65,57
7	12,70	7,60	5,20	98,14	342,80	65,72	
PAC-2	0	0,00	4,15	275,00	1,79	981,60	1,84
	1	0,51	7,53	170,00	39,29	474,10	52,59
	2	1,51	7,05	16,50	94,10	413,30	58,67
	3	2,55	6,91	15,00	94,64	376,10	62,39
	4	5,11	6,65	4,30	98,46	360,30	63,97
	5	7,66	6,85	4,40	98,43	349,30	65,07
	6	10,22	7,14	5,20	98,14	336,80	66,32
7	12,78	7,10	4,70	98,32	331,70	66,83	

Tabelul 13. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (tip 4) cu un conținut de: 1000 mgO₂/L CCO-Cr; 400 mg/L s.s.; pH_i= 4,08; 1000 mg/L NaCl; 250 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=300(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de îndep a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de îndep CCO-Cr (%)
SA	0	0,00	4,18	295,00	1,67	986,10	1,39
	1	2,00	6,73	28,00	90,66	711,40	28,86
	2	6,00	7,12	6,60	97,80	396,80	60,32
	3	10,02	7,13	3,20	98,93	335,00	66,50
	4	50,10	6,55	4,00	98,67	318,10	68,19
	5	100,20	6,93	3,40	98,87	303,80	69,62
	6	150,30	6,61	3,20	98,93	267,70	73,23
PAC-1	0	0,00	4,18	295,00	1,67	986,10	1,39
	1	0,50	7,14	125,00	58,33	692,90	30,71
	2	1,52	6,97	92,50	69,16	506,50	49,35
	3	2,54	7,28	46,00	84,67	386,60	61,34
	4	5,08	7,70	7,10	97,63	354,40	64,56
	5	7,62	7,54	6,80	97,73	347,30	65,27
	6	10,16	7,59	6,35	97,88	345,30	65,47
PAC-2	0	0,00	4,18	295,00	1,67	986,10	1,39
	1	0,51	6,99	115,00	61,66	616,50	38,35
	2	1,76	7,04	9,85	96,71	387,00	61,30
	3	2,55	6,75	6,80	97,73	364,20	63,58
	4	5,11	7,20	3,80	98,73	344,60	65,54
	5	7,66	7,41	2,95	99,02	338,90	66,11
	6	10,22	7,08	3,22	98,93	337,10	66,29
7	12,78	7,09	2,50	99,17	331,60	66,84	

Tabelul 14. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (tip 5) cu un conținut de: 1000 mgO₂/L CCO-Cr; 400 mg/L s.s.; pH_i = 4,11; 250 mg/L NaCl; 1000 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=300(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de îndep a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de îndep CCO-Cr (%)
SA	0	0,00	4,15	295,00	1,67	984,00	1,60
	1	2,00	7,00	18,10	93,96	727,50	27,25
	2	6,00	6,94	6,75	97,75	431,20	56,88
	3	10,02	6,55	3,50	98,83	346,20	65,38
	4	50,10	6,98	5,00	98,33	333,60	66,64
	5	100,20	6,98	3,15	98,95	313,60	68,64
	6	150,30	6,70	3,30	98,90	290,50	70,95
PAC-1	0	0,00	4,15	295,00	1,67	984,00	1,60
	1	0,50	7,05	93,00	69,00	686,50	31,35
	2	1,52	6,64	43,50	85,50	445,30	55,47
	3	2,54	7,57	36,00	88,00	434,20	56,58
	4	5,08	7,75	13,00	95,67	368,50	63,15
	5	7,62	7,71	7,55	97,48	362,00	63,80
	6	10,16	7,70	8,45	97,18	360,50	63,95
PAC-2	0	0,00	4,15	295,00	1,67	984,00	1,60
	1	0,51	7,21	91,50	69,50	640,90	35,91
	2	1,76	7,17	9,45	96,85	425,00	57,50
	3	2,55	6,56	5,60	98,13	373,50	62,65
	4	5,11	6,55	4,00	98,67	370,20	62,98
	5	7,66	6,50	3,60	98,80	362,10	63,79
	6	10,22	6,51	3,10	98,97	360,90	63,91
7	12,78	6,48	3,45	98,85	357,60	64,24	

Pe baza datelor obținute, prezentate în tabelele 9-14, s-a reprezentat grafic în figurile 22, 23, 24, eficiența de îndepărtare a turbidității și a încărcării organice din apele sintetice reziduale, similare cu cele din industria celulozei și hârtiei în funcție de dozele de coagulant, având încărcarea organică inițială de 1000 mg O₂/L, cu materiile solide în suspensii de 400 mg/L în care s-au variat concentrațiile ionilor de clorură și sulfat.

Se poate observa că în cazul coagulării cu SA, figura 22, eficiența maximă de îndepărtare a turbidității a fost de 99,15 %, pe apa reziduală de tip1, respectiv 74,37 % în cazul încărcării organice pentru apa reziduală de tip 4,

În cazul coagulantului prehidrolizat PAC-1, figura 23, eficiență cea mai ridicată de îndepărtare a turbidității a fost de 98,39% pentru apa reziduală de tip 3, iar pentru încărcarea organică cea mai ridicată valoare s-a obținut de 71,11 % pentru apa reziduală de tip 1.

L-a utilizarea coagulantului prehidrolizat PAC-2, figura 24, eficiența maximă de îndepărtare a turbidității a fost de 99,17% pentru apa reziduală de tip 4, iar în cazul încărcării organice 71,11 %, pe apa de tip 1.

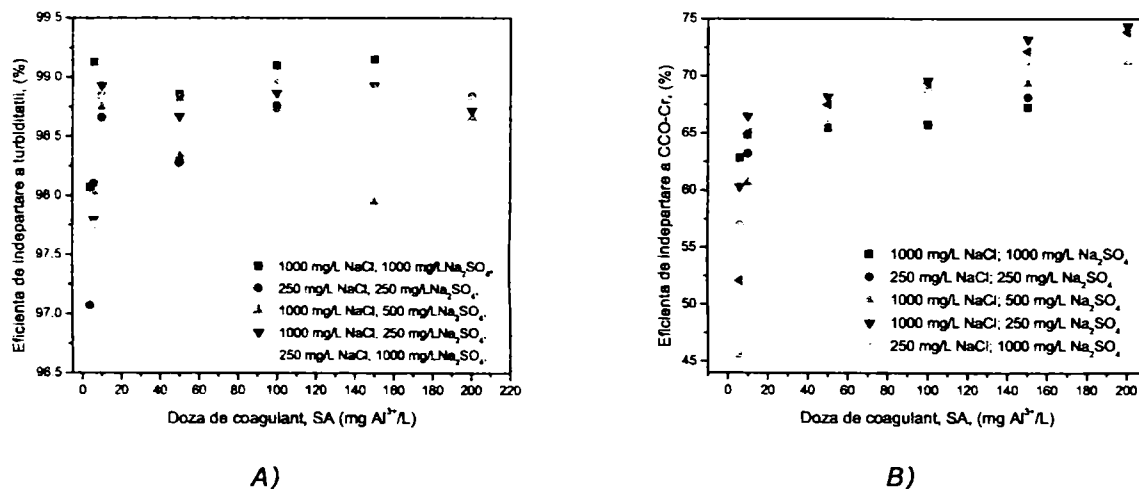


Figura 22. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A) și a încărcării organice B) la diferite doze de SA pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 1000 mg O₂/L și s.s.=400 mg/L

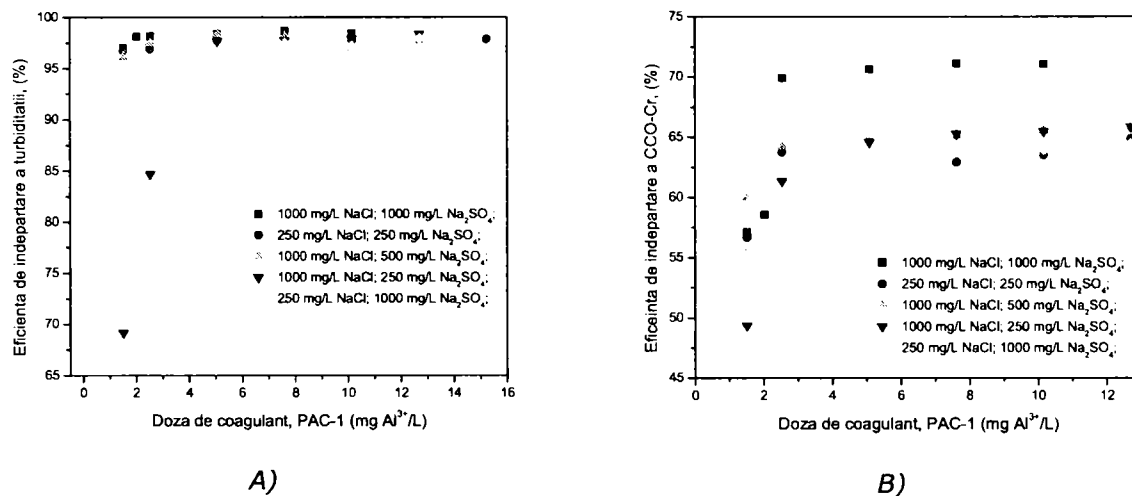


Figura 23. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A) și a încărcării organice B) la diferite doze de PAC-1, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 1000 mg O₂/L și s.s.=400 mg/L

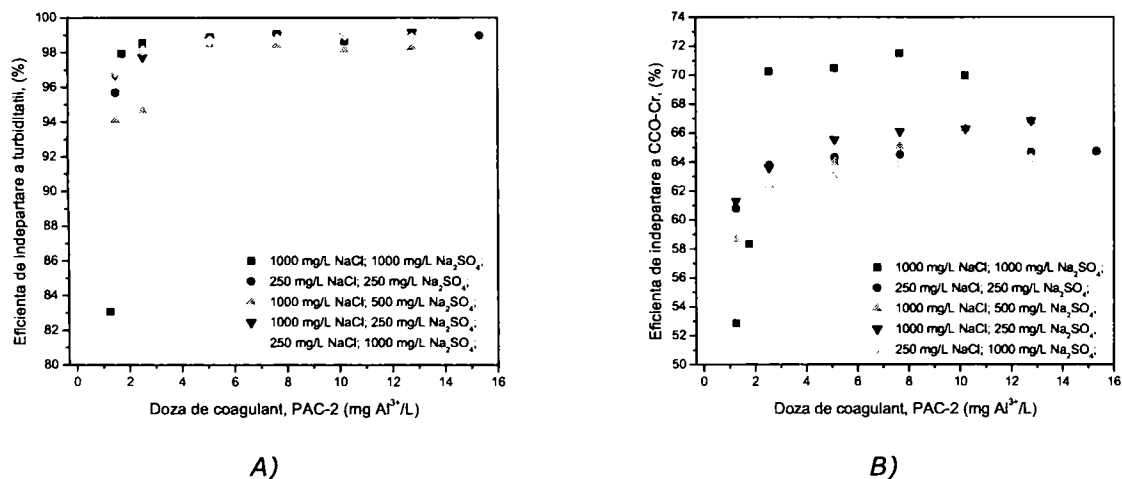


Figura 24. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A.) și a încărcării organice B), la diferite doze de PAC-2, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 1000 mg O₂/L și s.s.=400 mg/L

Pentru determinarea dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) s-au calculat eficiențele procesului de îndepărtare a materiei în suspensie și a încărcării organice pentru fiecare tip de apă. S-a reprezentat grafic eficiență de îndepărtare a turbidității și a încărcării organice, în funcție de dozele de coagulant administrate apei sintetice reziduale, urmărindu-se punctele de inflexiune de pe curba variației turbidității și a încărcării organice (exprimată prin CCO-Cr) funcție de doza de coagulant [168, 169].

De asemenea, s-a ținut cont de faptul că doza optimă a agentului de coagulant poate fi definită ca orice cantitate de agent de coagulare care conduce la o îndepărtare optimă a materiilor în suspensie și a încărcării organice, sau cea mai mică cantitate adăugată de agent de coagulare la care se atinge o anumită performanță de eliminare a materiei în suspensie și a încărcării organice.

Valorile dozelor optime, pentru coagulanți pe bază de aluminiu luați în studiu (SA, PAC-1, PAC-2), pentru SET I de probe sunt redată sintetic în tabelul 15.

Tabelul 15. Valorile dozelor optime în procesul de coagulare cu SA, PAC-1, PAC-2, în îndepărtarea turbidității și a compușilor organici, pentru tipurile de ape reziduale preparate în laborator având încărcarea organică inițială de 1000 mg O₂/L și s.s. de 400 mg/L.

Coagulant	Tip Apă	Salinitate		Doza optimă de coagulant (mg Al/L)	
		NaCl (mg/L)	Na ₂ SO ₄ (mg/L)	Turbiditate	Înc. Org.
SA	1	1000	1000	2,40	4,35
	2	250	250	3,50	5,05
	3	1000	500	3,25	4,90
	4	1000	250	3,50	5,05
	5	250	1000	3,00	6,00
PAC-1	1	1000	1000	0,75	0,90
	2	250	250	1,75	1,15
	3	1000	500	1,26	0,70
	4	1000	250	1,75	2,25
	5	250	1000	0,80	1,60
PAC-2	1	1000	1000	0,80	1,00
	2	250	250	1,65	1,15
	3	1000	500	1,70	0,90
	4	1000	250	1,40	1,55
	5	250	1000	0,80	1,35

Policlorura bazică de aluminiu PAC-1 și PAC-2 asigură o eliminare de 97-99 % a turbidității, respectiv a încărcării organice de 70 %.

Dozele optime pentru PAC-1 și PAC-2 sunt mai puțin sensibile decât în cazul SA la variații ale calității apei, după cum rezultă în tabelul 15.

Se poate observa că în cazul utilizării sulfatului de aluminiu (SA), valorile dozelor optime stabilite sunt cuprinse între 2,4-3,5 mg Al³⁺/L în îndepărtarea turbidității și 4,35-6,00 mg Al³⁺/L, în îndepărtarea încărcării organice, care sunt mai mari comparativ cu dozele optime stabilite în cazul utilizării, policlorurii bazice de aluminiu PAC-1, cu valori cuprinse între 0,75-1,75 mg Al/L în îndepărtarea turbidității și 0,70 - 2,25 în îndepărtarea încărcării organice PAC-1; iar în cazul policlorurii bazice de aluminiu PAC-2, valorile au fost cuprinse între 0,80-1,70 mg Al/L în îndepărtarea turbidității și 0,90- 1,55 mg Al/L în îndepărtarea încărcării organice.

Comparând dozele optime de sulfat de aluminiu necesare pentru îndepărtarea turbidității (figura 25), cu dozele necesare pentru îndepărtarea încărcării organice (figura 26), pe aceleași tipuri de apă, se remarcă doze mai ridicate pentru îndepărtarea compușilor organici. În cazul PAC-1 și PAC-2,

diferențele dintre dozele optime necesar îndepărtării turbidității și încărcării organice sunt mici.

Comparând dozele pentru cele trei situații se remarcă doze duble în cazul utilizării sulfatului de aluminiu, față de dozele optime pentru cele două policloruri de aluminiu indiferent de salinitate. Totuși pentru *tip 1*-ul de apă (salinitate ridicată), s-au obținut dozele cele mai mici, ceea ce confirmă că preponderent au loc coagularea prin precipitare și adsorbție pe hidroxid. Prezența anionilor (Cl^- , SO_4^{2-}), în concentrație mare, determină formarea unor complecși organometalici care pot modifica viteza de precipitare a hidroxizilor. Sulfatul poate îmbunătăți precipitarea hidroxidului de aluminiu prin asociere cu specii polinucleare cu încărcare mare, care reduc bariera de energie liberă pentru formarea de particule solide (precipitate) [170, 171].

De asemenea, variația potențialului electrocinetic ζ cu doza de coagulant confirmă preponderența procesului de adsorbție. Ne atingerea punctului izoelectric informează asupra faptului că nu neutralizarea de sarcină dictează doza optimă.

Din variația potențialului electrocinetic (ζ) cu dozele de agent de coagulare se poate observa că destabilizarea coloidală decurge mai eficient în cazul utilizării polielectroliților față de sulfatul de aluminiu, ceea ce este în concordanță cu literatura [172 - 178], chiar dacă nu s-a atins neutralizarea de sarcină, (figura 27).

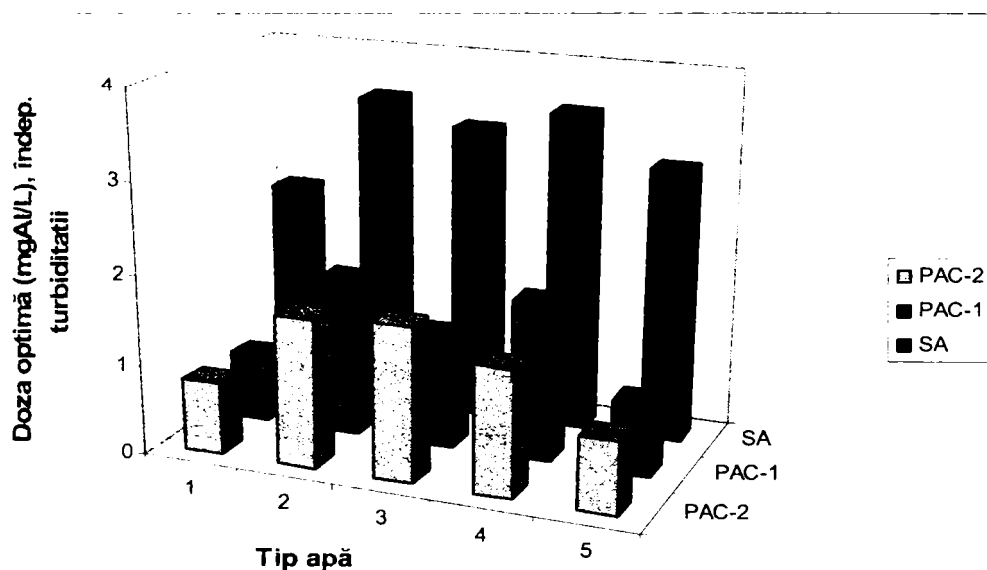


Figura 25. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea turbidității, pe apele sintetice reziduale având încărcarea organică inițială de 1000 mg O₂/L, s.s. de 400 mg/L și salinități diferite tip1-tip5.

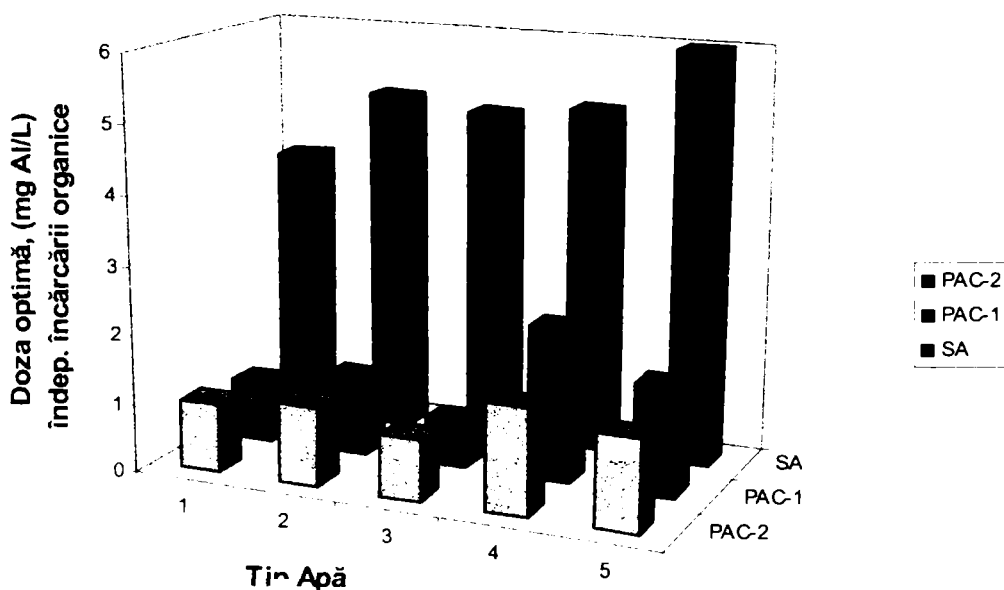
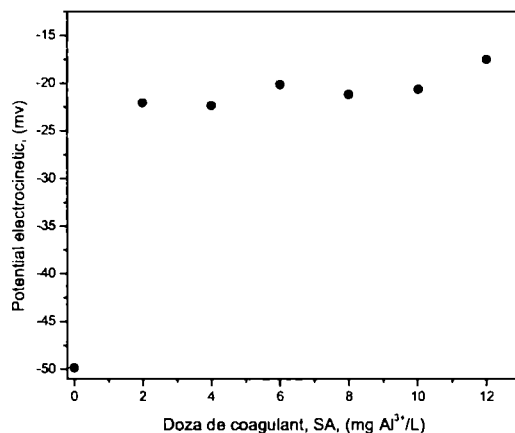
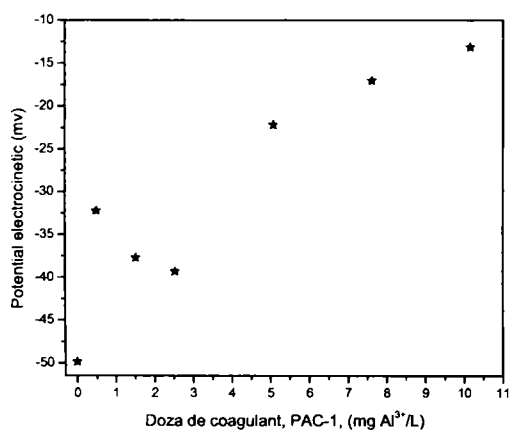


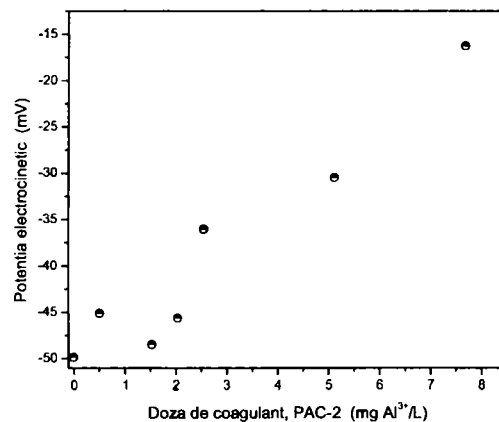
Figura 26. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea încărcării organice, pe apele sintetice reziduale având încărcarea organică inițială de 1000 mg O₂/L, s.s de 400 mg/L, și salinități diferite tip1-tip5.



A)



B)



C)

Figura 27. Variației potențialului electrocinetic (ζ) în funcție de doza de coagulant (SA; PAC-1, PAC-2), pentru apa reziduală de tip 1.

Pentru a putea explica performanțele policlorurii bazice de aluminiu PAC-1 și PAC-2 față de sulfatul de aluminiu SA, s-au analizat din punct de vedere al structurii, coagulanții prepolimerizați.

În figura 28, 29, 30, și din tabelul 28 și 29 sunt redată rezultatele analizei RMN. Din tabelul 16 rezultă că 80,94 % sunt specii corespunzătoare pentru Al_{13} , iar din tabelul 17, PAC-2 conține un procent mai mic de Al_{13} 5,19 % și un procent de 94,81 %, ce ar putea corespunde altor specii polimerizate, probabil Al_{30} .

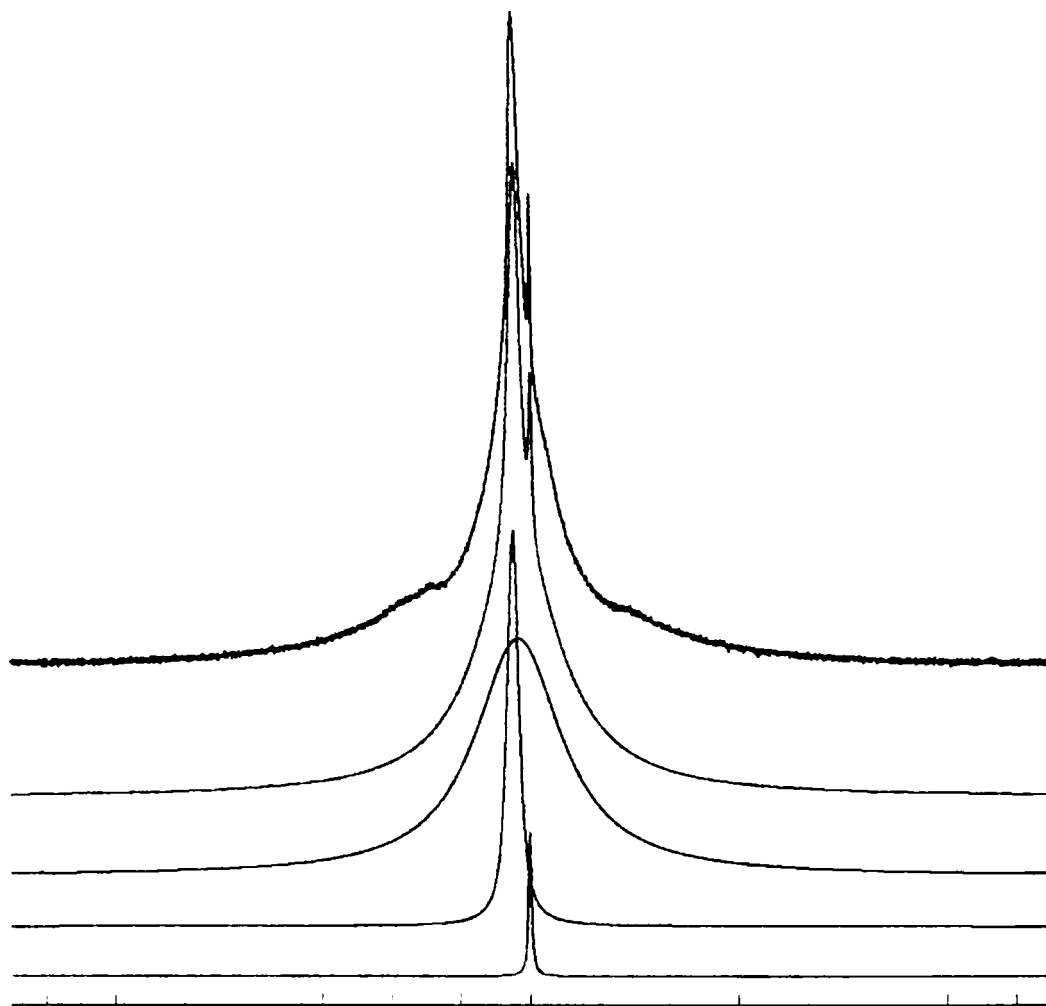


Figura 28. Spectrul RMN al policloruri bazice de aluminiu PAC-1

Tabelul 16. Valorile obținute în analiza RMN a policloruri bazice PAC-1.

	Amplitudine (u.a.)	Poziție (ppm)	Lărgime (ppm)	Intensitate (%)
Linia 1	14675,73	6,19	60,27	30,30
Linia 2	24525,92	9,18	8,00	50,64
Linia 3	9229,20	-0,40	2,00	19,06

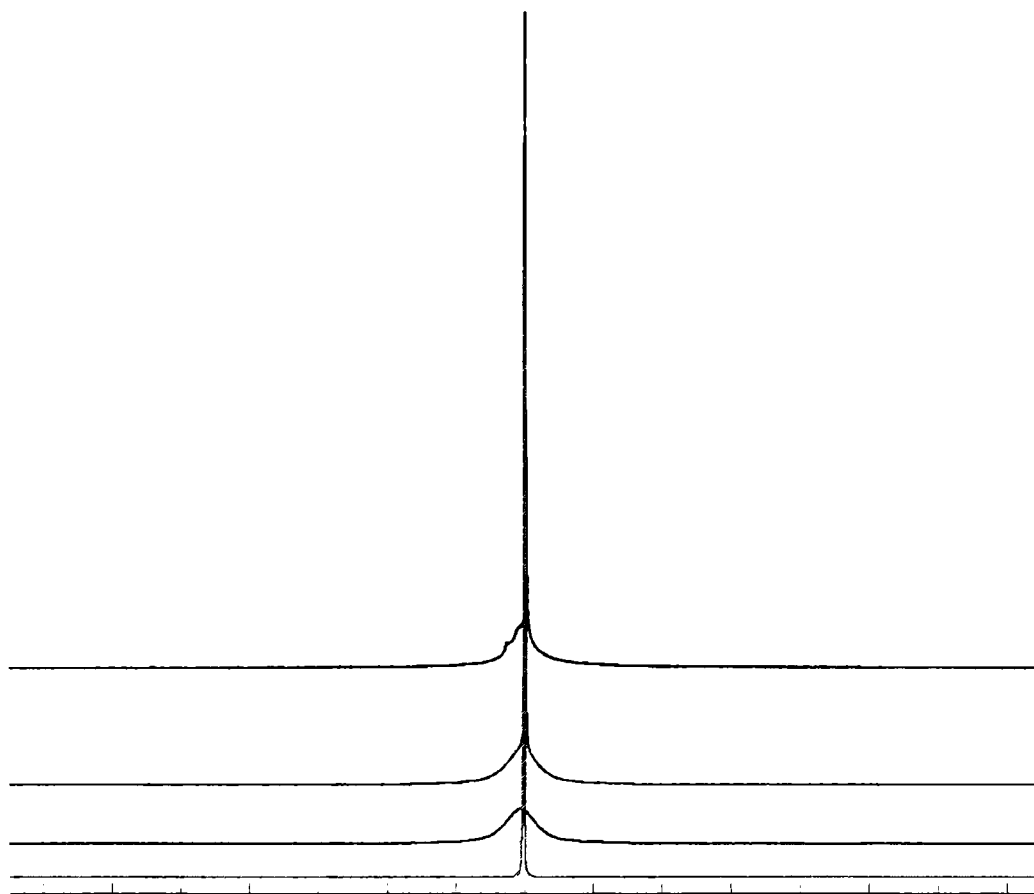


Figura 29. Spectrul RMN al policloruri bazice de aluminiu PAC-2

Tabelul 17. Valorile obținute în analiza RMN a policloruri bazice PAC-2.

	Amplitudine (u.a.)	Poziție (ppm)	Lărgime (ppm)	Intensitate (%)
Linia 1	28609,23	1,73	20,92	5,19
Linia 2	0,00	0,00	0,00	0,00
Linia 3	522231,90	-0,05	0,45	94,81

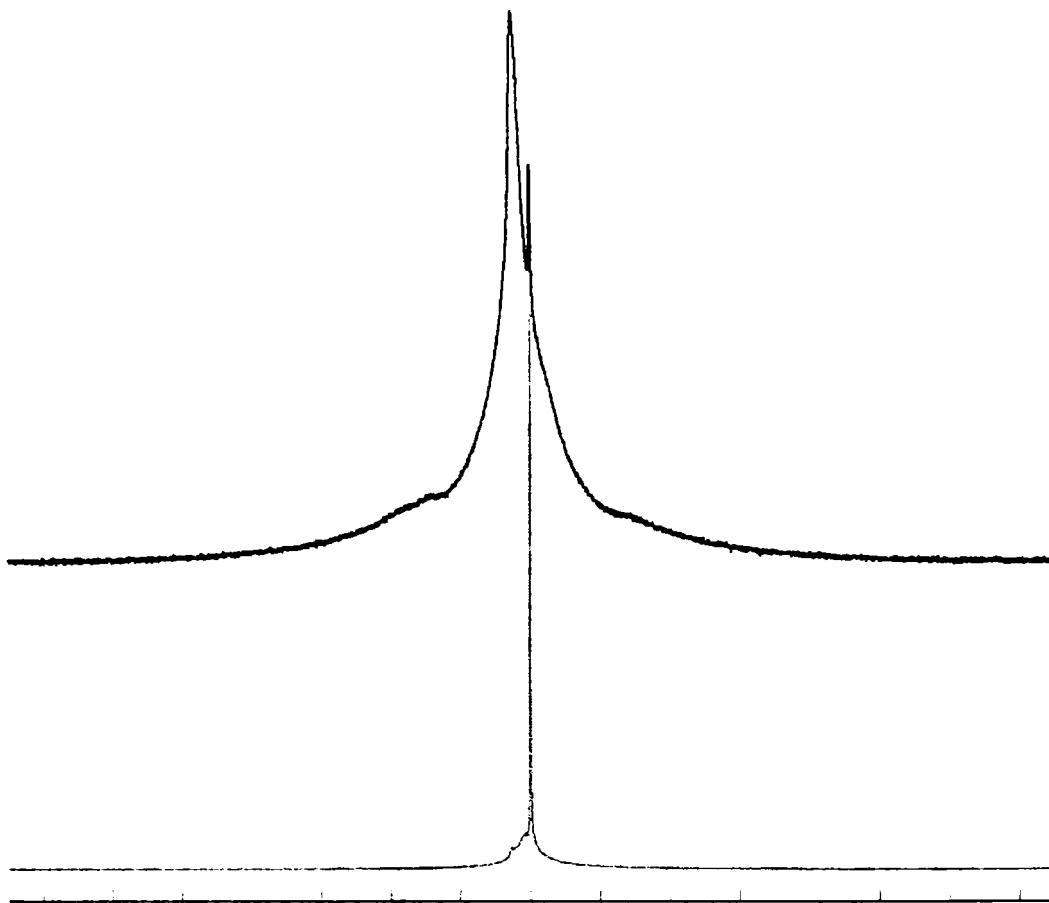


Figura 30. Spectrele RMN ale policlorurii bazice de aluminiu PAC-1, PAC-2

Corelând aceste structuri cu eficiențele obținute la coagulare se remarcă că dozele de coagulant scăzute ale PAC-1 și PAC-2 față de SA, sunt datorate existenței speciilor polimerice mai active de Al_{13}^{7+} sau Al_{30}^{18+} , cu sarcina și greutatea moleculară mai mare decât în cazul speciilor monomerice de aluminiu formate în cazul folosirii sulfatului de aluminiu, (figura 31).

În figura 31 sunt prezentate imaginile floculelor rezultate la coagularea tip 1 de apă sintetică din SET I pentru cei trei coagulanți: A) SA, B) PAC-1, C) PAC-2.

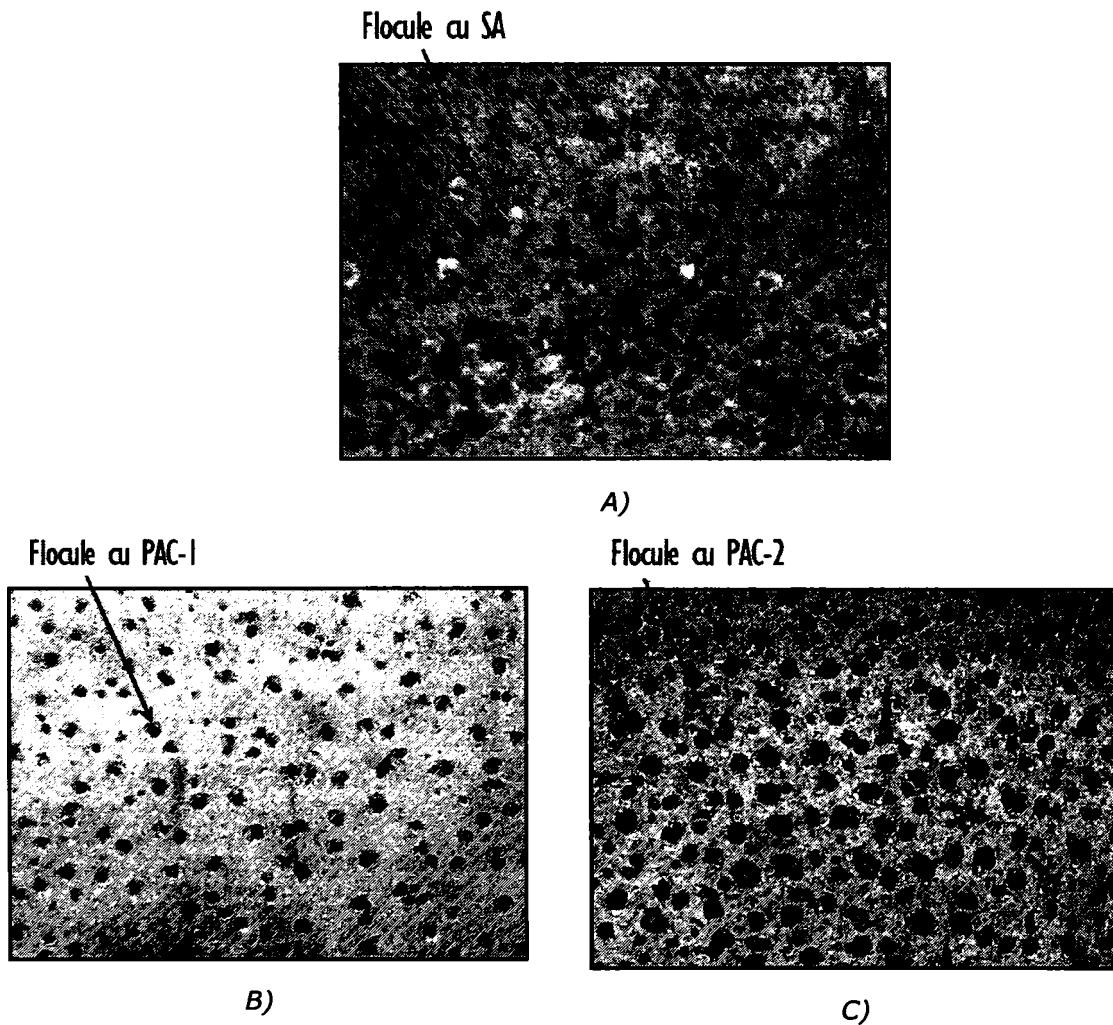


Figura 31. Comportarea coagulanților pe bază de aluminiu (SA, PAC-1, PAC-2) la epurarea apei de tip 1

Formele prepolimerizate de Al_{13}^{7+} și Al_{30}^{18+} din PAC-1 și PAC-2, sunt stabile și prezintă oportunități pentru adsorbție pe particulele coloidale negative și neutralizare de sarcini negative.

Experimentele de coagulare s-au desfășurat la pH-7, acesta fiind pH-ul optim pentru care Al_{13} are o capacitate de neutralizare ușor mai mare decât Al_{30} . În schimb Al_{30} prezintă capacitatea de a forma flocoane mai stabile și mai mari, decât Al_{13} după cum rezultă și din imaginile SEM.

Figurile 32, 33, 34, 35, prezintă morfologia suprafeței suspensiei respectiv a flocoanelor pentru apa de tip 1, determinată prin tehnica, microscopie de scanare

electronică (SEM), și compoziția elementară determinată prin tehnica de microanaliză cu radiații X (EDAX).

Cantitățile elementelor conținute în coloidul din apa inițială (Mt- procent masic; At - procent atomic; Raport K - nivel de energie; Z-număr de masă; A-număr atomic, F-fluorescența) sunt prezentate în tabelele 18, 19, 20, 21.

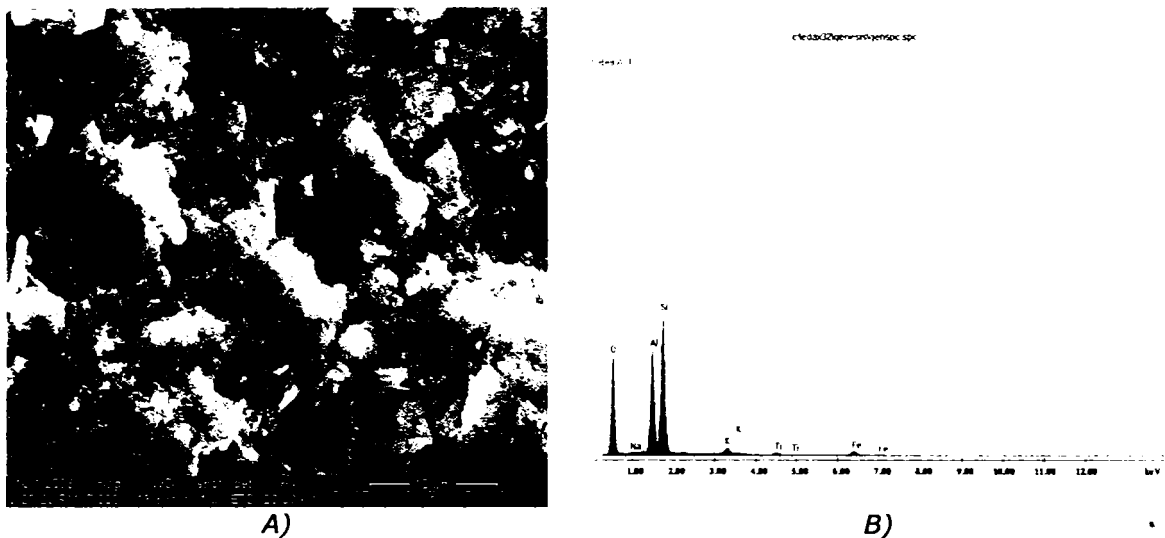


Figura 32. Morfologia suprafeței sistemului de suspensii din apa reziduală de tip 1 prin tehnica SEM/EDAX

Tabelul 18. Cuantificarea elementară prin tehnica EDAX, pentru sistemul de suspensii din apa reziduală de tip 1.

Nr. Crt.	Element	Mt (%)	At (%)	Raport K	Z	A	F
1	O K	53,76	67,20	1,1665	1,0225	0,3028	1,0006
2	NaK	0,23	0,20	0,0006	0,9605	0,2673	1,0056
3	AlK	16,51	12,24	0,0855	0,9578	0,5350	1,0108
4	SiK	27,20	19,37	0,1255	0,9868	0,4675	1,0002
5	K K	1,00	0,51	0,0073	0,9346	0,7766	1,0007
6	TiK	0,24	0,10	0,0020	0,8789	0,9288	1,0018
7	FeK	1,05	0,38	0,0093	0,8851	1,0019	1,0000
8	Total	100,00	100,00				

***Mt- procent masic; At-procent atomic; Raport K-nivel de energie; Z-număr de masă; A-număr atomic, F-fluorescența

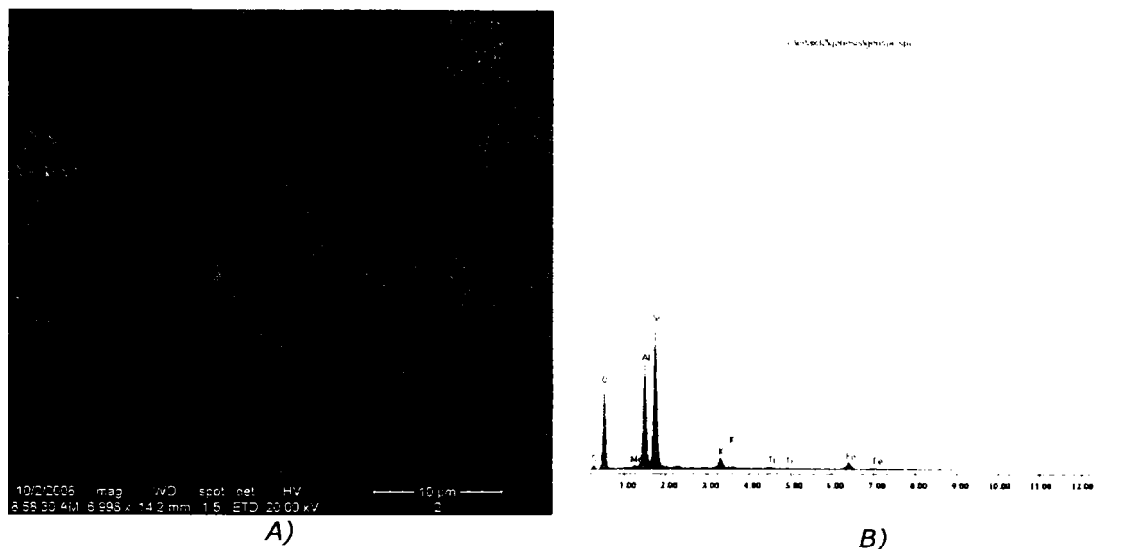


Figura 33. Morfologia suprafeței floconului obținute la coagularea cu SA, din apa reziduală de tip 1 prin tehnica SEM/EDAX

Tabelul 19. Cuantificarea elementară prin tehnica EDAX, pentru floconul obținut la coagularea cu SA, din apa reziduală de tip 1.

Nr. Crt.	Element	Mt (%)	At (%)	Raport K	Z	A	F
1	C K	13,99	21,54	0,0204	1,0330	0,1409	1,0005
2	O K	44,68	51,66	0,1076	1,0184	0,2364	1,0005
3	Mg K	0,30	0,23	0,0012	0,9819	0,4048	1,0102
4	Al K	14,43	9,89	0,0769	0,9540	0,5528	1,0099
5	SiK	23,43	14,43	0,1149	0,9829	0,4987	1,0003
6	K K	1,63	0,65	0,0103	0,9302	0,8108	1,0010
7	TiK	0,18	0,07	0,0015	0,8750	0,9449	1,0031
8	FeK	1,62	0,54	0,0144	0,8813	1,0084	1,0000
9	Total	100,00	100,00				

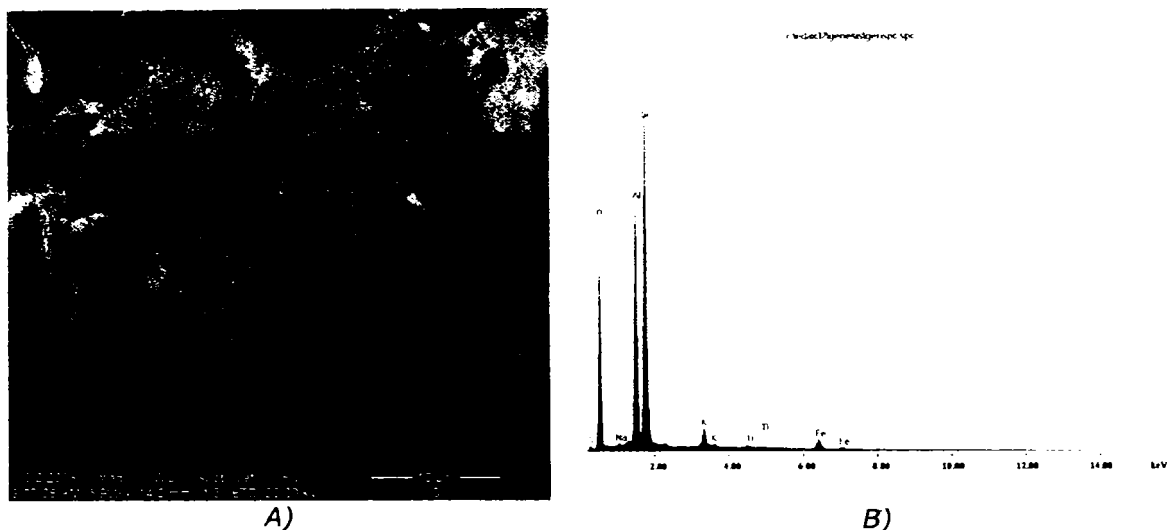


Figura 34. Morfologia suprafeței floconului obținut la coagularea cu PAC-1, din apa reziduală de tip 1 prin tehnica SEM/EDAX

Tabelul 20. Cuantificarea elementară prin tehnica EDAX, pentru floconul obținut la coagularea cu PAC-1, din apa reziduală de tip 1.

Nr. Crt.	Element	Mt (%)	At (%)	Raport K	Z	A	F
1	C K	5,89	9,68	0,0079	1,0404	0,1295	1,0005
2	O K	46,88	57,83	0,1324	1,0245	0,2756	1,0005
3	NaK	0,24	0,20	0,0007	0,9609	0,3212	1,0052
4	Al K	16,23	11,87	0,0971	0,9573	0,6187	1,0102
5	SiK	26,25	18,62	0,1455	0,9858	0,5565	1,0004
6	K K	1,85	0,93	0,0144	0,9333	0,8374	1,0011
7	TiK	0,30	0,12	0,0025	0,8777	0,9484	1,0033
8	FeK	2,11	0,75	0,0185	0,8778	1,0013	1,0000
9	Total	100,00	100,00				

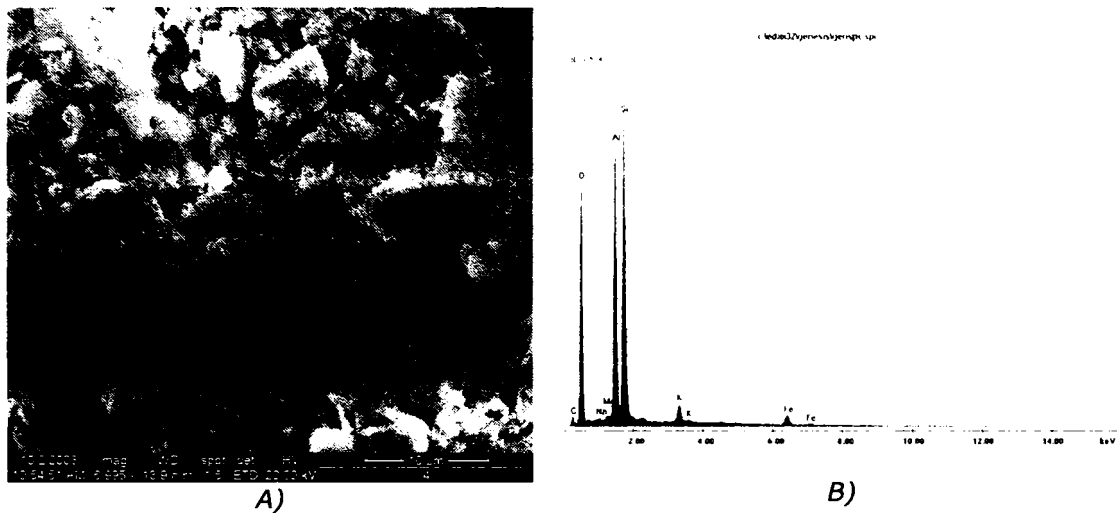


Figura 35. Morfologia suprafeței floconului obținut la coagularea cu PAC-2, din apa reziduală de tip 1 prin tehnica SEM/EDAX

Tabelul 21. Cuantificarea elementară prin tehnica EDAX, pentru floconul obținut la coagularea PAC-2, din apa reziduală de tip 1

Nr. Crt.	Element	Mt (%)	At (%)	Raport K	Z	A	F
1	C K	9,79	15,50	0,0139	1,0376	0,1365	1,0005
2	O K	46,33	55,06	0,1284	1,0218	0,2712	1,0005
3	NaK	0,28	0,23	0,0009	0,9584	0,3272	1,0050
4	MgK	0,36	0,28	0,0017	0,9831	0,4706	1,0101
5	AlK	16,86	11,88	0,1011	0,9548	0,6221	1,0089
6	SiK	23,36	15,82	0,1269	0,9832	0,5524	1,0003
7	KK	1,38	0,67	0,0109	0,9305	0,8497	1,0006
8	FeK	1,64	0,56	0,0145	0,8752	1,0052	1,0000
9	Total	100,00	100,00				

Prin compararea imaginilor SEM, privind morfologia suprafeței flocoanelor obținute la coagularea apei reziduale de *tip 1* se remarcă, că la utilizarea coagulanților prehidrolizați PAC-1 și PAC-2 figurile 33, 34, formațiunile sunt mai compacte față de imaginea din figura 32 (în cazul utilizării coagulantului SA) [179-180].

În cadrul studiilor experimentale de coagulare, pentru setul al-II-lea (*SET II*) de ape sintetice cu încărcarea organică de 700 mg O₂/L și suspensii solide de 250 mg/L, s-a urmărit eficiența dozelor de coagulant, sulfat de aluminiu (SA), policlorură bazică de aluminiu PAC-1, policlorură bazică de aluminiu PAC-2. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 22-25.

Tabelul 22. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 1*) cu un conținut de: 700 mgO₂/L CCO-Cr; 250 mg/L s.s.; pH_i= 4,14; 1000 mg/L NaCl; 1000 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=230(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de indep a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de indep CCO-Cr (%)
SA	0	0,00	4,26	225,00	2,17	692,09	1,13
	1	2,00	7,02	78,50	65,86	362,18	48,26
	2	6,00	6,94	5,75	97,50	284,9	59,30
	3	10,02	6,50	4,55	98,02	236,46	66,22
	4	50,10	6,66	4,30	98,13	222,25	68,25
	5	100,20	6,63	4,25	98,15	199,64	71,48
	6	150,30	6,70	3,55	98,46	190,82	72,74
	7	200,40	6,68	6,50	97,17	182,28	73,96
PAC-1	0	0,00	4,26	225,00	2,17	692,09	1,13
	1	0,50	7,04	92,55	59,76	422,52	39,64
	2	1,52	6,83	9,26	95,97	297,15	57,55
	3	2,54	6,98	4,75	97,93	250,53	64,21
	4	5,08	7,01	5,70	97,52	249,41	64,37
	5	7,62	7,01	6,60	97,13	246,19	64,83
	6	10,16	7,06	6,25	97,28	244,3	65,10
	7	12,70	7,12	8,60	96,26	245,49	64,93
PAC-2	0	0,00	4,26	225,00	2,17	692,09	1,13
	1	0,51	6,78	87,00	62,17	446,25	36,25
	2	1,76	7,05	7,90	96,56	286,58	59,06
	3	2,55	6,94	4,40	98,09	250,74	64,18
	4	5,11	6,99	3,90	98,30	245,7	64,90
	5	7,66	7,02	3,20	98,61	241,5	65,50
	6	10,22	7,05	3,50	98,48	238,77	65,89
	7	12,78	7,05	4,00	98,26	237,93	66,01

Tabelul 23. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (tip 2) cu un conținut de: 700 mgO₂/L CCO-Cr; 250 mg/L s.s.; pH_i= 4,14; 250 mg/L NaCl; 250 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i = 210(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de îndep a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de îndep inc org (%)
SA	0	0,00	4,24	205,00	2,38	686,84	1,88
	1	2,00	6,88	67,00	68,08	457,59	34,63
	2	6,00	7,05	44,25	78,92	421,54	39,78
	3	10,02	7,03	5,58	97,34	241,78	65,46
	4	50,10	6,70	3,90	98,14	224,84	67,88
	5	100,20	6,75	4,40	97,90	199,78	71,46
	6	150,30	6,83	4,60	97,81	199,08	71,56
	7	200,40	6,86	3,20	98,48	192,64	72,48
PAC-1	0	0,00	4,24	205,00	2,38	686,84	1,88
	1	0,50	6,63	73,50	65,00	451,01	35,57
	2	1,52	6,87	13,45	93,59	279,93	60,01
	3	2,54	7,14	5,90	97,19	252,28	63,96
	4	5,08	7,19	6,30	97,00	248,43	64,51
	5	7,62	7,20	6,15	97,07	247,94	64,58
	6	10,16	7,18	7,90	96,24	250,53	64,21
	7	12,70	7,12	7,00	96,67	247,87	64,59
PAC-2	0	0,00	4,24	205,00	2,38	686,84	1,88
	1	0,51	6,92	76,55	63,54	433,72	38,04
	2	1,76	7,11	7,40	96,47	256,83	63,31
	3	2,55	7,01	5,00	97,62	250,53	64,21
	4	5,11	7,00	3,90	98,14	245,56	64,92
	5	7,66	6,99	4,35	97,93	243,46	65,22
	6	10,22	6,93	6,00	97,14	243,04	65,28
	7	12,78	6,92	3,55	98,31	235,97	66,29

Tabelul 24. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (tip 4) cu un conținut de: 700 mgO₂/L CCO-Cr; 250 mg/L s.s.; pH_i = 4,26; 1000 mg/L NaCl; 250 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=230(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de îndep a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de îndep CCO-Cr (%)
SA	0	0,00	4,38	225,00	2,17	690,62	1,34
	1	2,00	6,56	76,65	66,67	449,89	35,73
	2	6,00	7,12	6,64	97,11	247,87	64,59
	3	10,02	6,72	4,45	98,07	245,56	64,92
	4	50,10	6,78	4,40	98,09	225,75	67,75
	5	100,20	6,81	4,35	98,11	210,28	69,96
	6	150,30	6,75	3,60	98,43	184,1	73,70
	7	250,05	6,75	36,00	84,35	192,71	72,47
PAC-1	0	0,00	4,38	225,00	2,17	690,62	1,34
	1	0,50	7,05	73,50	65,00	439,18	37,26
	2	1,52	7,08	13,45	93,59	271,32	61,24
	3	2,54	6,85	6,35	97,24	260,75	62,75
	4	5,08	6,96	4,75	97,93	251,16	64,12
	5	7,62	7,03	6,25	97,28	251,3	64,10
	6	10,16	7,00	5,80	97,48	251,51	64,07
	7	12,70	6,98	6,42	97,21	248,71	64,47
PAC-2	0	0,00	4,38	225,00	2,17	690,62	1,34
	1	0,51	7,01	76,55	63,54	449,33	35,81
	2	1,76	7,11	7,40	96,47	267,54	61,78
	3	2,55	7,16	4,55	98,02	250,53	64,21
	4	5,11	7,10	4,25	98,15	246,54	64,78
	5	7,66	7,07	3,45	98,50	242,41	65,37
	6	10,22	7,09	4,30	98,13	240,66	65,62
	7	12,78	7,07	4,55	98,02	239,82	65,74

Tabelul 25. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 5*) cu un conținut de: 700 mgO₂/L CCO-Cr; 250 mg/L s.s; pH_i= 4,16; 250 mg/L NaCl; 1000 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i = 229(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de îndep. a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de îndep. CCO-Cr(%)
SA	0	0,00	4,21	225,00	1,75	691,04	1,28
	1	2,00	7,01	84,30	63,31	449,89	35,73
	2	6,00	7,07	7,45	96,74	247,87	64,59
	3	10,02	6,50	3,80	98,34	240,94	65,58
	4	50,10	6,62	3,95	98,28	224,35	67,95
	5	100,20	6,85	4,50	98,03	219,1	68,70
	6	150,30	6,83	5,30	97,69	199,15	71,55
	7	200,40	6,80	5,00	97,82	192,43	72,51
PAC-1	0	0,00	4,21	225,00	1,75	691,04	1,28
	1	0,50	7,13	87,60	61,74	458,08	34,56
	2	1,52	6,94	9,75	95,74	261,52	62,64
	3	2,54	6,99	6,30	97,25	245,91	64,87
	4	5,08	7,01	6,25	97,27	241,43	65,51
	5	7,62	6,99	6,55	97,14	240,24	65,68
	6	10,16	6,98	6,20	97,29	235,9	66,30
	7	12,70	7,01	6,65	97,10	235,06	66,42
PAC-2	0	0,00	4,21	225,00	1,75	691,04	1,28
	1	0,51	7,12	82,00	64,19	425,88	39,16
	2	1,76	7,10	6,35	97,22	246,61	64,77
	3	2,55	6,90	5,25	97,71	245,98	64,86
	4	5,11	6,88	4,44	98,06	241,15	65,55
	5	7,66	6,86	4,65	97,97	239,4	65,80
	6	10,22	6,85	5,35	97,66	237,23	66,11
	7	12,78	6,85	4,70	97,95	234,43	66,51

Pe baza datelor obținute, prezentate în tabelele 22-25, s-a reprezentat grafic în figurile 36, 37, 38, eficiența de îndepărtare a turbidității și a încărcării organice din apele sintetice reziduale, similare cu cele din industria celulozei și hârtiei, în funcție de dozele de coagulant, având încărcarea organică inițială a apelor de 700 mg O₂/L cu materiile solide în suspensii de 250 mg/L, în care s-au variat concentrațiile ionilor de clorură și sulfat [181].

La utilizarea coagulantului sulfat de aluminiu (SA), se observa în figura 36, eficiența maximă de 98,48 % la îndepărtarea turbidității pe apa reziduală de *tip 2*, iar pentru îndepărtarea încărcării organice eficiența maximă de 73,96 % a fost atinsă pe apa reziduală de *tip 1*.

În cazul coagulantului PAC-1, figura 37, cea mai bună eficiență de îndepărtarea a turbidității a fost de 97,93% pe apa reziduală de *tip 1*, iar eficiență maximă pentru îndepărtarea încărcării organice s-a atins la valoarea de 66,42 %, pe apa reziduală de *tip 5*.

La utilizarea coagulantului prehidrolizat PAC-2, figura 38, cea mai bună eficiență de 98,61 % pentru îndepărtarea turbidității a fost pe apa reziduală *tip1*, iar pentru îndepărtarea încărcării organice a fost de 66,51 %, pe apa reziduală de *tip 5*.

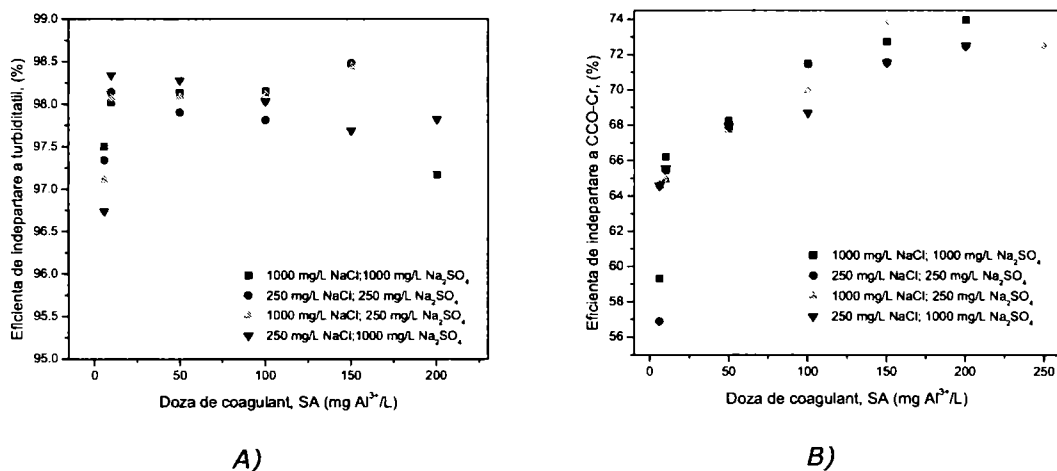


Figura 36. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A) și a încărcării organice B), la diferite doze de SA, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 700 mg O₂/L și s.s.=250 mg/L

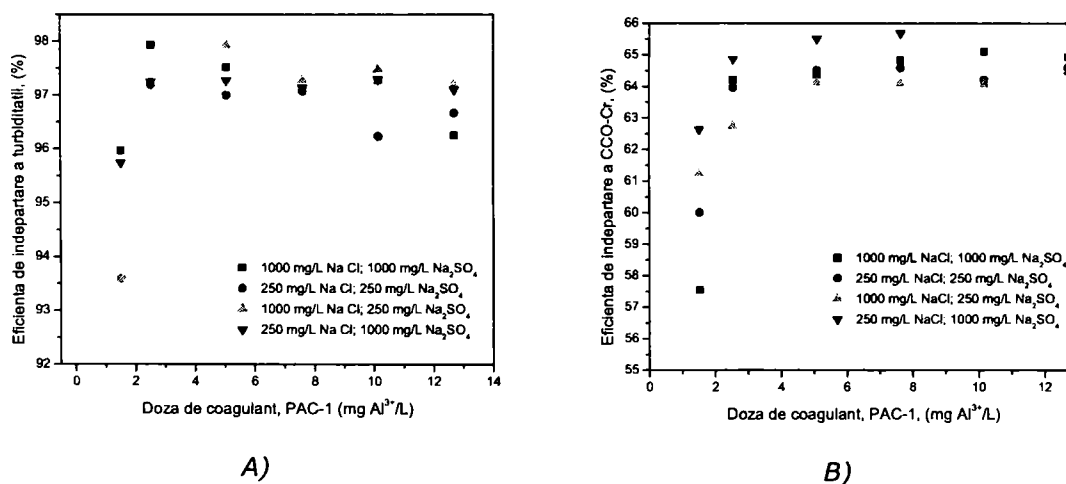


Figura 37. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A) și a încărcării organice B) la diferite doze de PAC-1, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 700 mg O₂/L și s.s.=250 mg/L

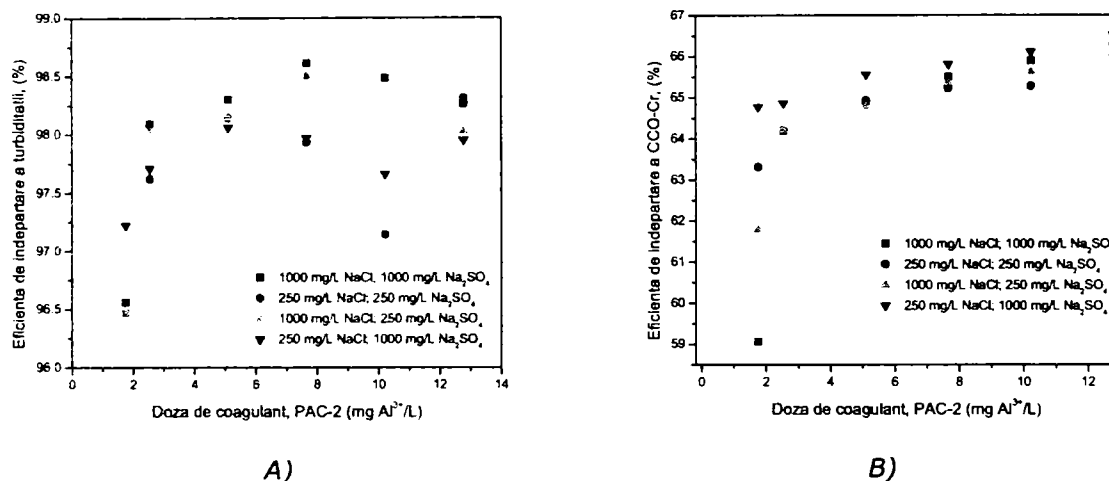


Figura 38. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A) și a încărcării organice B) la diferite doze de PAC-2, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 700 mg O₂/L și s.s.=250 mg/L

Din reprezentările grafice celui de-al doilea set de (SET II) de determinări s-au calculat valorile dozelor optime pentru sulfatul de aluminiu (SA), policlorură bazică de aluminiu PAC-1 și PAC-2, pentru cele patru situații discutate.

Valorile dozelor optime în procesul de coagulare, pentru cei trei coagulanți pe bază de aluminiu luați în studiu (SA, PAC-1, PAC-2), sunt prezentate sintetic în tabelul 26.

Tabelul 26. Valorile dozelor optime în procesul de coagulare cu SA, PAC-1, PAC-2, în îndepărtarea turbidității și a compușilor organici, din apele preparate în laborator având încărcarea organică inițială de 700 mg O₂/L și s.s. de 250 mg/L.

Coagulant	Tip Apă	Salinitate		Doza optimă de coagulant (mg Al/L)	
		NaCl (mg/L)	Na ₂ SO ₄ (mg/L)	Turbiditate	Înc. Organi
SA	1	1000	1000	3,0	5,0
	2	250	250	3,4	5,2
	4	1000	250	3,3	4,3
	5	250	1000	2,7	4,8
PAC-1	1	1000	1000	0,87	1,28
	2	250	250	0,80	1,30
	4	1000	250	0,80	1,05
	5	250	1000	1,20	0,95
PAC-2	1	1000	1000	0,85	1,25
	2	250	250	1,20	1,30
	4	1000	250	1,18	1,50
	5	250	1000	0,80	1,00

Se poate observa din tabelul 26, că în cazul utilizării sulfatului de aluminiu, valorile dozelor optime stabilite sunt cuprinse între 2,7-3,4 mg Al^{3+}/L în îndepărtarea turbidității (SA) și 4,30-5,20 mg Al^{3+}/L , în îndepărtarea încărcării organice, care sunt mai mari comparativ cu dozele optime stabilite în cazul utilizării, policlorurii bazice de aluminiu PAC-1 care au valori cuprinse între 0,80-1,20 mg Al/L în îndepărtarea turbidității și 0,95- 1,30 în îndepărtarea încărcării organice; iar în cazul policlorurii bazice de aluminiu PAC-2 a căror valori au fost cuprinse între 0,80-1,20 mg Al/L în îndepărtarea turbidității și 1,00 - 1,50 mg Al/L în îndepărtarea încărcării organice.

Din figurile 39 și 40 rezultă că dozele de coagulant de sulfat de aluminiu SA pentru toate tipurile de apă sunt mai mari, decât PAC-1 și PAC-2.

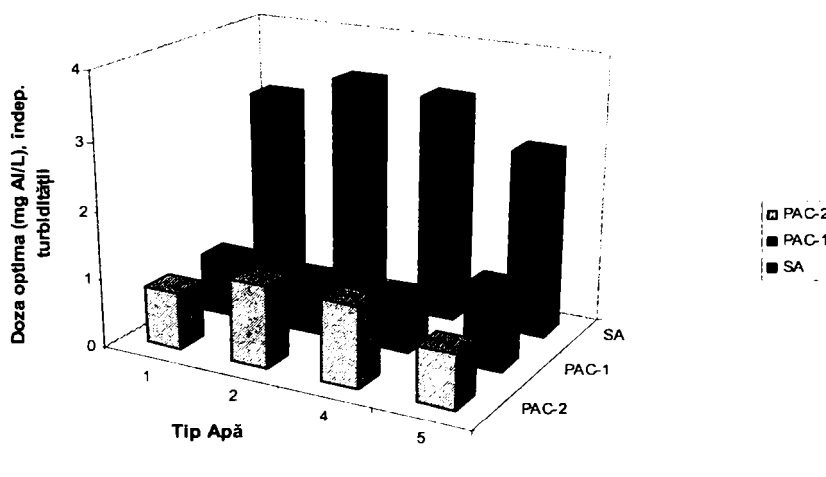


Figura 39. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea turbidității, pe apele sintetice reziduale având încărcarea organică inițială de 700 mg O_2/L , s.s. de 250 mg/L și salinități diferite tip1-tip5

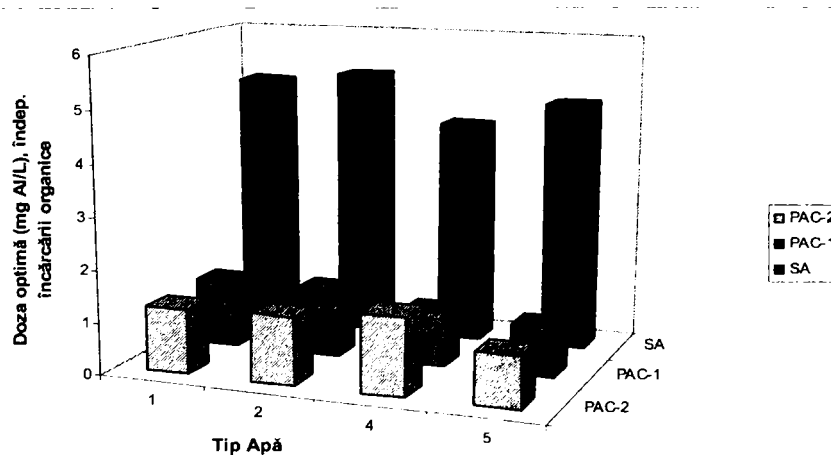


Figura 40. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea încărcării organice, pe apele sintetice reziduale având încărcarea organică inițială de 700 mg O_2/L , s.s. de 250 mg/L și salinități diferite tip1-tip5

În cadrul studiilor de coagulare, pe set-ul al III-lea (*SET III*) de ape sintetice caracterizate prin încărcarea organică inițială de 430 mg O₂/L și suspensii solide de 410 mg/L, s-a urmărit eficiența dozelor de coagulant, sulfat de aluminiu (SA), policlorură bazică de aluminiu PAC-1, policlorură bazică de aluminiu PAC-2, rezultatele experimentale sunt redată în tabelele 27-30.

Tabelul 27. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 1*) cu un conținut de: 430 mgO₂/L CCO-Cr; 410 mg/L s.s.; pH_i= 4,19, 1000 mg/L NaCl; 1000 mg/L Na₂SO₄, Turbiditate_i=345(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de îndep a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de îndep CCO-Cr (%)
SA	0	0,00	4,30	338,00	2,03	419,08	2,54
	1	2,00	7,16	132,00	61,73	299,62	30,32
	2	6,00	7,05	8,75	97,46	220,85	48,64
	3	10,02	6,71	6,90	98,00	146,67	65,89
	4	50,10	6,73	4,43	98,72	131,80	69,35
	5	100,20	6,76	4,65	98,65	129,34	69,92
	6	150,30	6,80	4,30	98,75	125,04	70,92
PAC-1	0	0,00	4,30	338,00	2,03	419,08	2,54
	1	0,50	7,13	94,50	59,13	283,16	34,15
	2	1,52	7,00	8,75	96,19	209,45	51,29
	3	2,54	6,92	7,15	97,93	157,90	63,28
	4	5,08	6,91	4,40	98,72	150,97	64,89
	5	7,62	6,91	5,08	98,53	150,54	64,99
	6	10,16	7,08	5,10	98,52	146,93	65,83
PAC-2	0	0,00	4,30	338,00	2,03	419,08	2,54
	1	0,51	6,79	83,00	63,91	276,02	35,81
	2	1,76	7,01	7,15	96,89	195,13	54,62
	3	2,55	6,90	6,65	98,07	155,88	63,75
	4	5,11	6,97	3,55	98,97	147,49	65,70
	5	7,66	6,94	3,45	99,00	148,22	65,53
	6	10,22	6,91	4,05	98,83	148,09	65,56
7	12,78	6,90	4,10	98,81	146,11	66,02	

Tabelul 28. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (tip 2) cu un conținut de: 430 mgO₂/L CCO-Cr; 410 mg/L s.s.; pH_i= 4,19, 250 mg/L NaCl; 250 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=320(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de îndep a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de îndep CCO-Cr (%)
SA	0	0,00	4,22	285,00	1,72	427,16	0,66
	1	2,00	7,16	97,46	69,54	285,00	33,72
	2	6,00	7,05	10,25	96,79	236,46	45,01
	3	10,02	6,83	5,05	98,26	151,15	64,85
	4	50,10	6,88	4,25	98,53	142,67	66,82
	5	100,20	6,87	4,20	98,55	132,87	69,10
	6	150,30	6,60	3,35	98,84	122,55	71,50
	7	200,40	6,55	3,90	98,66	110,25	74,36
PAC-1	0	0,00	4,22	285,00	1,72	427,16	0,66
	1	0,50	7,13	91,20	71,50	285,22	33,67
	2	1,52	7,00	18,75	94,14	218,05	49,29
	3	2,54	6,87	7,55	97,40	160,91	62,58
	4	5,08	6,87	6,60	97,72	157,21	63,44
	5	7,62	6,89	6,15	97,88	154,24	64,13
	6	10,16	6,86	6,65	97,71	157,94	63,27
	7	12,70	6,85	8,75	96,98	159,06	63,01
PAC-2	0	0,00	4,22	285,00	1,72	427,16	0,66
	1	0,51	6,79	88,25	72,42	283,11	34,16
	2	1,76	7,01	7,45	97,67	209,11	51,37
	3	2,55	6,98	6,45	97,78	159,06	63,01
	4	5,11	6,99	5,20	98,21	154,07	64,17
	5	7,66	6,98	4,73	98,37	153,38	64,33
	6	10,22	6,91	4,52	98,44	152,99	64,42
	7	12,78	7,06	5,50	98,10	151,66	64,73

Tabelul 29. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (tip 4) cu un conținut de: 430 mgO₂/L CCO-Cr; 410 mg/L s,s; pH_i = 4,19, 1000 mg/L NaCl; 250 mg/L Na₂SO₄, Turbiditate_i=320(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de îndep a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de îndep CCO-Cr (%)
SA	0	0,00	4,36	315,00	1,56	424,02	1,39
	1	2,00	6,91	107,95	66,26	297,95	30,71
	2	6,00	7,15	18,25	94,29	228,07	46,96
	3	10,02	6,60	3,17	99,01	158,33	63,18
	4	50,10	6,71	3,05	99,05	147,23	65,76
	5	100,20	6,76	4,45	98,61	141,73	67,04
	6	150,30	6,78	4,35	98,64	133,60	68,93
	7	200,40	6,84	2,95	99,08	130,42	69,67
PAC-1	0	0,00	4,36	315,00	1,56	424,02	1,39
	1	0,50	6,88	99,75	68,82	299,50	30,35
	2	1,52	7,10	15,35	95,20	228,12	46,95
	3	2,54	7,03	17,00	94,69	175,48	59,19
	4	5,08	7,07	4,76	98,51	163,92	61,88
	5	7,62	7,09	4,55	98,58	163,74	61,92
	6	10,16	7,09	5,10	98,41	163,74	61,92
	7	12,70	7,09	7,45	97,67	163,83	61,90
PAC-2	0	0,00	4,36	315,00	1,56	424,02	1,39
	1	0,51	7,03	92,25	71,17	288,70	32,86
	2	1,76	7,00	9,55	97,01	210,40	51,07
	3	2,55	6,92	4,80	98,50	168,56	60,80
	4	5,11	7,01	4,10	98,72	164,17	61,82
	5	7,66	7,05	3,55	98,89	161,55	62,43
	6	10,22	7,06	3,50	98,91	159,96	62,80
	7	12,78	7,04	3,35	98,95	159,32	62,95

Tabelul 30. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (*tip 5*) cu un conținut de: 430 mgO₂/L CCO-Cr; 410 mg/L s.s.; pH_i= 4,21; 250 mg/L NaCl; 1000 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate=360(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de îndep. a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de îndep. CCO-Cr (%)
SA	0	0,00	4,27	350,00	2,78	419,98	2,33
	1	2,00	6,89	138,00	69,37	298,55	30,57
	2	6,00	6,94	14,25	95,54	228,46	46,87
	3	10,02	6,40	4,60	98,72	149,94	65,13
	4	50,10	6,60	4,35	98,79	138,20	67,86
	5	100,20	6,68	4,45	98,76	131,92	69,32
	6	150,30	6,73	3,85	98,93	122,85	71,43
	7	200,40	6,70	3,25	99,10	110,68	74,26
PAC-1	0	0,00	4,27	350,00	2,78	419,98	2,33
	1	0,50	7,13	110,25	65,54	281,65	34,50
	2	1,52	7,21	59,75	81,32	205,88	52,12
	3	2,54	7,15	5,65	98,43	160,61	62,65
	4	5,08	7,14	4,73	98,69	160,52	62,67
	5	7,62	7,12	5,95	98,35	160,26	62,73
	6	10,16	7,10	6,20	98,28	159,87	62,82
	7	12,70	7,12	7,55	97,90	158,67	63,10
PAC-2	0	0,00	4,27	350,00	2,78	419,98	2,33
	1	0,51	7,16	99,85	68,79	255,64	40,55
	2	1,76	7,10	46,55	85,45	195,52	54,53
	3	2,55	6,93	38,00	89,44	178,06	58,59
	4	5,11	6,91	4,45	98,76	155,19	63,91
	5	7,66	6,90	4,65	98,71	152,74	64,48
	6	10,22	6,90	4,55	98,74	151,96	64,66
	7	12,78	6,89	5,22	98,55	151,75	64,71

Pe baza datelor obținute, prezentate în tabelele 27-30, s-a reprezentat grafic în figurile 41, 42, 43, eficiența de îndepărtare a turbidității și a încărcării organice din apele sintetice reziduale, similare cu cele din industria celulozei și hârtiei, în funcție de dozele de coagulant, având încărcarea organică inițială a apelor de 430 mg O₂/L cu materiile solide în suspensii de 410 mg/L, în care s-au variat concentrațiile ionilor de clorură și sulfat.

Se poate observa că în cazul coagulării cu SA, (figura 41) eficiența maximă de pentru îndepărtarea turbidității a fost de 99,10 % pe apa reziduală de *tip 5* iar pentru îndepărtarea încărcării organice a fost de 72,29 %, pe apa reziduală de *tip 1*.

La utilizarea coagulantului PAC-1, (figura 42), eficiența cea mai ridicată de îndepărtare a turbidității a fost de 98,72 %, iar eficiența maximă de îndepărtare a încărcării organice a fost de 65,96 %, pe apa reziduală de *tip 1*.

În cazul coagulantului PAC-2, (figura 43) cea mai mare eficiență de îndepărtare a turbidității a fost 99,00 %, iar pentru îndepărtarea încărcării organice eficiența maximă a fost de 66,02 %, pe apa reziduală de *tip 1*.

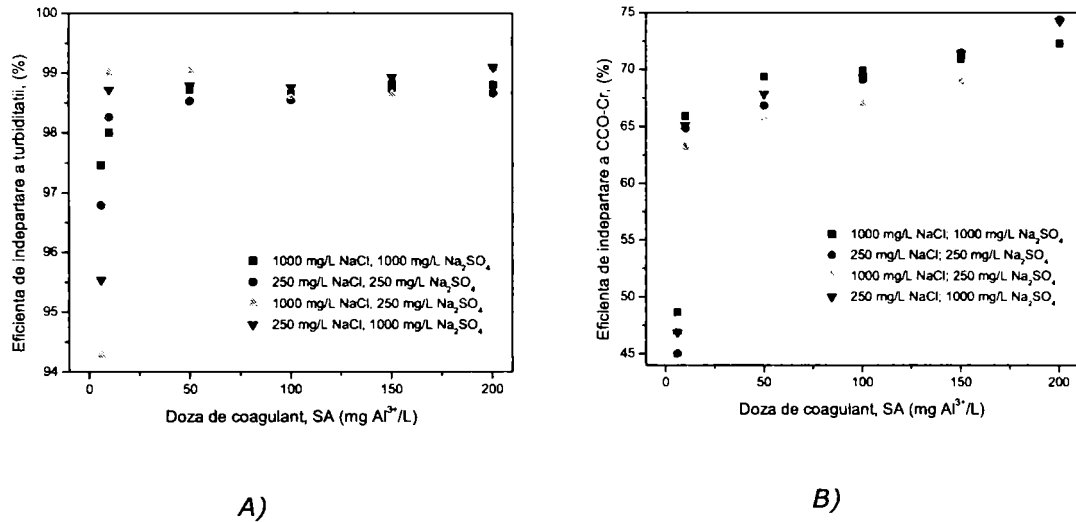


Figura 41. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A), și a încărcării organice B), la diferite doze de SA, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 430 mg O₂/L și s.s. = 400 mg/L

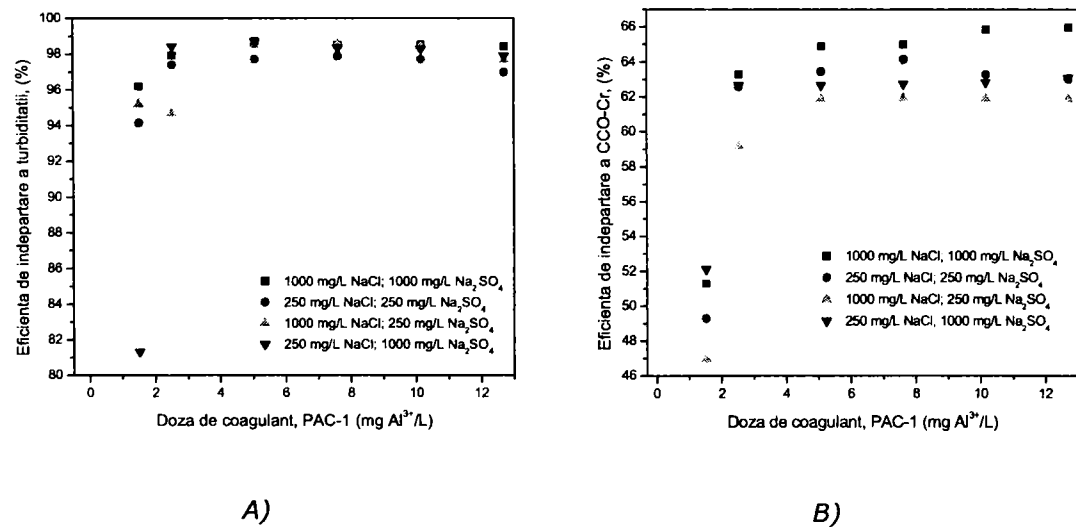


Figura 42. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A) și a încărcării organice B) la diferite doze de PAC-1, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 430 mg O₂/L și s.s. = 400 mg/L

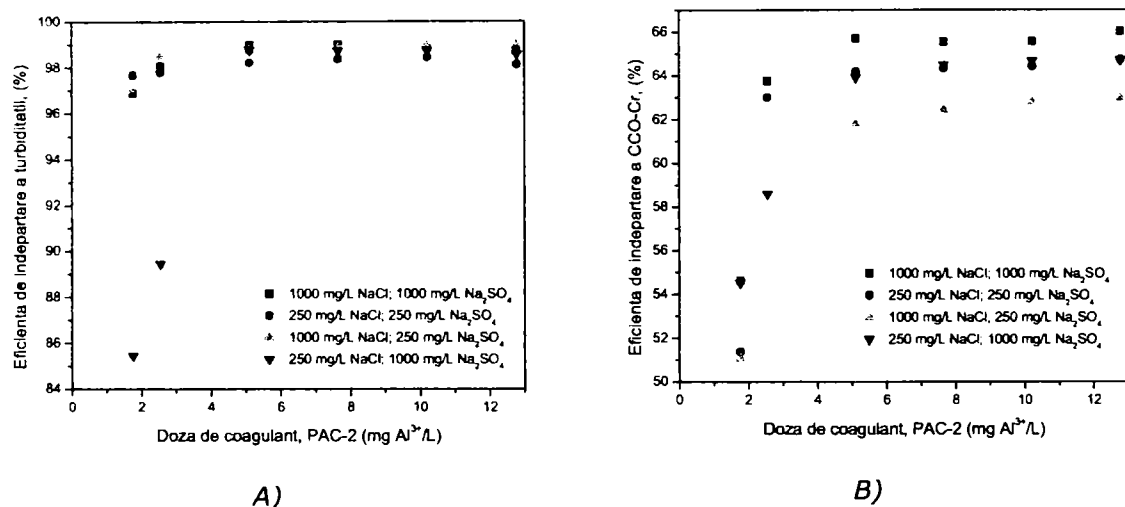


Figura 43. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A), și a încărcării organice B), la diferite doze de PAC-2, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 430 mg O₂/L și s.s. = 400 mg/L

Din reprezentările grafice pentru cel de-al treilea set de (SET III) probe de ape reziduale coagulate s-au calculat valorile dozelor optime pentru sulfatul de aluminiu (SA), policlorură bazică de aluminiu PAC-1 și PAC-2 pentru cele patru situații discutate.

Valorile dozelor optime în procesul de coagulare, pe cei trei coagulanți pe bază de aluminiu luați în studiu (SA, PAC-1, PAC-2), sunt prezentate sintetic în tabelul 31.

Tabelul 31. Valorile dozelor optime în procesul de coagulare cu SA, PAC-1, PAC-2, în îndepărtarea turbidității și a compușilor organici, din apele preparate în laborator având încărcarea organică inițială de 430 mg O₂/L și s.s. de 410 mg/L.

Coagulant	Tip Apă	Salinitate		Doza optimă de coagulant (mg Al/L)	
		NaCl (mg/L)	Na ₂ SO ₄ (mg/L)	Turbiditate	Înc. Organi
SA	1	1000	1000	3,00	6,10
	2	250	250	3,85	5,90
	4	1000	250	4,00	7,00
	5	250	1000	4,15	6,95
PAC-1	1	1000	1000	1,17	1,35
	2	250	250	0,80	1,77
	4	1000	250	0,95	1,55
	5	250	1000	1,10	1,50
PAC-2	1	1000	1000	1,20	1,50
	2	250	250	1,05	1,47
	4	1000	250	1,17	1,64
	5	250	1000	1,25	1,75

Se poate observa că în cazul utilizării sulfatului de aluminiu, valorile dozelor optime stabilite sunt cuprinse între 3,00-4,15 mg Al³⁺/L în îndepărtarea turbidității (SA) și 5,90-7,00 mg Al³⁺/L, în îndepărtarea încărcării organice, care sunt mai mari comparativ cu dozele optime stabilite în cazul utilizării, policlorurii bazice de aluminiu PAC-1 care au valori cuprinse între 0,80-1,17 mg Al/L în îndepărtarea turbidității și 1,35- 1,77 în îndepărtarea încărcării organice; iar în cazul policlorurii bazice de aluminiu PAC-2 valorile dozelor optime au fost cuprinse între 1,05-1,25 mg Al/L pentru îndepărtarea turbidității și 1,47 - 1,75 mg Al/L în îndepărtarea încărcării organice.

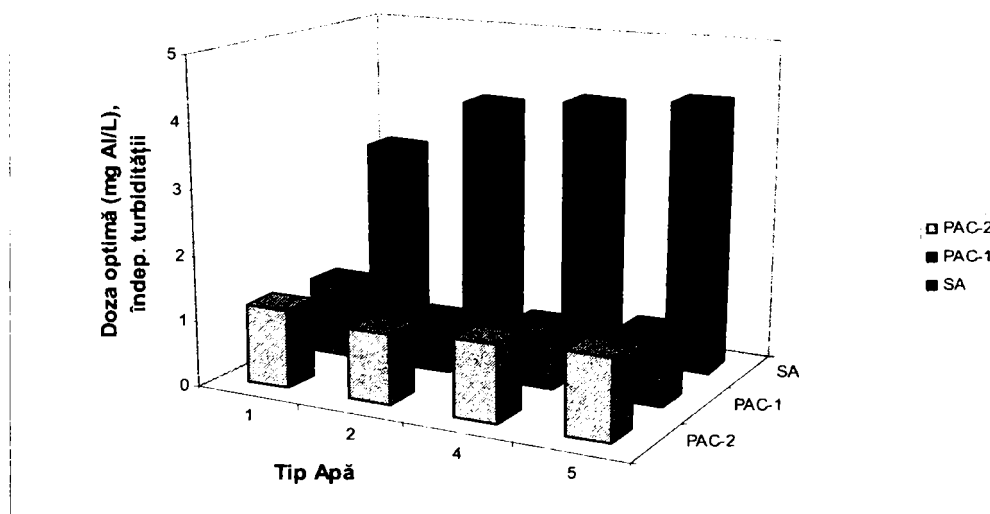


Figura 44. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea turbidității, pe apele sintetice reziduale având încărcarea organică inițială de 430 mg O₂/L, s.s. de 410 mg/L și salinități diferite, tip1-tip5

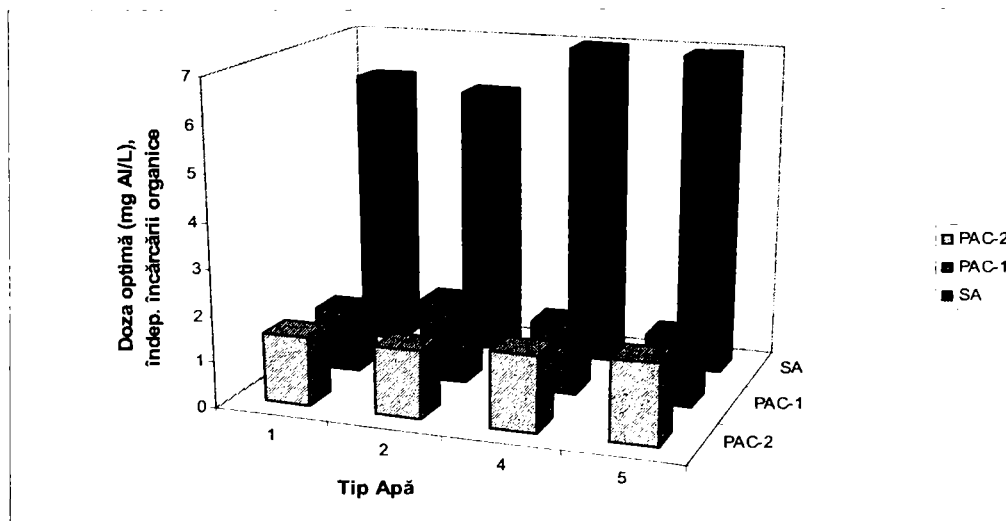


Figura 45. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea încărcării organice, pe apele sintetice reziduale având încărcarea organică inițială de 430 mg O₂/L, s.s. de 410 mg/L și salinități diferite tip1-tip5

Rezultatele obținute la coagulare cu sulfatul de aluminiu (SA), policlorură bazică de aluminiu PAC-1, policlorură bazică de aluminiu PAC-2, adăugate pentru al IV-lea set (SET IV) de ape sintetice cu încărcarea organică inițială de 400 mg O₂/L și suspensii solide de 150 mg /L sunt prezentate în tabelele 32-35 pentru cele patru tipuri de ape cu salinități diferite (1, 2, 4 și respectiv 5).

Tabelul 32. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (tip1) cu un conținut de: 400 mgO₂/L CCO-Cr; 150 mg/L s.s.; pH_i= 4,12; 1000 mg/L NaCl; 1000 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=150(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de îndep a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de îndep CCO-Cr(%)
SA	0	0,00	4,24	147,00	2,00	394,52	1,37
	1	2,00	6,91	68,35	54,43	269,84	32,54
	2	6,00	7,15	6,85	95,43	211,84	47,04
	3	10,02	6,70	4,35	97,10	147,32	63,17
	4	50,10	6,85	3,85	97,43	137,28	65,68
	5	100,20	6,80	3,80	97,47	124,00	69,00
	6	200,40	6,81	3,70	97,53	123,20	69,20
	7	250,50	6,80	3,65	97,57	115,60	71,10
PAC-1	0	0,00	4,24	147,00	2,00	394,52	1,37
	1	0,50	7,13	58,55	60,96	284,92	28,77
	2	1,52	7,21	8,35	94,43	220,04	44,99
	3	2,54	6,81	4,35	97,10	150,36	62,41
	4	5,08	6,85	5,85	96,10	151,32	62,17
	5	7,62	6,86	5,75	96,17	152,80	61,80
	6	10,16	6,87	5,70	96,20	151,36	62,16
	7	12,70	6,86	6,20	95,87	150,52	62,37
PAC-2	0	0,00	4,24	147,00	2,00	394,52	1,37
	1	0,51	7,16	56,75	62,16	273,24	31,69
	2	1,76	7,10	6,25	95,83	208,96	47,76
	3	2,55	6,93	3,55	97,63	149,32	62,67
	4	5,11	6,99	4,12	97,25	150,76	62,31
	5	7,66	6,83	5,20	96,53	151,84	62,04
	6	10,22	6,84	5,05	96,63	151,28	62,18
	7	12,78	6,80	5,55	96,30	151,36	62,16

Tabelul 33. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (tip 2) cu un conținut de: 400 mgO₂/L CCO-Cr; 150 mg/L s.s.; pH_i= 4,30; 250 mg/L NaCl; 250 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=138(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de îndep a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de îndep CCO-Cr(%)
SA	0	0,00	4,30	135,00	2,17	397,88	0,53
	1	2,00	7,32	66,15	52,06	271,76	32,06
	2	6,00	7,11	7,00	94,92	220,20	44,95
	3	10,02	7,12	4,30	96,88	150,48	62,38
	4	50,10	7,18	3,75	97,28	138,44	65,39
	5	100,20	6,64	3,45	97,50	104,00	74,00
	6	150,30	6,00	6,00	95,65	106,12	73,47
	7	200,40	6,95	3,25	97,64	108,64	72,84
PAC-1	0	0,00	4,30	135,00	2,17	397,88	0,53
	1	0,50	7,04	56,00	59,42	263,12	34,22
	2	1,52	6,78	8,35	93,94	220,64	44,84
	3	2,54	6,67	6,15	95,54	156,76	60,81
	4	5,08	7,03	4,60	96,67	150,40	62,40
	5	7,62	6,20	3,65	97,36	165,52	58,62
	6	10,16	6,12	4,30	96,88	167,84	58,04
	7	12,70	7,01	6,40	95,36	148,32	62,92
PAC-2	0	0,00	4,30	135,00	2,17	397,88	0,53
	1	0,51	7,09	52,15	62,21	271,32	32,17
	2	1,76	7,17	5,25	96,19	194,36	51,41
	3	2,55	6,95	3,32	97,59	152,80	61,80
	4	5,11	6,42	3,30	97,61	160,00	60,00
	5	7,66	6,25	3,40	97,54	160,40	59,90
	6	10,22	6,19	3,80	97,25	164,76	58,81
	7	12,78	7,00	3,60	97,39	141,24	64,69

Tabelul 34. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (tip 4) cu un conținut de: 400 mgO₂/L CCO-Cr; 150 mg/L s.s.; pH_i= 4,20; 1000 mg/L NaCl; 250 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=150(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de îndep a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de îndep CCO-Cr(%)
SA	0	0,00	4,26	147,00	2,00	393,00	1,75
	1	2,00	7,06	67,34	55,10	242,68	39,33
	2	6,00	7,12	7,55	94,96	218,80	45,30
	3	10,02	6,92	3,45	97,70	134,76	66,31
	4	50,10	6,89	3,75	97,50	115,88	71,03
	5	100,20	6,89	3,40	97,73	110,36	72,41
	6	200,40	6,76	2,80	98,13	95,84	76,04
	7	250,50	6,40	2,70	98,20	82,40	79,40
PAC-1	0	0,00	4,26	147,00	2,00	393,00	1,75
	1	0,50	6,97	59,15	60,56	242,68	39,33
	2	1,52	6,79	7,15	95,23	201,48	49,63
	3	2,54	7,04	5,55	96,30	141,76	64,56
	4	5,08	7,09	6,75	95,50	141,64	64,59
	5	7,62	7,12	8,60	94,27	142,92	64,27
	6	10,16	7,08	8,50	94,33	141,56	64,61
	7	12,70	7,05	9,60	93,60	143,28	64,18
PAC-2	0	0,00	4,26	147,00	2,00	393,00	1,75
	1	0,51	7,02	51,35	65,76	249,60	37,60
	2	1,76	7,16	5,45	96,36	182,64	54,34
	3	2,55	6,87	4,00	97,33	138,92	65,27
	4	5,11	6,92	3,10	97,93	136,04	65,99
	5	7,66	6,97	4,20	97,20	136,48	65,88
	6	10,22	6,99	3,90	97,40	134,28	66,43
	7	12,78	6,94	4,00	97,33	134,52	66,37

Tabelul 35. Evoluția procesului de coagulare pentru apa reziduală (tip 5) cu un conținut de: 400 mgO₂/L CCO-Cr; 150 mg/L s.s.; pH_i= 4,33; 250 mg/L NaCl; 1000 mg/L Na₂SO₄; Turbiditate_i=140(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de îndep a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de îndep CCO-Cr (%)
SA	0	0,00	4,42	138,00	1,43	395,72	1,07
	1	2,00	7,01	63,35	54,75	269,72	32,57
	2	6,00	7,11	6,65	95,25	225,32	43,67
	3	10,02	6,69	3,10	97,79	144,20	63,95
	4	50,10	6,45	3,25	97,68	126,96	68,26
	5	100,20	6,76	3,50	97,50	123,28	69,18
	6	150,30	6,40	3,80	97,29	101,04	74,74
	7	200,40	6,77	3,40	97,57	109,00	72,75
PAC-1	0	0,00	4,42	138,00	1,43	395,72	1,07
	1	0,50	6,90	55,10	60,64	256,48	35,88
	2	1,52	6,72	7,15	94,89	212,68	46,83
	3	2,54	6,79	6,60	95,29	164,68	58,83
	4	5,08	6,80	5,30	96,21	159,76	60,06
	5	7,62	6,89	7,40	94,71	150,84	62,29
	6	10,16	6,03	6,50	95,36	176,68	55,83
	7	12,70	6,94	7,44	94,69	150,48	62,38
PAC-2	0	0,00	4,42	138,00	1,43	395,72	1,07
	1	0,51	7,08	49,00	65,00	255,32	36,17
	2	1,76	7,13	5,15	96,32	199,24	50,19
	3	2,55	6,74	4,50	96,79	152,68	61,83
	4	5,11	6,34	4,00	97,14	156,44	60,89
	5	7,66	6,91	4,20	97,00	144,72	63,82
	6	10,22	6,47	4,00	97,14	151,20	62,20
	7	12,78	6,94	3,75	97,32	143,92	64,02

Pe baza datelor obținute, prezentate în tabelele 32-35, s-a reprezentat grafic în figurile 46, 47, 48, eficiența de îndepărtare a turbidității și a încărcării organice din apele sintetice reziduale, similare cu cele din industria celulozei și hârtiei, în funcție de dozele de coagulant, având încărcarea organică inițială a apelor de 400 mg O₂/L cu materiile solide în suspensii de 150 mg/L, în care s-au variat concentrațiile ionilor de clorură și sulfat.

În cazul coagulării cu SA, (figura 46) cea mai bună eficiență de îndepărtarea a turbidității a fost de 98,20 %, iar cea mai bună eficiență la îndepărtarea încărcării organice a fost de 79,40 % pe apa reziduală de tip 4.

La utilizarea coagulantului PAC-1, (figura 47) eficiența maximă de îndepărtare a turbidității a fost de 97,36 % pe apa reziduală de tip 2, iar în cazul eficienței de îndepărtarea a încărcării organice a fost de 64,59 %, pe apa reziduală de tip 4.

Se poate observa din figura 48, eficienței de îndepărtare a turbidității a fost de 97,93 %, iar pentru îndepărtarea încărcării organice 66,37 %, pe apa reziduală de tip 4.

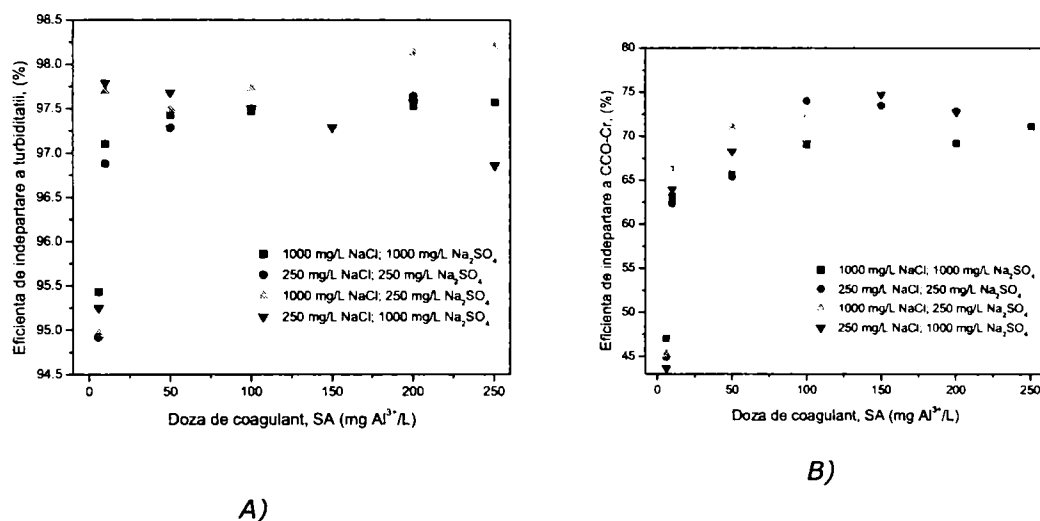


Figura 46. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A) și a încărcării organice B) la diferite doze de SA, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 400 mg O₂/L și s.s. = 150 mg/L

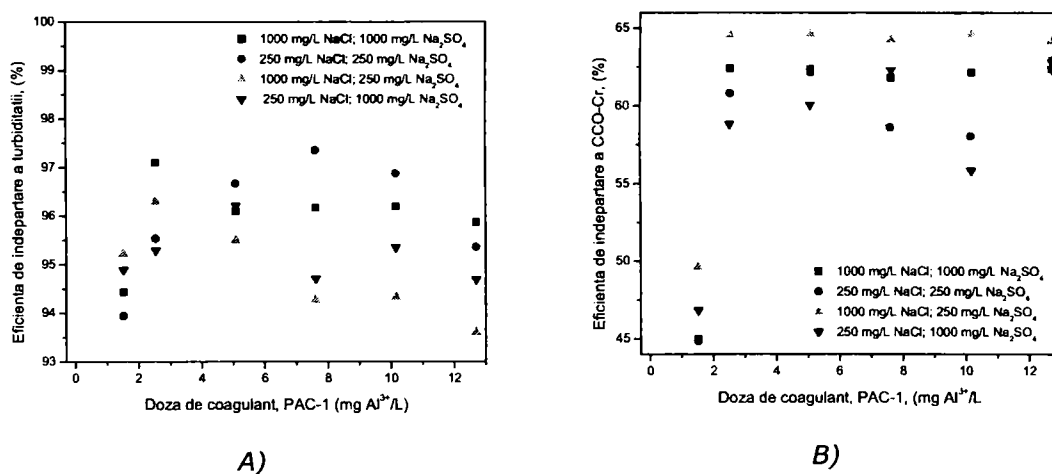


Figura 47. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A), și a încărcării organice B), la diferite doze de PAC-1, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 400 mg O₂/L și s.s. = 150 mg/L

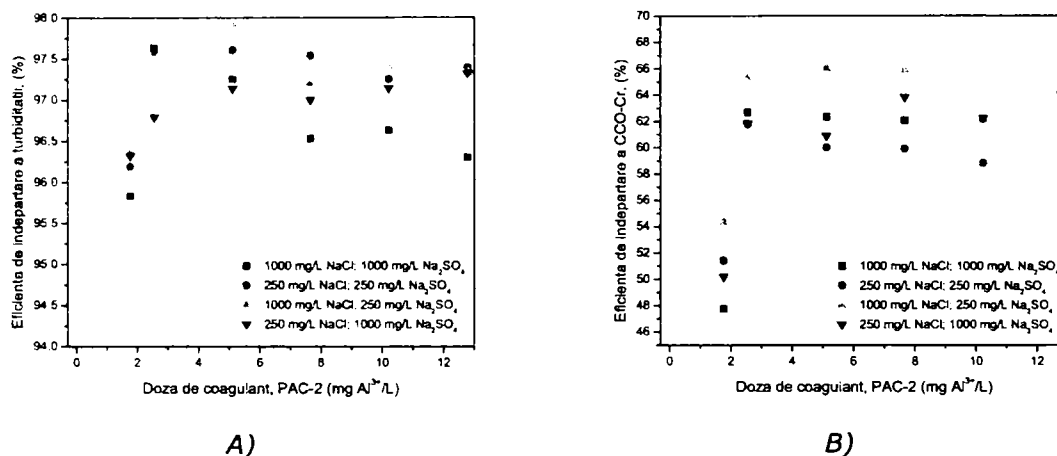


Figura 48. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității A) și a încărcării organice B), la diferite doze de PAC-2, pentru apele sintetice reziduale cu încărcarea organică de 400 mg O₂/L și s.s. = 150 mg/L

Din reprezentările grafice celui de-al patrulea set (SET IV) de determinări s-au calculat valorile dozelor optime pentru sulfatul de aluminiu (SA), policlorură bazică de aluminiu PAC-1 și PAC-2.

Valorile dozelor optime în procesul de coagulare, pe cei trei coagulanți pe bază de aluminiu luați în studiu (SA, PAC-1, PAC-2), sunt prezentate sintetic în tabelul 36.

Tabelul 36. Valorile dozelor optime în procesul de coagulare cu SA, PAC-1, PAC-2, în îndepărtarea turbidității și a compușilor organici, pentru tipurile de ape reziduale preparate în laborator având încărcarea organică inițială de 400 mg O₂/L și s.s. de 150 mg/L

Coagulant	Tip Apă	Salinitate		Doza optimă de coagulant (mg Al/L)	
		NaCl (mg/L)	Na ₂ SO ₄ (mg/L)	Turbiditate	Înc. Org.
SA	1	1000	1000	5,00	7,05
	2	250	250	4,80	6,00
	4	1000	250	4,95	7,15
	5	250	1000	5,05	7,26
PAC-1	1	1000	1000	1,18	1,53
	2	250	250	1,15	1,30
	4	1000	250	1,26	1,68
	5	250	1000	1,10	1,30
PAC-2	1	1000	1000	1,20	1,50
	2	250	250	1,27	1,51
	4	1000	250	1,00	1,20
	5	250	1000	1,18	1,28

Se poate observa că în cazul utilizării sulfatului de aluminiu, valorile dozelor optime stabilite sunt cuprinse între 4,80-5,05 mg Al³⁺/L în îndepărtarea

turbidității(SA) și 6,00-7,26 mg Al³⁺/L, în îndepărtarea încărcării organice, care sunt mai mari comparativ cu dozele optime stabilite în cazul utilizării, policlorurii bazice de aluminiu PAC-1 care au valori cuprinse între 1,10-1,26 mg Al/L în îndepărtarea turbidității și 1,30- 1,68 în îndepărtarea încărcării organice; iar în cazul policlorurii bazice de aluminiu de PAC-2, valorile dozelor au fost cuprinse între 1,00-1,27 mg Al/L în îndepărtarea turbidității și 1,20 - 1,51 mg Al/L în îndepărtarea încărcării organice.

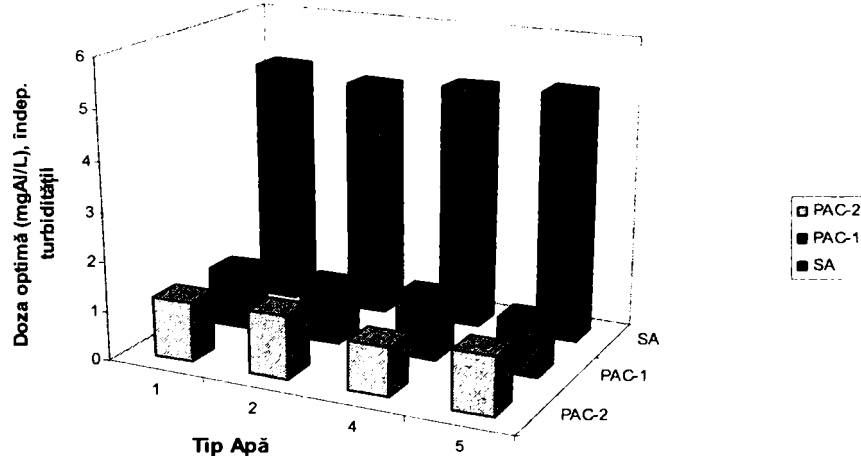


Figura 49. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea turbidității, pe apele sintetice reziduale având încărcarea organică inițială de 400 mg O₂/L și s.s. de 150 mg/L

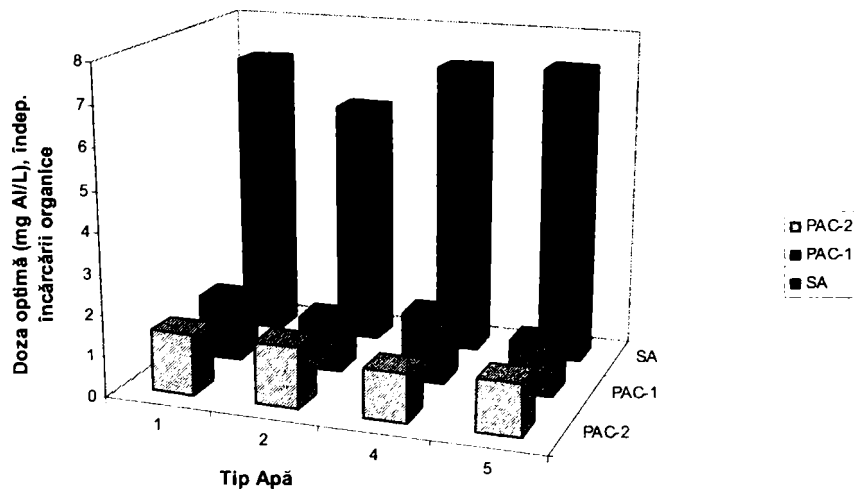


Figura 50. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea încărcării organice, pe apele sintetice reziduale având încărcarea organică inițială de 400 mg O₂/L și s.s. de 150 mg/L

Pe baza rezultatelor obținute la coagularea celor patru seturi de apă în figurile 51, 52, sunt reprezentate comparativ dozele optime de coagulant la îndepărtarea turbidității și a încărcării organice pe *tipul 1* de apă.

Rezultă că dozele PAC-1 și PAC-2 în toate situațiile sunt mai mici decât doza SA.

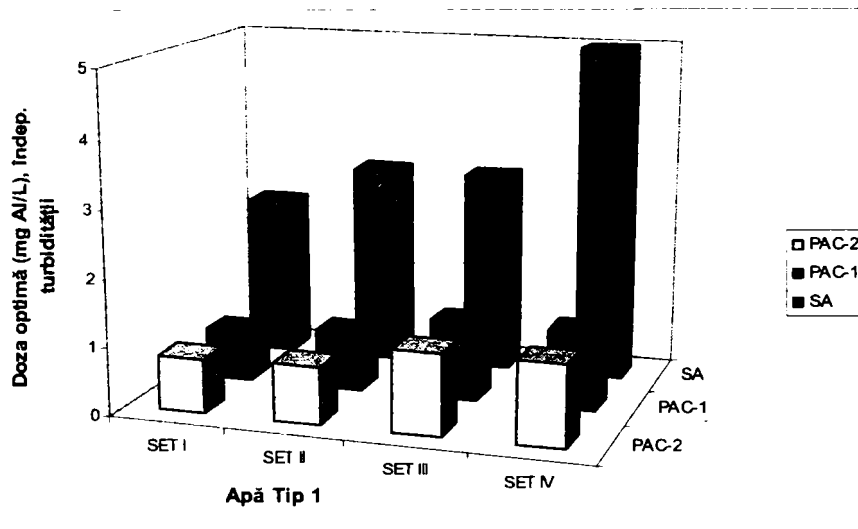


Figura 51. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea turbidității, pe apele sintetice reziduale de tip 1 din fiecare SET de determinare

Din figura 52, rezultă clar faptul că dozele de coagulanți sunt cele mai mici pentru apa de *tip 1* din SET I care au avut o concentrație de suspensii solide de 400 (mg/L), suspensii care determină înglobarea prin adsorbție a încărcării organice.

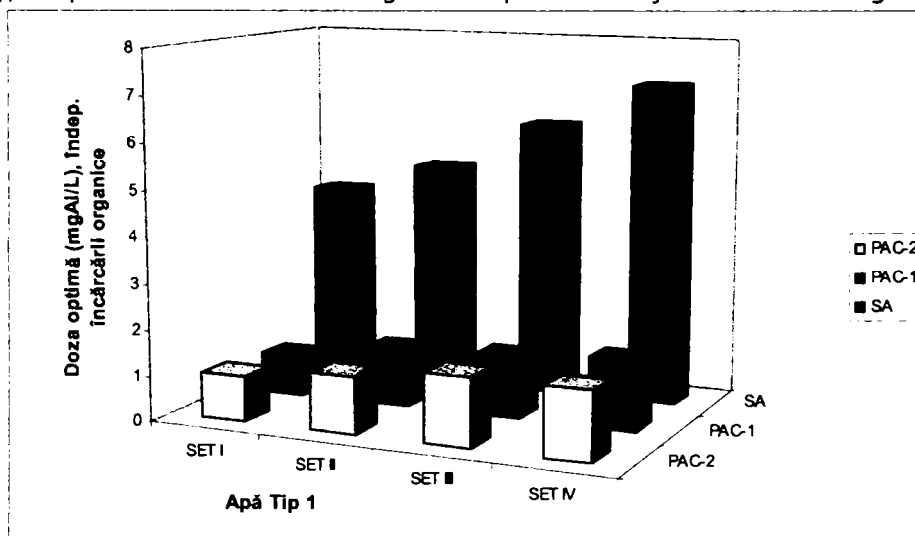


Figura 52. Variația dozelor optime de coagulant (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea încărcării organice, pe apele sintetice reziduale de tip 1 din fiecare SET de determinare

Urmărind comparativ variația dozelor optime de coagulant în îndepărtarea turbidității respectiv a încărcării organice pe apele sintetice reziduale de tip 1 din fiecare set de determinări rezultă în cazul coagulanților prehidrolizați PAC-1, PAC-2, sunt aproape în aceleași domenii, cu mici variații pentru SET III, IV, care auncărcare organică mai mică. În schimb dozele de SA necesare sunt crescute față de dozele coagulanților prehidrolizați în toate situațiile

6.5. Concluzii parțiale

Abordările privind îmbunătățirea performanțelor coagulării sunt legate de provocările pe care le impun schimbările de calitate a efluenților reziduali precum și cerințele din standardele referitoare la calitatea apei tratate. În acest context cercetările experimentale de coagulare au fost aplicate pe 17 tipuri de apă sintetică cu un spectru larg de varietate a concentrației parametrilor luați în studiu.

O metodă de succes și importantă pentru îmbunătățirea eficienței coagulanților anorganici, este hidroliza parțială a sărurilor respective cu formarea speciilor polimerice optime.

S-a urmărit eficiența a doi coagulanți (prehidrolizați) prepolimerizați denumiți policlorură bazică de aluminiu PAC-1 respectiv PAC-2, față de coagulantul clasic sulfatul de aluminiu SA.

Pentru a evalua performanțele atribuite coagulanților metalici prepolimerizați față de cei convenționali, s-au efectuat analize de caracterizare a materiilor și structurii speciilor polimerice conținute în cele două tipuri de policlorură bazică de aluminiu luate în studiu PAC-1 și PAC-2. Din spectrul RMN rezultă că specia majoritară în PAC-1 este Al_{13} în proporție de 80,94 % , iar în PAC-2 Al_{30} în proporție de 94,81%.

Variația potențialului electrocinetic ζ cu doza de coagulant confirmă preponderanța procesului de adsorbție. Neatingerea punctului izoelectric informează asupra faptului că nu neutralizarea de sarcină dictează doza optimă.

Din variația potențialului electrocinetic (ζ) cu dozele de agent de coagulare se poate observa că destabilizarea coloidală decurge mai eficient în cazul utilizării polielectroliților față de sulfatul de aluminiu, ceea ce este în concordanță cu literatura, chiar dacă nu s-a atins neutralizarea de sarcină.

Corelând aceste structuri cu eficiențele obținute la coagulare se remarcă că dozele de coagulant scăzute ale PAC-1 și PAC-2 față de SA, sunt datorate existenței speciilor polimerice mai active de Al_{13}^{7+} sau Al_{30}^{18+} , cu sarcina și greutatea moleculară mai mare decât în cazul speciilor monomerice de aluminiu formate în cazul folosiri sulfatului de aluminiu.

Formele prepolimerizate de Al_{13}^{7+} și Al_{30}^{18+} din PAC-1 și PAC-2, sunt stabile și prezintă oportunități pentru adsorbție pe particulele coloidale negative și neutralizare de sarcini negative.

Solubilitatea coagulanților prehidrolizați PAC-1 și PAC-2 este mai mare decât în cazul sulfatului de aluminiu, aceasta explică parțial și dozele mai mici utilizate la coagulare.

Eficiențele maxime obținute în procesului de coagulare cu sulfat de aluminiu au fost de:

SET I - 99,15 % la îndepărtarea turbidității, pe apa reziduală de *tip 1*, respectiv 74,37 % la îndepărtarea încărcării organice pentru apa reziduală de *tip 4*;

SET II - 98,48 % la îndepărtarea turbidității pe apa reziduală de *tip 2*, iar pentru îndepărtarea încărcării organice de 73,96 % a fost atinsă pe apa reziduală de *tip 1* *SET III* - 99,10 % la îndepărtarea turbidității, pe apa reziduală de *tip 5* iar pentru îndepărtarea încărcării organice a fost de 72,29 %, pe apa reziduală de *tip 1*

SET IV - 98,20 % la îndepărtarea turbidității și 79,40 % la îndepărtarea încărcării organice pe apa reziduală de *tip 4*.

Eficiențele maxime obținute în procesului de coagulare cu policlorură bazică de aluminiu PAC-1 au fost de:

SET I - 98,39 % la îndepărtarea turbidității pentru apa reziduală de *tip 3*, iar 71,11 % pentru încărcarea organică pentru apa reziduală de *tip 1*;

SET II - 97,93% la îndepărtarea turbidității pe apa reziduală de *tip 1*, iar 66,42 %, pentru încărcarea organică, pe apa reziduală de *tip 5*;

SET III - 98,72 %, la îndepărtarea turbidității, iar 65,96 % pentru îndepărtarea încărcării organice, pe apa reziduală de *tip 1*;

SET IV - 97,36 % la îndepărtarea turbidității, pe apa reziduală de *tip 2*, iar 64,59 % pentru îndepărtarea încărcării organice, pe apa reziduală de *tip 4*.

Eficiențele maxime obținute în procesului de coagulare cu policlorură bazică de aluminiu PAC-2 au fost de:

SET I - 99,17 % la îndepărtarea turbidității pentru apa reziduală de *tip 4*, iar în cazul încărcării organice 71,11 %, pe apa de *tip 1*;

SET II - 98,61 % la îndepărtarea turbidității pe apa reziduală *tip 1*, iar 66,51 % pentru îndepărtarea încărcării organice, pe apa reziduală de *tip 5*;

SET III - 99,00 % la îndepărtarea turbidității și 66,02 % la îndepărtarea încărcării organice, pe apa reziduală de *tip 1*;

SET IV - 97,93 % la îndepărtarea turbidității, iar 66,37 % pentru îndepărtarea încărcării organice, pe apa reziduală de *tip 4*.

Se remarcă eficiențe aproximativ ridicate de îndepărtare a turbidității între 98-99 %, iar a încărcării organice de circa 70 %, pentru cei trei coagulanți luați în studiu (SA, PAC-1, PAC-2), dar dozele optime de coagulat pentru PAC-1, PAC-2, au fost mult mai mici decât în cazul SA, duble sau chiar triple față de cei prepolimerizați.

Experimentele de coagulare s-au desfășurat la pH-7, acesta fiind pH-ul optim pentru care Al_{13} are o capacitate de neutralizare ușor mai mare decât Al_{30} .

În schimb Al_{30} prezintă capacitatea de a forma flocoane mai stabile și mai mari, decât Al_{13} după cum rezultă și din imaginile SEM.

Rezultatele obținute figura 52 confirmă faptul că dozele de coagulanți sunt cele mai mici pentru apa de *tip 1* din *SET I* care au avut o concentrație de suspensii solide de 400 (mg/L), suspensii care determină înglobarea prin adsorbție a încărcării organice

Urmărind comparativ variația dozelor optime de coagulant în îndepărtarea turbidității respectiv a încărcării organice pe apele sintetice reziduale de *tip 1* din fiecare *SET* de determinări rezultă, în cazul coagulanților prehidrolizați PAC-1, PAC-2, sunt aproape în aceleași domenii cu mici variații pentru *SET III, IV*, care au încărcare organică mai mică. În schimb dozele de SA necesare sunt crescute față de dozele coagulanților prehidrolizați în toate situațiile.

CAPITOLUL 7

STUDII PRIVIND PROCESUL DE COAGULARE-FLOCULARE PENTRU ELIMINAREA COMPUȘILOR ORGANICI REFRACTARI, A SUPENSIILOR ȘI COLOIZILOR DIN APA REZIDUALĂ DE LA "S.C. PEHARTECH S.A.", PETREȘTI

7.1. Introducere

În ultimele decenii, fabricarea celulozei, a cunoscut o dezvoltare impetuoasă, determinată de creșterea intensă a consumului de hârtie. Celuloza este un produs tehnic deosebit de valoros care se obține din țesuturile vegetale prin diferite tratamente chimice și ea constituie materia de bază folosită la fabricarea hârtiei și cartonului.

Fabricarea celulozei este peste tot energointensivă și poluatoare. Energia electrică, gazul metan și lemnul, necesare fabricilor de celuloză sunt tot mai scumpe, iar investițiile cerute de Uniunea Europeană pentru reducerea poluării sunt multe, de aceea fabricile importante existente în România până în anii 90 și-au închis o parte bună din producție.

Investițiile în tehnologie sunt foarte mari și, de multe ori, peste posibilitățile financiare ale producătorilor. Deocamdată, nici o societate producătoare de celuloză nu se încadrează în limitele de poluare stabilite de Uniunea Europeană. Astfel a fost încheiat un acord cu Uniunea Europeană pentru ca fiecare producător să investească în reducerea poluării până în 2014, în funcție de profil și capacitate de producție. Azi în România se mai produce celuloză și hârtie dar la capacități mult mai mici comparative cu marile fabrici de producție din trecut [182-184].

7.2. Metode experimentale și materiale

Coagularea apei reziduale provenită de la „S.C. PEHARTECH S.A.” Petrești, județul Alba, s-a efectuat conform metodei „Jar-Test”.

Drept coagulanți ai procesului au fost utilizați sulfatul de aluminiu (SA), policlorură bazică de aluminiu PAC-1 și policlorură bazică de aluminiu PAC-2 [185-188].

7.2.1. Caracteristicile apei reziduale provenite de la „S.C. PEHARTECH S.A.”, Petrești

Apa reziduală provenită din industria celulozei și a hârtiei, de la „S.C. PEHARTECH S.A.” - Petrești din județul Alba, a prezentat variații mari în ceea ce privește compoziția ei. În compoziția apei se numără: încărcare organică foarte mare, turbiditatea ridicată, o cantitate foarte mare de materii solide în suspensii, prezența coloranților (o culoare roză), substanțe minerale (sulfat de sodiu, clorură de sodiu etc.), (tabelul 37).

Apa reziduală a fost supusă analizei fizico-chimice inițiale pentru parametrii urmăriți (încărcare organică exprimat prin CCO-Cr, suspensii solide, turbiditate).

Studiile de coagulare efectuate pe acest tip de apă reziduală a urmărit stabilirea dozelor de coagulare pentru cei trei coagulanți de aluminiu (SA, PAC-1, PAC-2), precum și gradul de eficiență al procesului (exprimat atât prin eficiența de îndepărtare a turbidității cât și a încărcării organice).

Tabelul 37. Valorile parametrilor caracteristici, a apei reziduale din industria celulozei și hârtiei „S.C. PEHARTECH S.A.”- Petrești, supusă procesului de coagulare.

Parametru	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
Val. Conc. inițiale	6,73	2285,00	3600	350	525

7.3. Rezultate experimentale obținute în procesul de coagulare

În tabelul 38 sunt prezentate rezultatele experimentale ale procesului de coagulare a apei reziduale pentru cele trei tipuri de coagulanți (SA, PAC-1, PAC-2).

Tabelul 38. Evoluția procesului de coagulare, din apa reziduală provenită de la fabrica de prelucrare a celulozei „S.C. PEHARTECH S.A.”; caracteristicile apei reziduale: 2285 mgO₂/L CCO-Cr; 3600 mg/Ls.s.; pH_i=6,73; Cloruri = 350mg/L; Sulfati = 524; Turb._i = 1180(NTU).

Coagulant	Nr. Probă	Doza coagulant (mgAl/L)	pH (unități de pH)	Turbiditate		Încărcarea organică	
				T (NTU)	Ef. de indep a Turb (%)	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	Ef. de indep CCO-Cr (%)
SA	0	0,00	7,20	990,00	16,10	1955,73	14,41
	1	2,00	7,21	640,00	45,76	1045,16	54,26
	2	6,00	7,15	180,00	84,74	613,75	73,14
	3	10,02	7,20	76,00	93,55	394,39	82,74
	4	50,10	7,22	37,00	96,86	195,37	91,45
	5	150,30	7,25	24,50	97,92	175,26	92,33
	6	200,40	7,10	20,00	98,31	174,35	92,37
	7	250,50	7,21	22,10	98,13	158,81	93,05
PAC-1	0	0,00	7,20	990,00	16,10	1955,73	14,41
	1	2,54	7,27	555,00	52,97	737,60	67,72

		Continuare tabel 38.					
	2	7,62	7,29	435,00	63,14	566,91	75,19
	3	10,16	7,33	320,00	72,88	413,13	81,92
	4	12,70	7,26	285,00	75,85	374,28	83,62
	5	20,32	7,38	49,50	95,81	214,56	90,61
	6	25,40	7,44	31,00	97,37	184,63	91,92
	7	35,56	7,43	36,50	96,91	180,97	92,08
PAC-2	0	0,00	7,20	990,00	16,10	1955,73	14,41
	1	2,52	7,21	467,00	60,42	671,10	70,63
	2	7,56	7,23	320,10	72,88	433,92	81,01
	3	10,08	7,20	145,00	87,71	366,97	83,94
	4	17,90	7,23	55,00	95,34	230,10	89,93
	5	25,20	7,25	53,00	95,51	223,24	90,23
	6	29,16	7,22	38,00	96,78	193,54	91,53
	7	35,28	7,20	23,50	98,01	161,78	92,92

Prelucrarea datelor experimentale obținute au permis reprezentarea în formă grafică a figurilor 53, 54, 55.

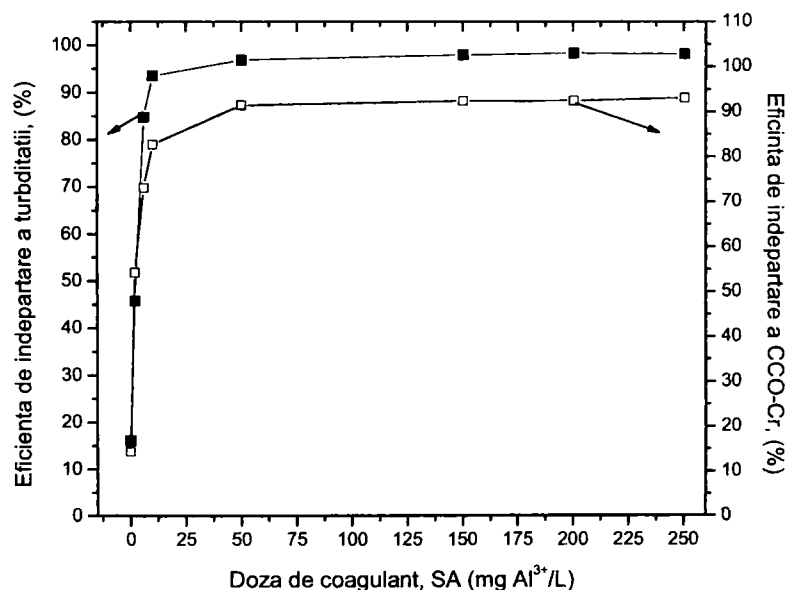


Figura 53. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității, și a încărcării organice la diferite doze de coagulant cu SA, pe apa reziduală provenită de la fabrica de prelucrare a hârtiei „S.C. PEHARTECH S.A.”- Petrești

În figurile 54, 55, sunt redate performanțele procesului de coagulare în ceea ce privește îndepărtarea turbidității și a încărcării organice, la coagulare policlorura bazică de aluminiu PAC-1 și policlorură bazică de aluminiu PAC-2.

Eficiențele de îndepărtare a parametrilor urmăriți încărcare organică și a turbidității, în funcție de dozele administrate au fost foarte ridicate.

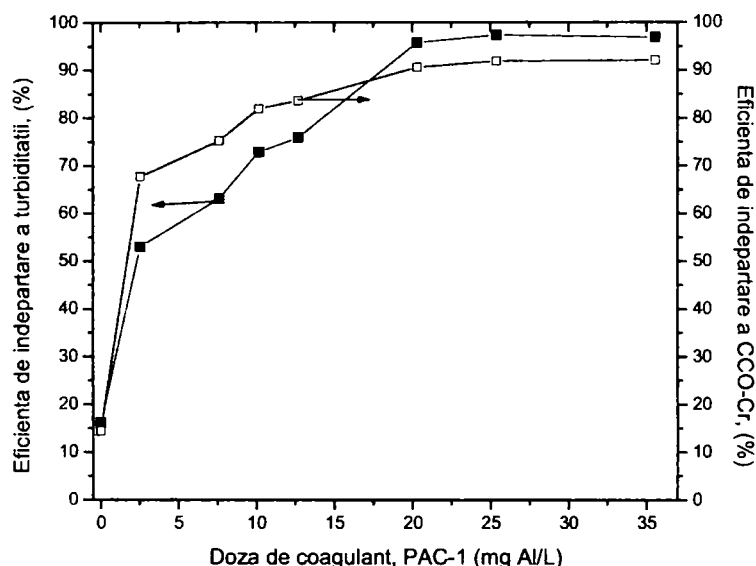


Figura 54. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității, și a încărcării organice la diferite doze de coagulant, cu PAC-1, pe apa reziduală provenită de la fabrica de prelucrare a hârtiei "S.C PEHARTECH S.A."- Petrești

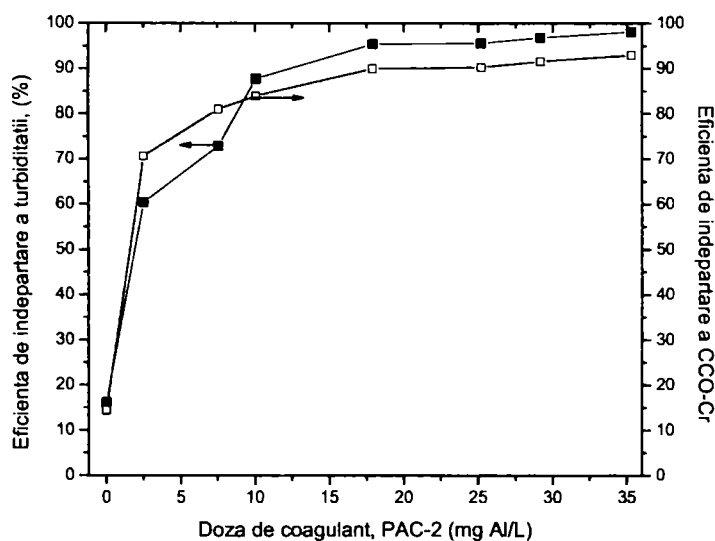


Figura 55. Performanțele procesului de coagulare pentru îndepărtarea turbidității, și a încărcării organice la diferite doze de coagulant cu PAC-2, pe apa reziduală provenită de la fabrica de prelucrare a hârtiei "S.C. PEHARTECH S.A."- Petrești

În tabelul 39, sunt prezentate valorile dozelor optime de îndepărtare a turbidității și a încărcării organice pentru cei trei coagulanți utilizați pe bază de aluminiu, pentru apa reziduală provenită din industria celulozei și hârtiei de la "S.C. PEHARTECH S.A."- Petrești, Alba.

Tabelul 39. Valorile dozelor optime de coagulant obținute în procesul de coagulare, pe apa reziduală din industria celulozei și hârtiei.

Apă reziduală "S.C. PEHARTECH S.A."- Petrești, Alba		
Coagulant	Doza optimă de coagulant (mg Al/L), pentru îndepărtare	
	Turbiditate	Înc. Organică
SA	12,50	22,50
PAC-1	6,70	9,00
PAC-2	5,55	6,95

În cadrul studiilor efectuate pe apa reziduală, provenită din industria celulozei și hârtiei, s-a urmărit eficiența procesului de coagulare, prin îndepărtarea turbidității și a materiilor organice, utilizând comparativ cei trei reactivi de coagulare pe bază de aluminiu, (SA; PAC-1; PAC-2). Eficiențele parametrilor urmăriți în procesul de coagulare au fost ridicate, pentru fiecare dintre acești coagulanți utilizați.

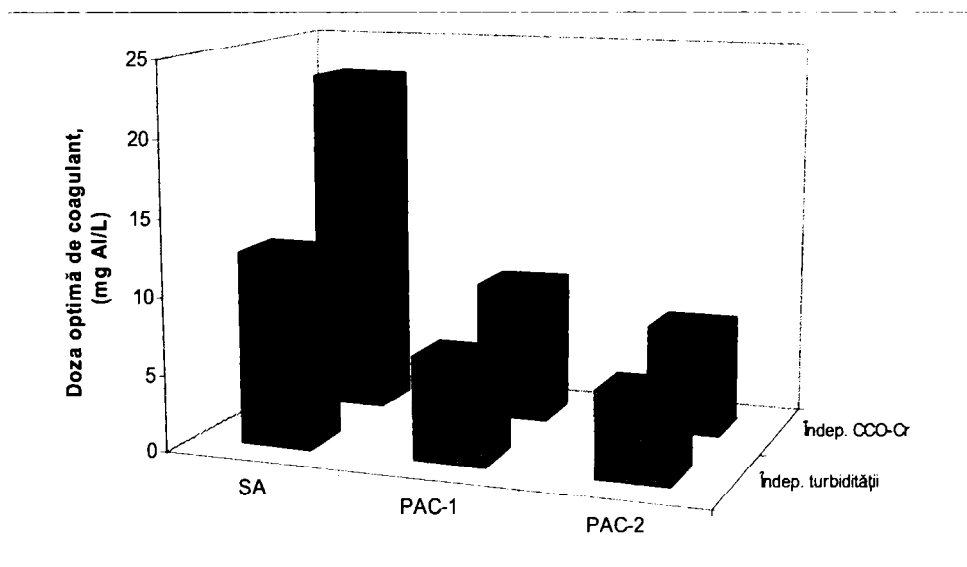


Figura 56. Variația dozelor optime de coagulant pe bază de aluminiu (SA, PAC-1, PAC-2) în îndepărtarea turbidității și a încărcării organice

În figura 56, sunt prezentate comparativ dozele optime stabilite experimental în laborator, pentru cei trei coagulanți, sulfat de aluminiu (SA), policlorura bazică de aluminiu PAC-1, și policlorura bazică de aluminiu PAC-2, pentru turbiditatea inițială a apei reziduale de 1180 NTU, și încărcarea organică de 2285 mgO₂/L CCO-Cr.

În condițiile de lucru studiate pe ape sintetice în cazul utilizării sulfatului de aluminiu ca și agent de coagulare, doza optimă a variat în domeniul 2,4-6,0 mg Al³⁺/L, iar pentru PAC-1 0,75-2,25mg Al/L, PAC-2 0,80-1,70 mg/L.

Se poate observa că dozele optime a agentului de coagulant ăncăz aplicării pe o apă reală au fost mari față de cele obținute pentru apa sintetică datorită încărcării mai ridicate a încărcării organice și a suspensiilor solide. Totuși

trebuie subliniat că eficiențele procesului au fost mult mai bune față de cele obținute pentru apele sintetice caracterizate prin încărcare mai scăzută.

Din cercetările efectuate reiese clar faptul că la utilizarea coagulanților prehidrolizați eficiențele sunt ridicate sau prezintă eficiență similară cu sulfatul de aluminiu dar la doze mult mai mici administrate apelor reziduale.

7.4. Concluzii parțiale

Studiile de coagulare a apei reziduale reale provenită din industria celulozei și hârtiei de la „S.C. PEHARTECH S.A.”- Petrești au fost realizate pentru cei trei coagulanți pe bază de aluminiu SA, PAC-1, PAC-2;

Caracteristicile apei reziduale provenită din industria celulozei și hârtiei sunt: încărcarea organică 2285 mg/L și suspensii solide 3600mg/L, respectiv turbiditate 1180 (NTU).

În cadrul studiilor efectuate pe apa reziduală, provenită din industria celulozei și hârtiei, „ S.C. PEHARTECH S.A.”, s-a urmărit eficiența procesului de coagulare, prin îndepărtarea turbidității și a materiilor organice, utilizând comparativ cei trei reactivi de coagulare pe bază de aluminiu, (SA; PAC-1; PAC-2). Eficiențele parametrilor urmăriți în procesul de coagulare au fost ridicate, pentru fiecare dintre acești coagulanți utilizați.

Se observă că în cazul utilizării sulfatului de aluminiu, valorile dozelor optime sunt cuprinse între 12,50 mg Al/L pentru îndepărtarea turbidității și 22,50 mg Al/L pentru îndepărtarea încărcării organice; aceste valori sunt mult mai mari (aproape duble) comparativ cu cele stabilite pentru policlorura bazică de aluminiu PAC-1, a căror valori au fost de 6,70 pentru îndepărtarea turbidității și 9,0 pentru îndepărtarea încărcării organice, iar în cazul policlorurii bazice de aluminiu PAC-2 dozele au valori cuprinse între 5,55 mg Al/L pentru îndepărtarea turbidității și 6,95 pentru îndepărtarea încărcării organice.

Din cercetările efectuate reiese clar faptul că la utilizarea coagulanților prehidrolizați, aceștia, sunt mult mai eficienți, sau au o eficiență similară cu sulfatul de aluminiu la doze de coagulare mult mai mici administrate apelor reziduale.

Din datele experimentale, cu privire la epurarea efluenților reziduali din industria celulozei și a hârtiei, rezultă că folosirea procesului de coagulare, ca o primă etapă a tratării chimice, asigură o îndepărtare a turbidității de până la 98% precum și o reducere a încărcării organice de până la 93%, în cazul dozelor ridicate de sulfat de aluminiu; iar în cazul policlorurii bazice de aluminiu PAC-1 asigură o îndepărtare a turbidității de 97,4%, și o reducere a încărcării organice de 92%; precum și în cazul policlorurii bazice de aluminiu PAC-2 ce asigură o îndepărtare a turbidității de 98%, și o reducere a încărcării organice de 93%;

Dozele reduse de policloruri bazice determină o reducere a consumului de reactiv, lucru care se reflectă în prețul apei.

Avantajele utilizării policlorurii bazice de aluminiu 1 și 2 pentru apa reziduală analizată:

- reacționează foarte repede cu apa;
- floculele formate sunt grele și se depun în timp foarte scurt;
- se obține o reducere foarte bună a materiilor organice;
- nu necesită adaos de polielectroliți;
- PAC-1 și PAC-2 corespund cerințelor europene.

CAPITOLUL 8

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND PROCESUL DE ELECTROFLOTOCOAGULARE PENTRU ELIMINAREA COMPUȘILOR ORGANICI REFRACTARI, A SUSPENSIILOR ȘI COLOIZILOR

8.1. Generalități

În procesul de electroflotocoagulare ca și procedeu de tratare a apelor, electrozii de fier și aluminiu sunt dizolvați prin electroliză, formând o serie de specii coagulante și hidroxizi metalici, care destabilizează și agregă particulele în suspensie, sau precipită și adsorb contaminanții dizolvați (de exemplu, substanțe organice dizolvate). În cursul acestui procedeu, dizolvarea anodului de metal este însoțită de degajarea hidrogenului la catod, bulele de hidrogen capturând și flotând solidele în suspensie formate, realizându-se astfel îndepărtarea contaminanților. Acest procedeu de electroflotocoagulare a fost raportat în comparație cu aplicarea procedurii de coagulare convențională aplicate pentru îndepărtarea consumului chimic de oxigen (CCO) și a solidelor în suspensie din efluenți [189-192].

8.2. Obiective

Obiectivele acestui studiu se referă la :

- evaluarea performanței tratării prin electroflotocoagulare a unor ape uzate sintetice care provine din industria celulozei și hârtiei
- stabilirea condițiilor de operare optime, astfel încât să se obțină un consum specific de energie scăzut pentru cea mai bună eficiență de îndepărtare a compusului organic și a suspensiilor solide.

8.3. Metode experimentale și materiale

8.3.1. Aparatură și materiale

În scopul elaborării acestui procedeu de electroflotocoagulare și a stabilirii condițiilor de operare, s-a utilizat o celula dreptunghiulară, confecționată din stiplax,

cu electrozi depuși pe fundul celulei, celula de electroliză cu electrozii utilizați (anod și catod) fiind prezentată în figura 57.

Anodul a fost confecționat din tabla de aluminiu de 2 mm având o suprafață activă de 78,9 cm². Înaintea fiecărei determinări suprafața anodului a fost activată mecanic prin șlefuire și chimic prin scufundarea anodului într-o baie hidroxid de sodiu (NaOH 10 %) timp de 1 minut activarea suprafeței prin degajarea bulelor de H₂, respectiv într-o baie de acid sulfuric (H₂SO₄ 10%) timp de 1 minut pentru neutralizarea mediului bazic. Catodul dispus deasupra anodului a fost construit din fire de oțel inoxidabil cu diametru de 1 mm. Raportul suprafețelor anod/catod a fost de 1,44. Distanța dintre anod și catod a fost asigurată de distanțier din stipler de 5 mm [193, 194].

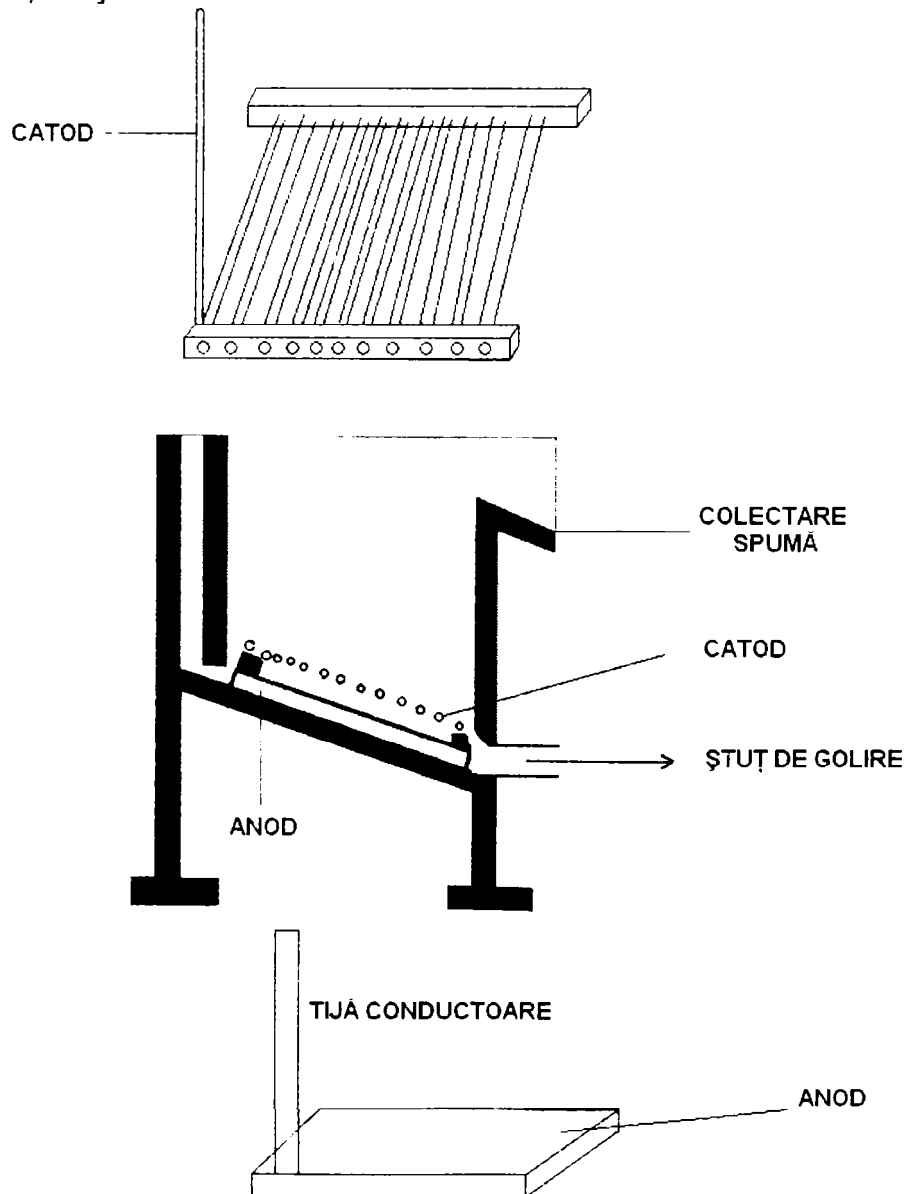


Figura 57. Construcția celulei de electroliză

Electroflotocoagularea s-a efectuat în regim staționar discontinuu, iar montajul corespunzător regimului de lucru galvanostatic este prezentat în figura 58, imaginea de ansamblu a instalației figura 59.

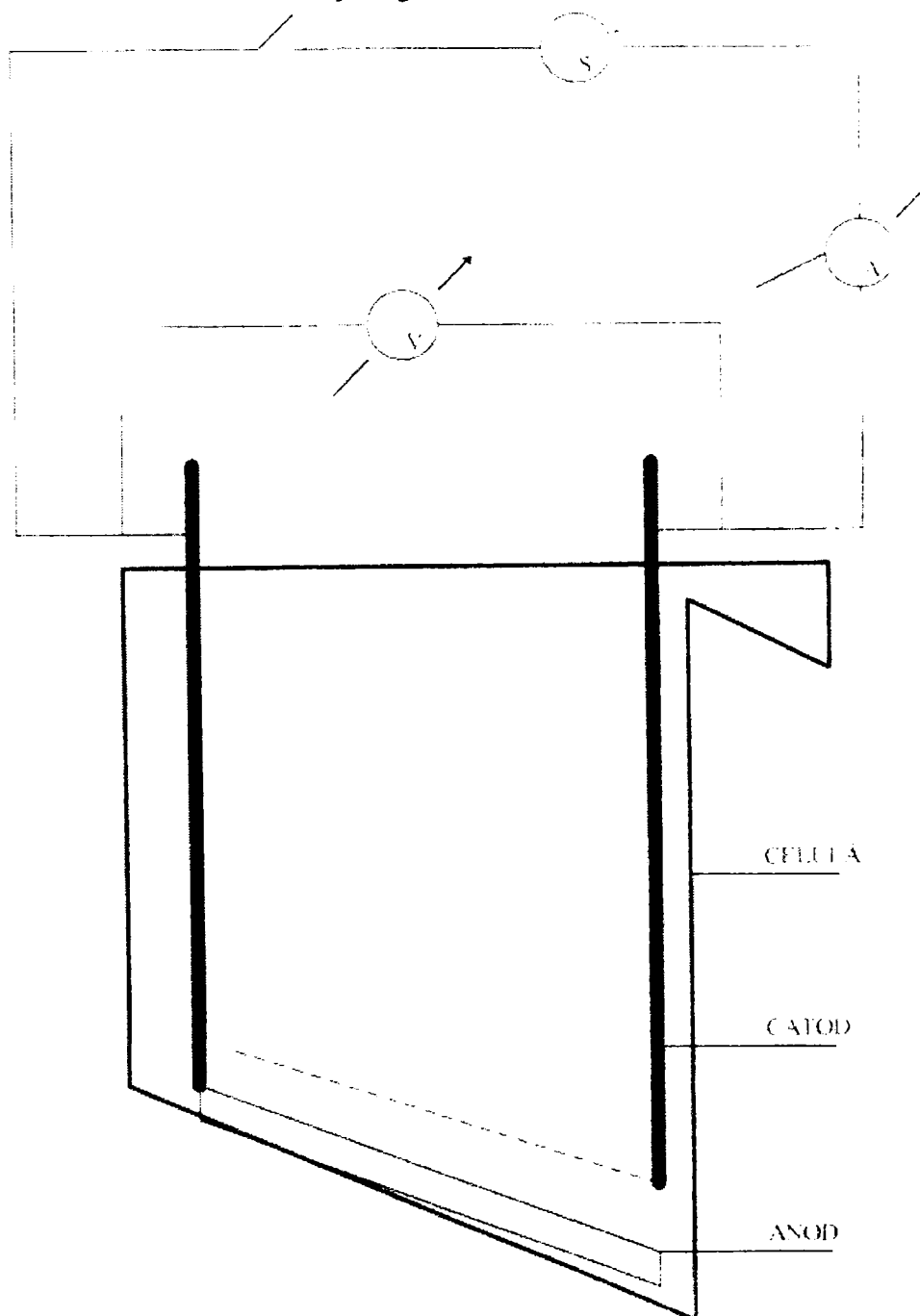


Figura 58. Montaj galvanostatic

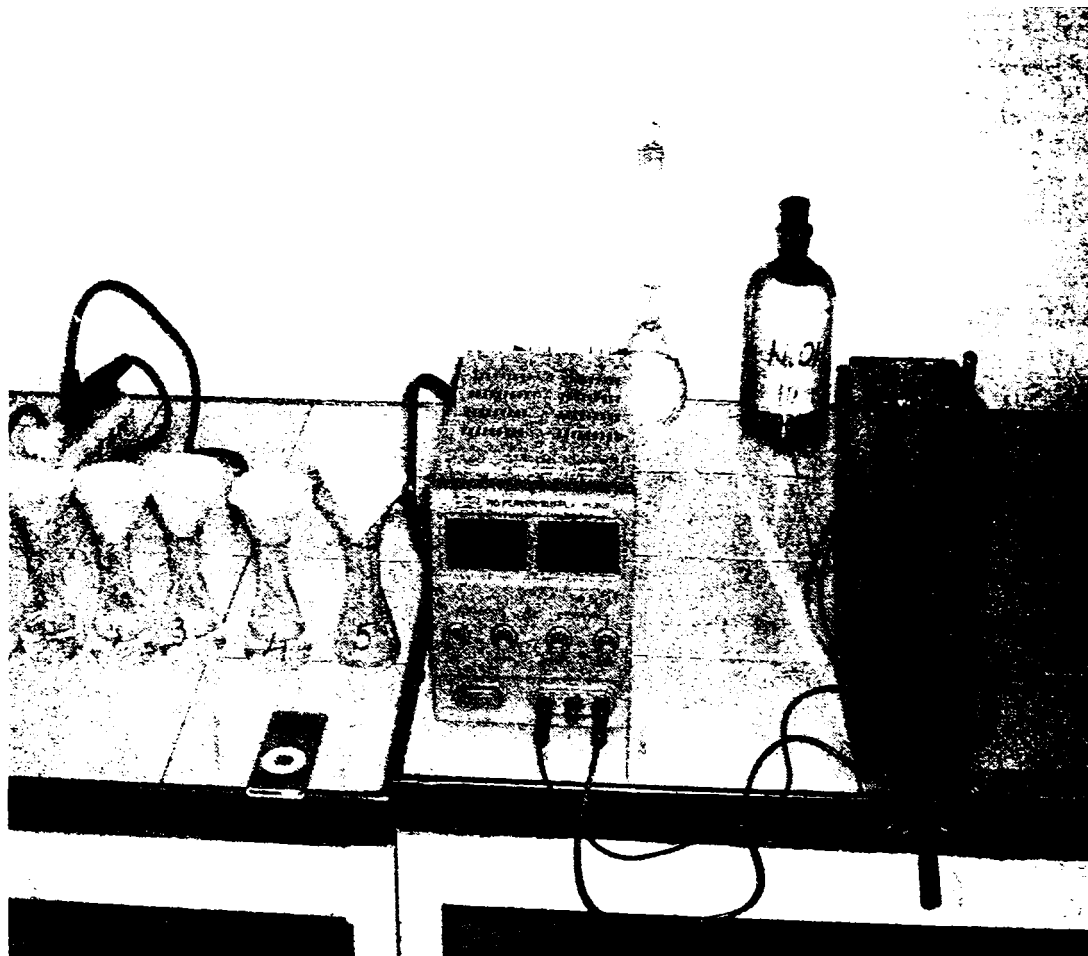


Figura 59. Imagina de ansamblu a instalației de electroflococoagulare, utilizată la tratarea apei uzate din industria celulozei și hârtiei; „S.C. PEHARTEC”- Petrești, jud. Alba

Curentul continuu necesar experimentării este dat de o sursă stabilizată. Montajul a mai cuprins un amperometru legat în serie și un voltmetru legat în paralel, care a dat posibilitatea urmării continue a curentului și a tensiunii din celulă.

Pentru a avea un control total asupra procesului, s-a urmărit continuu intensitatea curentului, I și tensiunea inițială, U_i și respectiv cea finală U_f , pe celulă în vederea consumurilor specifice de energie. Consumul specific de energie a fost raportat la 1 m^3 apă tratată, W [kWh/m^3]. Pentru diferite intensități de curent anodice, i_A , s-au luat probe la valori impuse ale cantității de electricitate (calculate anterior), Q , trecută prin celulă, controlabilă la rândul ei prin timpul de electroliză.

Determinarea pH-ului s-a efectuat utilizând un pH-metru „INOLAB” electronic cu un electrod de tip „Electrode SenTix41”.

Reactivii utilizați în prepararea apelor sintetice au fost:

Ftalatul acid de potasiu ($C_8H_5O_4K$), de puritate 99,5-100%, de tip RENAL, produs în Ungaria;

Bentonită utilizată în proces a fost sub formă de pulbere, provenită din cariera Aghireș, județul Cluj, (Bentonită de Aghireș);

Sulfatul de sodiu (Na_2SO_4) anhidru, de puritate de 99,0% de tip MERCK, produs în Germania;

Clorura de sodiu ($NaCl$) anhidru, de puritate 99,0-100%, de tip MERCK, produs în Germania.

Metodele de analiză ale parametrilor urmăriți sunt prezentate în tabelul 5.

8.3.2. Prepararea apelor sintetice

Studiile experimentale ale procesului de electroflotocoagulare sau efectuat pe ape sintetice preparate în laborator.

În prepararea apelor sintetice s-a avut în vedere compoziția apelor reziduale „reale” rezultate de la fabricarea celulozei și hârtiei.

La prepararea apelor reziduale, similare cu cele din industria celulozei și a hârtiei s-au folosit: bentonită, ftalat acid de potasiu, clorură de sodiu și sulfat de sodiu.

În tabelul 40, sunt prezentate caracteristicile inițiale ale probelor de apă reziduală sintetică, fiind alese pe baza variațiilor parametrilor corespunzători apelor reziduale rezultate în industria de celuloză și hârtie.

Tabelul 40. Caracteristicile apelor sintetice reziduale supuse procesului de electroflotocoagulare

Parametru	CCO-Cr (mgO_2/L)	s.s. (mg/L)	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
Domeniu de variație a concentrației	400-1000 (ftalat acid de K); $C_8H_5O_4K$	150-400 (bentonită de Aghireș)	250-1000 (NaCl)	250-1000 (Na_2SO_4)

Ecuatiile dreptelor de etalonare utilizate pentru determinarea parametrilor urmăriți suspensii solide, turbiditate și încărcare organică exprimate prin parametrul CCO-Cr, ce au stat la baza preparării apelor sintetice sunt:

- $y = 243.08 x + 23.04$, în care y reprezintă $mg O_2/dm^3$ și x reprezintă concentrația ftalatului acid de potasiu (mM), coeficient de corelare $R^2=0.9885$ pentru determinarea CCO;
- $y = 77.2 x + 5.29$, în care y reprezintă $mg s.s./dm^3$ și x reprezintă concentrația bentonitei (mg/dm^3), coeficient de corelare $R^2=0.9682$ pentru determinarea materiilor în suspensie.
- $y = 168,02x - 6,4692$; în care y reprezintă turbiditatea NTU și x reprezintă concentrația bentonitei în (g/L), iar coeficientul de corelare $R^2 = 0,9923$.

8.4. Rezultatele experimentale obținute în procesul de electroflotocoagulare

Pentru condițiile de electroliză prezentate în tabelul 41, s-a urmărit variația randamentului de dizolvare al aluminiului, prin modificarea masei anodului de aluminiu, determinată prin cântărirea acestuia înainte și după electroliză, ceea ce a dus la posibilitatea stabilirii dozelor de Al^{3+} în celula de electroflotocoagulare.

Randamentul de dizolvare s-a determinat prin raportul dintre cantitatea practică de aluminiu dizolvat, determinat prin cântărirea masei de electrod, înainte și după electroliză, și cantitatea teoretică de aluminiu care trebuie să se dizolve conform legii lui Faraday:

$$m_{teoretic} = \frac{A \cdot Q}{n \cdot F} \quad (8.1.)$$

- :A – masa atomică a metalului de electrod; kg/mol
- Q – cantitatea de curent ce trece în masa soluției în unitatea de timp (A·s) $Q = I \cdot t$ (8.2.)
- n – număr de electroni
- F – numărul lui Faraday, C/mol

Expresia randamentului de dizolvare:

$$\eta = \frac{G_{practic}}{G_{teoretic}} \cdot 100 \quad (8.3.)$$

Verificarea eficienței metodei de electroflotocoagulare s-a efectuat cu analiza soluției rezultate după electroliza, verificare încărcării organice în soluție. Determinarea încărcării organice a fost urmărită prin indicatorul CCO-Cr.

$$m_{teoretic} = \frac{27 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 3600}{3 \cdot 96500} = 3.36 \cdot 10^{-4} \text{ kg} = 0.336 \text{ g} \quad (8.4.)$$

$$\eta = \frac{46.5250 - 45.6968}{0.336} \cdot 100 = 246\% \quad (8.5.)$$

$$\eta = \frac{45.6968 - 45.0468}{0.336} \cdot 100 = \frac{0.65}{0.336} \cdot 100 = 193\% \quad (8.6.)$$

$$\eta = \frac{45.6970 - 45.1725}{0.336} \cdot 100 = \frac{0.5245}{0.336} \cdot 100 = 156\% \quad (8.7.)$$

Tabelul 41. Randamente de curent obținute pentru dizolvarea anodului de Al pentru

Se poate sublinia faptul că randamentele de dizolvare a aluminiului au fost supraFaradaice, comportare obișnuită pentru anodul de aluminiu, observându-se că pentru doza cea mai mare de aluminiu s-a obținut randament de îndepărtare a suspensiilor solide (s.s.) 100 % în timp ce pentru îndepărtarea încărcării organice cel mai bun randament de 68,42 % nu s-a obținut la cea mai ridicată doză de aluminiu.

Acest randament supraFaradaic, despre care se poate spune că este aparent, s-ar putea datora:

dizolvării filmelor de oxizi formate, într-un timp scurt;

extra sursa speciilor de aluminiu trivalent dizolvate, care ar trebui să devină mai puțin semnificativă cu creșterea timpului de electroliză;

densităților de curent aplicate ce ar putea fi datorate sumei proceselor de oxidare anodică și de reducere catodică;

starea de oxidare a aluminiului, ar putea fi mai mică decât cea prezentată în ecuația (8.4).

Principalele reacții care decurg în timpul electrolizei în condiții galvanostatice pot descrie dizolvarea activă a anodului (aluminiu), degajarea catodică a hidrogenului, o creștere a pH-ului și formarea unor specii de tip hidroxocomplecși ai aluminiului, astfel:

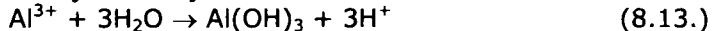
Reacții la anodul de aluminiu (Al) :



Reacții la catodul de inox:



Reacții în soluție:



Reacțiile concurente de reducere a oxigenului și de descărcare a hidrogenului duc la creșterea locală a pH-ului, îmbunătățind solubilitatea hidroxocomplecșilor de aluminiu, iar bulele de hidrogen îmbunătățesc dispersia speciilor Al (III) de la suprafața anodului. Prezența compusului organic și a materiilor în suspensie activează sau inhibă aceste procese de electrod, parțial prin adsorbția pe electrod și implicarea în formarea filmului de suprafață. De asemenea, prezența anionilor de tip clorură și sulfat (Cl^- , SO_4^{2-}) influențează dizolvarea aluminiului, cu implicații mai departe în procesul de electroflotocoagulare. [195-199]

În tabele sunt prezentate datele și rezultatele aplicării procesului de electroflotocoagulare în diferite condiții de lucru (concentrații inițiale diferite ale compusului organic exprimate prin parametru CCO, concentrații inițiale diferite ale s.s., concentrații inițiale diferite ale anionilor Cl^- , SO_4^{2-} , diferite densități de curent, diferite cantități de electricitate realizate prin variația timpilor de electroliză) [200]. De asemenea, sunt prezentate și rezultatele evaluării parametrilor de control ai procesului de electroflotocoagulare (eficiența de îndepărtare a încărcării organice exprimată prin parametrul CCO-Cr și a materiilor în suspensie, consum specific de energie electrică). Cantitatea de electricitate utilizată (sarcina electrică folosită) este exprimată în Ah/dm^3 pentru volume de 500 cm^3 . Eficiențele de proces în ceea ce privește îndepărtarea încărcării organice și a materiilor în suspensie prezentate în tabele, au valori cuprinse în domeniul 7,4-46,2 % pentru încărcarea organică și respectiv, 0-81,81% pentru suspensiile solide în suspensie [131-132].

Tabelul 42. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 1000 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 400 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4.14; i = 100 A/m²; T - 22 °C; 1000 mg/dm³ NaCl; 1000 mg/dm³ Na₂SO₄

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{sp} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep. CCO-Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	4,5	2,00	0,20	5,27	926,0	400	7,40	0,00
0,2	9,0	2,00	0,40	5,73	909,0	395	9,10	5,00
0,3	13,5	2,00	0,60	6,68	890,0	359,6	11,00	10,10
0,4	18,0	2,00	0,80	8,08	879,4	351,76	12,06	24,20
0,6	27,0	2,00	1,20	8,59	851,9	340,76	14,81	32,05
0,8	36,0	2,05	1,64	9,12	814,9	325,96	18,51	37,12
1,0	45,0	1,90	1,90	9,35	740,08	296,32	25,92	45,45
1,5	68,0	2,05	3,07	9,59	574,1	229,64	42,59	65,13
2,0	91,0	2,05	4,10	9,73	537,1	214,84	46,29	81,81

Q - cantitatea de electricitate; U - tensiunea pe celula; i - densitate de curent; W_{sp} - consum specific de energie electrica; pH_f - pH final, dupa tratare; V - volumul baii de electroliza; s.s.-materii in suspensie

Tabelul 43. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 1000 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 400 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4.14; i = 100 A/m²; T - 22 °C; 250 mg/dm³ NaCl; 250mg/dm³ Na₂SO₄

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{sp} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep. CCO-Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	4,5	4,45	0,44	4,95	1000,0	400,0	0,00	0
0,2	9,0	4,45	0,89	5,82	947,4	306,4	5,2	23,40
0,3	13,5	4,5	1,35	5,27	701,7	280,8	29,8	29,79
0,4	18,0	4,5	1,80	5,81	701,7	272,8	29,8	31,8
0,6	27,0	4,7	2,82	6,57	666,7	263,8	33,3	34,04
0,8	36,0	4,7	3,76	7,85	666,7	255,3	33,3	36,17
1,0	45,0	4,8	4,8	8,98	614,0	221,6	38,6	44,6

Tabelul 44. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocogulare; 1000 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 400 mg/dm³ s.s.; pH_i = 3,8; i = 100 A/m²; T - 22 °C; 1000 mg/dm³ NaCl; 500 mg/dm³ Na₂SO₄

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{sp} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep. CCO-Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	4,5	2,25	0,22	4,78	892,9	400,0	10,71	0,0
0,2	9,0	2,25	0,45	5,10	850,0	369,4	15,0	7,6
0,3	13,5	2,15	0,64	5,94	750,0	341,6	25,0	14,6
0,4	18,0	2,1	0,84	6,76	730,0	319,6	27,0	20,1
0,6	27,0	2,15	1,29	8,11	710,0	292,0	29,0	27,0
0,8	36,0	2,15	1,72	8,56	679,0	263,6	32,1	34,1
1,0	45,0	2,1	2,10	8,75	670,0	236,0	33,0	41,0
1,5	68,0	2,05	2,87	9,47	660,0	200,0	34,0	50,0
2,0	91,0	2,05	4,10	9,57	643,0	126,8	35,7	68,3

Tabelul 45. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocogulare; 1000 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 400 mg/dm³ s.s.; pH_i = 3,8; i = 100 A/m²; T - 22 °C; 1000 mg/dm³ NaCl; 250 mg/dm³ Na₂SO₄

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{sp} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep. CCO- Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	4,5	2,25	0,22	5,22	926,0	390,5	7,4	2,38
0,2	9,0	2,15	0,43	5,45	910,0	376,0	9,0	6,00
0,3	13,5	2,15	0,64	6,25	890,0	352,4	11,0	11,90
0,4	18,0	2,15	0,86	7,97	880,0	316,0	12,0	21,00
0,6	27,0	2,15	1,29	8,64	852,0	272,0	14,8	32,00
0,8	36,0	2,15	1,72	8,74	815,0	238,1	18,5	40,47
1,0	45,0	2,15	2,15	8,62	741,0	196,0	25,9	51,00
1,5	68,0	2,05	2,87	9,16	574,0	152,0	42,6	62,00
2,0	91,0	2,10	4,20	9,37	537,0	104,8	46,3	73,80

Tabelul 46. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 1000 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 400 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4.27; i = 100 A/m²; T - 22 °C; 250 mg/dm³ NaCl; 1000 mg/dm³ Na₂SO₄

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{sp} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep. CCO-Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	4,5	2,6	0,26	5,12	892,9	400,0	10,71	0,0
0,2	9,0	2,6	0,52	5,35	850,0	369,6	15,00	7,6
0,3	13,5	2,5	0,75	5,65	750,0	300,0	25,00	14,6
0,4	18,0	2,5	1,0	6,11	730,0	292,0	27,00	20,1
0,6	27,0	2,5	1,5	6,43	710,0	284,0	29,00	27,0
0,8	36,0	2,5	2,0	8,85	678,6	271,4	32,14	34,15
1,0	45,0	2,5	2,5	9,00	670,0	268,0	33,00	41,0
1,5	68,0	2,6	3,6	9,58	660,0	264,0	34,00	50,0
2,0	91,0	3,6	7,2	9,80	642,9	257,1	35,71	68,2

Tabelul 47. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 1000 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 400 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4.14; i = 200 A/m²; T - 22 °C; 1000 mg/dm³ NaCl; 1000 mg/dm³ Na₂SO₄

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{sp} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep. CCO-Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	2,25	3,10	0,31	4,69	1000,0	389,6	0,00	2,60
0,2	4,50	3,10	0,62	4,64	888,9	355,5	11,11	19,80
0,3	6,60	3,10	0,93	4,88	850,0	340,0	15,00	41,20
0,4	9,00	3,05	1,22	5,82	796,3	318,5	20,37	52,27
0,6	13,50	2,95	1,77	6,34	740,8	296,3	25,92	54,30
0,8	18,00	3,05	2,44	7,83	703,8	281,5	29,62	58,20
1,0	22,50	3,05	3,05	8,28	666,7	266,6	33,33	61,36
1,5	34,00	3,05	4,27	9,75	598,0	239,2	40,20	73,40
2,0	45,50	3,05	6,10	9,77	593,4	215,2	46,20	79,54

Tabelul 48. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 1000 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 400 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4.14; i = 150 A/m²; T - 22 °C; 1000 mg/dm³ NaCl; 1000 mg/dm³ Na₂SO₄.

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{sp} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep. CCO-Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	3,0	2,8	0,28	5,26	945,7	390,2	5,43	2,43
0,2	6,0	2,7	0,54	5,42	880,0	378,4	12,00	5,40
0,3	9,0	2,7	0,81	5,33	800,0	370,7	20,00	7,31
0,4	12,0	2,8	1,12	4,64	710,0	322,8	29,00	19,30
0,6	18,0	2,8	1,68	4,98	650,0	275,2	35,00	31,20
0,8	24,0	2,8	2,24	5,01	571,5	240,0	42,85	41,46
1,0	30,0	2,7	2,70	6,23	570,0	234,1	43,20	51,30
1,5	46,0	2,7	3,78	8,81	565,6	143,2	44,10	64,20
2,0	60,6	2,8	5,60	9,72	528,0	170,0	46,43	80,10

Tabelul 49. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 1013,2 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 440 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4.14; i = 50 A/m²; T - 22 °C; 1000 mg/dm³ NaCl; 1000 mg/dm³ Na₂SO₄.

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{sp} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep CCO-Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	9	1,4	0,14	5,09	903,3	400,0	9,67	0,0
0,2	18	1,4	0,28	5,10	844,0	384,0	15,60	4,0
0,3	27	1,4	0,42	5,40	799,1	360,0	20,09	10,0
0,4	36	1,4	0,56	7,14	748,0	337,6	25,20	15,6
0,6	55	1,3	0,78	8,09	729,6	298,4	27,04	25,4
0,8	73	1,3	1,04	9,62	688,0	240,0	31,20	40,0
1,0	91	1,3	1,30	9,94	660,0	216,0	34,00	46,0
1,5	136	1,5	2,25	10,36	618,0	188,0	38,20	53,0
2,0	181	1,5	3,00	10,37	590,7	160,0	40,93	60,0

Tabelul 50. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 700 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 250 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4,5; i = 100 A/m²; T - 22 °C; 1000 mg/dm³ NaCl; 1000 mg/dm³ Na₂SO₄

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{ep} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep. CCO-Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	4,5	2,2	0,22	6,98	678,3	125,0	3,1	50,0
0,2	9,0	2,1	0,42	7,67	630,0	100,0	10,0	60,0
0,3	13,5	2,1	0,63	8,14	567,0	45,5	19,0	81,8
0,4	18,0	2,1	0,84	8,47	525,0	25,0	25,0	90,0
0,6	27,0	2,1	1,26	8,87	490,0	5,0	30,0	98,0
0,8	36,0	2,1	1,68	9,65	445,2	-	36,4	100,0
1,0	45,0	2,2	2,20	9,96	420,0	-	40,0	100,0
1,5	68,0	3,7	5,55	10,3 7	385,0	-	45,0	100,0
2,0	91,0	6,8	13,6	10,3 7	360,5	-	48,5	100,0

Tabelul 51. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 700 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 250 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4.2; i = 100 A/m²; T - 22 °C; 250 mg/dm³ NaCl; 250 mg/dm³ Na₂SO₄.

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{ep} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep. CO- Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	4,5	4,2	0,42	5,40	623,0	202,4	11,0	19,0
0,2	9,0	4,2	0,84	6,38	595,0	125,0	15,0	50,0
0,3	13,5	4,2	1,26	7,80	567,0	35,7	19,0	85,7
0,4	18,0	4,2	1,68	6,74	532,0	5,0	24,0	98,0
0,6	27,0	4,2	2,52	8,92	511,0	-	27,0	100,0
0,8	36,0	4,2	3,52	9,27	483,0	-	31,0	100,0
1,0	45,0	5,0	5,00	9,37	427,0	-	39,0	100,0
1,5	68,0	12,4	18,60	10,0 2	399,0	-	43,0	100,0
2,0	91,0	17,3	34,60	10,0 5	369,60	-	47,2	100,0

Tabelul 52. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 700 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 250 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4.45; i = 100 A/m²; T - 22 °C; 1000 mg/dm³ NaCl; 250 mg/dm³ Na₂SO₄.

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{sp} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep.CCO -Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	4,5	2,5	0,25	5,44	660,0	47,6	5,7	80,9
0,2	9,0	2,4	0,48	6,49	645,4	12,5	7,8	95,0
0,3	13,5	2,3	0,69	7,58	630,0	-	10,0	100,0
0,4	18,0	2,4	0,96	8,46	560,0	-	20,0	100,0
0,6	27,0	2,2	1,32	9,71	476,0	-	32,0	100,0
0,8	36,0	2,2	1,76	9,98	420,0	-	40,0	100,0
1,0	45,0	2,3	2,30	10,14	399,0	-	43,0	100,0
1,5	68,0	3,1	4,65	10,33	371,0	-	47,0	100,0
2,0	91,0	5,4	11,00	10,48	340,0	-	51,4	100,0

Tabelul 53. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 700 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 250 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4,5; i = 100 A/m²; T - 22 °C; 250 mg/dm³ NaCl; 1000 mg/dm³ Na₂SO₄.

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{sp} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep. CCO-Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	4,5	3,0	0,30	5,75	657,6	140	6,06	44,0
0,2	9,0	2,9	0,58	7,14	651	95	7,00	62,0
0,3	13,5	2,9	0,87	7,61	637	37	9,00	85,2
0,4	18,0	2,9	1,16	7,72	616	25	12,00	99,0
0,6	27,0	3,0	1,80	8,20	595	-	15,00	100,0
0,8	36,0	3,3	2,64	8,41	579,6	-	17,20	100,0
1,0	45,0	5,0	5,00	8,64	559,3	-	20,10	100,0
1,5	68,0	10,9	16,35	9,65	515,2	-	26,40	100,0
2,0	91,0	15,6	31,20	9,10	487,9	-	30,30	100,0

Tabelul 54. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 430 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 410 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4,9; i = 100 A/m²; T - 22 °C; 1000 mg/dm³ NaCl; 1000 mg/dm³ Na₂SO₄.

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{sp} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep. CCO-Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	4,5	2,4	0,24	7,42	371,4	318,9	13,6	46,6
0,2	9,0	2,4	0,48	7,66	365,5	191,9	15,0	53,2
0,3	13,5	2,4	0,72	7,72	351,8	136,9	18,2	66,6
0,4	18,0	2,4	0,96	8,30	335,4	113,6	22,0	72,3
0,6	27,0	2,3	1,38	8,58	326,8	81,2	24,0	80,2
0,8	36,0	2,4	1,92	8,90	301,0	45,6	30,0	88,9
1,0	45,0	2,6	2,6	9,67	275,2	45,6	36,0	88,9
1,5	68,0	3,0	4,5	10,23	258,0	45,6	40,0	88,9
2,0	91,0	5,0	10,0	9,88	234,5	45,6	45,5	88,9

Tabelul 55. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 430 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 410 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4,7; i = 200 A/m²; T - 22 °C; 1000 mg/dm³ NaCl; 1000 mg/dm³ Na₂SO₄.

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{sp} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep. CCO-Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	4,5	4,6	0,46	8,71	430,0	279,6	0,0	31,8
0,2	9,0	4,4	0,88	9,10	348,3	235,3	19,0	42,6
0,3	13,5	4,4	1,32	9,24	271,6	177,0	36,8	56,8
0,4	18,0	4,4	1,76	9,17	266,6	167,3	38,0	59,2
0,6	27,0	4,3	2,58	9,34	249,4	150,9	42,0	63,2
0,8	36,0	4,4	3,52	9,56	223,6	130,5	48,0	68,2
1,0	45,0	4,1	4,10	9,92	206,4	97,6	52,0	76,2
1,5	68,0	4,4	6,20	9,95	172,0	47,9	60,0	88,3
2,0	91,0	9,4	18,80	10,56	119,5	18,6	68,4	95,4

Tabelul 56. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 387,2 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 150 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4,95; i = 100 A/m²; T - 22 °C; 1000 mg/dm³ NaCl; 1000 mg/dm³ Na₂SO₄.

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{sp} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep. CCO-Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	4,5	2,1	0,30	8,24	387,20	-	0,0	100
0,2	9,0	2,1	0,60	8,82	377,52	-	2,5	100
0,3	13,5	2,1	0,90	9,12	369,77	-	4,5	100
0,4	18,0	2,0	1,24	9,23	365,90	-	5,5	100
0,6	27,0	2,0	2,04	9,39	362,00	-	6,5	100
0,8	36,0	2,0	3,36	9,58	354,30	-	8,5	100
1,0	45,0	2,0	5,90	9,74	339,90	-	12,2	100
1,5	68,0	2,1	16,5	10,00	319,40	-	17,5	100
2,0	91,0	3,7	40,0	10,17	299,20	-	22,7	100

Tabelul 57. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 387,2 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 110 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4.31; i = 100 A/m²; T - 22 °C; 250 mg/dm³ NaCl; 250 mg/dm³ Na₂SO₄.

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{sp} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep. CCO-Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	4,5	4,5	0,45	5,17	370,5	-	4,30	100
0,2	9,0	4,5	0,90	6,27	364,7	-	5,80	100
0,3	13,5	4,5	1,35	6,60	362,0	-	6,50	100
0,4	18,0	4,7	1,88	7,83	355,4	-	8,20	100
0,6	27,0	4,7	2,82	8,72	347,7	-	10,20	100
0,8	36,0	5	4,00	9,15	336,7	-	13,04	100
1,0	45,0	5,9	5,90	9,29	303,9	-	21,50	100
1,5	68,0	10,4	15,60	9,64	255,5	-	34,00	100
2,0	91,0	14,3	28,60	9,59	211,2	-	47,82	100

Tabelul 58. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 387,2 mg O₂/dm³ CCO-Cr; 110 mg/dm³ s.s.; pH_i = 4,31; i = 100 A/m²; T - 22 °C; 1000 mg/dm³ NaCl; 250 mg/dm³ Na₂SO₄.

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{sp} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep. CCO-Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	4,5	2,2	0,22	5,17	387,2	-	0,00	100
0,2	9,0	2,2	0,44	6,28	365,5	-	5,60	100
0,3	13,5	2,2	0,66	6,60	334,4	-	13,76	100
0,4	18,0	2,2	0,88	7,83	328,3	-	15,20	100
0,6	27,0	2,2	1,32	8,72	321,4	-	17,00	100
0,8	36,0	2,2	1,76	9,15	316,8	-	18,30	100
1,0	45,0	2,2	2,20	9,29	300,1	-	22,50	100
1,5	68,0	2,2	3,30	9,65	285,4	-	26,30	100
2,0	91,0	3,3	6,60	9,59	264,0	-	31,92	100

Tabelul 59. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare; 387,2 mg O₂/dm³ COO-Cr; 110 mg/dm³ s.s.; pH_i 5.03; i=100 A/m²; T 22 °C; 250 mg/dm³ NaCl; 1000 mg/dm³ Na₂SO₄.

Q/V (Ah/L)	t (min.)	U (V)	W _{sp} (kWh/m ³)	pH	CCO-Cr (mgO ₂ /L)	s.s. (mg/L)	Ef. de indep. CCO-Cr (%)	Ef. de indep a s.s. (%)
0,1	4,5	3,0	0,21	6,51	369,6	-	4,54	100
0,2	9,0	3,0	0,42	8,66	354,3	-	8,50	100
0,3	13,5	3,0	0,63	8,97	334,4	-	13,64	100
0,4	18,0	3,1	0,80	9,43	328,1	-	15,20	100
0,6	27,0	3,4	1,20	9,70	315,6	-	18,50	100
0,8	36,0	4,2	1,60	9,98	299,2	-	22,73	100
1,0	45,0	5,9	2,00	10,03	266,4	-	31,20	100
1,5	68,0	11,0	3,15	10,10	237,7	-	38,60	100
2,0	91,0	20,0	7,40	9,96	211,2	-	45,46	100

Figurile 60 și 61 arată performanțele procesului de electroflotocoagulare în ceea ce privește îndepărtarea încărcării organice exprimată prin parametrul CCO-Cr și îndepărtarea materiilor în suspensie, pentru concentrații diferite ale anionilor clorură și sulfat (Cl^- , SO_4^{2-}), ale căror valori au fost alese în domeniul care se regăsește de obicei în apele reziduale reale rezultate din industria celulozei și hârtiei. Se observă că eficiențele cele mai ridicate pentru ambii indicatori au fost atinse pentru cantitatea de electricitate de 2 Ah/dm^3 în prezența $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ NaCl}$ și $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$. O explicație a acestui rezultat ar putea fi faptul că deși prezența ionului SO_4^{2-} de regulă inhibă dizolvarea aluminiului, totuși în prezența ionului Cl^- , acest proces este activat [131-132].

Deși, dizolvarea anodului de aluminiu decurge cu o eficiență de curent supraFaradaică fenomenul de pasivare care ar afecta dizolvarea anodică ar putea decurge datorită procesului de adsorbție/precipitare care decurge la anod.

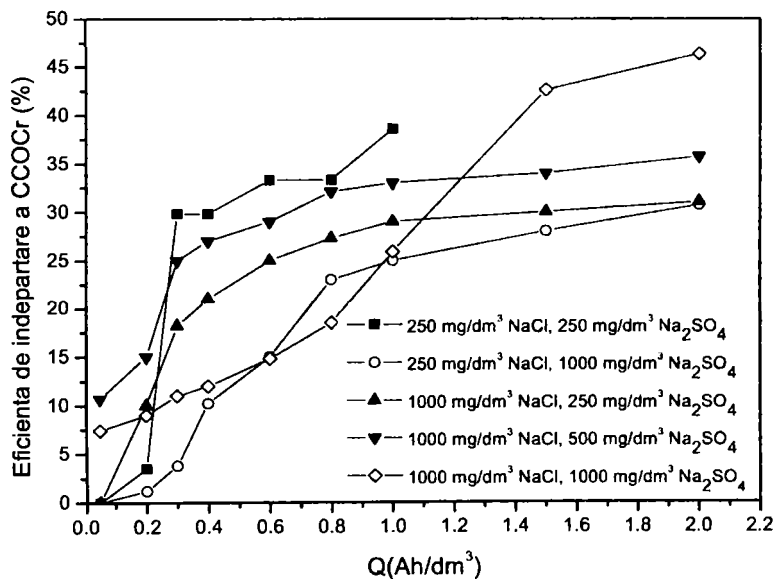


Figura 60. Influența concentrației anionilor Cl^- și SO_4^{2-} asupra îndepărtării încărcării organice; $i=100 \text{ A/m}^2$, $\text{pH}=4$; $\text{CCOCr}_i=1000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; $s.s. =400 \text{ mg/dm}^3$

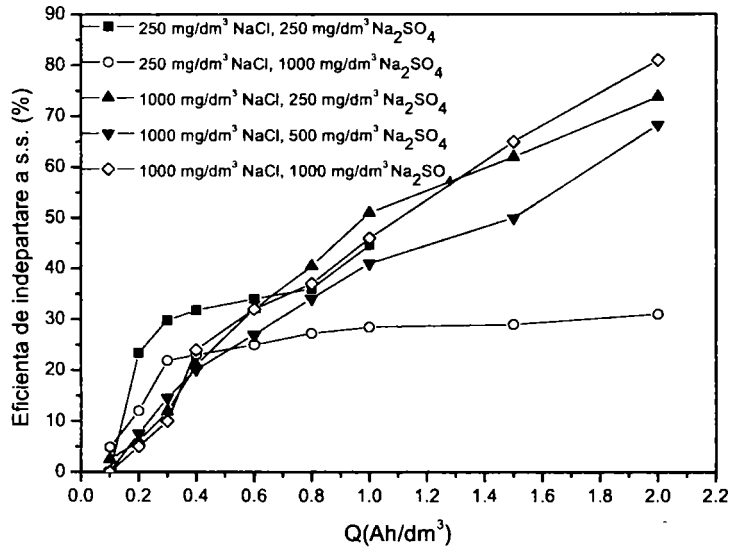


Figura 61. Influența concentrației anionilor Cl^- și SO_4^{2-} asupra îndepărtării materiilor în suspensie; $i=100 \text{ A/m}^2$, $\text{pH}=4$; $\text{CCO-Cr}_i=1000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; $s.s. =400 \text{ mg/dm}^3$

Figura 62 prezintă variația consumului specific de energie cu concentrația anionilor Cl^- și SO_4^{2-} , subliniindu-se faptul că la concentrații de $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ NaCl}$ și $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ s-au obținut cel mai mic consum de energie, ceea ce duce la alegerea acestor condiții ca și condiții optime de lucru.

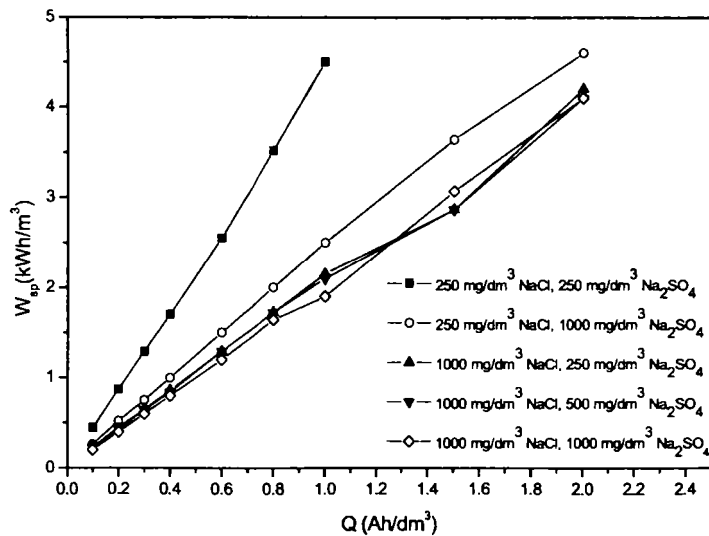


Figura 62. Variația consumului specific de energie electrică cu concentrația anionilor Cl^- și SO_4^{2-} ; $i=100 \text{ A/m}^2$, $\text{pH}=4$; $\text{CCO-Cr}_i=1000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; $s.s. =400 \text{ mg/dm}^3$

În figura 63 sunt arătate influențele densității de curent asupra performanțelor procesului de electroflotocoagulare. În aceste condiții de concentrații inițiale de poluant organic și în prezența concentrației anionilor stabilită mai sus ($1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ NaCl}$ și $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$) cele mai bune rezultate din punct de vedere al eficienței de îndepărtare a încărcării organice, s-au obținut la 150 A/m^2 , cel mai mic consum specific de energie obținându-se la 50 A/m^2 . În ceea ce privește eficiența de îndepărtare a materiilor în suspensie, cel mai bun rezultat s-a obținut pentru densitatea de curent de 200 A/m^2 (figura 64).

În continuare, în scopul aplicabilității practice a acestui procedeu s-au ales diferite concentrații inițiale de încărcare organică și suspensii solide, urmărindu-se atât influența anionilor Cl^- și SO_4^{2-} cât și densitățile de curent.

Pentru toate valorile concentrațiilor inițiale de poluant organic și materii în suspensie, rezultatele cele mai bune s-au obținut pentru concentrațiile anionilor de $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ NaCl}$ și $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (figuri 65, 66, 67, 68). Pentru concentrația inițială a materiilor în suspensie de 250 mg/dm^3 s-au obținut rezultate foarte bune privind eficiența de îndepărtare a s.s. La valori ale cantității de electricitate de $0,14 \text{ Ah}$ s-au atins deja eficiențe de 100% , consumul specific de energie fiind foarte mic (figura 69, tabel 55).

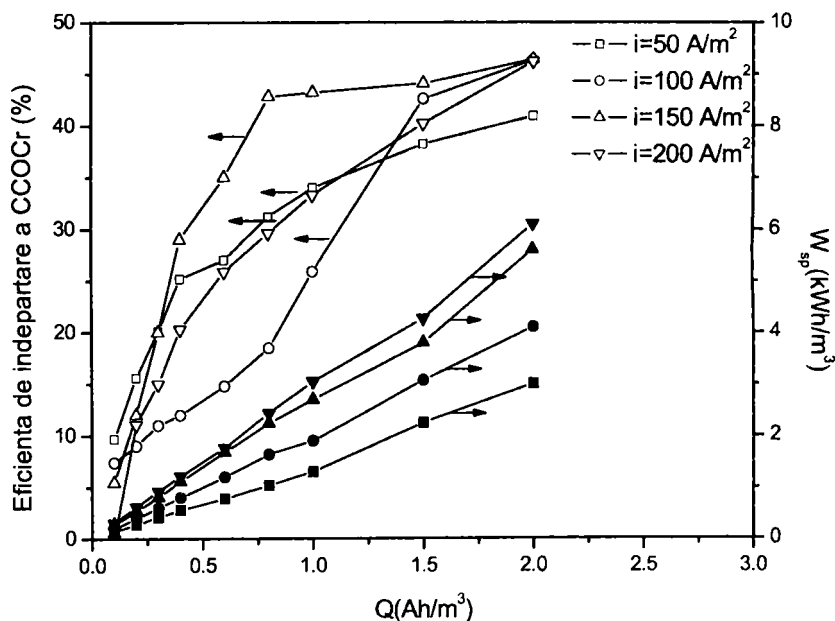


Figura 63. Performanțele procesului de electroflotocoagulare pentru îndepărtarea încărcării organice la diferite densități de curent; $\text{pH}=4$; $\text{CCOCr}_i=1000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; s.s. = 400 mg/dm^3 ; $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ Cl}^-$; $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ SO}_4^{2-}$.

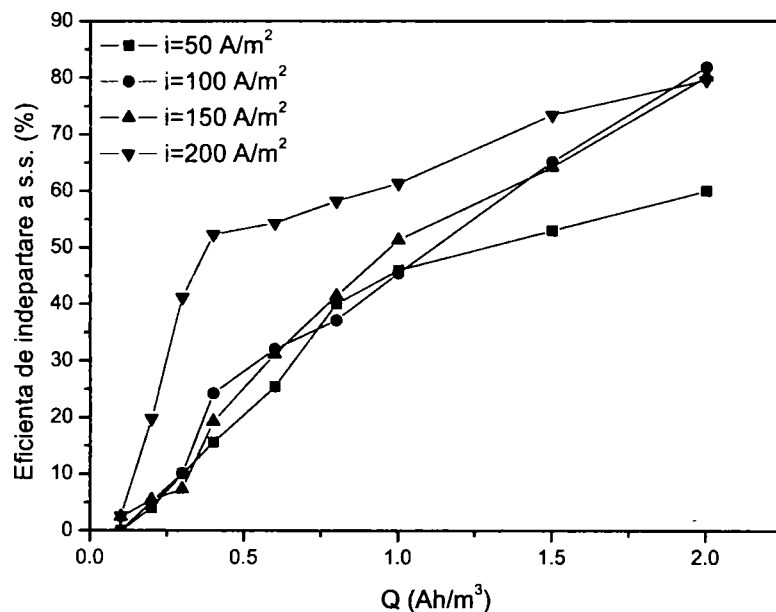


Figura 64. Performanțele procesului de electroflotocoagulare pentru îndepărtarea materiilor în suspensie la diferite densități de curent

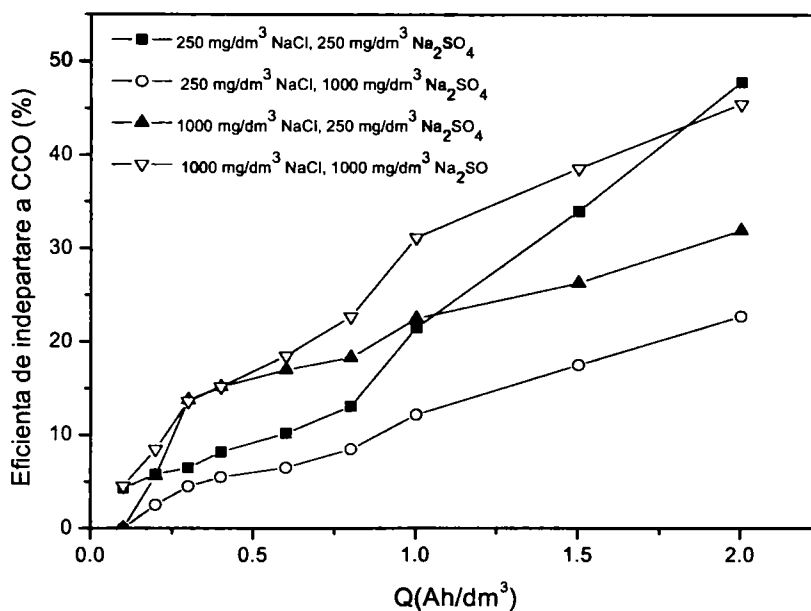


Figura 65. Influența concentrației anionilor Cl⁻ și SO₄²⁻ asupra îndepărtării încărcării organice; $i = 100 \text{ A/m}^2$, $\text{pH} = 4$; $\text{CCO-Cr}_i = 387,2 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; $\text{s.s.} = 110 \text{ mg/dm}^3$

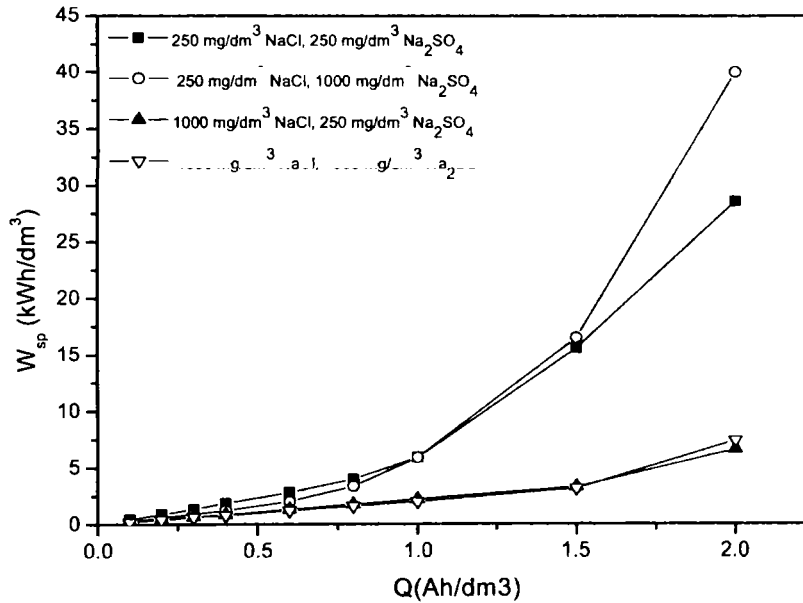


Figura 66. Variația consumului specific de energie electrică cu concentrația anionilor Cl^- și SO_4^{2-} ; $i=100 A/m^2$, $pH=4$; $CCO-Cr_i=387,2 mg O_2/dm^3$; $s.s. = 110 mg/dm^3$

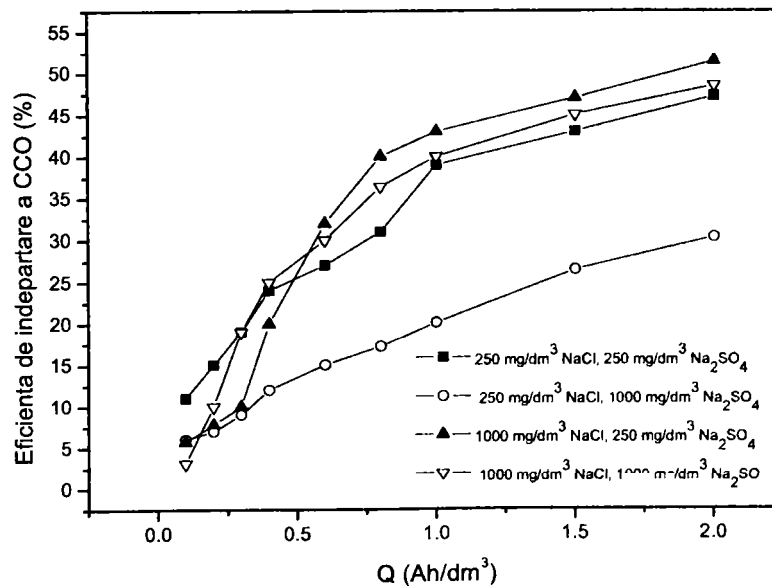


Figura 67. Influența concentrației anionilor Cl^- și SO_4^{2-} asupra îndepărtării $CCO-Cr$; $i=100 A/m^2$, $pH = 4$; $CCO-Cr_i = 700 mg O_2/dm^3$; $s.s. = 250 mg/dm^3$

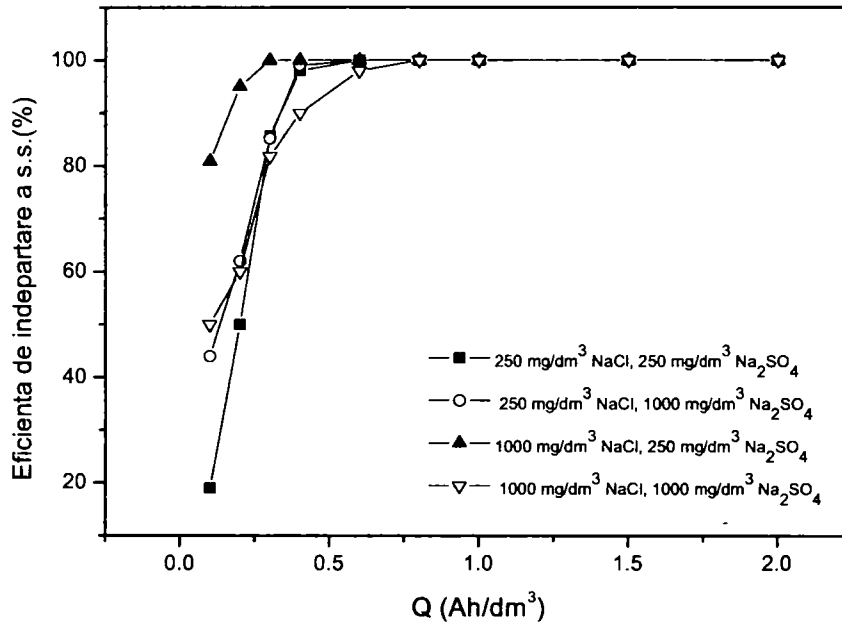


Figura 68. Influența concentrației anionilor Cl^- și SO_4^{2-} asupra îndepărtării materiilor în suspensii; $i=100 A/m^2$, $pH=4$; $CCO-Cr_i=700 mg O_2/dm^3$; $s.s.=250 mg/dm^3$

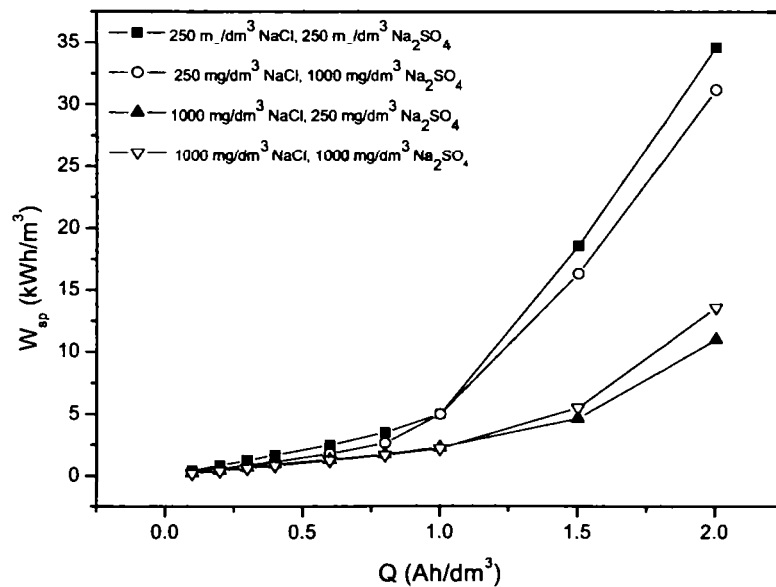


Figura 69. Variația consumului specific de energie electrică cu concentrația anionilor Cl^- și SO_4^{2-} ; $i=100 A/m^2$, $pH=4$; $CCO-Cr_i=750 mg O_2/dm^3$; $s.s.=250 mg/dm^3$

Figurile 70, 71, 72 și 73 prezintă rezultatele obținute pentru concentrațiile inițiale de $\text{CCO-Cr}_i = 430 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; s.s. = $450 \text{ mg}/\text{dm}^3$ și concentrațiile anionilor de $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

În aceste condiții s-au obținut cele mai mari eficiențe de îndepărtare a încărcării organice (68,4 %) la densitatea de curent de $200 \text{ A}/\text{m}^2$ (figura 70).

În ceea ce privește materiile în suspensie, în acest caz deși valori mai mari s-au atins mai repede (la cantitate de electricitate mai mică) pentru densitatea de curent de $100 \text{ A}/\text{m}^2$, eficiența finală a fost mai bună pentru densitatea de curent de $200 \text{ A}/\text{m}^2$ (figura 71).

Consumul specific de energie figura 72 a fost mic până la cantitatea de electricitate de $0,75 \text{ Ah}/\text{L}$, iar la valori ale cantității de electricitate mai ridicate, consumul specific de energie a crescut foarte mult. În aceste condiții, aplicarea cantităților ridicate de electricitate prin mărirea timpului de electroliza nu se justifică.

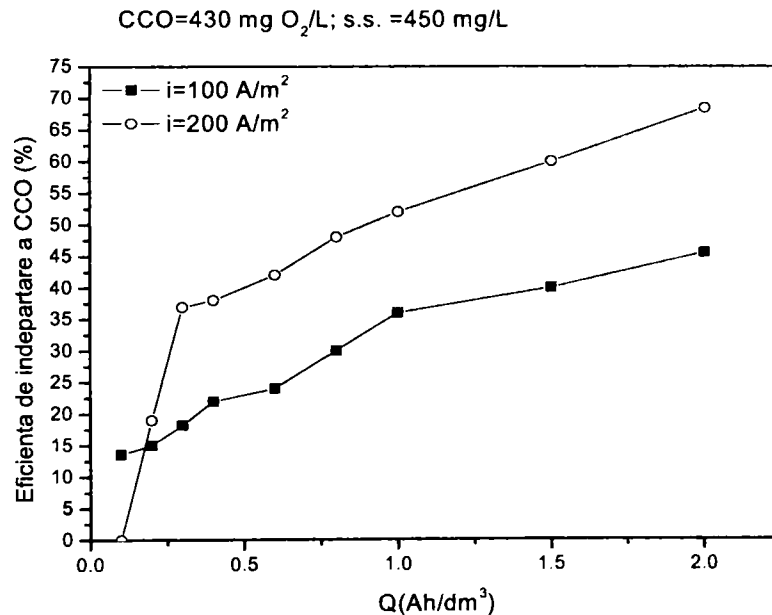


Figura 70. Influența concentrației densității de curent asupra îndepărtării încărcării organice; $\text{pH} = 4$; $\text{CCO-Cr}_i = 430 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; s.s. = $450 \text{ mg}/\text{dm}^3$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$

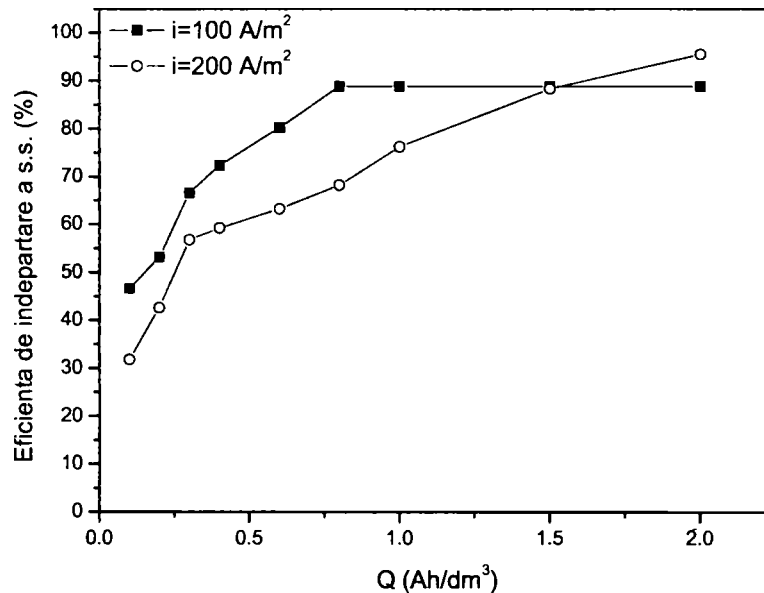


Figura 71. Influența concentrației densității de curent asupra îndepărtării materiilor în suspensie, $\text{pH} = 4$; $\text{CCOCr}_i = 430 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; $\text{s.s.} = 450 \text{ mg/dm}^3$; $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$

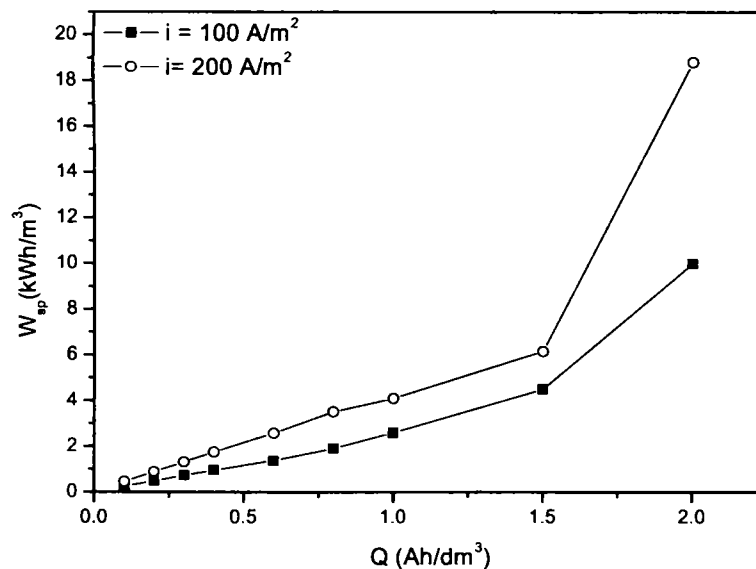


Figura 72. Variația consumului specific de energie electrică cu densitatea de curent; $\text{pH} = 4$; $\text{CCOCr}_i = 750 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; $\text{s.s.} = 250 \text{ mg/dm}^3$; $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$

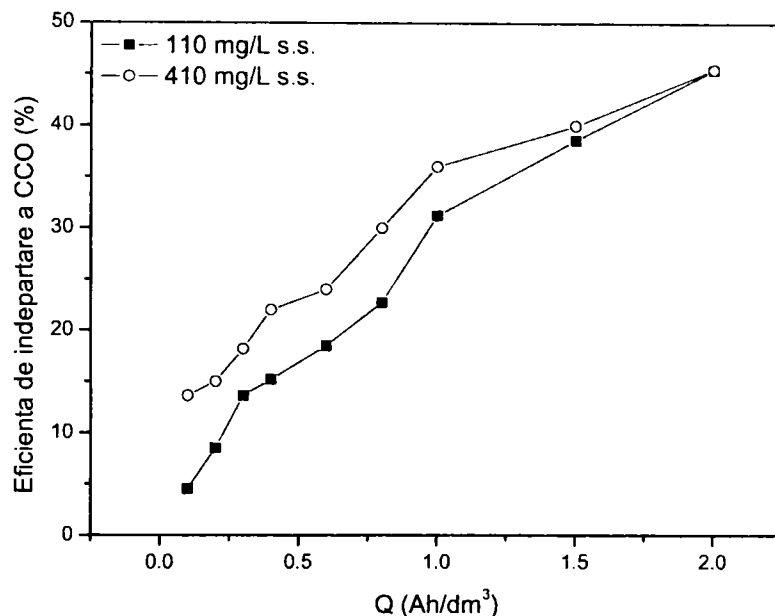


Figura 73. Influența concentrației materiilor în suspensie asupra îndepărtării CCOCr; $i=100 \text{ A/m}^2$, $\text{pH} = 4$; $\text{CCOCr}_i = 430 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$; $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ NaCl}$; $1000 \text{ mg/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$

8.5. Concluzii parțiale

S-au efectuat, cercetări experimentale privind procesul de electroflotocoagulare pentru eliminarea compușilor organici refractari, a suspensiilor și coloizilor din ape sintetice reziduale, similare cu cele din industria celulozei și hârtiei.

Cercetările experimentale efectuate se referă la evaluarea performanței tratării prin electroflotocoagulare a unor ape uzate sintetice care provine din industria celulozei și hârtiei, precum și stabilirea condițiilor de operare optime, astfel încât să se obțină un consum specific de energie scăzut pentru cea mai bună eficiență de îndepărtare a compusului organic și a suspensiilor solide.

Caracteristicile apelor sintetice reziduale supuse procesului de electroflotocoagulare au fost cuprinse în domeniile: încărcare organică 400-1000 mg O_2/L , suspensii solide 150-400 mg/L, salinitate 250-1000 mg/L;

Consumul specific de energie a fost raportat la 1 m^3 apă tratată, W [kWh/m^3]. Pentru diferite intensități de curent anodice, i_A , s-au luat probe la valori impuse ale cantității de electricitate, trecută prin celula, controlabilă la rândul ei prin timpul de electroliză.

Pentru condițiile de electroliză prezentate, s-a urmărit variația randamentului de dizolvare al aluminiului, prin modificarea masei anodului de aluminiu, determinată prin cântărirea acestuia înainte și după electroliză, ceea ce a dus la posibilitatea stabilirii dozelor de aluminiu în celula de electroflotocoagulare.

Randamentul de dizolvare s-a determinat prin raportul dintre cantitatea practică de aluminiu dizolvat, determinat prin cântărirea masei de electrod, înainte și după electroliză, și cantitatea teoretică de aluminiu care trebuie să se dizolve conform legii lui Faraday.

Randamentele de dizolvare ale aluminiului au fost supraFaradaice, comportare obișnuită pentru anodul de aluminiu, observându-se că pentru doza cea mai mare de aluminiu s-a obținut randament de îndepărtare a suspensiilor solide (s.s.) 100 % în timp ce pentru îndepărtarea încărcării organice cel mai bun randament de 68,42 % nu s-a obținut la cea mai ridicată doză de aluminiu.

Reacțiile concurente de reducere a oxigenului și de descărcare a hidrogenului duc la creșterea locală a pH-ului, îmbunătățind solubilitatea hidroxocomplexilor de aluminiu, iar bulele de hidrogen îmbunătățesc dispersia speciilor Al (III) de la suprafața anodului. Prezența compusului organic și a materiilor în suspensie activează sau inhibă aceste procese de electrod, parțial prin adsorbția pe electrod și implicarea în formarea filmului de suprafață.

Prezența anionilor de tip clorură și sulfat (Cl^- , SO_4^{2-}) influențează dizolvarea aluminiului, cu implicații mai departe în procesul de electroflotocoagulare.

Prin aplicarea procesului de electroflotocoagulare în condițiile prezenței anionilor clorură și sulfat, asupra îndepărtării încărcării organice și a materiilor în suspensie s-au obținut rezultate bune, atingându-se valori de până la 68,4 % pentru eficiența de îndepărtare a încărcării organice și 100 % pentru eficiența de îndepărtare a materiilor în suspensie.

Pentru operarea celei în condiții optime este importantă corelarea condițiilor inițiale ale electrolitului, raportul anionilor (activator sau inhibitor anodic), timpul de electroliză (cantitatea de electricitate), intensitatea de curent.

Indiferent de concentrația inițială a încărcării organice exprimată prin parametrul CCO-Cr și a materiilor în suspensie, cele mai bune rezultate ale performanței procesului de electroflotocoagulare (implicând atât eficiențele de îndepărtare ale celor doi parametri urmăriți cât și consumul specific de energie) rezultatele cele mai bune s-au obținut pentru 1000 mg/dm³ NaCl și 1000 mg/dm³ Na₂SO₄.

Deși, dizolvarea anodului de aluminiu decurge cu o eficiență de curent supraFaradaică fenomenul de pasivare care ar afecta dizolvarea anodica ar putea decurge datorită procesului de adsorbție/precipitare care decurge la anod.

Alegerea densității de curent impune luarea în considerare atât a aspectului tehnic de eficientizare maximă cât și de cel economic, și anume, consum specific de energie minim. Astfel, cele mai bune eficiențe de îndepărtare atât a încărcării organice cât și a materiilor în suspensie s-au obținut pentru densități mari de curent (150 A/m² și 200 A/m²) în timp ce consumul specific de energie cel mai mic s-a obținut la 50 A/m²

CAPITOLUL 9

PROCESUL DE ELECTROFLOTOCOAGULARE PENTRU ELIMINAREA COMPUȘILOR ORGANICI REFRACTARI, A SUSPENSIILOR ȘI COLOIZILOR DIN APA REZIDUALĂ DE LA „S.C. PEHARTECH S.A.” Petrești, jud. ALBA

9.1. Generalități

Industria celulozei și hârtiei consumă cantități mari de apă (aproximativ 250 – 300 m³/t de hârtie produsă) și generează aproape aceeași cantitate de apă uzată cu valori mari pentru turbiditate, CBO₅, CCO, culoare. În plus apele reziduale rezultate din proces conțin cantități variabile de lignină, acizi rezinici, acizi grași cu catenă lungă, acizi aromatici, fenoli, sulfuri, sulfați și cloruri.

Cercetările experimentale au urmărit evaluarea performanței tratării prin electroflotocoagulare a unei ape reziduale, reale, provenită de la „S.C. PEHARTECH S.A.”-Petrești

Procesele convenționale de tratare nu sunt suficiente și astfel este nevoie de o treaptă de tratare avansată pentru a atinge cerințele standardelor în ceea ce privește deversarea în emisar, sau cerințele pentru recircularea și reutilizarea apei în industriale [201, 202].

9.2. Obiective

- evaluarea performanței tratării prin electroflotocoagulare a unei ape reziduale din industria celulozei și hârtiei (provenită de la „S.C. PEHARTECH S.A” - Petrești din județul Alba)
- stabilirea condițiilor de operare optime, astfel încât să se obțină un consum specific de energie scăzut pentru cea mai bună eficiență de îndepărtare a compusului organic, turbidității și a suspensiilor solide.

9.3. Metode experimentale și materiale

În scopul elaborării acestui procedeu de electroflotocoagulare și a stabilirii condițiilor de operare, s-a utilizat o celula dreptunghiulară, confecționată din stiplax

cu electrozi depuși pe fundul celulei, celula de electroliză cu electrozii utilizați (anod și catod) fiind prezentată în figura 58.

Anodul a fost confecționat din tabla de aluminiu de 2 mm având o suprafață activă de 78,9 cm². Înaintea fiecărei determinări suprafața anodului a fost activată mecanic prin șlefuire și chimic prin scufundarea anodului într-o baie de NaOH 10 % timp de 1 minut (activarea suprafeței prin degajarea bulelor de H₂), respectiv într-o baie de H₂SO₄ 10% timp de 1 minut (pentru neutralizarea mediului bazic). Catodul dispus deasupra anodului a fost construit din fire de oțel inoxidabil cu diametru de 1 mm. Raportul suprafețelor anod/catod a fost de 1,44. Distanța dintre anod și catod a fost asigurată de distanțier din stipler de 5 mm. [193,194].

Instalația de electroflotocoagulare utilizată în tratarea apei reziduale de la „S.C. PEHARTECH S.A.” Petrești este prezentată în figura 59.

Pentru a avea un control total asupra procesului, s-a urmărit continuu intensitatea curentului, I și tensiunea inițială, U_i și respectiv cea finală U_f , pe celula în vederea consumurilor specifice de energie. Consumul specific de energie a fost raportat la 1m³ apă epurată, W [kWh/m³]. Pentru diferite intensități de curent anodice, i_A , s-au luat probe la valori impuse ale cantității de electricitate (calculate anterior), Q , trecută prin celula, controlabilă la rândul ei prin timpul de electroliză.

Caracteristicile apei reziduale provenite de la fabrica de prelucrare a celulozei și hârtiei „S.C. PEHARTECH – S.A.” Petrești, județul Alba, a avut următoarele caracteristici prezentate în tabelul 60.

Tabelul 60. Caracteristicile apei reziduale din industria celulozei și hârtiei luate în lucru

Carcateristici	Valoare
Aspect	turbure
Miros	de mercaptan
pH	6,00 - 6,73
Substanțe în suspensie (mg/l)	3600,0
CCO-Cr (mg O ₂ /L)	2285,0
Clouri (Cl ⁻), (mg/L)	350,0
Sulfat (SO ₄ ²⁻), (mg/L)	525,0
CBO ₅ (mgO ₂ /L)	100-375

Determinarea indicatorilor, consum chimic de oxigen prin metoda bicromat de potasiu (CCO-Cr) și suspensii solide (s.s.) s-au efectuat conform metodelor standardizate [151-154].

9.4. Rezultate experimentale, obținute în procesul de electroflotocoagulare

Pentru condițiile de electroliză prezentate în tabelul 61, s-a urmărit variația randamentului de dizolvare a aluminiului, prin modificarea masei anodului de aluminiu, determinată prin cântărirea acestuia înainte și după electroliză, ceea ce a dus la posibilitatea stabilirii dozelor de aluminiu, în celula de electroflotocoagulare.

Randamentul de dizolvare s-a determinat prin raportul dintre cantitatea practică de aluminiu dizolvat, determinat prin cântărirea masei de electrod, înainte și după electroliză, și cantitatea teoretică de aluminiu care trebuie să se dizolve conform legii lui Faraday.

Tabelul 61. Eficiența procesului de electroflotocoagulare

Nr. crt.	i (A/m ²)	CCOCr _i (mgO ₂ /l)	CCOCr _r (mgO ₂ /l)	Ef. CCOCr. %	s.s. _i (mg/l)	s.s. _r (mg/l)	Ef. s.s. %	C _{Cl} (mg/l)	C _{SO₄} (mg/l)
1	50	2285	137	94,0	3600	163	95,47	350,0	524,0
2	100	2285	226	90,10	3600	210	94,16	350,0	524,0
3	200	2285	307	86,56	3600	196	94,55	350,0	524,0

Se poate sublinia faptul ca randamentele de dizolvare a Al au fost supraFaradaice, comportare obișnuită pentru anodul de Al, observându-se ca pentru densitatea de curent cea mai mică s-a obținut randamentele cele mai ridicate de îndepărtare a s.s. 95,47 % și a încărcării organice fost de 94%.

În tabele sunt prezentate datele și rezultatele aplicării procesului de electroflotocoagulare la diferite densități de curent și la diferite cantități de electricitate realizate prin variația timpilor de electroliză ($i=50$ A/m² la $I=0,4A$; $i=100$ A/m², $I=0,8$; și $i=200$ A/m², $I=1,6A$).

De asemenea sunt prezentate și rezultatele obținute la evaluarea parametrilor de control a procesului de electroflotocoagulare (eficiența de îndepărtare a încărcării organice, materiilor în suspensie, consum specific de energie electrică). Cantitatea de electricitate utilizată (sarcina electrică folosită) este exprimată în Ah/dm³ pentru volume de 500 cm³.

Eficiențele obținute în procesul de electroflotocoagulare a apei reziduale de la „S.C. PEHARTECH S.A.” - Petrești, în ceea ce privește îndepărtarea încărcării organice măsurate atât prin parametrul CCO-Cr, a materiilor în suspensie prezentate în tabele 62, 63, 64, au fost cuprinse în domeniile; 83,80 %-94,00 % pentru încărcarea organică; 87,77 %-95,47 % pentru materiile în suspensie [203-205].

Tabelul 62. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare: 2285 mg O₂/L CCO-Cr; 3600 mg/L s.s.; pH_i=6.73; i - 50 A/m²; T - 23°C; Cloruri (Cl⁻) 350,0 mg /L; Sulfati (SO₄²⁻) 524,0 mg /L.

Parametrii analizați	Nr. Crt.				
	1	2	3	4	5
Q (Ah/L)	0,1	0,4	0,80	1,0	1,2
t (min.)	15,0	60,0	120,0	150,0	180,0
U (V)	8,7	11,7	14,6	15,0	15,3
W _{sp} (kWh/m ³)	0,87	4,68	11,68	15,00	18,36
pH	7,74	7,77	7,90	8,11	8,18
s.s. (mg/L)	440,0	240,0	230,0	220,0	163,0

Continuare tabel 62

CCO-Cr (mg O₂/L)	177,0	151,0	146,0	142,0	137,0
Al rezidual (mg/L)	7,70	1,80	8,10	9,20	9,00
Ef. de îndep. a s.s. (%)	87,77	93,33	93,61	93,88	95,47
Ef de îndep. a CCO-Cr (%)	92,25	93,39	93,61	93,78	94,00

Q-cantitatea de electricitate; U-tensiunea pe celulă; i-densitatea de curent; W_{sp} (kWh/m³)- consum specific de energie electrică; pH-final; V-volumul băii de electroliză; s.s.-materii în suspensie,

Tabelul 63. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare: 2285 mg O₂/L CCO-Cr; 3600 mg/L s.s.; pH_i=6.73; i - 100 A/m²; T - 23°C; Cloruri (Cl⁻) 350 mg/L; Sulfati (SO₄²⁻) 525 mg/L.

Parametrii analizați	Nr. Crt.			
	1	2	3	4
Q (Ah/L)	0,1	0,4	0,8	1,2
t (min.)	7,5	30,0	60,0	90,0
U (V)	11,5	18,3	25,2	28,4
W_{sp} (kWh/m³)	1,15	7,32	20,16	34,08
pH	7,99	8,14	8,63	8,55
s.s (mg/L)	350,0	240,0	230,0	210,0
CCO-Cr (mg O₂/L)	370,0	312,0	254,0	226,0
Ef. de îndep. a s.s (%)	90,27	93,33	93,61	94,16
Ef de îndep. a CCO-Cr (%)	83,80	86,34	88,88	90,10

Tabelul 64. Evoluția procesului de tratare în celula de electroflotocoagulare: 2285 mg O₂/L CCO-Cr; 3600 mg/L s.s.; pH_i=6.73; i = 200 A/m²; T = 23°C; Cloruri (Cl⁻) 350 mg /L; Sulfati (SO₄²⁻) 525.

Parametrii	Nr. Crt.			
	1	2	3	4
Q (Ah/L)	0,1	0,4	0,8	1,2
t (min.)	4,15	15,00	30,00	45,00
U (V)	15,20	21,50	26,30	24,40
W_{sp} (kWh/m³)	1,52	8,60	21,04	29,28
pH	7,71	8,16	8,63	8,64
s.s. (mg/L)	320	210	204	196
CCO-Cr (mg O₂/L)	374,0	360,0	312,0	307,0
Ef. de indep. a s.s. (%)	91,11	94,16	94,33	94,55
Ef de indep. a CCO-Cr (%)	83,86	84,24	86,34	86,56

Figurile 74, 75 arată performanțele procesului de electroflotocoagulare aplicate asupra apei reziduale provenite din industria celulozei și hârtiei („S.C. PEHARTECH S.A.” Petrești) în ceea ce privește îndepărtarea încărcării organice exprimate prin parametrul CCO-Cr, și a materiilor în suspensie. Se poate observa că cele mai bune eficiențe, pentru indicatorii studiați au fost atinse la cantitatea de electricitate de 1,2 Ah/dm³. Pe baza caracteristicilor principale ale apei reziduale stabilite inițial cele mai bune rezultate din punct de vedere al eficienței de îndepărtare a încărcării organice s-au obținut la densitatea de curent $i=50 \text{ A/m}^2$, având totodată și cel mai mic consum de energie (figura 74).

În ceea ce privește eficiența de îndepărtare a s.s. cel mai bun rezultat s-a obținut pentru densitatea de curent de $i=50 \text{ A/m}^2$ (figura 75).

Din calculele efectuate se observă faptul că dizolvarea anodului de aluminiu decurge cu o eficiență de curent supraFaradaică (la acest tip de apă a fost de 140%).

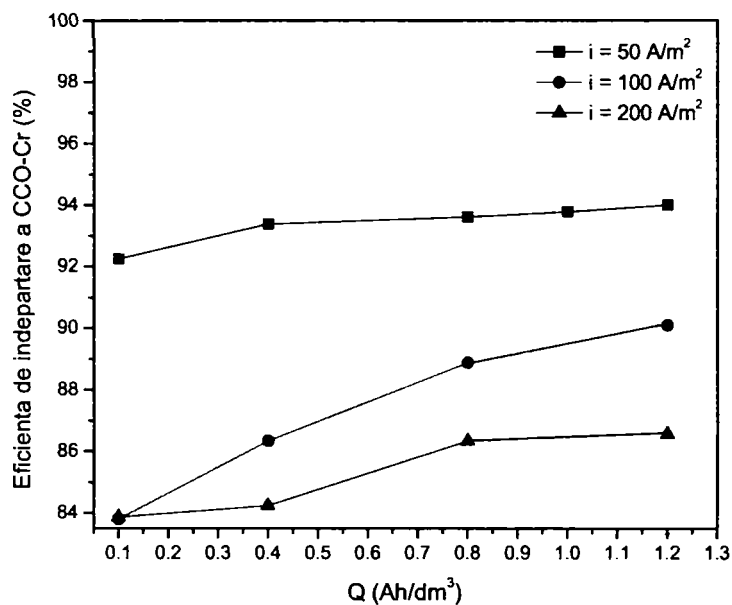


Figura 74. Performanțele procesului de electroflotocoagulare pentru îndepărtarea încărcării organice la densitatea de curent $i = 50 \text{ A/m}^2$, $i = 100 \text{ A/m}^2$, $i = 200 \text{ A/m}^2$

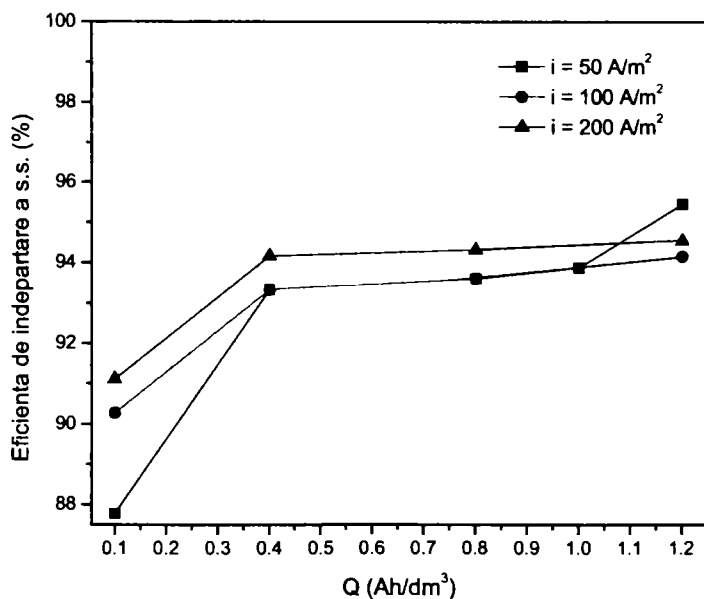


Figura 75. Performanțele procesului de electroflotocoagulare pentru îndepărtarea materiilor solide în suspensie la diferite densități de curent $i = 50 \text{ A/m}^2$, $i = 100 \text{ A/m}^2$, $i = 200 \text{ A/m}^2$

În figură 76 reprezintă variația consumului specific de energie la densitățile de curent $i = 50 \text{ A/m}^2$; $i = 100 \text{ A/m}^2$; $i = 200 \text{ A/m}^2$. La densitatea de curent $i=50\text{A/m}^2$ s-au, obținut cel mai mic consum de energie, ceea ce duce la alegerea acestor condiții ca fiind condițiile optime de lucru.

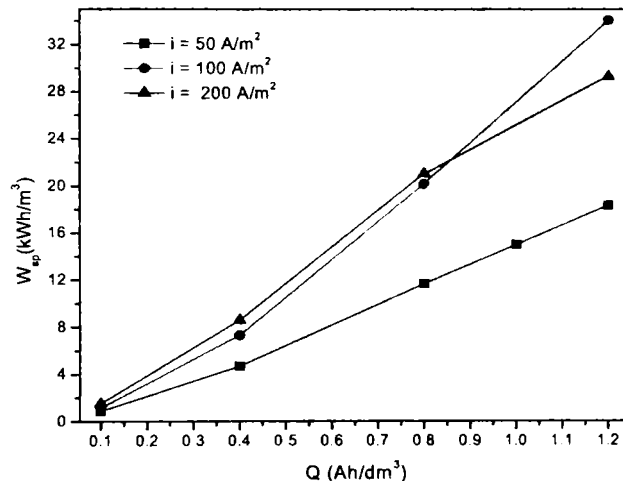


Figura 76. Variația consumului specific de energie electrică la densitățile de curent luate în lucru $i=50 \text{ A/m}^2$; $i=100\text{A/m}^2$; $i=200\text{A/m}^2$

În figura 77 sunt arătate influența densității de curent aplicată asupra performanțelor procesului de electroflotocoagulare. În aceste condiții, cele mai bune rezultate din punct de vedere al eficiențelor de îndepărtare a încărcării organice s-au obținut la densitatea de curent 50 A/m^2 , respectiv cel mai mic consum specific de energie.

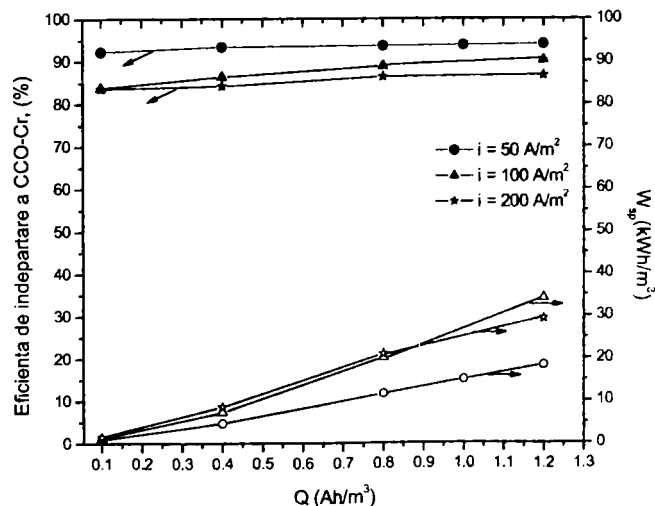


Figura 77. Variația eficienței de îndepărtare a încărcării organice în funcție de consumul specific de energie electrică

9.5. Concluzii parțiale

S-au efectuat, cercetări experimentale privind procesul de electroflotocoagulare pentru eliminarea compușilor organici refractari, a suspensiilor și coloizilor din apa reziduală de la „S.C. PEHARTECH S.A.”- Petrești, Alba;

Caracteristicile apei reziduale provenită din industria celulozei și hârtiei sunt: încărcarea organică 2285 mg/L și suspensii solide 3600mg/L, respectiv turbiditate 1180 (NTU);

Cercetările experimentale se referă la evaluarea performanței tratării prin electroflotocoagulare a unei ape reziduale din industria celulozei și hârtiei (provenită de la „S.C. PEHARTECH S.A.” - Petrești din județul Alba), precum și stabilirea condițiilor de operare optime, astfel încât să se obțină un consum specific de energie scăzut pentru cea mai bună eficiență de îndepărtare a compusului organic, și a suspensiilor solide.

Consumul specific de energie a fost raportat la 1 m³ apă tratată, W [kWh/m³]. Pentru diferite intensități de curent anodice, i_A , s-au luat probe la valori impuse ale cantității de electricitate Q, trecută prin celula, controlabilă la rândul ei prin timpul de electroliză.

S-a urmarit variația randamentului de dizolvare al aluminiului, prin modificarea masei anodului de aluminiu, determinată prin cântărirea acestuia înainte și după electroliză, ceea ce a dus la posibilitatea stabilirii dozelor de aluminiu în celula de electroflotocoagulare.

Randamentul de dizolvare s-a determinat prin raportul dintre cantitatea practică de aluminiu dizolvat, determinat prin cântărirea masei de electrod, înainte și după electroliză, și cantitatea teoretică de aluminiu care trebuie să se dizolve conform legii lui Faraday.

Randamentele de dizolvare a Al au fost supraFaradaice, comportare obișnuită pentru anodul de Al, observându-se ca pentru densitatea de curent cea mai mică s-a obținut randamentele cele mai ridicate de îndepărtare a s.s. 95,47 % și a încărcării organice fost de 94%.

Eficiențele obținute în procesul de electroflotocoagulare a apei reziduale de la „S.C. PEHARTECH S.A.” - Petrești, în ceea ce privește îndepărtarea încărcării organice măsurate prin parametrul CCO-Cr, a materiilor în suspensie prezentate în tabelele 62, 63, 64, au fost cuprinse în domeniile; 83,80 %-94,00 % pentru CCO-Cr; 87,77 %-95,47 % pentru materiile în suspensie;

Performanțele cele mai bune ale procesului de electroflotocoagulare aplicate asupra apei reziduale provenite din industria celulozei și hârtiei („S.C. PEHARTECH S.A.” Petrești) în ceea ce privește îndepărtarea încărcării organice exprimate prin parametrul CCO-Cr, și a materiilor în suspensie au fost atinse la cantitatea de electricitate de 1,2 Ah/dm³.

Pe baza caracteristicilor principale ale apei reziduale stabilite inițial cele mai bune rezultate din punct de vedere al eficienței de îndepărtare a încărcării organice s-au obținut la densitatea de curent $i=50$ A/m², având totodată și cel mai mic consum de energie. În ceea ce privește eficiența de îndepărtare a suspensiilor solide în suspensie cel mai bun rezultat s-a obținut pentru densitatea de curent de $i=50$ A/m².

La densitatea de curent $i=50$ A/m² s-au, obținut cel mai mic consum de energie, ceea ce duce la alegerea acestor condiții ca fiind condițiile optime de lucru.

Influența densității de curent aplicată asupra performanțelor procesului de electroflotocoagulare, pentru apa reziduală cu concentrațiile inițiale de poluant organic prezentate, cele mai bune rezultate obținute din punct de vedere al eficiențelor de îndepărtare a încărcării organice s-au obținut la densitatea de curent 50 A/m^2 , obținându-se totodată și cel mai mic consum specific de energie.

Dizolvarea anodului de aluminiu decurge cu o eficiență de curent supraFaradaică fenomenul de pasivare care ar afecta dizolvarea anodica ar putea decurge datorită procesului de adsorbție/precipitare care decurge la anod.

Alegerea densității de curent impune luarea în considerare atât a aspectului tehnic de eficientizare maximă cât și de cel economic, și anume, consum specific de energie minim. Astfel, cele mai bune eficiențe de îndepărtare atât a încărcării organice cât și a materiilor în suspensie s-au obținut pentru densități scăzute de curent $i=50 \text{ A/m}^2$, având totodată și cel mai mic consum de energie; în timp ce eficiența de îndepărtare a turbidității cele mai bune rezultate sau obținut la densități de curent mari ($i = 100 \text{ A/m}^2$, $i = 200 \text{ A/m}^2$);

Densitatea de curent operațională este parametrul important operațional, afectând nu numai timpul de răspuns ci și influențează puternic modul de separare a poluantului predominant.

Funcționarea celulei de electroflotocoagulare la cea mai mare densitate de curent nu este cel mai eficient mod de operare. Pentru ori ce aplicație specifică densitatea optimă de curent va influența o compensare între costurile operaționale și utilizarea eficientă a coagulantului introdus;

Regimului discontinuu de electrocoagulare, este o tehnică posibilă pentru asigurarea costurilor scăzute în întreținere, și în tratarea apei.

CAPITOLUL 10.

CONCLUZII GENERALE

Dintre toți consumatorii de apă, industria produce cel mai sever impact asupra mediului, datorită varietății, volumelor și toxicității poluanților, și în multe din cazuri datorită neîndeplinirii gradului de epurare necesar înainte de deversare. Un exemplu în acest sens îl reprezintă industria de celuloză și hârtie.

Principalele probleme de mediu ale producției de celuloză și hârtie sunt consumul de apă, încărcările în poluanți ale efluenților (compuși organici biogeni și refractari, solide în suspensie, coloizi, compuși anorganici toxici). Această industrie fiind obligată să își minimizeze impacturile asupra mediului acvatic și în același timp, datorită consumurilor de apă uriașe, trebuie să adopte strategii pentru utilizarea durabilă a resurselor de apă, în contextul asigurării cerințelor europene vizând prevenirea și controlul integrat al poluării (IPPC) și implementarea directivei cadru a apei (WFD)

În România, există multe fabrici de celuloză și hârtie care generează cantități variate de ape reziduale, în funcție de nivelul tehnologic și de calitatea hârtiei. Acestea rezultă în toate etapele producției: procesarea lemnului, obținerea celulozei, spălarea și cernerea celulozei, recuperarea reactivilor, fabricarea hârtiei.

Minimizarea debitelor de ape reziduale, precum și modul lor de procesare reprezintă probleme importante pentru industria celulozei și hârtiei, în strânsă legătură cu aspectele economice, cât și cele de mediu.

Impactul poluant asupra apei este determinat de: complexitatea proceselor tehnologice specifice, mărirea capacităților de producție și volumul de apă vehiculat.

Unul din obiectivele majore ale managementului integrat al apelor dintr-un combinat de producere a celulozei și hârtiei, îl constituie creșterea gradului de recirculare a apelor uzate și reutilizarea și refolosirea apei în procese tehnologice adecvate. Tratamentele apelor uzate trebuie să fie realizate prin intermediul celor mai adecvate tehnologii (BAT), maximizând reutilizarea/recircularea și minimizând costul operațiilor.

Eficiențizarea epurării apelor industriale ar conduce la creșterea gradului de recirculare în condițiile respectării Normativului NTPA 001/2002 care stabilește limitele de încărcare cu poluanți a apelor uzate industriale la evacuarea în receptorii naturali, va avea ca efect diminuarea cantității anuale de poluanți deversați în apele de suprafață.

Creșterea gradului de recirculare a apelor reziduale din industria celulozei și hârtiei, conduce atât la reducerea necesarului de apă proaspătă cât și la diminuarea considerabilă de poluanți, deversați în apele de suprafață, conducând în final la protejarea resursei de apă și deci la gestiunea durabilă a apei, obiectiv important al dezvoltării durabile.

Cercetările originale experimentale efectuate, se referă la îmbunătățirea eficienței epurării convenționale fizico-chimice a efluenților reziduali din industria celulozei și hârtiei (deoarece acest tip de epurare este crucial în îndepărtarea mai multor tipuri de poluanți, cum sunt: compuși organici biogeni și refractari, solide în suspensie și coloizi), prin utilizarea unor noi agenți de coagulare-floculare

prehidrolizați. Această etapă poate fi privită ca și preliminară treptei de epurare avansată a efluentului, pentru recircularea lui în procesul tehnologic.

Abordările privind îmbunătățirea performanțelor coagulării sunt legate de provocările pe care le impun schimbările de calitate a efluenților reziduali precum și cerințele din standardele referitoare la calitatea apei tratate. În acest context cercetările experimentale de coagulare au fost aplicate pe 17 tipuri de apă sintetică cu un spectru larg de variație a concentrației parametrilor luați în studiu.

O metodă de succes și importantă pentru îmbunătățirea eficienței coagulanților anorganici, este hidroliza parțială a sărurilor respective cu formarea speciilor polimerice optime.

S-a urmărit eficiența a doi coagulanți (prehidrolizați) prepolimerizați, pe bază de aluminiu denumiți policlorură bazică de aluminiu PAC-1 respectiv PAC-2, față de coagulantul clasic sulfatul de aluminiu (SA).

Pentru a evalua performanțele atribuite coagulanților metalici prepolimerizați față de cei convenționali, s-au efectuat analize de caracterizare a materiilor și structurii speciilor polimerice conținute în cele două tipuri de policlorură bazică de aluminiu luate în studiu PAC-1 și PAC-2. Din spectrul RMN rezultă că specia majoritară în PAC-1 este Al_{13} în proporție de 80,94 % , iar în PAC-2 Al_{30} în proporție de 94,81%.

Variația potențialului electrocinetic ζ cu doza de coagulant confirmă preponderența procesului de adsorbție. Neatingerea punctului izoelectric informează asupra faptului că nu neutralizarea de sarcină dictează doza optimă.

Din variația potențialului electrocinetic (ζ) cu dozele de agent de coagulare se poate observa că destabilizarea coloidală decurge mai eficient în cazul utilizării policlorurilor bazice de aluminiu față de sulfatul de aluminiu, ceea ce este în concordanță cu literatura, chiar dacă nu s-a atins neutralizarea de sarcină.

Corelând aceste structuri cu eficiențele obținute la coagulare se remarcă că dozele de coagulant scăzute ale PAC-1 și PAC-2 față de SA, sunt datorate existenței speciilor polimerice mai active de Al_{13}^{7+} sau Al_{30}^{18+} , cu sarcina și greutatea moleculară mai mare decât în cazul speciilor monomerice de aluminiu formate în cazul folosirii sulfatului de aluminiu.

Formele prepolimerizate de Al_{13}^{7+} și Al_{30}^{18+} din PAC-1 și PAC-2, sunt stabile și prezintă oportunități pentru adsorbție pe particulele coloidale negative și neutralizare de sarcini negative.

Solubilitatea coagulanților prehidrolizați PAC-1 și PAC-2 este mai mare decât în cazul sulfatului de aluminiu, aceasta explică parțial și dozele mai mici utilizate la coagulare.

Se remarcă eficiențe ridicate de îndepărtare a turbidității între 98-99 %, iar a încărcării organice de circa 70 %, pentru cei trei coagulanți luați în studiu (SA, PAC-1, PAC-2), dar pentru aceeași eficiențe dozele de SA au fost duble sau chiar triple față de cele necesare pentru PAC-1 și PAC-2

Experimentele de coagulare s-au desfășurat la pH-7, acesta fiind pH-ul optim pentru care Al_{13} are o capacitate de neutralizare ușor mai mare decât Al_{30} .

În schimb Al_{30} prezintă capacitatea de a forma flocoane mai stabile și mai mari, decât Al_{13} după cum rezultă și din imaginile SEM.

Rezultatele obținute confirmă faptul că dozele de coagulanți sunt cele mai mici pentru apa de *tip 1* din *SET I* care au avut o concentrație de suspensii solide de 400 (mg/L), suspensii care determină înglobarea prin adsorbție a încărcării organice

Urmărind comparativ variația dozelor optime de coagulant în îndepărtarea turbidității respectiv a încărcării organice pe apele sintetice reziduale de *tip 1* din fiecare *SET* de determinare rezultă, în cazul coagulanților prehidrolizați PAC-1, PAC-2, sunt aproape în aceleași domenii cu mici variații pentru *SET 3, 4*, care au încărcare organică mai mică. În schimb dozele de SA necesare sunt mult crescute față de dozele coagulanților prehidrolizați în toate situațiile.

În cadrul studiilor efectuate pe apa reziduală reală, provenită din industria celulozei și hârtiei, „ S.C. PEHARTECH S.A.”, s-a urmărit eficiența procesului de coagulare, prin îndepărtarea turbidității și a materiilor organice, utilizând comparativ cei trei reactivi de coagulare pe bază de aluminiu, (SA; PAC-1; PAC-2). Eficiențele de îndepărtare a parametrilor urmăriți în procesul de coagulare au fost ridicate, pentru fiecare dintre acești coagulanți utilizați, dar dozele optime diferite.

Se observă că în cazul utilizării sulfatului de aluminiu, valorile dozelor optime sunt cuprinse între 12,50 mg Al³⁺/L pentru îndepărtarea turbidității și 22,50 mg Al³⁺ /L pentru îndepărtarea încărcării organice; aceste valori sunt mult mai mari (aproape duble) comparativ cu cele stabilite pentru policlorura bazică de aluminiu PAC-1, a căror valori au fost de 6,70 mg Al/L pentru îndepărtarea turbidității și 9,0 mg Al/L pentru îndepărtarea încărcării organice, iar în cazul policlorurii bazice de aluminiu PAC-2 dozele au valori cuprinse între 5,55 mg Al/L pentru îndepărtarea turbidității și 6,95 mg Al/L pentru îndepărtarea încărcării organice.

Din cercetările efectuate reiese clar faptul că la utilizarea coagulanților prehidrolizați, aceștia, sunt mult mai eficienți, sau au o eficiență similară cu sulfatul de aluminiu la doze de coagulare mult mai mici administrate apelor reziduale.

Din datele experimentale, cu privire la epurarea efluenților reziduali din industria celulozei și a hârtiei, rezultă că folosirea procesului de coagulare, ca o primă etapă a tratării chimice, asigură o îndepărtare a turbidității de 97,4 % în cazul policlorurii bazice de aluminiu PAC-1 și o reducere a încărcării organice de 92 %; respectiv în cazul policlorurii bazice de aluminiu PAC-2 ce asigură o îndepărtare a turbidității de 98 %, și o reducere a încărcării organice de 93 %;

Dozele reduse de policloruri bazice determină o reducere a consumului de reactiv, lucru care se reflectă în prețul apei;

Aplicarea procesului de electroflotocoagulare pentru eliminarea compușilor organici refractari, a suspensiilor și coloizilor, din efluenții reziduali proveniți din industria celulozei și hârtiei, acesta fiind un procedeu neconvențional de epurare ca și o alternativă la procesul clasic de coagulare.

S-au efectuat, cercetări experimentale privind procesul de electroflotocoagulare pentru eliminarea compușilor organici refractari, a suspensiilor și coloizilor din ape sintetice reziduale, similare cu cele din industria celulozei și hârtiei.

Cercetările experimentale efectuate se referă la evaluarea performanței tratării prin electroflotocoagulare a unor ape uzate sintetice care provin din industria celulozei și hârtiei, precum și stabilirea condițiilor de operare optime, astfel încât să se obțină un consum specific de energie scăzut pentru cea mai bună eficiență de îndepărtare a compusului organic și a suspensiilor solide.

Caracteristicile apelor sintetice reziduale supuse procesului de electroflotocoagulare au fost cuprinse în domeniile: încărcare organică 400-1000 mg O₂/L, suspensii solide 150-400 mg/L, salinitate 250-1000 mg/L;(similare cu cele de din procesul de coagulare)

Consumul specific de energie a fost raportat la 1 m³ apă tratată, W [kWh/m³]. Pentru diferite intensități de curent anodice, i_A , s-au luat probe la valori impuse ale cantității de electricitate, trecută prin celula, controlabilă la rândul ei prin timpul de electroliză.

Pentru condițiile de electroliză prezentate în tabelul 41, s-a urmărit variația randamentului de dizolvare al aluminiului, prin modificarea masei anodului de aluminiu, determinată prin cântărirea acestuia înainte și după electroliză, ceea ce a dus la posibilitatea stabilirii dozelor de Al în celula de electroflotocoagulare.

Randamentul de dizolvare s-a determinat prin raportul dintre cantitatea practică de aluminiu dizolvat, determinat prin cântărirea masei de electrod, înainte și după electroliză, și cantitatea teoretică de aluminiu care trebuie să se dizolve conform legii lui Faraday.

Randamentele de dizolvare ale aluminiului au fost supraFaradaice, comportare obișnuită pentru anodul de aluminiu, observându-se că pentru doza cea mai mare de aluminiu s-a obținut randament de îndepărtare a suspensiilor solide (s.s.) 100 % în timp ce pentru îndepărtarea încărcării organice cel mai bun randament de 68,42 % nu s-a obținut la cea mai ridicată doza de aluminiu.

Reacțiile concurente de reducere a oxigenului și de descărcare a hidrogenului duc la creșterea locală a pH-ului, îmbunătățind solubilitatea hidroxocomplecșilor de aluminiu, iar bulele de hidrogen îmbunătățesc dispersia speciilor Al (III) de la suprafața anodului. Prezența compusului organic și a materiilor în suspensie activează sau inhibă aceste procese de electrod, parțial prin adsorbția pe electrod și implicarea în formarea filmului de suprafață.

De asemenea, prezența anionilor de tip clorură și sulfat (Cl^- , SO_4^{2-}) influențează dizolvarea aluminiului, cu implicații mai departe în procesul de electroflotocoagulare.

Prin aplicarea procesului de electroflotocoagulare în condițiile prezenței anionilor clorură și sulfat, asupra îndepărtării încărcării organice și a materiilor în suspensie s-au obținut rezultate bune, atingându-se valori de până la 68,4 % pentru eficiența de îndepărtare a încărcării organice și 100 % pentru eficiența de îndepărtare a materiilor în suspensie.

Pentru operarea celulei în condiții optime este importantă corelarea condițiilor inițiale ale electrolitului, raportul anionilor (activator sau inhibitor anodic), timpul de electroliză (cantitatea de electricitate), intensitatea de curent.

Indiferent de concentrația inițială a încărcării organice exprimată prin parametrul CCO-Cr și a materiilor în suspensie, cele mai bune rezultate ale performanței procesului de electroflotocoagulare (implicând atât eficiențele de îndepărtare ale celor doi parametri urmăriți cât și consumul specific de energie) rezultatele cele mai bune s-au obținut pentru 1000 mg/dm³ NaCl și 1000 mg/dm³ Na₂SO₄.

Dizolvarea anodului de aluminiu decurge cu o eficiență de curent supraFaradaică fenomenul de pasivare care ar afecta dizolvarea anodica ar putea decurge datorită procesului de adsorbție/precipitare care decurge la anod.

Alegerea densității de curent impune luarea în considerare atât a aspectului tehnic de eficientizare maximă cât și de cel economic, și anume, consum specific de energie minim. Astfel, cele mai bune eficiențe de îndepărtare atât a încărcării organice cât și a materiilor în suspensie s-au obținut pentru densități mari de curent (150 A/m² și 200 A/m²) în timp ce consumul specific de energie cel mai mic s-a obținut la 50 A/m²

S-au efectuat, cercetări experimentale privind procesul de electroflotocoagulare pentru eliminarea compușilor organici refractari, a suspensiilor și coloizilor din apa reziduală reală de la „S.C. PEHARTECH S.A.”- Petrești, Alba;

Cercetările experimentale se referă la evaluarea performanței tratării prin electroflotocoagulare a apei reziduale reale, precum și stabilirea condițiilor de operare optime, astfel încât să se obțină un consum specific de energie scăzut pentru cea mai bună eficiență de îndepărtare a compusului organic, și a suspensiilor solide.

Consumul specific de energie a fost raportat la 1 m³ apă tratată, W [kWh/m³]. Pentru diferite intensități de curent anodice, i_A , s-au luat probe la valori impuse ale cantității de electricitate Q, trecută prin celula, controlabilă la rândul ei prin timpul de electroliză.

S-a urmarit variația randamentului de dizolvare al aluminiului, prin modificarea masei anodului de aluminiu, determinată prin cântărirea acestuia înainte și după electroliză, ceea ce a dus la posibilitatea stabilirii dozelor de Al în celula de electroflotocoagulare tabelul 61.

Randamentul de dizolvare s-a determinat prin raportul dintre cantitatea practică de aluminiu dizolvat, determinat prin cântărirea masei de electrod, înainte și după electroliză, și cantitatea teoretică de aluminiu care trebuie să se dizolve conform legii lui Faraday.

Randamentele de dizolvare a Al au fost supraFaradaice, comportare obișnuită pentru anodul de Al, observându-se ca pentru densitatea de curent cea mai mică s-a obținut randamentele cele mai ridicate de îndepărtare a s.s. 95,47 % și a încărcării organice fost de 94%.

Eficiențele obținute în procesul de electroflotocoagulare a apei reziduale de la „S.C. PEHARTECH S.A.” - Petrești, în ceea ce privește îndepărtarea încărcării organice măsurate prin parametrul CCO-Cr, a materiilor în suspensie prezentate în tabelele 62, 63, 64, au fost cuprinse în domeniile; 83,80 %-94,00 % pentru CCO-Cr; 87,77 %-95,47 % pentru materiile în suspensie;

Performanțele cele mai bune ale procesului de electroflotocoagulare aplicate asupra apei reziduale reale, provenite din industria celulozei și hârtiei („S.C. PEHARTECH S.A.” Petrești) în ceea ce privește îndepărtarea încărcării organice exprimate prin parametrul CCO-Cr, și a materiilor în suspensie au fost atinse la cantitatea de electricitate de 1,2 Ah/dm³.

Pe baza caracteristicilor principale ale apei reziduale stabilite inițial cele mai bune rezultate din punct de vedere al eficienței de îndepărtare a încărcării organice s-au obținut la densitatea de curent $i=50$ A/m², având totodată și cel mai mic consum de energie. În ceea ce privește eficiența de îndepărtare a s.s. cel mai bun rezultat s-a obținut pentru densitatea de curent de $i=50$ A/m².

La densitatea de curent $i=50$ A/m² s-au, obținut cel mai mic consum de energie, ceea ce duce la alegerea acestor condiții ca fiind condițiile optime de lucru

Influența densității de curent aplicată asupra performanțelor procesului de electroflotocoagulare, pentru apa reziduală cu concentrațiile inițiale de poluant organic prezentate, cele mai bune rezultate obținute din punct de vedere al eficiențelor de îndepărtare a încărcării organice s-au obținut la densitatea de curent 50 A/m², obținându-se totodată și cel mai mic consum specific de energie.

Dizolvarea anodului de aluminiu decurge cu o eficiență de curent supraFaradaică fenomenul de pasivare care ar afecta dizolvarea anodica ar putea decurge datorită procesului de adsorbție/precipitare care decurge la anod.

Alegerea densității de curent impune luarea în considerare atât a aspectului tehnic de eficientizare maximă cât și de cel economic, și anume, consum specific de

energie minim. Astfel, cele mai bune eficiențe de îndepărtare atât a încărcării organice cât și a materiilor în suspensie s-au obținut pentru densități scăzute de curent $i=50 \text{ A/m}^2$, având totodată și cel mai mic consum de energie ; în timp ce eficiența de îndepărtare a turbidității cele mai bune rezultate sau obținut la densități de curent mari ($i = 100 \text{ A/m}^2$, $i = 200 \text{ A/m}^2$) ;

Densitatea de curent operațională este parametrul important operațional, afectând nu numai timpul de răspuns ci și influențează puternic modul de separare a poluantului predominant.

Funcționarea celulei de electroflotocoagulare la cea mai mare densitate de curent nu este cel mai eficient mod de operare. Pentru ori ce aplicație specifică densitatea optimă de curent va influența o compensare între costurile operaționale și utilizarea eficientă a coagulantului introdus;

Regimului discontinuu de electrocoagulare, este o tehnică posibilă pentru asigurarea costurilor scăzute în întreținere, și în tratarea apei.

Avantajele procesului de electroflotocoagulare

Prin aplicarea procesului de electroflotocoagulare în condițiile prezenței anionilor clorură și sulfat, asupra îndepărtării încărcării organice și a materiilor în suspensie s-au obținut rezultate bune, atingându-se valori de până la 68,4 % pentru eficiența de îndepărtare a încărcării organice și 100 % pentru eficiența de îndepărtare a materiilor în suspensie.

Pentru operarea celulei în condiții optime este importantă corelarea condițiilor inițiale ale electrolitului, raportul anionilor (activator sau inhibitor anodic), timpul de electroliză (cantitatea de electricitate), intensitatea de curent.

Ca și o alternativă la procesul clasic de coagulare s-a aplicat procesului de electroflotocoagulare pentru eliminarea compușilor organici refractari, a suspensiilor și coloizilor, din efluenții reziduali proveniți din industria celulozei și hârtiei, acesta fiind un procedeu neconvențional de epurare .

Cercetările experimentale efectuate se referă la evaluarea performanței tratării prin electroflotocoagulare a unor ape uzate sintetice care provin din industria celulozei și hârtiei, precum și stabilirea condițiilor de operare optime, astfel încât să se obțină un consum specific de energie scăzut pentru cea mai bună eficiență de îndepărtare a compusului organic și a suspensiilor solide.

Introducerea și utilizarea agenților noi de coagulare floclare prehidrolizați de tipul policlorurii bazice de aluminiu permite îmbunătățirea eficienței procesului de coagulare a efluenților reziduali proveniți din industria celulozei și hârtiei.

O alternativă a procesului de coagulare clasic ar putea fi aplicarea procesului neconvențional de electroflotocoagulare a efluenților reziduali proveniți din industria celulozei și hârtiei. Opțiunea pentru această alegere este determinată de un studiu de fezabilitate.

Cele două tipuri de procese de coagulare/electrofotocoagulare pot fi considerate ca o treaptă preliminară de tratare în procese de epurare avansată, în vederea recirculării apei în procesul tehnologic de producție.

Bibliografie

1. M. Negulescu, L.Vaicum, C. Pătru, S. Ianculescu, G. Bonciu, O. Pătru, Protecția mediului înconjurător, Ed. Tehnica, București, 1995;
2. M. D. Stănescu, E. L. Pușcaș, M. Pustianu, Elemente de ecologie și ecotoxicologie textilă, Ed. MIRTON, Timișoara, 2002;
3. C. Teodosiu, Tehnologia apei potabile și industriale, Ed. MATRIXROM, București, 2001;
4. R. Semiat, D. Hasson, Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, Italy, 2008, 165;
5. G. Burtică, I. Vlaicu, R. Pode, V. Pode, D. Micu, A. Negrea, Tehnologii de tratare a efluenților reziduali, Ed. POLITEHNICA, Timișoara, 2000;
6. G. Burtică, D. Micu, C. Orha, A. Negrea, Poluanții și mediul înconjurător, Ed. POLITEHNICA, Timișoara, 2005;
7. C. Teodosiu, M. Stanciu, „Evaluarea calității și cantității apei potabile furnizate în Iași”, Centrul de Informare și Consultanță InterMEDIU, Iași, 1999;
8. M. Macoveanu, C. Teodosiu, G. Duca, Epurarea avansată a apelor uzate conținând compuși organici nebiodegradabili, Ed. Gh. Asachi, Iași, 1997;
9. O. Blăgoi, E. L. Pușcaș, Tratarea Apelor de Suprafață – Metode Chimice, Ed. Dosoitei, Iași, 1997;
10. O. Avazzeri, L. Loiseaux, A. Cochaux, A. Daveni, A. Robert, Cellulose Chem. Technol., 29, 1995, 497;
11. A. Cochaux, A. Daveni, A. Robert, Cellulose Chem. Technol., 29, 1995, 45;
12. V. I. Popa, E. Bobu, C. Beleca, V. Negreanu, Cellulose Chemistry and Technology, 28, 1994, 445;
13. A. Cochaux, B. Mouttet, A. Daveni, A. Robert, Cellulose Chem. Technol., 29, 1995, 215;
14. A. Cochaux, A. Daveni, A. Robert, Cellulose Chem. Technol., 29, 1995, 337;
15. Y. Z. Lai, X. P. Liang, Cellulose Chem. Technol, 27, 1993, 429;
16. R. Antoniu, D. Bondor, C. Constantinescu, V. Ghederim, M. Marcu, C. Negulescu, M. Negulescu, V. Popescu, D. Tautu, L. Vaicum, Epurarea Apelor Industriale, Vol. I, Ed. Tehnica Bucuresti, 1987;
17. R. Antoniu, D. Bondor, G. Constantinescu, V. Ghederim, M. Marcu, C. Negulescu, M. Negulescu, V. Popescu, D. Tautu, L. Vaicum, Epurarea Apelor Industriale, Vol. II, Ed. Tehnica Bucuresti, 1987;
18. M. G. Negulescu, Epurarea Apelor Uzate Industriale, Editura Tehnică București, 1968;
19. L. Salmen, B. Petterson, Cellulose Chemistry and Technology, 29, 1995, 331;
20. Z. A. Rogovin, N. N. Sorâghină, Chimia Celulozei și a substanțelor însoțitoare, Ed. Tehnică, 1958;

21. C. A. L. Negulescu, Prelucrarea și valorificarea nămolurilor rezultate din epurarea apelor uzate orășenești, industriale și din zootehnie, Ed. Agrotehnica, București, 2006;
22. R. Pode, A. Iovi, Tehnologii ecologice, Ed. POLITEHNICA, Timișoara, 2002;
23. G. Moșoarcă, Aluminiul rezidual în apa potabilă, Editura POLITEHNICA, Timișoara, 2004;
24. A. Bucur, Elemente de chimia apei, Ed. *H *G *A*, București, 1999;
25. S. Mattson, J. Phys. Chem., 32, 1928, 1532;
26. A. P. Black, J. AWWA, 26, 1934, 1713;
27. W. F. Langelier, H. F. Ludwig, J. AWWA, 41, 1949, 163;
28. V. K. Lae Mar, T. W. Healy, Journal of. Physical. Chem., 67, 1963, 2417;
29. A. P. Black, D. Q. Willems, J. AWWA, 53, 1961, 589;
30. O'Melia, Physico Chemical Processes for Water Quality Control, J. Walter, ed. John Wiley and Sons, NY, 1972, 61;
31. C. A. Dempsey, CRC Critical Reviews in Environmental Control, 14, (4), 1984, 311;
32. A. Amirtharajah, K. M. Mills, J. Am Water Works Association, 74, (4), 1982, 210;
33. A. Amirtharajah, C. R. O'Melia, Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies, F. W. Pontius, Ed. Mc. Grow Hill, N.Y., 1990, 269;
34. J. J. Rook, Water Treatment Engineering, 23, 1974, 234;
35. W. R. Mackenzie, N. J. Hoxie, M. S. Gradus, New England Journal of Medicine, 331, 1994, 161;
36. J. Q. Jiang, N. J. D. Graham, Water Science and Technology, 37, (2.), 1998, 121;
37. S. Mășu, E. Zamfiroiu, Coagularea cu adaos de reactivi - procedeu de tratare și eliminare a impurităților din ape cu ajutorul sărurilor hidrolizate, Ed. EUROBIT, Timișoara, 2007;
38. M. Elimelech, Journal of Colloidal and Interface Science, 197, 1998, 334;
39. G. Mazzolani, K. D. Stolzenbach, M. Elimelech, Journal of Colloidal and Interface Science, 197, 1998, 334;
40. A. Matilainen, N. Lindqvist, S. Korhonen, T. Tuhkanen, Environment International 28, 2002, 57;
41. <http://www.hydrop.pub.ro>;
42. R. Jalbă, Alimentări cu apă și canalizări, Ed. MATRIXROM, București, 2000;
43. A. Varduca, Hidrochimie și poluarea chimică a apelor, Ed. H*G*A*, București, 1997;
44. G. Racovițeanu, Teoria decatării și filtrării apei, Ed. MATRIXROM, București, 2003;
45. Edward Buczylo, Apa în industria textila, Ed. Tehnica, București, 1974;
46. <http://www.zeta-meter.com>
47. A. V. Juga, V. Chanadata, J. Ghanbajan, B. S. Lartigese, J. L. Berssilona, Water Research, 39, 2005, 3849;
48. I. Ko, J. Y. Kma, K. W. Kim, Chemical Speciation and Bioavaikability, 17, (2), 2003, 41;

49. R. D. Letterman, A. Amirtharajah, C. R. O Melia, *Coagulation and Flocculation in Water Quality and Treatment*, Inc. Mc. Graw hill New York, 1999;
50. P. Jarvis, B. Jefferson, S. A. Parsons, *Water Research* 40, 2006, 2727;
51. *** MEMENTO TECHNIQUE DE L'EAU, tome 1, Degremont-Edition du Cinquantaire, 1989;
52. *** MEMENTO TECHNIQUE DE L'EAU", tome 2, Degremont-Edition du Cinquantaire, 1989;
53. K. Bodor, Teză de doctorat, Contribuții la îmbunătățirea indicatorilor de calitate ai apei potabile cu ajutorul unor reactivi și tehnologii noi, ;
54. W. R. Knocke, S. West, R. C. Heven, *J. Am. Water Works Association*, 78, (4.), 1986, 189;
55. P. Bose, D. A. Reckhow, *Water Research* 41, 2007, 1516;
56. T. R. Hundt, O'Melia, *J. Am. Water Works Association*, 80, (4.), 1988, 176;
57. W. Po Cheng, F. H. Chi, C. C. Li, R. F. Yu, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 312, 2008, 238;
58. E L. Sharp, S A. Parsons, B. Jefferson, *Science of the Total Environment* 363, 2006, 183;
59. C. F. Base, R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Ed. J. Wiley and Sons, New York, 1976;
60. Y. Mingquan, W. Dongsheng, Q. Jiuhei, H. Wenjie, C. W. K. Chow, *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 2007, 482;
61. S. Delgado, F. Diaz, D. Garcia, N. Otero, *Filtr. Separation*, 40, (7.), 2003, 42;
62. M. R. Chang, D. J. Lee, J. Y. Lai, *Journal of Environmental Management* 85, 2007, 1009;
63. E. Klimiuk, U. Filipkowska, B. Libecki, *Journal of Environmental Studies*, 8, (2.), 1999, 81;
64. L. Smoczynski, E. Wierzbicka, R. Prybylowska, B. S. Zale, *Pollutants in Environment*, 1, 1991, 58;
65. T. Tomoko, S. Daisuke, K. Hiroshi, O. Tatsuo, *Water Research* 41, 2007, 1653;
66. J. Gregory, J. Duan, *Pure. Appl. Chem*, 73, (12.), 2001, 2017;
67. B. Y. Gao, Y. B. Chu, Q. Y. Yue, B. J. Wang, S. G. Wang, *Journal of Environmental Management*, 2006, 69;
68. Z. Chen, B. Fan, X. Peng, Z. Zhang, J. Fan, Z. Luan, *Chemosphere*, 64, 2006, 912;
69. C. Zhaoyang, B. Fan, P. Xianjia, Z. Zhongguo, F. Jinghua, L. Zhaokun, *Chemosphere* 64, 2006, 912;
70. S. J. Randtke, *J. Am. Wat. Wks. Assoc.*, 80, 1998, 40;
71. I. Licsko, *Water Sci. Technol.*, 27, (11.), 1993, 245;
72. V. C. Srivastava, D. M. Indra, M. M. Indra, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 260, 2005, 17;
73. R. J. Stephenson, S. J. B. Duff, *Water Research* 30, 1996, 781;
74. R. J. Stephenson, S. J. B. Duff, *Water Res.*, 30, 1996, 789;
75. R. J. Stephenson, S. J. B. Duff, *Water Res.*, 30, 1996, 793;
76. E. A. Boivin, *Proc. TAPPI Environ. Conf.*, 1987, 51;
77. L. F. Tischler, *Proc. TAPPI Environ. Conf.* (1987)337;
78. H. Ganjidoust, K. Tatsumi, T. Yamagishi, R. N. Gholian, *Water Sci. Technol.*, 35, (2.-3.), 1997, 291;

79. T. Lindstrom, *Colloid Polym. Sci.*, 258, 1980, 168;
80. M. I. Aguilar, J. Saez, M. Llorens, A. Soler, J. F. Ortuno, *Water Research*, 37, 2003, 2233;
81. J. M. Ebeling, P. L. Sibrell, S. R. Ogden, S. T. Summerfelt, *Aquacultural Engineering* 29, 2003, 23;
82. T. Nandy, S. Shastry, P. P. Pathe, S. N. Kaul, *Water, Air, and Soil Pollution* 148, 2003, 15;
83. D. Georgiou, A. Aivazidis, J. Hatiras, K. Gimouhopoulos, *Water Research* 37, 2003, 2248;
84. V. I. Grachek, A. A. Shunkevich, O. P. Popova, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74, (2.), 2001, 2653;
85. A. Fan, N. J. Turro, P. Somasundaran, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects* 162, 2000, 14;
86. R. Nystrom, J. B. Rosenholm, K. Backfolk, K. Nurmi, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 262, 2003, 48;
87. G. Petzold, M. Mende, K. Lunkwitz, S. Schwarz, H. M. Buchhammer, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*, 218, 2003, 47;
88. R. Nystrom, J. B. Rosenholm, G. Hedstrom, J. Gustafsson, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*, 234, 2004, 85;
89. G. Petzold, K. Lunkwitz, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*, 98, 1995, 225;
90. X. Yu, P. Somasundaran, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*, 81, 1993, 17;
91. R. J. Zemaitaitiene, E. Zliobaite, R. Klimaviciute, A. Zemaitaitis, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*, 214, 2003, 37;
92. F. Bouyer, A. Robben, W. L. Yu, M. Borkovec, *Langmuir*, 17, 2001, 5225;
93. C. Lu, R. Pelon, *Langmuir*, 21, 2005, 3765;
94. R. Nystrom, J. B. Rosenholm, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*, 252, 2005, 135;
95. R. Seppanen, G. Strom, J. Elftonson, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*, 164, 2000, 131;
96. H. M. Buchhammer, G. Petzold, K. Lunkwitz, *Langmuir*, 15, 1999, 4306;
97. L. Gardlundm, L. Wagberg, Gernandt, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects* 218, 2003, 137;
98. R. Nystrom, K. Backfolk, J. B. Rosenholm, K. Nurmi, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*, 219, 2003, 55;
99. T. S. Palmer, In *Polymeric Materials Ecycl. Salamone J. C.*, 4, 1996, 2440;
100. E. L. Sharp, S. A. Parsons, B. Jefferson, *Science in the Total Environment*, 362, 2006, 183;
101. C. Radovan, *Simpozion, Probleme actuale ale protecției tratării și epurării apelor*, 3, 1984, 61;
102. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, New York, 2001;
103. K. Rajeshwar, J. G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry*, Academic Press, 1997;
104. M. J. Matteson, R. L. Dobson, R. W. J. Glenn, N. S. Kukunoor, W.H.I. Waits, E.J. Clayfield, *Colloids Surf., A*, 104, 1995, 101;
105. I. Bogardi, R.D. Kuzelka, *Nitrate Contamination: Exposure, Consequence and Control*, Springer, Berlin 1991;

106. M. Kang, M. Kawasaki, S. Tamada, T. Kamei, Y. Magara, *Desalination* 131, 2000, 293;
107. P. Brandhuber, G. Amz, *Desalination* 117, 1998, 1;
108. P. K. Holt, G. W. Barton, C. A. Mitchell, *Chemosphere* 59 , 2005, 355;
109. E. A. Vik, D. A. Carlson, A. S. Eikun, E. T. Gjessing, *Water Res.*, 18, 1984, 1355;
110. N. P. Barkley, C. W. Farrell, T. W. Gardner-Clayson, *Air Waste* 43, 1993, 784;
111. M. F. Pouet, A. Grasmick, *Water Sci. Technol*, 31, 1995, 273;
112. N. Mameri, A. R. Yeddoou, H. Louncil, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou, *Water Res.*, 32, 1998, 1604;
113. U. B. Ogutveren, N. Goenen, S. Koparal, *Journal of Environmental Science and Engineering A27*, 5, 1992, 1237;
114. W. A. Pretorius, W.G. Johannes, G.G. Lampert, *Water S. Afr.* 17 (2), 1991, 133;
115. M. F. Pouet, A. Grasmick, *Water Sci. Technol.*, 31, 1995, 275;
116. M. Mollah, R. Schennach, J. R. Parga, D. L. Cocke, *Journal of Hazardous Materials B84*, 2001, 29;
117. P. K. Holt, *Electrocoagulation*, Phd thesis, Faculty of Engineering, The University of Sydney;
118. P. K. Holt, G. W. Barton, C. A. Mitchell, In 6th World Congress of Chemical Engineering, Conference Media CD, Melbourne, Australia, 2001;
119. P. K. Holt, G. W. Barton, M. Wark, C. A. Mitchell, *Colloids Surf. A211*, 2002, 233;
120. D. Gandini, Mahé E., Michaud P.A., Halmi W., Perret A., *Comninellis Ch., J. Appl. Electrochem.*, 30, 2000, 1345;
121. D. C. Johnson, J. Feng, L. L. Houk, *Electrochim. Acta*, 46, 2000, 323;
122. A. E. Wilcock, *Text Chem Color* 24,11, 1992, 29;
123. A. E. Wilcock, S.P. Hay, *Cam Text J.*, 108, (4), 1991, 37;
124. J. G. Ibanez, M.M. Singh, Z. Szafran, In *the Lab*, 75, (8), 1998, 1040;
125. Y. A. M. Mallah, P. Morkovsky, J. A. G. Gomes, M. Kesmey, J. Parga, D. L. Cocke, *Journal of Hazardous Materials*, B114, 2004, 199;
126. S. P. Novikova, T. L. Shkorbatova, E.Y. Sokol, *Sov. J. Water Chem. Technol* 4, 1982, 353;
127. F. Manea, C. Radovan, A. Chiriac, I. Vlaicu, Sixth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, Prague, 2003, 386;
128. J. C. Donini, J. Kan, J. Szykarczuk, T. A. Hassan, K. L. Kar, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72, (6), 1994, 1007;
129. M. C. Cames, G. Tanguy, J. P. Leclerc, L. Sanchez-Calvo, G. Valentin, A. Rostand, P. Muller, F. Lapique, In 6th World Congress of Chemical Engineering Conference Media CD, Melbourne, Australia, 2001;
130. F. Manea, C. Radovan, V. Dalea, *Book of Abstracts of the 5th International Conference of Balkan Environmental Association BENA*, Belgrad, 20, 2002;
131. G. A. Ciorba, C. Radovan, I Vlaicu, L. Pitulice, *Electrochim. Acta*, 46, 2000, 297;
132. G. A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, S. Masu, *J. Appl. Electrochem.*, 32, 2002, 561;

133. S. Irdemez, N. Demircioglu, Y. S. Yildiz, *Journal of Hazardous Materials* B137, 2006, 1231;
134. S. Irdemez, Y. S. Yildiz, V. Tosunoglu, *Separation and Purification Technology* 52, 2006, 394;
135. A. S. Koparal, U. B. Ogutveren, *Journal of Hazardous Materials* B89, 2002, 83;
136. J. R. Parga, D. L. Cocke, J. L. Valenzuela, J. A. Gomes, M. Kesmez, G. Irwin, H. Moreno, M. Weir, *Journal of Hazardous Materials* B124, 2005, 247;
137. J. A.G. Gomesa, D. Praveen, M. Kesmez, M. Weir, H. Moreno, J. R. Parga, G. Irwin, H. M. Whinney, T. Grady, *Journal of Hazardous Materials*, 2006;
138. E. Onder, A. S. Kopal, U. B. Ogutveren, *Separation and Purification Technology* 52, 2007, 527;
139. N. Modirshahla, M. A. Behnajady, S. Kooshaiian, *Dyes and Pigments* 1, 2006, 9;
140. A. P. Buzzini, L. J. Patrizzi, A.J. Motheo, E. C. Pires, *Journal of Environmental Management*, octomber (2005) ;
141. U. T. Un, S. Ugur, A. S. Koparal, U. B. Ogutveren, *Separation and Purification Technology* 52, 2006, 136;
142. N. Kannana, G. Karthikeyan, N. Tamilselvan, *Journal of Hazardous Materials* B137, 2006, 1803;
143. **D. C. Danielescu**, C. Bogatu, *The IXth International Symposium, Young People and Multidisciplinary Research, Timișoara*, 16, (4), 2007, 113;
144. D. Micu, **D. C. Danielescu**, M. Puiulet, I. Vlaicu, M. Florica, G. Burtica, C. Podaru, *The XIII Symposium on Analytical and Environmental Problems Szeged, Hungary 25 September 2006*, 144;
145. Y. Ding, R. Dresnack, C. Paul, *Chem. J.*, 7C, 1999, 364;
146. H. W. Ching, T. S. Tanaka, *Water Research*, 28, (3), 1994, 559;
147. J. K. Chowdhury, G. A. Amy, R.C. Bales, *Environ. Sci, Technol.*, 25, 1991, 1766;
148. S. Cartier, *Natures Sciences Societes*, 10, (3), 2002, 48;
149. D.C. Hopkens, J. J. Ducoste, *J. Colloid and Surface Science*, 264, 2003, 184;
150. C. Proca, **D. C. Danielescu**, F. Manea, D. Micu, *Proc. of Exposure and Risk Assessment of Chemical Pollution – Contemporary Methodology, Advanced Study Institute ESP. MD. ASI 983351, Bulgaria, 2008*; in press, ISI Proceedings;
151. *** STAS 6953-81, pentru determinarea materiilor în suspensie;
152. *** SR ISO 6060-96 pentru determinarea oxidabilității;
153. *** STAS 8663-70 pentru determinarea clorurilor;
154. *** STAS 8601-70 pentru determinarea sulfatilor;
155. B. Y. Gao, H. H. Hahn, E. Hoffman, *Water Research*, 36, 2002, 3573;
156. B. Gao, Yue Q, *Chemosfere*, 61, 2005, 579;
157. L. Ho, G. Newcombe, *Water Research*, 39, 3668;
158. E. Cical, G. Burtica, M. Mecea, *Environment&Progress Cluj-Napoca*, 9, 2007, 113;
159. E. Cical, G. Oprea, C. Mihali, L. Ardelean, G. Burtică, L. Lupa, în curs de publicare, 2008;
160. E. Cical, L. Ardelean, M. Benea, N. Har, G. Burtică, *Environment&Progress, Cluj-Napoca*, 6, 2006, 50;

161. E. Cical, G. Burtica, L. Lavinia, *Environment&Progress*, Cluj –Napoca, 6, 2006, 54;
162. E. Cical, *Environment&Progress*, Cluj-Napoca, 5, 2005, 83;
163. D. J. Pernitsky, J. K. Edywald, *J. of Water Supply Research and Technology Aqua*, 55, (2), 2006, 121;
164. W. See, P. Westerhoff, *Water Research*, 40, 2006, 3767;
165. B. Y. Gao, Q. Y. Yue, Y. Wang, *Separation and Purification Technology*, 56, 2007, 225;
166. C. Bogatu, I. Vlaicu, *Chem. Bull."POLITEHNICA"*, Timișoara, 43 (57), 1998, 275;
167. I. Vlaicu, C. Bogatu, V. Dalea, *Chem. Bull."POLITEHNICA"*, Timișoara, 43, (57), 1998, 380;
168. C. Podaru, M. Florica, I. Vlaicu, **D.C. Danielescu**, A. Pacala, K. Bodor, C. Cosma, V. Patroescu, L. Dinu, D. Marsavina, G. Burtica, *International Symposium the Environment and Industry" organized by INCD-ECOIND-Bucuresti*, 2007;
169. Adriana Martin, teză de doctorat, Timișoara, 1982;
170. M. Ozacar, I. A. Sengil, *Colloid Surface A* 229, (1-3), 2003, 83;
171. **D. C. Danielescu**, C. Podaru, D. Sonea, F. Manea, I. Vlaicu, A. Pacala, C. Cosma, G. Burtica, 5th *Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Estern Mediterranean Countries, Italy"*, 2008, 337;
172. M. Ozacar, I. A. Sengil, *Water Res.*, 34, (4), 2000, 1407;
173. W. Mark, Le. Chevallier, A. K. Keung, *Published by „IWA Publishing"*, London, UK, 2004;
174. M. Schintu, P. Meloni, A. Countu, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 46, 2000, 29;
175. F. Manea, N. Pop, I. Vlaicu, V. Pode, R. Pode, *Revista de Chimie*, 58, (11), 2007;
176. S. R. Haas, E. R. Nascimento, A. H. Chneider, C. Gazlarde, *Revista de Microbiologia*, 30, 1999, 225;
177. C. J. Gabelich, K. P. Ishid, F. W. Gerringer, R. Evangelista, M. Kazlan, H.I. Suffet, *Desalination*, 190, 1-3, 2006, 147;
178. D. Dihang, P. Aimar, J. Kayem, S. N. Koungou, *Chemical Engineering and Processing*, 2007, *Proceeding Press*;
179. M. R. Garza, M. T. Olguin, I. G. Sosa, D. Alcantara, G. R. Fuentes, 39, 2000, 431;
180. E. Chmielewska, E. Samajova, J. Kozac, *Turk, J, Chem.*, 26, 2002, 281;
181. E. Cical, G. Burtică, G. Gasparik, L. Teuca, *Environmental Engineering and Management Journal*, Iași, 5, 2006, 29;
182. A. Păcălă, I. Vlaicu, B. Radu, C. Bogatu, C. Cosma, F. Manea, **D.C. Danielescu**, *Conferința Internațională, Soluții pentru sisteme de alimentare cu apă și canalizare în localități până la 10.000 locuitori*, Bucuresti, 2008;
183. A. Metes, N. Koprivanac, A. Glasnovic, *Water Environ. Res.*, 72, (6), 2000, 680;
184. C. Podaru, **D. C. Danielescu**, D. Sonea, A. Pacala, I. Vlaicu, C. Cosma, G. Burtica, F. Manea, C. Orha, *Water Pollution IX*, 111, 2008, 149, *ISI Proceedings*;
185. H. X. Tang, Z. K. Luan, *J. Environ Sci.*, 7(2), 2004;
186. J.Q. Jiang, *Separation and Purification Methods*, 30, (1), 2001, 127;

187. J.Q. Jiang, N. J. D. Graham, A review. *Water SA*, 24, (3),1998, 237;
188. C. Podaru, F. Manea¹, I. Vlaicu, V. Patroescu, **D. C. Danielescu**, G. Burtica, *Environmental Engineering and Management Journal*, in press, 2008, ISI Proceedings;
189. X. Chen, G.Chen, L.Y.Po, *Sep. Purif. Technol.*, 19, 2000, 65;
190. G. Chen, X.Chen, P. L. Yue, *J. Environ. Eng.*, 126, 9, 2000, 858;
191. J. Naumczyk, L. Szyprkiewicz, F. Z. Grandi, *Water Sci. Technol.*, 34, (11), 1996, 17;
192. A.I. Ivanishvili, V.I.Przhegorlinskii, T. D. Kalinichenko, *Sov. J. Water Chem. Technol*, 9, 1987, 468;
193. A. Bebeselea, **D. C. Danielescu**, A. Pop, C. Orha, F. Manea, G. Burtica, *The 3rd International Conference on Enviromental Engineering and Management ICEEM03, Iasi, 2006*, 1071;
194. A. Bebeselea, A. Pop, C. Orha, **D. C. Danielescu**, F. Manea, G. Burtica, *The 13th Symposium on Analytical and Enviromental Problems, SZAB, Szeged, 2006*, 101;
195. F. Manea, C. Radovan, *The 9th Symposium on Analytical and Environmental Problems SZAB, Szeged, 2003*, 210;
196. C. Radovan, F. Manea, I. Vlaicu, *Proc.of 9th Symposium on Analytical and Environmental Problems SZAB, Szeged, 2002*, 204;
197. C. Y. Hu, S. L. Lo, C. M. Li, W. H. Kuan, *J. Hazard. Mater.*, A 120, 2005, 15;
198. C. L. Lai, S. H. Lin, *Chemosphere*, 54, 2004, 151;
199. B. M. Belongia, P. D. Haworth, J. C. Baygents, S. Raghavan, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1999, 4124;
200. 4. J. Q. Jiang, N. Graham, C. Andre, G. H. Kelsall, N. Brandon, *Water. Res.* 36, 2000, 4064;
201. M. F. Pouet, A. Grasmick, *Water Science and Technology*, 31, (3-4.), 1995, 275;
202. P. K. Holt, W. B. Geoffrez, A. M. Cynthia, *Chemosphere*, 12, 2004;
203. X. Chen, G. Chen, P. L. Yue, *Chemical Engineering Science*, 57, 2002, 248;
204. X. Chen, G. Chen, P. L. Yue, *Separation, Purification Technology* 19, 2000, 6l;
205. K. Rajeshwar, J. G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry*, Academic Press, London, 1996, 100;

Titluri recent publicate în colecția „TEZE DE DOCTORAT”

seria 4: Inginerie Chimică

1. **Delia-Gabriela Dumbravă** – *Contribuții la studiul, izolarea și purificarea pigmentilor carotenoidici din produse naturale*, ISBN 978-973-625-566-3, (2008);
 2. **Corina-Ileana Orha** - *Contribuții la studiul proceselor de obținere și caracterizare a unor materiale zeolitice funcționalizate cu utilizare în dezinfectia apei*, ISBN 978-973-625-594-6, (2008);
 3. **Raul-Ciprian Moldovan** – *Îmbunătățirea performanțelor funcționale ale microdebitmetrelor electrotermice utilizând metode de modelare matematică și simulare numerică*, ISBN 978-973-625-642-4, (2008);
 4. **Maria-Raluca Szabo** – *Cercetări privind autooxidarea alimentelor și metode de prevenire, retardare și/sau diminuare*, ISBN 978-973-625-659-2, (2008);
 5. **Mihaela Andoni** – *Studio asupra procesului de depoluare a solului contaminat cu compuși ai mercurului*, ISBN 978-973-625-630-1, (2008);
 6. **Gabriel Hegheduș-Mîndru** – *Contribuții la studiul posibilităților de îmbunătățire a indicatorilor de calitate a apelor minerale prin utilizarea tehnicilor moderne de simulare, modelare și conducere automată*, ISBN 978-973-625-705-6, (2008);
 7. **Mariana Pop** – *Posibilitatea utilizării unor extracte vegetale din fructe de pădure în inhibarea proceselor de oxidare ale unor bioconstituenți*, ISBN 978-973-625-716-2, (2008);
 8. **Aniela Carmen Pop** – *Elaborarea, caracterizarea și aplicarea unor electrozi modificați cu zeolit în scopul evaluării cantitative a încărcării organice din apă*, ISBN 978-973-625-731-5, (2008);
 9. **Adriana Ioana Bebeșelea Sterp** – *Contribuții privind procesele de degradare electrochimică a compușilor organici din apă utilizând electrozi pe bază de carbon*, ISBN 978-973-625-732-2, (2008);
 10. **Olguța Corina Samoilă** – *Posibilități de reglare a nivelului speciilor reactive ale oxigenului în organismul uman: aplicații în ingineria alimentară și medicină*, ISBN 978-973-625-742-1, (2008).
-



EDITURA POLITEHNICA