

CONTRIBUȚII PRIVIND ÎMBUNĂȚIREA TEHNOLOGIEI DE POTABILIZARE A APEI PRIN APLICAREA UNOR PROCESSE INOVATIVE DE FILTRARE

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

Ing. Camelia Daniela Podaru

Conducător științific: prof.univ.dr.ing. Georgeta Burtică
Referenți științifici: prof.univ.dr.ing. Rodica Stănescu
prof.univ.dr.ing. Rodica Pode
conf.univ.dr. Camelia Drăghici

Ziua susținerii tezei: 30.10.2008

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 a Universității „Politehnica” din Timișoara.

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului de doctorat **prof.dr.ing. Georgeta Burtică**, care mi-a oferit posibilitatea de dezvoltare într-un domeniu frumos, precum și pentru atenta îndrumare acordată în toți acești ani de studiu, însoțită de accente de umanitate.

Sincere mulțumiri le aduc deosebitei doamne **Ș.L.dr.ing. Florica Manea**, pentru altruismul și răbdarea pe care le-a manifestat de fiecare dată când i-am cerut un sfat.

O mare recunoștință revărs asupra mamei mele **Verginia Podaru** și tatălui meu **Costel Podaru**, care au știut să mă ocrotească și să mă sprijine pe tot parcursul vieții, oferindu-mi în același timp libertatea de a-mi alege singură drumul.

De asemenea, mulțumesc sorei mele Adelina Pepa și cumnatului Ionel Pepa pentru sprijinul și căldura de care au dat dovadă.

Nu în ultimul rând, mulțumesc prietenului meu, **Marcel Coca**, care mi-a acordat încredere și un climat liniștit pe parcursul acestei perioade de studiu.

Timișoara, octombrie 2008

Ing. Camelia Daniela PODARU

Podaru, Camelia Daniela

Contribuții privind îmbunătățirea tehnologiei de potabilizare a apei prin aplicarea unor procese inovative de filtrare

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 22, Editura Politehnica, 2008, 156 pagini, 87 figuri, 60 tabele.

ISSN :1842-8223

ISBN : 978-973-625-748-3

Cuvinte cheie: apa potabila, filtrarea apei, zeolit, membrane, microfiltrare, ultrafiltrare.

Rezumat,

Cercetarea propusă în teză se referă la dezvoltarea unor tehnologii eficiente și durabile de tratare în concordanță cu matricea de impurificare a resurselor de apă brută. Studiile de cercetare care constituie obiectul acestei teze de doctorat au avut ca premiză necesitatea îmbunătățirii tehnologiilor convenționale de tratare a apei în scop potabil.

Cercetările originale ale tezei se referă la aducerea unor contribuții în etapa de filtrare din cadrul fluxului tehnologic de tratare a apei, prin utilizarea zeolitului natural clinoptilolitic indigen, și a procedurii de filtrare pe membrane.

Contribuțiile originale ale studiilor efectuate în prezenta teză au oferit posibilitatea propunerii unor tehnologii noi, alternative celor convenționale, în scopul atingerii obiectivelor impuse de către Directiva Cadru pentru Apă, cu privire la apa potabilă.

CUPRINS

Notații, abrevieri, acronime	8
Lista de tabele	9
Lista de figuri	12
Introducere	16
1. Considerații privind tehnologia de potabilizare a apei	17
1.1. Rezervoare de apă disponibile în natură	17
1.1.1. Surse de apă subterană	17
1.1.2. Surse de apă de suprafață	18
1.2. Zone de protecție sanitară	20
1.3. Caracteristici de calitate impuse apei potabile	21
1.4. Tehnologii convenționale de tratare a apei în vederea potabilizării	24
1.4.1. Tehnologii de tratare a apei subterane	24
1.4.2. Tehnologii de tratare a apei de suprafață	25
2. Filtrarea apei	26
2.1. Considerații generale privind procesul de filtrare a apei	26
2.2. Factori care influențează operația de filtrare	26
2.3. Mecanismul de reținere a dispersiilor în mediul filtrant	29
2.4. Tipuri de filtre	30
2.4.1. Filtre lente	30
2.4.2. Filtre rapide	32
2.4.1. Filtre rapide deschise	32
2.4.2. Filtre rapide închise	33
2.4.3. Filtrarea cu debit constant	34
2.4.4. Filtrarea cu debit variabil	34
2.5. Condiții de operare și performanțele filtrelor lente și rapide	35
2.6. Materiale filtrante	36
2.7. Spălarea filtrelor	37
3. Tehnologii de filtrare pe membrane	39
3.1. Considerații generale privind procesul de filtrare pe membrane	39
3.2. Utilizarea membranelor în tehnologia de tratare a apei.....	39
3.3. Principii teoretice ale proceselor de membrană	40
3.4. Materiale utilizate și tipuri de module	41
3.5. Caracterizarea procedeelor de membrană	43
3.5.1. Variabile de proces	43
3.5.2. Modalități de realizare a curgerii	44
3.6. Probleme de operare a membranelor semipermeabile	45
3.7. Regenerarea membranelor	46
3.8. Variante tehnologice de realizare a procedeelor de membrană	46
3.8.1. Microfiltrarea	46
3.8.1.1. Aspecte teoretice privind procedeul de microfiltrare	46
3.8.1.2. Tipuri de membrane de microfiltrare	47
3.8.1.3. Curățarea membranei	48
3.8.2. Ultrafiltrarea	48
3.8.2.1. Aspecte teoretice ale procesului de ultrafiltrare	48
3.8.2.2. Polarizarea concentrației și defectarea membranei	48
3.8.2.3. Construcția sistemelor de ultrafiltrare	49
3.8.3. Osmoza inversă	50

3.8.4. Nanofiltrarea	51
3.8.5. Electrodializa	51
3.9. Module de microfiltrare-ultrafiltrare utilizate în tratarea apei în scop potabil	51
3.10. Avantajele și dezavantajele utilizării membranelor.....	52
4. Zeoliții	53
4.1. Originea și răspândirea zeoliților	53
4.2. Structura zeoliților	53
4.3. Sisteme de canale în zeoliți	54
4.4. Clasificarea structurală a zeoliților	55
4.5. Proprietățile zeoliților	55
4.5.1. Capacitatea de adsorbție-desorbție	56
4.5.2. Capacitatea de schimb ionic	56
4.5.3. Proprietăți catalitice	56
4.5.4. Stabilitatea zeoliților	57
4.6. Utilizarea zeoliților naturali	57
4.6.1. Utilizarea zeoliților naturali în procesul de tratare a apei	58
4.6.2. Alte utilizări ale zeoliților naturali	58
5. Motivația, scopul și obiectivele tezei	60
5.1. Motivația tezei	60
5.2. Scopul și obiectivele tezei	60
6. Caracterizarea zeolitului natural	62
6.1. Caracterizarea zeolitului din perimetrul Mirșid-Ortelec	62
6.2. Concluzii parțiale	67
7. Utilizarea zeolitului natural ca material filtrant în procesul de tratare a apei aerate provenită de la stația de tratare a apei subterane	68
7.1. Introducere	68
7.2. Materiale, metode și mod de lucru	68
7.3. Rezultate și discuții	71
7.4. Concluzii parțiale	79
8. Experimentări la scară pilot privind potabilizarea apei brute subterane prin procedeul de microfiltrare-ultrafiltrare	81
8.1. Introducere	81
8.2. Materiale, metode și mod de lucru	81
8.3. Rezultate și discuții	83
8.4. Concluzii parțiale	84
9. Utilizarea zeolitului natural și a procedeelor membranare în procesul de tratare a apei aerate provenită de la stația de tratare a apei subterane	85
9.1. Introducere	85
9.2. Materiale, metode și mod de lucru	85
9.3. Rezultate și discuții	86
9.4. Concluzii parțiale	94
10. Filtrarea apei decantate provenită de la stația de tratare a apei de suprafață folosind ca material filtrant zeolitul clinoptilolitic indigen	96
10.1. Introducere	96
10.2. Materiale, metode și mod de lucru	97
10.3. Rezultate și discuții	99
10.4. Concluzii parțiale	120
11. Experimentări la scară pilot privind tratarea apei de suprafață, cu ajutorul instalației pilot de microfiltrare – ultrafiltrare	122
11.1. Introducere	122

11.2. Materiale, metode și mod de lucru	122
11.3. Rezultate și discuții	123
11.3.1. Evaluarea calității concentratului și a apei de spălare	136
11.4. Concluzii parțiale	137
12. Tehnologii propuse pentru tratarea apei în scop potabil	138
12.1. Tehnologii propuse pentru tratarea apei subterane	138
12.2. Tehnologii propuse pentru tratarea apei de suprafață	140
12.3. Concluzii parțiale	142
13. Concluzii generale	143
Bibliografie	146

NOTAȚII, ABREVIERI, ACRONIME

IR – spectroscopie în infraroșu
LIBS – spectroscopie tip laser
SEM – microscopie de scanare electronică
EDAX – microanaliză cu radiații X
Z – zeolit
FZ – filtru de zeolit
R_{AB} – rezervor de apă brută
R_{AS} – rezervor de apă filtrată
R_{AS} – rezervor de apă de spălare
P₁ – pompă
P – permeat
C – concentrat
MF – microfiltrare
UF – ultrafiltrare
TOC – carbon organic total
W – viteza de filtrare
C – ciclu de filtrare
Q – debit de filtrare
T – timp de funcționare
T_F – timp de filtrare
V_F – viteza de filtrare
K_u – coeficient de neuniformitate

LISTA DE TABELE

- Tabelul 1.1. Surse de contaminare a apei subterane.
- Tabelul 1.2. Surse de contaminare a apei de suprafață.
- Tabelul 1.3. Caracteristicile apelor de suprafață și subterane.
- Tabelul 1.4. Clasificarea apelor după duritate.
- Tabelul 2.1. Condiții de operare și performanțele filtrelor lente și rapide.
- Tabelul 2.2. Caracteristicile nisipului cuarțos.
- Tabelul 2.3. Rezultatele încercărilor privind uzura și micșorarea diferitelor materiale filtrante.
- Tabelul 3.1. Caracteristicile procedeelelor de membrană.
- Tabelul 6.1. Lungimea de undă (λ) corespunzătoare fiecărui element detectat în zeolitul natural.
- Tabelul 6.2. Compoziția mineralogică a zeolitului de Mirșid, România.
- Tabelul 6.3. Cuantificarea elementară prin tehnica EDAX, pentru zeolitul clinoptilolitic natural.
- Tabelul 6.4. Benzile de vibrație pentru zeolitul natural de Mirșid, România.
- Tabelul 6.5. Caracteristicile fizico-mecanice ale tufului vulcanic din județul Sălaj.
- Tabelul 7.1. Valorile concentrației Mn_{total} , respectiv eficiența de reducere a acestuia pe F_1 .
- Tabelul 7.2. Valorile concentrației Fe_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_1 .
- Tabelul 7.3. Variația concentrației NH_4^+ , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_1 .
- Tabelul 7.4. Variația concentrației Mn_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_2 .
- Tabelul 7.5. Variația concentrației Fe_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_2 .
- Tabelul 7.6. Variația concentrației NH_4^+ , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_2 .
- Tabelul 8.1. Valorile concentrației Mn_{total} , respectiv ale eficienței de reducere a acestuia.
- Tabelul 8.2. Valorile concentrației Fe_{total} , respectiv ale eficienței de reducere a acestuia.
- Tabelul 9.1. Valorile concentrației Mn_{total} , respectiv ale eficienței de reducere a acestuia pe filtrul de zeolit.
- Tabelul 9.2. Valorile concentrației Mn_{total} , respectiv ale eficienței de reducere a acestuia pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.
- Tabelul 9.3. Valorile concentrației Fe_{total} , respectiv ale eficienței de reducere a acestuia pe filtrul de zeolit.
- Tabelul 9.4. Valorile concentrației Fe_{total} , respectiv ale eficienței de reducere a acestuia pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.
- Tabelul 9.5. Valorile concentrației NH_4^+ , respectiv ale eficienței de reducere a acestuia pe filtrul de zeolit.

Tabelul 9.6. Valorile concentrației NH_4^+ , respectiv ale eficienței de reducere a acestuia pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.

Tabelul 10.1. Date privind funcționarea filtrului.

Tabelul 10.2. Caracteristicile granulometrice ale zeolitului clinoptilolitic natural.

Tabelul 10.3. Cuantificarea elementară prin tehnica EDAX, pentru zeolitul clinoptilolitic natural.

Tabelul 10.4. Valorile turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 4$ m/h (C_1).

Tabelul 10.5. Valorile turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 6$ m/h (C_2).

Tabelul 10.6. Valorile turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 8$ m/h (C_3).

Tabelul 10.7. Valorile turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 5$ m/h (C_4).

Tabelul 10.8. Valorile turbidității, respectiv ale eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 4$ m/h (C_5).

Tabelul 10.9. Valorile pH-ului, pentru $W = 4$ m/h (C_1).

Tabelul 10.10. Valorile pH-ului pentru $W = 6$ m/h (C_2).

Tabelul 10.11. Valorile pH-ului pentru $W = 8$ m/h (C_3).

Tabelul 10.12. Valorile pH-ului pentru $W = 5$ m/h (C_4).

Tabelul 10.13. Valorile pH-ului pentru $W = 4$ m/h (C_5).

Tabelul 10.14. Valorile S.O. exprimate prin $a_{254\text{nm}}$, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 4$ m/h (C_1).

Tabelul 10.15. Valorile S.O. exprimate prin $a_{254\text{nm}}$, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 6$ m/h (C_2).

Tabelul 10.16. Valorile S.O. exprimate prin $a_{254\text{nm}}$, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 8$ m/h (C_3).

Tabelul 10.17. Valorile S.O. exprimate prin $a_{254\text{nm}}$, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 5$ m/h (C_4).

Tabelul 10.18. Valorile S.O. exprimate prin $a_{254\text{nm}}$, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 4$ m/h (C_5).

Tabelul 10.19. Valorile S.O. exprimate prin CCOMn , respectiv a eficienței de reducere a acestora pentru $W = 4$ m/h (C_1).

Tabelul 10.20. Valorile S.O. exprimate prin CCOMn , respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 6$ m/h (C_2).

Tabelul 10.21. Valorile S.O. exprimate prin CCOMn , respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 8$ m/h (C_3).

Tabelul 10.22. Valorile S.O. exprimate prin CCOMn , respectiv ale eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 5$ m/h (C_4).

Tabelul 10.23. Valorile S.O. exprimate prin CCOMn , respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 4$ m/h (C_5).

Tabelul 10.24. Date privind spălarea filtrului.

Tabelul 11.1. Valorile turbidității, respectiv ale eficienței de reducere a acesteia, pentru t_{30} .

Tabelul 11.2. Valorile turbidității, respectiv ale eficienței de reducere a acesteia, pentru t_{90} .

Tabelul 11.3. Valorile TOC, respectiv ale eficienței de reducere a acestuia, pentru t_{30} .

Tabelul 11.4. Valorile TOC, respectiv a eficienței de reducere a acestuia, pentru t_{90} .

- Tabelul 11.5. Rezultatele analizei parametrului absorbanta UV la 254 nm (a_{254} nm).
- Tabelul 11.6. Valorile indicatorului bacteriologic coliformi totali, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru t_{30} .
- Tabelul 11.7. Valorile indicatorului bacteriologic coliformi totali, respectiv eficiențele de reducere a acestora, pentru t_{90} .
- Tabelul 11.8. Rezultatele analizei concentratului.
- Tabelul 11.9. Rezultatele analizei apei de spălare.

LISTA DE FIGURI

- Figura 1.1. Schema tehnologică a proceselor convenționale de tratare a apei subterane.
- Figura 1.2. Schema convențională de tratare a apei de suprafață.
- Figura 2.1. Filtru lent.
- Figura 2.2. Filtru rapid deschis.
- Figura 2.3. Filtru rapid închis, vertical.
- Figura 3.1. Structura unei membrane asimetrice (a), respectiv compozite (b).
- Figura 3.3. Schema unui modul de membrane tip plăci și rame (plate and frame).
- Figura 3.4. Schema unui modul de membrane spiralate (spiral bound).
- Figura 3.5. Schema unui modul de membrane tip hollow fiber.
- Figura 3.6. Schema modului de membrane tubulare.
- Figura 3.7. Metode de realizare a curgerii: (a) dead-end flow, (b) cross flow.
- Figura 3.8. Imaginea SEM și compararea microfiltrelor ecran și de adâncime.
- Figura 3.9. Reprezentarea schematică a îmbâcsirii unei membrane de ultrafiltrare.
- Figura 3.10. Schema unui proces de ultrafiltrare.
- Figura 3.11. Sisteme de ultrafiltrare cu o treaptă (a), două trepte (b) și trei trepte (c).
- Figura 3.12. Instalația de tratare a apei în scopul potabilizării, echipată cu module de membrane hollow fiber (fibre tubulare) (Keldgate, UK).
- Figura 4.1. Coordinarea tetraedrică a oxigenului cu atomii T (Si sau Al).
- Figura 6.1. Spectrul laser al zeolitului natural din zona Mirșid.
- Figura 6.2. Difractograma de raze X a zeolitului natural de Mirșid c-clinoptilolit, i-illit, q-quartz, a-albit.
- Figura 6.3. Morfologia suprafeței zeolitului natural clinoptilolitic, prin tehnica SEM/EDAX.
- Figura 6.4. Spectrul IR pentru zeolitul natural din zona Mirșid.
- Figura 7.1. Schema tehnologică a instalației pilot de tratare a apei aerate, prin procesul tehnologic de filtrare în două trepte cu zeolit și oxidare intermediară cu ClO_2 .
- Figura 7.2. Imaginea instalației pilot de tratare a apei aerate prin procesul tehnologic de filtrare în două trepte cu zeolit și oxidare intermediară cu ClO_2 .
- Figura 7.3. Imaginea sistemului automat de preparare a ClO_2 .
- Figura 7.4. Variația în timp a concentrației Mn_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_1 .
- Figura 7.5. Variația în timp a concentrației, respectiv a eficienței de reducere a Fe_{total} pe F_1 .
- Figura 7.6. Variația în timp a concentrației NH_4^+ , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_1 .
- Figura 7.7. Caracteristicile de calitate ale influentului, respectiv efluentului F_1 , pe zeolit de granulație $1 \div 5$ mm, utilizând viteza de filtrare $W=7$ m/h.
- Figura 7.8. Variația în timp a concentrației Mn_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_2 .
- Figura 7.9. Variația în timp a concentrației Fe_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_2 .

- Figura 7.10. Variația în timp a concentrației NH_4^+ , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_2 .
- Figura 7.11. Caracteristicile de calitate ale influentului, respectiv efluentului celei de-a doua trepte de filtrare (F_2), pe zeolit de granulație $0,4 \div 1,6$ mm, cu viteza de filtrare $W=5$ m/h.
- Figura 7.12. Caracteristicile de calitate ale efluentului primei trepte de filtrare (F_1) pe zeolit de granulație $1 \div 5$ mm, cu viteza de filtrare $W=7$ m/h, respectiv pentru cea de-a doua treaptă de filtrare (F_2), pe zeolit de granulație $0,4 \div 1,6$ mm, cu viteza de filtrare $W=5$ m/h.
- Figura 7.3. Eficiențele medii de reducere a manganului, fierului și amoniului, pentru ambele trepte de filtrare (F_1 și F_2) pe zeolit natural clinoptilolitic.
- Figura 8.1. Schema tehnologică a instalației pilot de microfiltrare-ultrafiltrare.
- Figura 8.2. Imaginea instalației pilot de microfiltrare-ultrafiltrare.
- Figura 8.3. Imaginea microfiltrului.
- Figura 8.4. Imaginea ultrafiltrului.
- Figura 9.1. Schema tehnologică a instalației pilot de tratare a apei aerate, prin procesul de oxidare – filtrare – microfiltrare-ultrafiltrare.
- Figura 9.2. Variația în timp a concentrației Mn_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe filtrul de zeolit.
- Figura 9.3. Variația în timp a concentrației Mn_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.
- Figura 9.4. Variația în timp a concentrației Fe_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe filtrul de zeolit.
- Figura 9.5. Variația în timp a concentrației Fe_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.
- Figura 9.6. Variația în timp a concentrației NH_4^+ , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe filtrul de zeolit.
- Figura 9.7. Variația în timp a concentrației NH_4^+ , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.
- Figura 9.8. Caracteristicile influentului și efluentului filtrului de zeolit (FZ) pentru parametrii mangan, fier și amoniu.
- Figura 9.9. Caracteristicile influentului și efluentului modulului de microfiltrare-ultrafiltrare, pentru parametrii mangan, fier și amoniu.
- Figura 9.10. Eficiențele medii de reducere a parametrilor urmăriți, în urma filtrării pe zeolit (FZ), respectiv în urma filtrării pe membrane (MF/UF).
- Figura 10.1. Schema instalației de filtrare a apei decantate.
- Figura 10.2. Imaginea instalației de filtrare a apei decantate.
- Figura 10.3. Curba granulometrică a zeolului natural clinoptilolitic.
- Figura 10.4. Morfologia suprafeței zeolului clinoptilolitic natural inițial, prin tehnica SEM/EDAX.
- Figura 10.5. Morfologia suprafeței zeolului clinoptilolitic natural prin tehnica SEM/EDAX, după 180 ore de funcționare a operației de filtrare, două spălări intermediare și o spălare finală.
- Figura 10.6. Morfologia suprafeței zeolului clinoptilolitic natural (după 180 ore de funcționare a operației de filtrare și 3 spălări+16 ore de filtrare fără spălare), prin tehnica SEM/EDAX.
- Figura 10.7. Variația în timp a turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 4$ m/h (C_1).
- Figura 10.8. Variația în timp a turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 6$ m/h (C_2).

14 Lista de figuri

- Figura 10.9. Variația în timp a turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 8$ m/h (C_3).
- Figura 10.10. Variația turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia în timp, pentru $W = 5$ m/h (C_4).
- Figura 10.11. Variația în timp a turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 4$ m/h (C_5).
- Figura 10.12. Caracteristicile de calitate ale influentului și efluentului filtrului de zeolit pentru toate vitezele de filtrare aplicate.
- Figura 10.13. Eficiențele medii de reducere a turbidității pentru toate vitezele de filtrare aplicate.
- Figura 10.14. Variația în timp a S.O. exprimate prin a_{254nm} , respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 4$ m/h (C_1).
- Figura 10.15. Variația în timp a S.O. exprimate prin a_{254nm} , respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 5$ m/h (C_4).
- Figura 10.16. Variația în timp a S.O. exprimate prin a_{254nm} , respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 4$ m/h (C_5).
- Figura 10.17. Caracteristicile de calitate ale influentului și efluentului filtrului de zeolit pentru toate vitezele de filtrare aplicate.
- Figura 10.18. Eficiențele medii de reducere ale S.O. exprimate prin a_{254nm} pentru toate vitezele de filtrare aplicate.
- Figura 10.19. Variația în timp a S.O. exprimate prin CCOMn, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 4$ m/h (C_1).
- Figura 10.20. Variația în timp a S.O. exprimate prin CCOMn, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 5$ m/h (C_4).
- Figura 10.21. Variația în timp a S.O. exprimate prin CCOMn, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 4$ m/h (C_5).
- Figura 10.22. Caracteristicile de calitate ale influentului și efluentului filtrului de zeolit pentru toate vitezele de filtrare aplicate (valori medii ale CCOMn).
- Figura 10.23. Eficiențele medii de reducere ale S.O. exprimate prin CCOMn pentru toate vitezele de filtrare aplicate.
- Figura 11.1. Schema tehnologică a instalației pilot de microfiltrare-ultrafiltrare utilizată pentru tratarea apei de suprafață provenită din râul Bega, Timișoara, pentru un debit de filtrare de 200 L/h .
- Figura 11.2. Variația în timp a turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru t_{30} .
- Figura 11.3. Variația în timp a turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru t_{90} .
- Figura 11.4. Caracteristici de calitate ale apei brute și permeatului în ceea ce privește parametrul turbiditate.
- Figura 11.5. Variația în timp a încărcării organice exprimate prin TOC, respectiv a eficienței de reducere a acestuia, pentru t_{30} .
- Figura 11.6. Variația în timp a TOC, respectiv a eficienței de reducere a acestuia pentru, pentru t_{90} .
- Figura 11.7. Caracteristici de calitate ale apei brute și permeatului în ceea ce privește parametrul TOC.
- Figura 11.8. Variația în timp a coliformilor totali, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru t_{30} .
- Figura 11.9. Variația în timp a coliformilor totali, respectiv a eficienței de reducere a acestora pentru t_{90} .
- Figura 11.10. Caracteristici de calitate ale apei brute și permeatului în ceea ce privește indicatorul bacteriologic coliformi totali.

- Figura 11.11 Eficiențele medii de reducere a parametrilor urmăriți, t_{30} și t_{90} .
- Figura 12.1. Schema tehnologică convențională de tratare a apei subterane.
- Figura 12.2. Schema tehnologică propusă pentru tratarea apei subterane.
- Figura 12.3. Schema tehnologică convențională de tratare a apei de suprafață.
- Figura 12.4. Schema tehnologică propusă pentru tratarea apei de suprafață.
- Figura 12.5. Schema tehnologică propusă pentru tratarea apei de suprafață.

INTRODUCERE

Apa este substanța cea mai răspândită de pe suprafața globului și este componenta fundamentală a materiei vii. În același timp, apa este factorul de mediu cel mai expus poluării în circuitul ei din natură sau în urma activităților umane.

Directiva Cadru privind Apa 2000/60/CE are ca scop realizarea obiectivului general de "stare bună a apelor", prin stabilirea unui cadru pentru protecția apelor interioare de suprafață și a apelor subterane. Acest obiectiv trebuie atins până în anul 2015.

Datorită scăderii disponibilităților unor surse de apă adecvate și de accentul pus în ultima vreme pe refolosirea acestora, producătorii de apă caută tehnologii de tratare noi, mai avansate.

Apa furnizată de sistemele de alimentare cu apă diverselor folosințe trebuie să îndeplinească anumite cerințe de calitate prescrise în normative. Aceste cerințe se ating prin tratarea apelor provenite din sursele naturale (de suprafață / subterane). Pentru România, Legea 311/2004 impune condițiile de calitate a unei ape potabile.

Agențiile de Protecția Mediului încurajează dezvoltarea și introducerea tehnicilor și tehnologiilor noi și inovative, care îndeplinesc criteriul "cele mai bune tehnici disponibile" (BAT – Best Available Technologies) și care urmăresc îmbunătățirea continuă a performanțelor de mediu ale tuturor sectoarelor de activități, ca parte a dezvoltării durabile.

Modificările aduse procesului convențional de tratare a apei sunt necesare datorită atât variației surselor de apă, cât și necesității reducerii costurilor existente de producere a apei potabile și a impactului asupra mediului (cu referire în special la nămolul rezultat).

Elaborarea tehnologiilor de tratare a surselor de apă subterană și de suprafață impun o serie de măsuri: reabilitarea și modernizarea sistemelor de alimentare cu apă, accesul la tehnologii performante, formarea și perfecționarea continuă a personalului din sfera serviciilor de alimentare cu apă și canalizare.

La baza implementării acestora sunt următoarele imperative: gospodărirea rațională a actualelor resurse de apă și promovarea unui consum durabil al apei din toate resursele existente, realizarea sistemelor de distribuție a apei și îmbunătățirea calității acestora pentru alinierea la normele UE.

Utilizarea zeolitului natural clinoptilolitic poate reprezenta o alternativă în procesul de filtrare a apei în scop potabil, datorită atât proprietăților sale de material filtrant, bazate pe caracteristicile sale specifice de schimb ionic, site moleculare, caracterul adsorbant, etc., cât și datorită prezenței sale din abundență.

De asemenea, în cadrul tehnologiilor inovative de tratare a apei în scop potabil, se remarcă utilizarea proceselor de filtrare pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare, datorită în special faptului că nu necesită reactivi suplimentari. Totuși, în acest caz, se ridică problema colmatării și regenerării membranelor care deseori necesită costuri ridicate.

1. CONSIDERAȚII PRIVIND TEHNOLOGIA DE POTABILIZARE A APEI

1.1. Rezervoare de apă disponibile în natură

Apa este substanța cea mai răspândită de pe suprafața globului [1]. Aceasta reprezintă baza vieții și este vitală economiei naționale [2].

Din suprafața planetei noastre, de 510 km², Oceanul planetar ocupă 361 km², ceea ce reprezintă 70,8 %, iar uscatul, doar 149 milioane km², adică 29,2 % [3].

Din volumul total de apă, de circa 1400 milioane km³, 97,2 % se găsește sub formă de apă sărată, improprie oricărei utilizări directe, 2,15 % este "apă dulce" imobilizată în ghețari și calote glaciare și numai 0,65 % este apă disponibilă pentru om, adică apa lacurilor, râurilor, a izvoarelor și a pânzelor freatice. Din volumul total omnia dispune direct de numai 2·10⁴ – 4·10⁴ km³ de apă, în resurse care sunt distribuite neuniform în spațiu și timp [4, 5].

Corpurile de apă de suprafață sunt conectate hidraulic cu apa din subteran [6]. Dacă apele de suprafață sunt contaminate, acest efect se poate resimți și în apele subterane [7-9].

Domeniile principale de consum al apei sunt în ordine crescătoare, cel menajer urmat de cel industrial și agricol. La nivel mondial sectorului domestic îi revine numai 8,5 %, celui industrial 22,5 % și cea mai mare cantitate de apă este folosită în agricultură pentru irigații [10, 11, 12, 13].

În Europa cel mai mare consum de apă este înregistrat de industrie cu 53,7 %, urmată de America de Nord cu 42,1 %. În cele mai multe zone ale globului, consumul de apă este preponderent pentru agricultură, mai ales în Africa (88 %) și Asia (88 %) [10].

În ultimul secol, consumul mondial de apă a crescut de mai mult de 2 ori față de rata de creștere a populației [12, 3,14].

Dezvoltarea impetuoasă a activităților industriale și energetice, intensificarea utilizării apei în agricultură și creșterea numerică a populației sporesc cerințele de apă. Rezervoarele de apă dulce însă, se micșorează sistematic datorită poluării cu ape epurate necorespunzător sau neepurate [15, 16, 17].

1.1.1. Surse de apă subterană

Apele subterane sunt straturile întinse de apă care circulă în porii și în fisurile rocilor din interiorul scoarței terestre. Apa subterană provine din infiltrația directă a precipitațiilor atmosferice, din infiltrarea apei de suprafață prin malurile permeabile ale râurilor și lacurilor sau din condensarea vaporilor de apă în porii rocilor subterane [18].

Apa subterană este stocată sau circulată în straturile permeabile libere sau captive.

Dacă întâlnesc straturi impermeabile apele subterane se adună, formând pânza freatică. Ieșind la suprafața pământului, dizolvând săruri, apele subterane

formează *izvoare minerale*. Când temperatura acestora este ridicată, uneori până la 100°C, ele se numesc *izvoare termale* [4, 19, 20].

România are un potențial disponibil de 380 m³/s din apele freatice și 80 m³/s din apele de adâncime. Totalul resurselor de apă subterane este de circa 6-11 miliarde m³/an.

Natura geologică a straturilor determină compoziția chimică a apei. De exemplu, apa care circulă printr-un subsol nisipos sau granitic este acidă și puțin mineralizată, iar apa care circulă prin subsoluri calcaroase este încărcată cu bicarbonat de calciu.

Aceasta reprezintă o sursă importantă deoarece, spre deosebire de apele de suprafață, sunt de regulă mai puțin sau deloc poluate și pot fi potabilizate cu măsuri minimale, uneori doar cu dezinfecție sau fără vreo prelucrare [4].

Deși, în general, calitatea chimică a apelor subterane este bună, prezența unor constituenți în concentrații mari poate cauza probleme [21, 22].

Acviferele freatice din luncile râurilor, cu o mare conductivitate a depozitelor permeabile și în contact hidrodinamic direct cu rețeaua hidrografică au o mare vulnerabilitate la poluare [23].

Percolând solul și rocile, apa dizolvă minerale cu conținut de fier și mangan. Acești ioni cauzează probleme estetice, și pot avea repercursiuni asupra sănătății [24-26].

Alte caracteristici ale apei subterane sunt turbiditatea redusă, temperatura constantă, absența aproape totală a oxigenului. De asemenea, apa subterană, în anumite situații, prezintă a puritate biologică [1].

În tabelul 1.1. sunt prezentate sursele de contaminare a apei subterane.

Tabelul 1.1. Surse de contaminare a apei subterane.

<i>Surse municipale</i>	<i>Surse industriale</i>	<i>Surse agricole</i>	<i>Surse individuale</i>
- Infiltrații. - Rețele de canalizare vechi și degradate.	- Conducte. - Rezervoare subterane.	- Rezervoarele depozitelor subterane. - Rezervoare părăsite.	- Tancuri septice. - Rezervoare construite defectuos sau părăsite.

1.1.2. Surse de apă de suprafață

Apele de suprafață își au originea în straturile acvifere profunde, prin intermediul izvoarelor sau în apele de șiroire [27, 28]. Acestea sunt în general mult mai abundente față de sursele de apă subterană [29].

Apele de suprafață se clasifică în:

- *ape stătătoare* (mări și oceane, lacuri etc.),
- *ape curgătoare* (izvor - pârâu - râu - fluviu) [4].

Ape stătătoare

Apa mărilor și oceanelor este încărcată cu săruri peste limita admisibilă de potabilizare și de aceea se utilizează mai puțin la alimentarea cu apă. Eliminarea sărurilor, operație costisitoare, se realizează în țări fără alte surse de potabilizare.

Apa lacurilor naturale sau artificiale este limpede și are un conținut redus de bacterii. Stagnarea apei în lac conduce la o decantare naturală a materiilor în suspensie, aceasta fiind mai limpede și mai puțin sensibilă la condițiile meteorologice [30].

Calitatea apei din lacuri are de suferit din cauza fenomenului de eutrofizare. Acesta reprezintă procesul de proliferare excesivă a biomasei fitoplanctonice,

datorită îmbogățirii apei cu substanțe nutritive (mai ales azot, fosfor și potasiu), în paralel cu deteriorarea calității apei [31-33].

Ape curgătoare

Cursurile de apă (râuri și afluenți) sunt caracterizate, în general, printr-o mineralizare mai scăzută, suma sărurilor minerale dizolvate fiind sub 400 mg/L și formată din bicarbonați, cloruri și sulfatați de sodiu, potasiu, calciu și magneziu. Duritatea este, în general sub 15 grade germane [34].

Compoziția chimică a apei depinde de natura solurilor traversate de cursul de apă, a solurilor din bazinul de recepție, dar și de prezența cvasi-generală a gazelor dizolvate, în special oxigenul [28].

Apa de suprafață are o concentrație mare de suspensii minerale (de la cele grosiere în râuri, la cele mai fine în lacuri și mări), cât și de materii organice provenite din descompunerea organismelor. Aceasta prezintă o temperatură variabilă, în funcție de anotimp. Ea este foarte rar potabilă, fiind direct și puternic influențată de poluanți.

Apele curgătoare, în special râurile, reprezintă principala sursă de apă potabilă și industrială pentru România [35].

În tabelul 1.2. sunt prezentate sursele de contaminare a apei de suprafață.

Tabelul 1.2. Surse de contaminare a apei de suprafață.

<i>Surse municipale</i>	<i>Surse industriale</i>	<i>Surse agricole</i>	<i>Surse individuale</i>
- Poluarea aerului. - Resturi menajere. - Sarea pentru dezghețarea străzilor. - Produse pentru curățarea străzilor.	- Poluarea aerului. - Depozite de produse chimice. - Depozite de combustibil. - Halde de steril.	- Poluarea aerului. - Ingrășăminte. - Pesticide. - Reziduuri de la ferme zootehnice.	- Poluarea aerului - Ingrășăminte. - Pesticide. - Resturi menajere de : detergenți , uleiuri de motor, vopsele.

O formă particulară de poluare organică o constituie eutrofizarea.

Radioactivitatea naturală a apelor de suprafață este, în general, foarte redusă și doar activitatea umană este responsabilă de acest tip de poluare [1].

Râurile prezintă dezavantaje în ceea ce privește calitatea apei. Apa este tulbure, temperatura este variabilă în cursul anului (între 0^o...26^oC). De regulă, apa prelevată dintr-o sursă de suprafață are un anumit grad de impurificare, datorită deversării apelor uzate și menajere.

Deși oferă debite suficient de mari, sursele de apă de suprafață prezintă dezavantaje în ceea ce privește calitatea [18].

În România, apele de suprafață constituie sursa majoră pentru necesitățile umane, inclusiv pentru apa potabilă. Rețeaua de râuri a țării este de 115.000 km cursuri de apă permanente, cu o densitate medie de 0,5 km/km². Debitul mediu a tuturor râurilor interioare este de 1070 m³/s, la care se adaugă cel al Dunării de 5400 m³/s la Orșova și 6330 m³/s la Tulcea [4].

Conform ORDINULUI nr. 161/16.02.2006 pentru aprobarea Normativului privind clasificarea calității apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice a corpurilor de apă, emis de Ministerul Mediului și Gospodării Apelor și publicat în Monitorul Oficial nr. 511/13.06.2006, apele de suprafață se clasifică în 5 categorii.

Principalele diferențe calitative între apele de suprafață și cele subterane sunt prezentate în tabelul 1.3. [36].

Tabelul 1.3. Caracteristicile apelor de suprafață și subterane.

<i>Caracteristici</i>	<i>Ape de suprafață</i>	<i>Ape subterane</i>
Temperatură	Variabil după sezon	Relativ constantă
Turbiditate, materii în suspensii	Variabilă, câteodată ridicată	Redusă sau inexistentă
Mineralizarea	Variabilă în funcție de terenuri, de precipitații, de deversări	Aproximativ constantă, în general mult mai ridicată decât la apele de suprafață
Fier și mangan bivalenți (dizolvați)	În general absenți, cu excepția zonelor de apă în stare de eutrofizare	În general prezenți
Bioxid de carbon agresiv	În general absent	Adesea prezent în cantitate mare
Oxigen dizolvat	Adesea în vecinătatea saturării. Absent în apele foarte poluate	Absență totală de obicei
Amoniac	Prezent numai în apele poluate	Prezență frecventă fără a fi un indicator curent al poluării bacteriene
Hidrogen sulfurat	Absent	Adesea prezent
Silice	Conținut moderat	Conținut adesea ridicat
Nitriți, nitrați	În general cantități mici	Conținut câteodată ridicat, risc de metemoglobinemie
Elemente vii	Bacterii (din care multe patogene), viruși, plancton	Frecvent ferobacterii
Poluanți și micropoluanți organici și minerali legați de activitatea umană	Conținut important	Conținut redus

1.2. Zone de protecție sanitară

Zonele de protecție sanitară au rolul de a stabili perimetrele în care se impun condiții speciale, în vederea prevenirii impurificării apei de către diverși factori exteriori.

Zonele din care se captează apa pentru utilizarea în scop potabil, trebuie îngrijite astfel încât să se evite încă de pe atunci poluarea acestora, motiv pentru care se instituie "zone de protecție sanitară și perimetre de protecție hidrogeologică". Ele sunt reglementate prin *Hotărârea Guvernului nr.930 din 11 august 2005 pentru aprobarea Normelor speciale privind caracterul și mărimea zonelor de protecție sanitară și hidrogeologică*.

Pentru a delimita zonele de protecție a apelor subterane, se selecționează criteriile fiecărei captări, astfel încât ariile delimitate să asigure protecția corespunzătoare gradului lor de risc. Mărimea zonei de protecție cu regim de restricție se determină luând în considerare un timp de tranzit în subteran de minimum 50 de zile de la punctul de infiltrare până la locul captării [37, 38].

Pentru sursele de apă, se instituie trei perimetre:

- *perimetrul de regim sever*, în interiorul căruia se interzice construirea de locuințe sau alte construcții, nelegate de necesitățile tehnologice ale captării, accesul persoanelor străine, se interzic trasee de canale.
- *perimetrul de restricție*, situat în jurul zonei de regim sever, în care trebuie menținută o stare de salubritate permanent controlată .
- *perimetrul de observație*, care cuprinde o zonă largă în jurul perimetrului de restricție, zonă în care organele sanitare fac observații sistematice asupra stării sanitare a oamenilor [29].

1.3. Caracteristici de calitate impuse apei potabile

Apa, așa cum se găsește în natură, și în primul rând apa în stare lichidă, conține numeroase substanțe minerale și organice, unele dizolvate, altele în stare coloidală, precum și unele sub formă de suspensii. Proporțiile în care substanțele se găsesc în apă pot fi foarte diferite.

Resursele de apă suportă o serie de consecințe ale activității umane. Creșterea populației și automat a necesarului de apă, cuplată cu contaminarea acesteia amenință calitatea și cantitatea resurselor de apă [2].

Fiecărui tip de poluare îi corespund efecte specifice asupra calității apei, sănătății omului și mediului [14].

Aplicarea Directivei Cadru privind Apa 2000/60/CE are ca scop cel puțin realizarea obiectivului general de "stare bună a apelor". Obiectivul directivei este de a stabili un cadru pentru protecția apelor interioare de suprafață și a apelor subterane [39].

Când este vorba de alimentarea cu apă centralizată, calitatea sa este asigurată/controlată prin intermediul laboratoarelor de specialitate, conform cu actele în vigoare [40].

În conformitate cu principiile directivelor europene, noile reglementări în domeniul protecției apelor în România, pornesc de la funcția utilă, căreia i se atașează valori maxime admise (prin adoptarea unor standarde specifice fiecărei funcții).

Apa furnizată de sistemele de alimentare cu apă diverselor folosințe trebuie să îndeplinească anumite condiții de calitate prescrise în normative [41]. Aceste condiții se obțin prin tratarea apelor provenite din sursele naturale (de suprafață / subterane). Pentru România, Legea 311/2004 fixează condițiile de calitate a unei ape potabile [31, 42].

Apa destinată consumului uman nu trebuie să conțină nici un fel de substanțe chimice sau organisme care să aducă prejudicii sănătății [43].

Condițiile standardului Organizației Mondiale a Sănătății se referă la caracteristicile organoleptice, fizico-chimice și bacteriologice.

a) Caracteristici organoleptice.

Mirosul apei se poate datora substanțelor organice în descompunere sau microorganismelor vii (alge, protozoare), precum și prezenței unor substanțe chimice provenite din apele industriale.

Gustul apei se datorează substanțelor minerale dizolvate.

b) Caracteristici fizice.

Turbiditatea este proprietatea apelor naturale, care conține particule în suspensie (coloizi minerali și organici) de a nu avea transparență, ca efect a împiedicării propagării libere a razelor luminoase datorită fenomenelor de adsorbție și difracție la contactul cu particulele coloidale. Corelarea turbidității apei cu

concentrația particulelor coloidale este o încercare aproximativă deoarece turbiditatea este dată de indicele de refracție a fazelor, mărimea, forma particulelor și mai puțin de concentrația lor [31, 44].

Culoarea se datorează prezenței în apă a unor substanțe dizolvate de natură minerală (oxizi ferici, compuși de mangan), sau organică (clorofila, xantofila, acizii humici, etc.). Culoarea apei nu trebuie confundată cu turbureala acesteia. O apă poate să fie colorată fără să aibă particule în suspensie.

Temperatura apelor variază în funcție de proveniența lor (subterană și de suprafață) și de anotimp. Aceasta poate avea valori de minim 0°C în râuri, în timpul iernii și un maxim de 100°C în apele subterane termale.

Conductibilitatea electrică este proprietatea apei care conține substanțe dizolvate, de a permite trecerea curentului între doi electrozi. Aceasta este o caracteristică care se poate măsura ușor în mod continuu și deoarece depinde de cantitatea de electrolit aflată în apă poate fi folosită pentru controlul constanței chimice a apei.

Radioactivitatea este proprietatea apei de a emite radiații permanente α , β și γ . Substanțele radioactive sunt unele dintre cele mai periculoase substanțe toxice. Efectele acestora asupra organismelor depind atât de concentrațiile radionuclizilor, cât și de modul cum acestea acționează, din exteriorul sau din interiorul organismului, sursele interne fiind cele mai periculoase.

c) Proprietățile chimice.

Duritatea reprezintă proprietatea apei datorată compușilor de calciu și magneziu (carbonați, bicarbonați, sulfati, cloruri, azotați, fosfați sau silicați), care pot fi dizolvați în apă în diferite proporții [31].

După mărimea durității lor, apele naturale pot fi clasificate, după cum este prezentat în tabelul 1.4. [1].

Tabelul 1.4. Clasificarea apelor după duritate.

<i>Caracteristica apei</i>	<i>Duritate (grade germane)</i>
Foarte moale	0 - 4
Moale	4 - 8
Semidură	8 - 12
Destul de dură	12 - 18
Dură	18 - 30
Foarte dură	> 30

Substanțele organice provin din resturi de plante și animale și reprezintă pentru apă poluantul principal. Mulți compuși organici pătrund în apă ca rezultat al activităților umane [21]. Substanțele organice consumă oxigenul din apă atât pentru dezvoltare, cât și după moarte. Oxigenul este necesar proceselor aerobe de autoepurare, respectiv bacteriilor aerobe care oxidează substanțele organice.

Compușii organici aromatici absorb lumina la lungimea de undă în ultraviolet (UV). Determinarea absorbanței UV la 254 nm, este o bună tehnică de determinare a prezenței materiei organice naturale, precum substanțele humice, deoarece sunt forma dominantă a materiei organice prezente în apele naturale [45].

Conținutul de substanțe organice din apă este un indicator de calitate foarte important, deoarece substanțele organice servesc ca suport nutritiv pentru bacterii, virusuri și alte organisme vii [43].

Fierul se găsește în special în apele subterane, sub formă de diferiți compuși, mai frecvent bicarbonat feros. În contact cu aerul, compușii feroși devin ferici, punându-se în evidență hidroxidul feric. Fierul din apă favorizează dezvoltarea bacteriilor care obturează conductele.

Manganul în apă se găsește sub formă solubilă, în suspensie și complexat. Este implicat în modificarea gustului și aspectului apei. În prezența substanțelor organice constituie un mediu prielnic pentru dezvoltarea bacteriilor. Ca și fierul, manganul contribuie la turbureala unor ape datorită oxidării Mn (II) la Mn (III) sub influența oxigenului din aer.

Compușii azotului se găsesc în apă sub formă organică sau anorganică (amoniac, nitriți, nitrați):

- *amoniacul* rezultă în apă din degradarea incompletă a substanțelor organice care conțin azot, sau pot proveni din sol. El reprezintă primul stadiu de descompunere a substanțelor organice și de aceea indică o poluare.

- *nitrații* din apă provin din sol, dar mai ales în urma mineralizării substanțelor organice poluante de natură proteică din utilizarea fertilizatorilor și a pesticidelor ce conțin azot. Ei pot avea o acțiune directă asupra organismului prin blocarea hemoglobinei cu formare de methemoglobină, dar și indirectă prin scăderea rezistenței generale a organismului. Nitrații pot constitui un factor de dezvoltare a algelor sau a altor vegetale acvatice.

- *nitriții* pot proveni din reducerea nitraților în prezența unei flore reducătoare și a temperaturii mediului mai ridicate [46].

Clorul se găsește în apă sub formă de cloruri fiind cel mai frecvent de natură minerală. Prezența în cantități mari a clorurilor dau apei un gust neplăcut caracteristic (sărat, amar).

Bioxidul de carbon (CO₂) este foarte solubil în apă, acesta fiind absorbit din CO₂ atmosferic la interfața aer-apă. CO₂ este produs în apă și prin procesul de respirație al organismelor acvatice, în timpul descompunerii heterotrofe aerobice și anaerobice a materiei organice sedimentabile sau în suspensie [21]. În apă, CO₂ poate fi liber (gaz), semilegat (bicarbonați) sau legat (carbonați). Prezența acestuia în cantități mari în apă dă acesteia un caracter agresiv, deoarece poate dizolva anumite metale toxice (Pb, Cu) [11, 47-49].

Sulfații. Ionul sulfat este unul din ionii majoritari care se găsesc în apele naturale. Acesta intră în sinteza proteinelor și este eliberat prin degradarea lor. La concentrații mari, sulfații imprimă un gust amar apei, reduc aciditatea gastrică și puterea peptică a acesteia [4, 46].

d) Caracteristici bacteriologice. Din punct de vedere al igienei apei, bacteriile se pot împărți în categorii importante :

- *bacterii banale*, fără influență asupra organismului;

- *bacili coli*, care în proporție mai mare indică contaminarea apei cu ape de canalizare. Aceștia însoțesc bacilul febrei tifoide;

- *bacterii saprofite*, care dau indicații asupra contaminării cu dejectii animale și semnaleză bacilul febrei tifoide;

- *bacterii patogene*, care produc îmbolnăvirea organismului. Bacteriile care produc boli hidrice sunt : bacteria febrei tifoide și bacilul dizenteriei [50].

Creșterea bacteriilor în sistemul acvatic sau în sistemele de distribuție a apei este adesea asociată cu biofilmele [51, 52]. Biofilmele reprezintă viața microbiană formată în locul unde se găsesc agregate de microbi, și cresc la interfața solid-lichid [53-55].

1.4. Tehnologii convenționale de tratare a apei în vederea potabilizării

Majoritatea comunităților urbane colectează apa din bazinele naturale ale zonei, precum fluvii, râuri sau ape de adâncime. Calitatea apei se modifică de la un sezon la altul și de la un an la altul [56].

Pentru a avea o calitate corespunzătoare, apele sunt supuse unor procese de tratare în vederea potabilizării, pentru eliminarea substanțelor chimice, substanțelor organice și organismelor care pot fi dăunătoare sănătății umane. Tratamentul este ales în funcție de caracteristicile apei, de costul operării și al întreținerii. Toți acești factori pot influența în mare măsură performanța sistemului de tratare a apei în vederea potabilizării [57].

1.4.1. Tehnologii de tratarea a apei subterane

Indicatorii calitativi, care pot fi îmbunătățiți prin tratare, se stabilesc în funcție de compoziția apei de sursă și se referă la : microorganisme, conținutul de Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , H_2S , CH_4 , CO_2 (agresivitate), oxigenul dizolvat (apele subterane pot fi aerobe sau anaerobe), compușii organici.

În figura 1.1. sunt prezentate schemele tehnologice de tratare a apei subterane [35, 43].

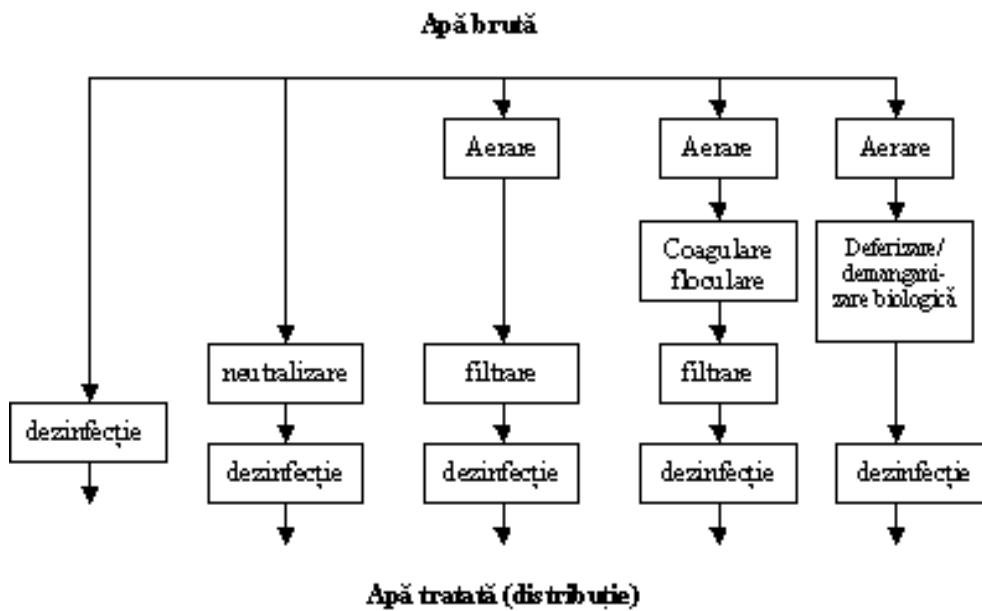


Figura 1.1. Schema tehnologică a proceselor convenționale de tratare a apei subterane.

1.4.2. Tehnologii de tratarea a apei de suprafață

Problemele apelor de suprafață sunt date de conținutul de particule în suspensie sau dizolvate, culoare, gust, miros și conținut de microorganisme [27].

Tratarea apelor de suprafață, referindu-se la râuri, ridică probleme de tratare, cum sunt :

- eliminarea materialului plutitor de dimensiuni mai mari sau mai mici (se folosește sitarea);
- eliminarea suspensiilor grosiere printr-o simplă staționare relativă (presedimentare);
- eliminarea suspensiilor coloidale, prin coagulare, floculare și decantare;
- limpezirea finală, prin instalații de filtrare;
- dezinfecția apei limpezite, când este necesară obținerea apei potabile [29].

Schema convențională de tratare a apei de suprafață este prezentată în figura 1.2. [35].

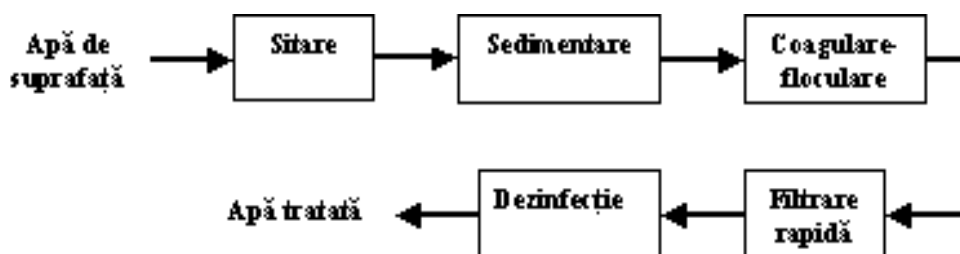


Figura 1.2. Schema convențională de tratare a apei de suprafață.

2. FILTRAREA APEI

2.1. Considerații generale privind procesul de filtrare a apei

Filtrarea este procedeul de separare a solidelor de lichide, prin care materiile în suspensie sunt separate de lichid prin trecerea amestecului printr-un material poros (filtrant), care reține materiile solide și permite trecerea lichidului, denumit și filtrat [29, 43].

Filtrarea este utilizată ca ultimă treaptă de limpezire, atât pentru producerea apei potabile, cât și în frecvente cazuri pentru tratarea apei industriale [35]. Prin această funcție filtrarea are un rol esențial în obținerea indicatorilor de calitate ai apei la nivelul exigențelor solicitate.

În anul 1804 s-a construit în Anglia primul filtru pentru limpezirea apei având la bază un patent al lui James Peacock, obținut în anul 1791 pentru filtrare printr-un strat de nisip.

Primul filtru cu funcționare continuă este realizat tot în Anglia în 1829 de James Simpson.

Odată cu tratarea chimică prealabilă a apei încercată încă din 1827, s-a putut realiza un salt cantitativ prin trecerea la filtrarea rapidă, pentru care primul patent a fost înregistrat în anul 1848 în S.U.A.

În România primele filtre au fost realizate la București în anul 1848 în cadrul 'Stabilimentului fântânilor' care furniza apă din râul Dâmbovița folosind ca strat filtrant lâna. Primele filtre lente de la Arcuda au intrat în funcțiune în anul 1889.

În ansamblul proceselor de limpezire a apei operația de filtrare are ponderea valorică de 30-50 % [50].

În domeniul tratării apelor de alimentare filtrarea este utilizată, cu precădere, ca ultimă treaptă de limpezire, de eficiența procesului depinzând asigurarea calității apei în schemele de transport și distribuție. În general, filtrarea este utilizată în următoarele moduri:

- ca treaptă unică de tratare,
- ca treaptă preliminară (prefiltrare) pentru a reduce încărcarea treptei următoare,
- ca treaptă finală pentru finisarea indicatorilor calitativi ai apei [58].

2.2. Factori care influențează operația de filtrare

Operația de filtrare este influențată de un număr mare de factori care sunt importanți în stabilirea condițiilor de operare și selecția utilajului, determinând în mod direct eficiența realizată [35].

Acești factori pot fi grupați astfel :

a) Factori caracteristici influențului (apei care alimentează operația de filtrare): natura apei brute (apă subterană sau de suprafață), gradul de tratare anterior filtrării, concentrația și natura impurităților (solide în suspensie, coloizi, flocoane, microorganisme, compuși organici, ioni).

b) Factori caracteristici mediului filtrant : natura, compoziția granulometrică, înălțimea și rezistența hidraulică a stratului filtrant, precum și utilizarea straturilor multiple.

Materialele utilizate ca straturi filtrante trebuie să rețină cât mai complet faza solidă din influent, să aibă rezistență hidraulică redusă și rezistență mecanică destul de mare, să se regenereze ușor. Cel mai utilizat material filtrant în tratarea apei este nisipul cuarțos, dar în ultimii ani a crescut frecvența utilizării filtrelor cu straturi multiple de natură diferită, de exemplu : nisip/antracit , antracit/nisip/granat, nisip/antracit/cărbune activ cu densitate mică [35, 59, 60].

Compoziția granulometrică și înălțimea (grosimea) stratului filtrant. Prin compoziția granulometrică se fac referiri nu numai la analiza granulometrică, dar și la alte caracteristici importante ale stratului filtrant, cum ar fi : porozitatea, suprafața specifică, dimensiunea granulelor.

Analiza granulometrică a materialului filtrant se realizează prin cernerea acestuia printr-o serie de site calibrate (cu dimensiunea ochiurilor standardizată, având diametrul de 0,2 – 5 mm) și înregistrarea greutății materialului reținut pe fiecare sită de diametrul d_i . Pe baza acestora, se construiește curba granulometrică, exprimând pentru fiecare diametru d_i procentul de nisip care a trecut prin sită raportat la cantitatea totală de nisip cernut.

De pe curba granulometrică se pot extrage trei valori caracteristice stratului filtrant :

- 1) *Coeficientul de uniformitate K_u* care se definește prin relația 2.1. :

$$K_u = d_{60} / d_{10} , \quad (2.1.)$$

d_{60} și d_{10} fiind diametrele care corespund pe curba granulometrică la procente de 60 %, respectiv 10 %. Un strat filtrant de bună calitate trebuie să aibă un coeficient de uniformitate mai mic decât 2, sau chiar decât 1,5 [61, 70].

- 2) *Diametrul eficace d_{10}* este diametrul ce corespunde la procentul 10 % de pe curba granulometrică.
3) *Diametrul echivalent d_{ec}* al granulelor stratului filtrant, rezultă din relația 2.2.:

$$\frac{1}{d_{ec}} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{a_i}{d_i} , \quad (2.2.)$$

în care a_i este cantitatea de material filtrant, în % din greutate pentru fracțiuni cuprinse între două diametre, d_i fiind media aritmetică a acestor diametre. Pentru determinarea d_{ec} se împarte curba granulometrică în 5-6 sectoare pe care se calculează rapoartele a_i / d_i .

Porozitatea stratului filtrant este definită ca spațiul dintre granule, exprimat ca procent din volumul total ocupat de stratul filtrant. Porozitatea stratului depinde de forma și natura granulelor și de tratamentele aplicate pentru regenerarea stratului (spălare cu apă sau cu un amestec apă/ aer). Valorile obișnuite ale porozităților stratelor filtrante des utilizate în tratarea apei sunt: nisip cuarțos 41-42 %, antracit 45 %.

Înălțimea stratului filtrant se măsoară pe direcția de curgere, între secțiunile de intrare și ieșire ale apei din strat.

Studiile experimentale prezintă o corelație între stratul filtrant, compoziția granulometrică a acestuia și calitatea efluentului rezultat [62]. Astfel, s-a constatat că există o scădere exponențială a concentrației particulelor solide din apă pe înălțimea stratului filtrant, filtrele care prelucrează influenți în care concentrația solidelor este mare, necesitând înălțimi mai mari.

Suprafața filtrantă S este aria aparentă a secțiunii normale pe direcția de curgere a apei.

c) Parametrii hidrodinamici ai procesului de filtrare. Aceștia definesc regimul de curgere a apei prin mediul filtrant și sunt în principal: viteza de filtrare, presiunea de operare și pierderile de sarcină hidraulică prin stratul filtrant.

Viteza de filtrare se consideră viteza aparentă care rezultă din raportul dat de relația II.3.:

$$v = q / S , \quad (2.3.)$$

în care : q - debitul care trece prin suprafața filtrantă S .

La începutul ciclului de filtrare, se poate considera că viteza de filtrare prin medii poroase este proporțională cu presiunea aplicată, conform legii lui Darcy, dată de relația 2.4.:

$$V_f = K \cdot \frac{(\Delta p)}{l} , \quad (2.4.)$$

în care : K - coeficient care depinde de proprietățile fizice ale stratului și ale fluidului [$m^3 \cdot s / kg$], Δp - căderea de presiune pe lungimea stratului [Pa], l - grosimea stratului [m] [63].

Pierderea de sarcină ΔP este proporțională cu viteza de filtrare V_f , cu vâscozitatea dinamică a apei, cu înălțimea stratului și invers proporțională cu permeabilitatea mediului [36].

Odată cu acumularea de suspensii pe filtru și schimbarea geometriei mediului poros, relația lui Darcy nu mai este aplicabilă.

Viteza de curgere în porii capilare (V_p) este dată de relația 2.5.:

$$V_p = \frac{V_f}{\varepsilon} \left[\frac{m}{s} \right] , \quad (2.5.)$$

în care : V_p - viteza de curgere în porii capilare [m/s], V_f - viteza aparentă de filtrare [m/s], ε - porozitatea stratului.

Sarcină hidraulică h , sub care se face filtrarea este reprezentată de înălțimea coloanei de apă măsurată la intrarea în stratul filtrant.

Pierderea de sarcină Δh este diferența de presiune a apei între două niveluri ale stratului filtrant.

d) Alte mărimi utilizate în precizarea procesului de filtrare

Durata ciclului de filtrare (T) definită ca perioada de timp între începerea filtrării și terminarea acesteia, determinată fie de depășirea în efluent a turbidității admisibile, după timpul T_1 , fie de depășirea pierderii de sarcină admisibilă după timpul T_2 .

Intensitatea de spălare este raportul dintre debitul de apă, respectiv de aer, utilizat și suprafața filtrată S . De obicei, se exprimă în $dm^3/s \cdot m^2$.

Productivitatea filtrului reprezintă debitul de apă livrat în următoarea treaptă de tratare raportat la unitatea suprafeței filtrante [35, 50, 36].

Corelația tuturor factorilor care influențează procesul de filtrare este o problemă de optimizare a filtrului în condițiile unei ape date. Optimizarea filtrului are ca scop obținerea unei cantități cât mai mari de apă de calitate bună [58].

Complexitatea procesului de filtrare este accentuată de faptul că majoritatea parametrilor implicați sunt variabili în timpul aceluiași ciclu de filtrare, datorită modificării continue a structurii stratului filtrant [64].

2.3. Mecanismul de reținere a dispersiilor în mediul filtrant

Particulele dispersate din apă ce sunt reținute prin filtrare au mărimi de 0,1 – 0,5 μ , în timp ce mărimea porilor din materialul filtrant este de aproximativ 1 mm.

Reținerea particulelor din apă se explică prin acțiunea conjugată a mai multor factori.

a) Reținerea dispersiilor din apă pe granulele stratului filtrant se realizează prin următoarele mecanisme :

Contactul direct al particulelor solide din apă cu diametrul d_p , cu granulele filtrului cu diametrul d_g , prin efectul fizic de interceptie, pentru care probabilitatea de reținere inițială (P_c), dată de relația 2.6. (după P.Stein), crește în timpul filtrării datorită reținerilor succesive de la suprafața materialului.

$$P_c = \frac{d_p^2}{d_g^3} . \quad (2.6.)$$

Inerția de parcurgere pe o anumită traiectorie a particulelor dispersate are ca efect interceptia lor de către granulele din stratul filtrant. Datorită vâscozității relativ mari a fluidului, această reținere de natură fizică are un efect redus în cazul filtrării apei.

Difuzia datorită translației particulelor cu mărimea până la 2 μ , sub acțiunea mișcării browniene. Particulele ajung astfel în contact cu granulele stratului filtrant pe care sunt reținute. Acest aspect fizic are o mică pondere în procesul de filtrare a apei, având în vedere reținerea anterioară a particulelor cu aceste dimensiuni prin coagulare-floculare și sedimentare.

Deplasarea laterală, perpendiculară pe liniile de curent, a particulelor care capătă o mișcare de rotație sub acțiunea hidrodinamică într-un câmp uniform, în domeniul valorilor reduse ale numărului Reynolds.

Interacțiunea moleculară dintre particulele dispersate în apă, ca efect al forțelor Van der Waals, este proporțională cu inversul pătratului distanței între particule. Aceste forțe de atracție, împreună cu forțele hidrodinamice, par a avea ponderea maximă în mecanismul de reținere a particulelor pe filtre.

Macklerle propune criteriul de adeziune Ma (adimensional), funcție de valoarea numărului Reynolds, ca fiind dat de relația 2.7. :

$$Ma = Re^{2,16}, \quad (2.7.)$$

în care: Re - numărul Reynolds dat de relația 2.8. :

$$Re = \frac{v \cdot d_g \cdot \rho}{\eta} , \quad (2.8.)$$

în care : d_g – diametrul granulelor din stratul filtrant [m] ;
 ρ - densitatea lichidului [kg/m^3] ;

$$\eta - \text{vâscozitatea dinamică a apei} \left[\frac{Ns}{m^2} \right] .$$

Criteriul Macklerle este general valabil, deoarece nu include natura și starea de agregare a dispersiilor.

Forțele electrostatice sunt forțele care apar între stratul de ioni adsorbiți la suprafața granulelor și particulele dispersate (eventual ionizate în apă). Dispersiile de argilă, microorganismele etc., care se găsesc în apele naturale sunt electronegative ca și suprafața granulelor de nisip din stratul filtrant, astfel încât în momentul în care datorită forțelor hidrodinamice, inerției sau difuziei, menționate, particulele dispersiei ajung la distanțe sub cele corespunzătoare barierei de energie, fiind reținute de forța de atracție menționată, pe granulele din stratul filtrant.

Adsorbția prin care particulele în dispersie sunt reținute la suprafața granulelor (datorită reacțiilor de schimb ionic, forțelor electrostatice), este influențată atât de compoziția chimică și mineralogică a granulelor din strat și a particulelor dispersate, cât și de gradul de ionizare al apei.

b) Reținerea dispersiilor din apă în interspațiile stratului filtrant. Acest mecanism este explicat prin acțiunea conjugată a mai multor procese:

Sitarea reține particulele în zonele de tangență ale granulelor stratului filtrant. Cu cât diametrul particulelor este mai mare, cu atât sitarea este mai eficientă.

Sedimentarea. În special, filtrele lente rețin particule cu dimensiuni foarte reduse (0.3μ). Efectul de sedimentare în filtrele lente crește proporțional cu pătratul dimensiunii particulelor, precum și cu diferența de densitate dintre particule și apă, dar acest efect este invers proporțional cu vâscozitatea dinamică a fluidului.

Reținerea particulelor în straturi succesive, mecanism propus de D.Mintz [65], în care se presupune că fiecare strat reține o anumită cantitate de particule, înainte de a trece la stratul următor. După completarea succesivă a capacității de reținere, particulele solide trec prin stratul filtrant împreună cu efluentul, fără a mai fi reținute [64, 35].

Aceste mecanisme și procese trebuie privite într-o acțiune conjugată și complementară; unele pot avea rol de factori preponderenți în anumite condiții și roluri neglijabile în altele [50].

2.4. Tipuri de filtre

După modul de realizare și caracteristicile procesului, filtrarea se poate clasifica în : filtrare lentă și filtrare rapidă.

2.4.1. Filtre lente

Filtrarea lentă, cu viteze apropiate de cele ce se realizează în natură în stratele de apă subterană, asigură o limpezire a apei fără coagulare chimică și posibil chiar fără decantare prealabilă [50].

Viteza de filtrare este de $0,1 - 0,3$ m/h, operația de filtrare desfășurându-se numai în cazul în care diametrul particulelor solide este mult mai mic decât diametrul porilor materialului filtrant. Curgerea lichidului are loc gravitațional, fără a aplica o diferență de presiune [35].

Procedeele filtrării lente se bazează pe fenomenele biologice desfășurate de bacterii, alge și protozoare la interfața apă-nisip. Acestea sunt completate, în măsură mai mare sau mai mică, de difuzie, forțele de inerție, sedimentare în pori, forțele hidrodinamice, forțele Van der Waals, mecanisme de sitare și interceptie.

Procesul de filtrare biologică constă în depunerea particulelor aflate în suspensie în apă, pe suprafața și în interspațiile granulelor de nisip din primii 2-3 cm de la suprafața stratului. Aceste depuneri devin rapid un mediu de dezvoltare a bacteriilor. La suprafața stratului filtrant se formează o membrană biologică care joacă rolul de filtru prin înglobarea materiei organice din apa brută și a microorganismelor, inclusiv a bacteriilor patogene [29, 58].

După ce a străbătut membrana biologică formată, apa pătrunde în stratul filtrant și trece în interspațiile granulelor de nisip, proces care, în mod normal, durează câteva ore.

Stratul de nisip posedă proprietatea de absorbție, datorită forțelor electrice, de legătură chimică și de atracție în masă. Acest fenomen se produce pe toată suprafața unde apa intră în contact cu granula de nisip [29].

Atunci când colmatarea ajunge la o limită, datorită vitezei de trecere a apei prin porii membranei biologice, aceasta se rupe. Filtrul trebuie scos din funcțiune, pentru curățire, înainte ca membrana biologică să se fi rupt.

Curățirea materialului filtrant se face prin îndepărtarea a 2-4 cm din stratul superior de nisip, care conține membrana biologică colmatată și materialul reținut la suprafață în procesul de filtrare [66,67].

În analizele efectuate pentru a studia filtrele în funcțiune, s-a constatat că ele reduc numărul total de bacterii de la 10^3 până la 10^4 ori, iar *Escherichia coli* de la 10^2 până la 10^3 ori [29].

Modalități diferite de reținere ale poluanților în filtrele lente, față de cele rapide pot fi rezumate prin următoarele aspecte, care constituie **avantaje** certe ale filtrării lente:

- eficiență mai mare în reținerea solidelor în suspensie, microorganismelor patogene, compușilor organici, Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ ;
- eliminarea treptei de tratare chimică înainte de filtrarea lentă (filtrarea rapidă, în cazul tratării apelor de suprafață este întotdeauna precedată de procese de coagulare – floclulare, sedimentare);
- tehnologie simplă aplicabilă în zone rurale;
- dozele de clor utilizate sunt mult mai mici, riscul formării produșilor secundari de tip trihalometani fiind mult diminuat;

Dintre principalele **dezavantaje** ale filtrării lente se menționează:

- reducerea conținutului de O_2 dizolvat al efluentului și creșterea conținutului de CO_2 ;
- sunt necesare cheltuieli de investiție mai mari în cazul filtrării lente, viteza de filtrare având o valoare scăzută [35].

Cu toate avantajele calitative, filtrele lente au în prezent o aplicabilitate redusă, datorită suprafețelor mari ocupate, a costului ridicat al lucrărilor necesare și a manoperei apreciabile necesare la curățarea lor periodică. Se pot propune astfel de instalații la debite care nu depășesc 2000 – 2500 m³/zi [50].

Schema unui filtru lent este prezentată în figura 2.1. [64].

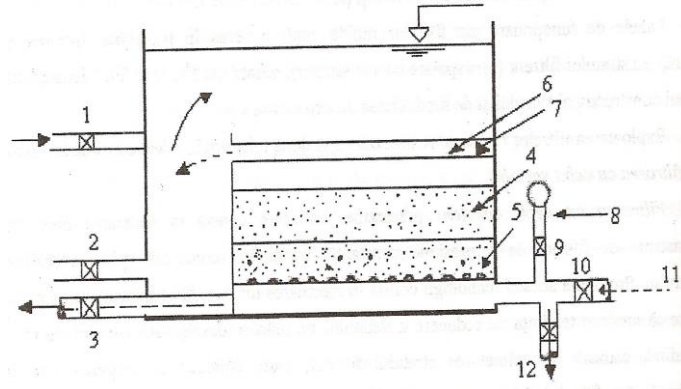


Figura 2.2. Filtru rapid deschis.

1 – admisie; 2 – ventil; 3 – evacuare apă de spălare; 4 – strat filtrant cu granulație mică (nisip); 5 – strat filtrant (pietriș) și sistem de drenaj; 6 – canal de colectare apă de spălare; 7 – nivelul apei în timpul operației de spălare; 8 – conductă de aer; 9, 10 – ventile; 11 – apă de spălare; 12 – evacuare apă filtrată.

2.4.2.2. Filtre rapide închise

În cazul filtrelor rapide închise (sub presiune), forța motrice a filtrării se realizează prin pompare.

Schema unui filtru rapid închis este prezentată în figura 2.3.

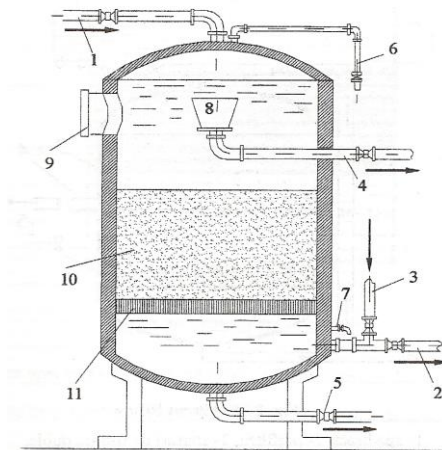


Figura 2.3. Filtru rapid închis, vertical.

1 – apă decantată; 2 – conductă de apă filtrată; 3 – conductă de apă de spălare; 4 – conductă de evacuare a apei de spălare; 5 – golire; 6, 7 – evacuare de aer; 8 – pâlnie.

Exploatarea filtrelor rapide se realizează după două tehnologii: *filtrarea cu debit constant* și *filtrarea cu debit variabil* [35].

2.4.2.3. Filtrarea cu debit constant

Filtrarea cu debit constant presupune realizarea unei viteze constante de filtrare, la o presiune constantă, menținând constantă valoarea rezistenței filtrului [35].

Reglarea debitului de filtrare se poate efectua manual, dar în general această metodă nu este recomandată pentru că poate crea șocuri, care influențează negativ calitatea efluentului. De aceea, pentru a obține o reglare corespunzătoare a debitului filtratului, se cere folosirea unor dispozitive automate, care să asigure modificări instantanee ale vitezei de filtrare sub 3-5 % din valoarea vitezei medii de filtrare.

Natura suspensiilor influențează calitatea filtratului, concomitent cu modificarea vitezei de filtrare [71, 50].

Potrivit teoriei dinamice a mecanismului de reținere a suspensiilor în stratul filtrant, reținerea suspensiilor în stratul filtrant are loc ca efect a două forțe opuse: forțele de adeziune de la suprafața granulelor materialului filtrant, care asigură fixarea particulelor de suspensii și forțele hidrodinamice care au tendința de a produce, concomitent, smulgerea particulelor de suspensie fixate anterior.

Dacă se produce o mărire a vitezei de filtrare, aceasta va provoca o mărire a forțelor hidrodinamice de smulgere, astfel că în aceeași unitate de timp prin filtre va trebui să treacă o cantitate mai mare de suspensii. Forțele hidrodinamice cresc în mărime și tind să disloce materialul deja reținut pe granulele stratului filtrant, precum și să împiedice reținerea suspensiilor vehiculate de apă prin filtru în același timp.

Influența naturii suspensiilor asupra eficienței reținerii lor în filtru, în timpul măririi vitezei de filtrare, se poate atribui caracterului specific al interacțiunii acestora cu materialul filtrant. Influența se manifestă în special asupra forțelor de adeziune [64].

Problema acestei tehnologii constă în efectuarea unor reglări care să anuleze tendința de reducere a debitului pe măsura desfășurării ciclului de filtrare, tendință cauzată de colmatarea stratului filtrant [64, 70, 72], care duce la creșterea rezistenței hidraulice a filtrului.

Menținerea constantă a debitului prezintă și alte influențe nefavorabile asupra operației de filtrare: depunerea suspensiilor, în special, în stratul superior al filtrului, crearea de pierderi de sarcină suplimentare [35].

2.4.2.4. Filtrarea cu debit variabil

Filtrarea cu debit variabil presupune variația vitezei pe parcursul ciclului de filtrare, cu valori mai mari la începutul filtrării și mai mici la finele ciclului, adaptându-se astfel la capacitatea de filtrare mai mică din această perioadă [35].

Renunțarea la aparatura de reglare a debitului se bazează pe un factor important și anume îmbunătățirea în acest caz a calității apei filtrate prin eliminarea efectelor negative provocate de șocurile produse în filtre sub acțiunea modificărilor debitului, provocate de aparatura respectivă.

Ciclul de filtrare este limitat fie de atingerea unei valori minime admisibile a vitezei de filtrare, de valoarea maximă admisibilă a pierderilor de sarcină, sau de momentul în care calitatea efluentului nu mai este cea corespunzătoare [73].

Principalele **dezavantaje** ale filtrării cu debit variabil, evidențiate în literatura de specialitate, sunt:

- necunoașterea condițiilor în care este posibilă aplicarea filtrării cu debit variabil,

- dificultatea pentru stații mici de a asigura printr-un circuit rațional spălări, o variație a debitului tratat cât mai redusă și mai apropiată de debitul mediu de tratare al stației.

Aceste dezavantaje nu sunt totuși în măsură să anuleze superioritatea eficienței calitative și poate cantitative mai mari a filtrării cu debit variabil [74, 64].

2.5. Condiții de operare și performanțele filtrelor lente și rapide

În tabelul 2.1. sunt prezentate condițiile de operare și performanțele celor două tipuri de mecanisme de filtrare utilizate în tratarea apelor, în scopul obținerii apei potabile sau industriale [35, 75].

Tabelul 2.1. Condiții de operare și performanțele filtrelor lente și rapide.

Caracteristici	Filtre lente	Filtre rapide	
		Gravitațional	Sub presiune
Viteza de filtrare	2 – 6 m ³ /m ² ·zi	120 – 360 m ³ /m ² ·zi	
Suprafața stratului filtrant	Mare (2000 m ²)	Mică (100 m ²)	
Înălțimea stratului filtrant	300 mm pietriș, 1 m nisip, nestratificat	500 mm pietriș, 0,7 – 1,0 m nisip, nestratificat; în ambele cazuri se folosesc straturi mixte de nisip și antracit	
Mărimea granulelor de nisip	0,35 mm	0,6 – 1,2 mm	
Coefficient de uniformitate	2 – 2,25	1,5 – 1,7	
Pierdere de sarcină	> 1m	> 3 m	
Durata de filtrare	20 – 90 zile	1 – 2 zile	
Metoda de curățire	Îndepărtarea stratului de suprafață și spălare (înlocuirea) cu strat filtrant nou	Spălare inversă cu aer și amestec de aer și apă sau, în ambele cazuri, curățirea suprafeței	
Consumul de apă de spălare	0,2 – 0,6 % din cantitatea de apă filtrată	3 – 6 % din cantitatea de apă filtrată	
Penetrarea solidelor în suspensie prin materialul filtrant	Superficială	Adâncă	
Pretrare prin coagulare	Nu	Da	Da
Construcții de protecție	Nu	Opțional	Da
Cheltuieli de investiție	Mari	Mari	Medii
Costul de operare	Mic	Mare	Mare
Supraveghere	Nu este necesară	Necesară	
Reglarea calității filtratului	Dificilă	Se poate realiza cu rapiditate	
Îndepărtarea microorganismelor	99,99 %	90 – 99 %	

În cazul apei destinate consumului populației, turbiditatea la ieșirea din filtre trebuie să fie sub 5 NTU [42]. De regulă filtrele care funcționează în bune condiții livrează apă cu turbidități de cel mult 1-2 NTU. În mod excepțional, se admit turbidități de 10 NTU pentru apa potabilă [70].

2.6. Materiale filtrante

În tehnica filtrării apei se utilizează ca material filtrant, în marea majoritate a cazurilor, **nisipul cuarțos**.

Conform STAS 1721/1-10, nisipul pentru filtrarea apei trebuie să îndeplinească următoarele condiții tehnice :

- forma granulelor – rotundă și netedă,
- volumul golurilor între granule să fie 25 ÷ 35 %,
- corpuri străine (resturi animale, vegetale, uleiuri, etc.) nu se admit [64, 70].

Caracteristicile nisipului cuarțos sunt prezentate în tabelul 2.2. [31].

Tabelul 2.2. Caracteristicile nisipului cuarțos.

<i>Parametrul</i>	<i>Unitatea de măsură</i>	<i>Valoarea</i>
Densitatea reală	kg/dm ³	2,4 ...2,6
Densitatea aparentă	kg/dm ³	1,3...1,6
Duritatea	Grade duritate	6,5...7,5
Diametrul	mm	0,5...3 (se recomandă 0,9...1)
Coeficientul de uniformitate	-	1,5...2,5
Conținutul de SiO ₂	%	97
Conținut de feldspați și granați	%	95
Rezistență chimică (pierderi la acid)	%	5...7
Friabilitate (modificarea curbei granulometrice la uzură stabilită după o metodă standard)	%	5...7

În anumite cazuri utilizând tehnici speciale de filtrare mai sunt folosite ca strat filtrant și alte materiale ca antracitul granulat, polistirenul expandat, cocsul granulat, diatomita, marmura granulată, cărbunele activ granulat.

Antracitul, materialul cel mai frecvent folosit la filtrele cu dublu strat, se recomandă a fi dur.

Utilizarea stratelor de *cocs*, *antracit* și *polistiren expandat* se face în special în cazul filtrelor multistrat, ca urmare a faptului că ele nu se amestecă cu stratul de nisip, datorită diferenței de masă specificată.

Diatomita se utilizează în filtre de treapta a doua pentru obținerea unor ape cu exigențe speciale de turbiditate [50].

Prezența substanțelor organice și a compușilor organici care conferă apei gust și miros necesită utilizarea cărbunelui activ granular ca și adsorbant după filtrare sau înlocuirea stratului filtrant de nisip cu *cărbune activ granular* [76, 77].

Materialele granulare folosite la filtrare nu trebuie să se uzeze sau să-și reducă dimensiunile în procesul de exploatare al filtrelor sau să se dizolve în apa de filtrat.

Rezultatele încercărilor privind uzura și micșorarea diferitelor materiale filtrante sunt prezentate în tabelul 2.3. [64].

Tabelul 2.3. Rezultatele încercărilor privind uzura și micșorarea diferitelor materiale filtrante

<i>Materiale filtrante</i>	<i>Procentul de sfărâmare</i>	<i>Procentul de uzură</i>
Nisip cuarțos din mina de fosforit	3,60	0,16
Nisip cuarțos de râu	2,30	0,14
Antracit fărâmițat	2,10	0,24
Marmură	3,80	2,40
Dolomit semiars la temperatura 700°C	7,30	4,60
Nisip cuarțos din cariera Făget	0,005	0,05
Granat	0,20	0,60
Cocs metalurgic	1,60	0,12

La alegerea materialului filtrant se ține seama de accesibilitatea, de costul lui, de proprietățile tehnice și de stabilitatea chimică. Sunt de dorit materiale cu rezistență la abraziune și comprimare mare. Un material filtrant cu bune proprietăți mecanice nu trebuie să dea pierderi prin frecare mai mari de 0,5 %, iar fărâmițarea, adică procentul de material uzat datorat desfacerii granulelor, să nu depășească 4 % [70].

În prezent, se utilizează ca strate filtrante în special materiale monogranulare cu limite apropiate între dimensiunile extreme ale granulelor.

Această cerință obiectivă a impus, datorită neajunsurilor ce le creează, utilizarea straturilor eterogene în care materialul fin este adus în timpul spălării la suprafața stratului filtrant. Drept urmare în cursul filtrării se produc colmatări accentuate în această zonă, reducerea duratei ciclurilor și scoaterea prematură din funcționare a filtrului.

Forma granulelor materialului filtrant poate fi apropiată de cea sferică în cazul nisipurilor de carieră sau de balastieră sau colțuroasă pentru nisipul de concasaj.

Calitatea filtratului este mai bună la materialele filtrante cu granule rotunjite [50].

2.7. Spălarea filtrelor

Reținerea de către materialul filtrant a particulelor în suspensie din apă duce la micșorarea progresivă a interstițiilor dintre granulele materialului filtrant, acest fenomen purtând numele de *colmatarea filtrului* [68].

Pe măsură ce filtrul se colmatează, pierderea de presiune crește până la un nivel, când presiunea de care dispune instalația este insuficientă pentru a menține productivitatea filtrelor sau apa nu mai corespunde calitativ [70].

Spălarea filtrelor se face, de regulă, prin trecerea unui curent de apă în sens invers sensului de filtrare, care, însoțit în faza incipientă de o barbotare cu aer, agită masa granulară a stratului filtrant și antrenează suspensiile reținute, pe care le evacuează prin deversoare și rigole situate la partea superioară a filtrului.

Spălarea stratului filtrant are de îndeplinit următoarele funcții:

- desprinderea particulelor de suspensii reținute prin adsorbție fizică sau coalescență pe granulele din strat;
- evacuarea acestora împreună cu nămolul reținut în interspațiile materialului filtrant prin efectele de sedimentare și sitare;
- evacuarea apei încărcate cu nămol spălat, din spațiul de deasupra stratului filtrant. [50].

Se consideră că realizarea unei eficiențe ridicate a spălării se poate asigura prin :

- intensitatea suficientă a contracurentului de apă sau de apă și aer;
- uniformitatea distribuției și colectării apei de spălare;
- declanșarea operației de spălare la momentul potrivit [70].

În evoluția metodelor de spălare s-a considerat mult timp că refacerea capacității filtrelor trebuie să fie legată în principal de asigurarea unei expandări corespunzătoare a stratului filtrant, printr-un curent invers de apă, cu valori recomandate în jur de 30 – 50 % [73].

O spălare necorespunzătoare a stratului filtrant incompletă sau neuniformă favorizează colmatarea progresivă a anumitor zone din mediul filtrant.

Operațiunea de spălare, prin durata sa și prin cheltuielile importante de exploatare, reprezentate de consumul de apă și consumurile de energie electrică de pompare constituie un element care influențează în mare măsură productivitatea și eficiența economică a filtrării [50].

3. TEHNOLOGII DE FILTRARE PE MEMBRANE

3.1. Considerații generale privind procesul de filtrare pe membrane

Procedeele membranare sunt cunoscute de peste o sută de ani. Totuși, atenția asupra acestora s-a îndreptat în urmă cu 60 de ani, odată cu dezvoltarea membranelor sintetice, când s-a concretizat utilizarea industrială a acestei tehnici [36].

O membrană poate fi definită ca o fază care acționează ca o barieră la trecerea speciilor moleculare și ionice dintre alte faze pe care aceasta le separă [64]. Suprafața acestora prezintă afinitate ridicată pentru diferite tipuri de molecule [78].

În ultimii ani, procedeele de membrană au cunoscut o dezvoltare spectaculoasă și au fost aplicate în domenii precum: industrie (alimentară, chimică, celuloză și hârtie, petrochimică, farmaceutică, textilă, semiconductoare), biotehnologie, medicină, ingineria mediului (tratarea apelor potabile și industriale, tratarea apelor uzate) [35, 79-86].

3.2. Utilizarea membranelor în tehnologia de tratare a apei

În cazul tehnologiilor convenționale, conformitatea cerută de standardele microbiologice pentru apa potabilă nu poate fi garantată de raportul cost-eficacitate. Capacitatea operațională a sistemelor de filtrare pentru apa potabilă s-a îmbunătățit spectaculos în ultimul timp. Au fost introduse tehnologii noi care înlocuiesc filtrele tradiționale pentru multe aplicații și care asigură o eficiență de filtrare mărită, cu cheltuieli mici [87].

Folosirea tehnologiei pe bază de membrane pentru producerea apei potabile, devine o variantă tot mai obișnuită alături de metodele tradiționale de tratare a apei [84, 88-100]. Utilizarea acestora este datorată scăderii costurilor de investiție cât și a celor de exploatare și întreținere [101].

Procedeele membranare se bazează pe aplicarea presiunii pentru a forța trecerea apei printr-o membrană semipermeabilă [102].

În cadrul acestui proces, fluxul de alimentare se divide în sub-fluxuri: *permeat (apa finisată)*, care conține materialul care a trecut prin membrană și *concentrat*, care conține speciile care nu au trecut [58, 101].

Procese de membrană aplicabile în domeniul tratării apelor sunt: microfiltrarea (MF), ultrafiltrarea (UF), osmoza inversă (OI), nanofiltrarea (NI) și electrodializa (ED). Aceste procedee permit trecerea apei (*permeat*) și separarea compușilor poluanți cum ar fi: solidele în suspensie și coloizii, microalgele, bacteriile, virușii, compușii organici dizolvați (acizi humici, proteine, polizaharide, compuși organici nebiodegradabili), compuși anorganici dizolvați (ioni divalenți și monovalenți) [35].

Primele procedee membranare aplicate în domeniul tratării apelor au fost osmoza inversă (1955) și electro-dializa (1960) pentru desalinizarea apei de mare. Celelalte procedee au căpătat o importanță crescândă, atât pentru obținerea apei potabile, cât și pentru tratarea avansată a apelor uzate municipale și industriale (mai ales după 1985), în scopul recirculării apei sau a reducerii volumului de ape uzate prin concentrare/ separare [35, 103-107]. În țările ca Africa de Sud, Israel, Kuwait, desalinizarea este o metodă curentă de obținere a apei potabile, în SUA, Olanda, Japonia, Franța, Suedia, procedeele de membrană aplicându-se pentru obținerea apei potabile din ape de suprafață [35, 108].

Eficiența procesului de tratare a apei cu ajutorul tehnologiilor membranare a făcut posibilă creșterea calității apei potabile distribuite populației rurale [109-112].

3.3. Principii teoretice ale proceselor de membrană

Principalele caracteristici ale proceselor de membrană, utilizate pentru tratarea apelor din surse naturale, sunt prezentate în tabelul 3.1. [35, 113-117].

Tabelul 3.1. Caracteristicile procedeelelor de membrană.

<i>Procedeeul</i>	<i>Micro-filtrare</i>	<i>Ultra-filtrare</i>	<i>Nano-filtrare</i>	<i>Osmoza inversă</i>	<i>Electro-dializa</i>
Eliminarea solidelor în suspensie	da	da	nu	nu	nu
Eliminarea compușilor organici dizolvați	nu	da	da	da	nu
Eliminarea compușilor anorganici dizolvați	nu	nu	da	da	da
Dimensiunea particulelor reținute (μm)	0,1 - 10	0,001 - 0,1	0,0005 - 0,001	< 0,001	< 0,001
Potențialul procesului	diferență de presiune 50 - 100 kPa	diferență de presiune 100 - 1.000 kPa	diferență de presiune 1.000 - 10.000 kPa	diferență de presiune 50 - 100 kPa	câmp electric
Puritatea permeatului	moderată	mare	mare	mare	moderată
Consumul de energie	mic	mic	moderat	moderat	moderat

3.4. Materiale utilizate și tipuri de module

Membranele pot avea structură izotropă sau anizotropă.

Membranele izotropice au structură și compoziție complet uniformă, acestea putând fi poroase sau dense. Membranele izotropice microporoase prezintă un flux de trecere a soluției mult mai ridicat decât cele dense. Datorită acestui motiv, acestea din urmă sunt utilizate rar în procesele de separare, dar sunt totuși utilizate în laborator pentru caracterizarea proprietăților membranelor [118].

Membranele anizotropice au fost descoperite de către Loeb și Sourirajan, care în 1962 au obținut prima membrană de acetat de celuloză cu o structură asimetrică a porilor, la Universitatea din California, SUA [35].

Aceste membrane sunt rețele structurale în care porozitatea, dimensiunea porilor sau compoziția acestora se schimbă de la bază la partea superioară a membranei [118].

Membranele sunt formate dintr-un strat superior selectiv foarte subțire și un strat poros, care conferă rezistență mecanică. Deoarece rezistența la transferul de masă este determinată de stratul superior, s-a putut obține o creștere semnificativă a permeabilității.

Grosimea stratului superior este de $0,1 - 0,5 \mu\text{m}$, reprezentând aproximativ 1 % din grosimea stratului poros. Membranele anizotropice pot fi *asimetrice* (figura 3.1.a) sau *compozite* (figura 3.1.b). În cazul membranelor asimetrice, cele două straturi (cel superior și cel poros) sunt realizate din același material, în timp ce în cazul membranelor compozite, acestea sunt diferite [35, 36].

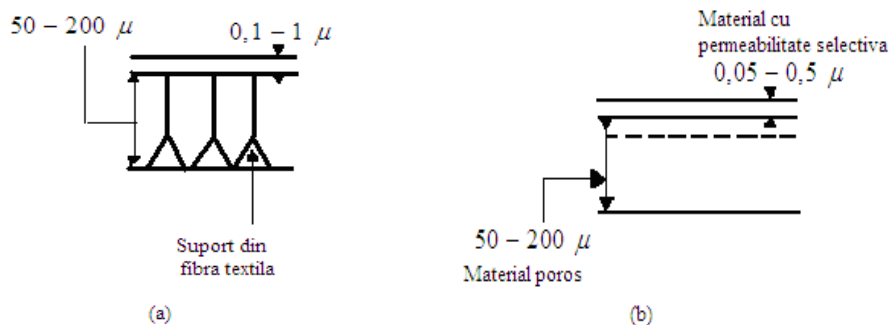


Figura 3.1. Structura unei membrane asimetrice (a), respectiv compozite (b).

Membranele anizotropice prezintă avantajul de a asigura un flux ridicat [118].

Cei mai utilizați polimeri pentru producerea membranelor anizotropice (asimetrice sau compozite) sunt: acetat sau triacetat de celuloză, poliamide, polisulfone și polietersulfone, polieterimide, poliacrilonitril, teflon, polivinilidenfluorură, policarbonați, politetrafluoroetilenă, polipropilenă, polietilenă.

Pentru aplicarea industrială a membranelor în domeniul tratării apelor, este necesară folosirea modulelor. Astfel, se pot combina diferite membrane pentru a putea produce efectul dorit [118].

Corpul membranelor reprezintă suportul și protecția împotriva presiunii de operare. Membranele cu plăci și rame, membranele spiralate, și cele tubulare sunt cele mai comune configurații [35,78, 118].

1) *Module de membrane plate – plăci și rame (plate and frame)*. Schema unui astfel de modul este prezentată în figura 3.2.

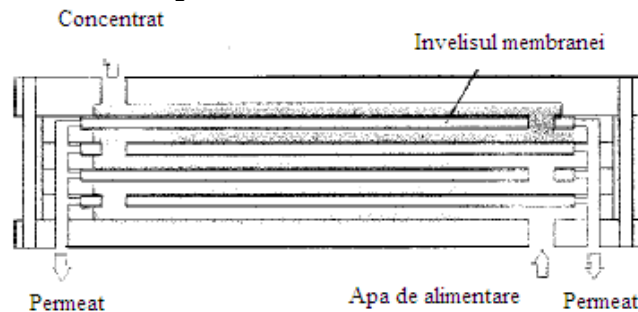


Figura 3.3. Schema unui modul de membrane tip plăci și rame (plate and frame).

2) *Module de membrane spiralate (spiral bound)*. Schema unui astfel de modul este prezentată în figura 3.4.

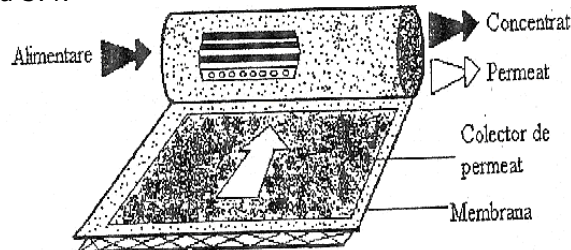


Figura 3.4. Schema unui modul de membrane spiralate (spiral bound).

3) *Module de membrane tubulare*. În funcție de diametrul fibrelor, acestea pot fi de mai multe tipuri:

- hollow fiber (diametrul fibrelor ≤ 1 mm). Într-un modul hollow fiber, membranele sunt grupate împreună într-o legătură compactă. Schema unui modul de membrane tip hollow fiber este prezentată în figura 3.5.

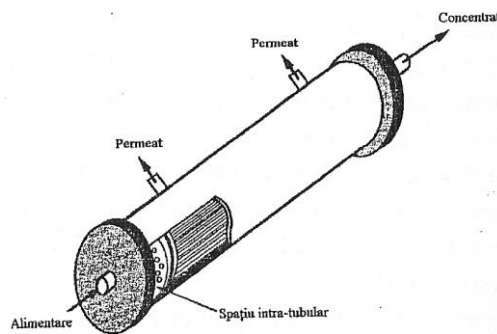


Figura 3.5. Schema unui modul de membrane tip hollow fiber.

- membrană tubulară (diametrul fibrelor ≥ 5 mm). Schema unui modul de membrane tubulare este prezentată în figura 3.6.

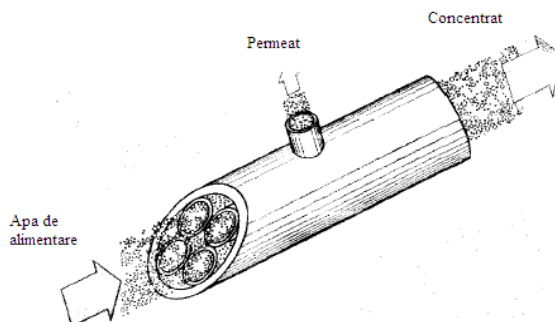


Figura 3.6. Schema modului de membrane tubulare.

- membrană capilară (diametrul fibrelor între 1-5 mm).

Din punct de vedere constructiv, aceste module conțin membranele semipermeabile, structura exterioară rezistentă la presiune, tuburi de alimentare și de colectare a permeatului (filtratului) și concentratului (în care se rețin, în concentrație mare impuritățile) [35].

Modulele hollow fiber sunt semnificativ mai ieftine decât cele spiralate sau plate and frame [118].

3.5. Caracterizarea procedeeleor de membrană

3.5.1. Variabile de proces

Variabilele care influențează procedeele de membrană pot fi descrise în funcție de forța motrice care face posibilă separarea: *diferența de presiune* (pentru microfiltrare, ultrafiltrare, nanofiltrare și osmoză inversă) sau *câmpul electric* (electrodializă). Pentru toate relațiile s-a utilizat, ca unitate de măsură pentru presiune, o unitate derivată, bar-ul, folosită frecvent pentru descrierea procedeeleor de membrană [1 bar = 10⁵ Pa].

Fluxul de permeat este definit ca debitul care străbate membrana pe unitate de suprafață și este descris de relația 3.1.

$$J_W = L_M \cdot (\Delta p - \Delta \Pi), \quad (3.1.)$$

în care: J_W – flux de permeat [$m^3/m^2 \cdot s$], L_M – coeficient de permeabilitate a membranei [$m^3/m^2 \cdot s \cdot bar$], Δp – diferența de presiune aplicată [bar], $\Delta \Pi$ – presiunea osmotică [bar].

Presiunea osmotică reprezintă presiunea necesară pentru a împiedica egalizarea concentrațiilor, care tinde să se producă în mod natural atunci când o soluție conținând compuși organici sau anorganici, este separată de apa pură prin intermediul unei membrane semipermeabile (apa tinde să treacă spre soluție). Pentru soluții diluate, presiunea osmotică se poate calcula cu relația Van't Hoff (3.2.).

$$\Pi = N_i \cdot C \cdot \frac{R_g}{M} \cdot T, \quad (3.2.)$$

în care: Π - presiunea osmotică [bar], N_i - numărul de ioni formați la disocierea solutului, C - concentrația [kg/m³], R_g - constanta universală a gazelor [J/mol·K], M - masa molară [kg/mol], T - temperatura absolută [K].

Fluxul de solut (concentrat) - cantitatea de săruri care trece prin membrană pe unitatea de suprafață, reprezentat de relația 3.3.

$$J_s = B \cdot \Delta C, \quad (3.3.)$$

în care: J_s - flux solut [kg/m²·s], B - permeabilitatea pentru săruri a membranei [m/s], ΔC - diferența de concentrație [kg/m³].

Productivitatea membranei (procentul de recuperare), dată de relația (3.4.)

$$\gamma = \frac{Q_p}{Q_f} \cdot 100, \quad (3.4.)$$

în care: Q_p - debitul de permeat, Q_f - debitul de alimentare, ambele exprimate în [m³/s].

Procentul de reținere a compușilor solviți (SR) se referă la cantitatea de solut care poate trece sau poate fi reținută pe membrană și este dat de relația 3.5.

$$SR = \left(1 - \frac{C_p}{C_r} \right) \cdot 100, \quad (3.5.)$$

în care : C_p - concentrația solutului care trece prin membrană (permeat), C_r - concentrația solutului care poate fi reținut pe membrană, ambele exprimate în [kg/m³].

Capacitatea de separare moleculară a membranei MWCO (molecular weight cut-off) considerată a fi egală cu masa moleculară a proteinelor globulare care sunt reținute de către membrană în procent de 90 %.

Presiunea transmembrană (TMP) reprezintă forța motrice pentru microfiltrare și ultrafiltrare și se poate calcula cu relația 3.6.

$$TMP = \frac{P_i - P_e}{2} - P_p, \quad (3.6.)$$

în care : TMP - presiunea trans-membrană, P_i - presiunea la alimentarea modulului, P_e - presiunea la ieșirea din modul, P_p - presiunea permeatului [bar] [35].

3.5.2. Modalități de realizare a curgerii

În curgerea de tip *dead-end flow*, prezentată schematic în figura 3.7. (a), alimentarea cu lichid se face perpendicular pe suprafața membranei, conducând astfel la acumularea particulelor reținute și la formarea unei turte în interiorul membranei. Acest sistem permite trecerea parțială a lichidului de alimentare prin mediu de filtrare [78]. Grosimea turtei formate crește în timp, conducând la scăderea permeabilității membranei și a fluxului de permeat [35].

Curgerea în curent încrucișat (*cross flow*), prezentată schematic în figura 3.7. (b), în care lichidul de alimentare curge paralel cu suprafața membranei, iar permeatul este transportat lateral și recirculat în sistem. În acest tip de curgere, 100 % din apa de alimentare trece prin mediu de filtrare [78]. Acest mod de curgere este, de cele mai multe ori, aplicat pentru tratarea apelor în vederea obținerii apei potabile și industriale, deoarece asigură valori mai mari ale coeficienților de transfer de masă și micșorează efectul depunerilor pe membrană.

Reprezentarea schematică a modalităților de curgere prin membrană este redată în figura 3.7. [78, 119].

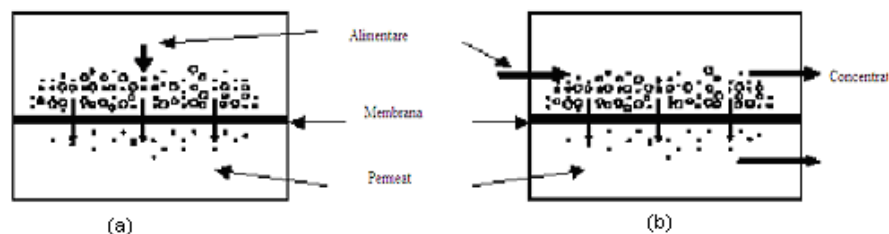


Figura 3.7. Metode de realizare a curgerii: (a) dead-end flow, (b) cross flow.

3.6. Probleme de operare a membranelor semipermeabile

Principalele probleme care influențează direct eficiența și cheltuielile de operare în procedeele de membrană sunt: reducerea fluxului permeatului și reducerea capacității de reținere a compușilor poluanți.

Cauzele care explică probleme operaționale pot fi: compactarea, degradarea, fenomenul de concentrare-polarizare și depunerile/formările de cruste [120].

Compactarea membranelor se explică prin reducerea permeabilității membranei și scăderea fluxului de permeat, datorită compresiei structurii poroase. Astfel de probleme pot apărea la temperaturi mai mari de 30-35°C și sunt, în special, caracteristice membranelor realizate din celuloză acetat.

Degradarea membranelor apare datorită acțiunii diferiților agenți chimici (acizi, baze, solvenți, detergenți, clor), microorganismelor sau a temperaturilor înalte.

Concentrarea-polarizarea reprezintă un factor cheie în determinarea performanței membranelor, acest fenomen cauzând defectarea acestora, datorită depunerii de substanțe coloidale și material macromolecular pe suprafața membranei [121, 122, 118]. Acest fenomen apare datorită faptului că apa este forțată să treacă prin membrane cu viteză mai mare decât moleculele solutului, de aceea, concentrația solutului la suprafața membranei este mai mare decât în masa de apă, conducând la apariția unui gel pe suprafața membranei. Apariția și dezvoltarea gelului este influențată de natura și concentrația solutului, natura membranei, condițiile hidrodinamice și de operare (presiune, temperatură, debit). Acest fenomen este predominant în special pentru soluții apoase de proteine [123].

Depunerile / formările de cruste (colmatarea membranelor) reprezintă principala problemă de operare a membranelor semipermeabile. Aceste fenomene se manifestă prin scăderea treptată a fluxului de permeat în timp, atunci când toți ceilalți parametri de operare (presiunea, debitul de alimentare, temperatura și concentrația solutului în influent) sunt menținuți constanți în influent. Aproape toți componenții dintr-un amestec de alimentare contribuie la colmatarea membranei într-un anumit grad [35].

Apariția unuia sau mai multor mecanisme de depunere pe membrană este dependentă de mai mulți factori.

Particulele organice hidrofobice pătrund în porii membranei, blocându-i. Când dimensiunea porilor este considerabil mai mică decât materiile reținute, porii

membranei rămân neschimbați, iar scăderea în flux poate fi cauzată de molecule adsorbite la suprafață [124].

Numeroase studii s-au adresat factorilor fizico-chimici care guvernează procesul de îmbâcsire a membranelor cu materiile coloidale și organice [107, 125-131].

Principalii factori care produc îmbâcsirea membranei de către materiile organice naturale includ *proprietățile constituenților apei de alimentare*, precum dimensiunea particulelor, hidrofobicitatea, densitatea de sarcină și punctul izoelectric [132-134], *proprietățile membranelor* includ hidrofobicitatea, densitatea de sarcină, rugozitatea suprafeței și porozitatea [135, 136], *proprietățile soluției*, precum pH-ul, puterea ionică și concentrația metalelor [129, 137, 138] și concentrația ridicată a cationilor divalenți [139].

3.7. Regenerarea membranelor

Această operație este recomandabil să se desfășoare, destul de frecvent, pentru a menține un anumit flux de permeat și pentru a minimiza creșterea de presiune la debit constant de alimentare [140].

Scopul operației de curățare este îndepărtarea substanțelor care contribuie la formarea depozitelor pe membrană, fără a produce degradarea sau deteriorarea acesteia. Modalitățile de curățare a membranelor sunt bazate pe metode fizice și chimice.

3.7.1. Metodele fizice sunt considerate eficiente pentru eliminarea *depunerilor cu caracter reversibil*. Dintre cele mai utilizate metode fizice sunt următoarele:

- *spălarea cu apă demineralizată, distilată sau cu permeat* (în echicurent sau contracurent cu fluxul de alimentare). Aceasta se realizează la presiune mai mare decât cea de operare, pentru a realiza dizlocarea depozitelor de la suprafața membranei;
- *spălare cu amestec apă-gaz (aer, azot)*, cu rezultate bune în cazul membranelor de tip hollow fiber;
- *scurte pulsații electrice sau vibrații mecanice*, pentru curățarea membranelor anorganice;
- *curățirea cu bile de poliuretan*, aplicată mai ales în cazul membranelor tubulare [141].

3.7.2. Metodele chimice sunt utilizate pentru eliminarea *depunerilor cu caracter ireversibil* care, de obicei, sunt absorbite puternic la suprafața membranelor sau în pori (compusi organici, anorganici, coloizi). Agenții chimici se folosesc în concentrații mici și depind de materialul membranei și natura depunerilor [35].

3.8. Variante tehnologice de realizare a procedeeleor de membrană

3.8.1. Microfiltrarea

3.8.1.1. Aspecte teoretice privind procedeul de microfiltrare

Microfiltrarea se referă la procesele de filtrare care utilizează membrane poroase pentru a separa particulele în suspensie, cu diametrul cuprins între 0,1 și

10 μm . Astfel, membranele de microfiltrare se situează între membranele de ultrafiltrare și filtrele convenționale. Condițiile de operare presupun aplicarea unor diferențe de presiune în domeniul 50-100 kPa [118].

Curgerea poate fi de tip cross flow sau dead-end-flow, iar dimensiunile obișnuite ale porilor se situează în domeniul 20 nm – 1 μm [142].

Microfiltrarea este utilizată, în general, în combinație cu ultrafiltrarea, osmoza inversă sau cu procedeele clasice de tratare a apelor de suprafață (coagulare-floculare, adsorbție pe cărbune activ pulbere), în scopul obținerii apei potabile și industriale. Principalul dezavantaj al acesteia este capacitatea scăzută de eliminare a microorganismelor (în special a virusurilor) [35].

3.8.1.2. Tipuri de membrane de microfiltrare

Principalele tipuri de membrane utilizate în microfiltrare sunt : microfiltre de adâncime și microfiltre ecran.

Microfiltrele ecran au pori de dimensiuni mici pe suprafață, care colectează particule mai mari decât diametrul porilor de pe suprafața membranei. Porii membranelor filtrelor ecran devin astupați rapid datorită particulelor reținute pe suprafața acesteia.

Microfiltrele de adâncime au o suprafață disponibilă mai mare pentru colectarea particulelor, dovedind o capacitate mai mare de reținere înainte de îmbâcsire. Filtrele de adâncime au pori de dimensiune relativ mare la suprafață, și permit trecerea spre interiorul membranei. Dimensiunea porilor filtrelor de adâncime este de 5 – 10 ori mai mare decât cei ai filtrelor ecran.

Dacă particulele sunt capturate în interiorul membranei, se pierde permeabilitatea, și este necesară înlocuirea membranei. Timpul de utilizare a membranei este proporțional cu particulele aflate în soluția de alimentare.

În figura 3.8. este prezentată imaginea SEM comparativ pentru microfiltrele ecran și de adâncime [143].

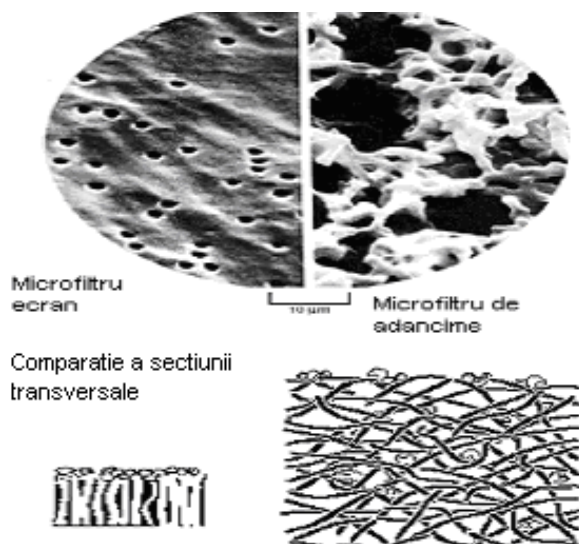


Figura 3.8. Imaginea SEM și compararea microfiltrelor ecran și de adâncime.

3.8.1.3. Curățarea membranei

Inovația care a condus în ultimul timp la creșterea timpului de utilizare a modulelor membranelor de microfiltrare cu curgere transversală, a fost dezvoltarea operațiunii de spălare în contracurent, pentru controlul îmbăcșirii membranei [144-146].

Prin acest procedeu, apa trece prin membrane în contracurent pentru a îndepărta particulele depuse la suprafața membranei. Filtrarea tip curgere transversală este mult mai scumpă decât filtrarea tip curgere liniară [118].

Dezavantajul microfiltrării de a limita debitului de apă tratată de suprafața filtrantă a membranei poate fi eliminat prin renunțarea la filtrarea directă care produce o colmatare rapidă a membranelor [147].

3.8.2. Ultrafiltrarea

3.8.2.1. Aspecte teoretice ale procesului de ultrafiltrare

Ultrafiltrarea este utilizată ca treaptă de pre-tratare pentru osmoza inversă, în combinație cu procedeele convenționale de tratare [148-150], sau cu microfiltrarea.

Ultrafiltrarea folosește membrane cu porozitate fină.

Prin acest procedeu se pot elimina solidele în suspensie, coloizii, bacterii, virusuri, compuși organici nebiodegradabili, dimensiunile particulelor reținute situându-se în domeniul 0,001 – 0,1 μ m, pentru membrane cu pori de 5-20 nm. Presiunea aplicată variază între 100 – 1.000 kPa, problemele de operare caracteristice procesului de ultrafiltrare fiind depunerea/colmatarea membranelor și fenomenul de concentrare polarizare.

Membranele de ultrafiltrare au de obicei structuri anizotropice, și sunt fabricate prin procesul Loeb-Sourirajan. Suprafața poroasă fină a acestora efectuează procesul de separare, iar substratul microporos asigură rezistența mecanică [118].

Ultrafiltrarea se poate utiliza cu rezultate foarte bune pentru înlocuirea unora dintre procesele de tratare fizico-chimică cum ar fi: coagularea-flocularea și dezinfectia, aplicațiile combinate vizând eliminarea micro-poluantilor organici prin procedee combinate de ultrafiltrare și adsorbție pe cărbune activ pulbere, eliminarea compușilor cu fier și mangan prin procedee de ultrafiltrare și oxidare, eliminarea nitraților prin procedee biologice de ultrafiltrare [151, 103, 152].

În condițiile în care se practică, totuși, dezinfectia după ultrafiltrare, doza de clor utilizată este mult mai mică comparativ cu cea utilizată în schemele de tratare convenționale pentru obținerea apei potabile (clorinare de protecție) [35].

3.8.2.2. Polarizarea concentrației și defectarea membranei

Un factor cheie în determinarea performanței membranei de ultrafiltrare este polarizarea concentrației, care determină defectarea membranei datorită depunerii de substanțe coloidale reținute și material macromolecular pe suprafața membranei. Acest proces este prezentat în detaliu într-o serie de lucrări de specialitate [122, 153-155].

Îmbăcșirea la suprafață este depozitul de material solid pe membrană, care se consolidează în timp. Această rețea poate fi controlată prin spălarea regulată și

utilizarea membranelor hidrofiliice sau încărcate, pentru a minimaliza adeziunea pe suprafața membranei. Îmbâcsirea la suprafață este în general reversibilă. Îmbâcsirea internă este cauzată de penetrarea materialului solid în interiorul membranei, și rezultă în colmatarea porilor. Îmbâcsirea internă a membranei este în general ireversibilă.

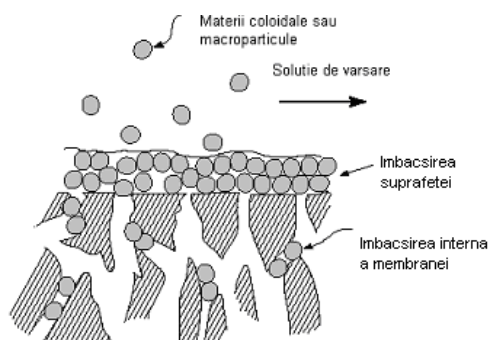


Figura 3.9. Reprezentarea schematică a îmbâcsirii unei membrane de ultrafiltrare.

3.8.2.3. Construcția sistemelor de ultrafiltrare

Cel mai simplu sistem al unității de ultrafiltrare este prezentat în figura 3.10. În această unitate, un volum limitat de soluție de alimentare este circulat prin modul cu un debit ridicat. Procesul continuă până când este obținută separarea necesară, după care soluția concentrată este goliță din rezervorul de alimentare, iar unitatea este pregătită să trateze o nouă soluție.

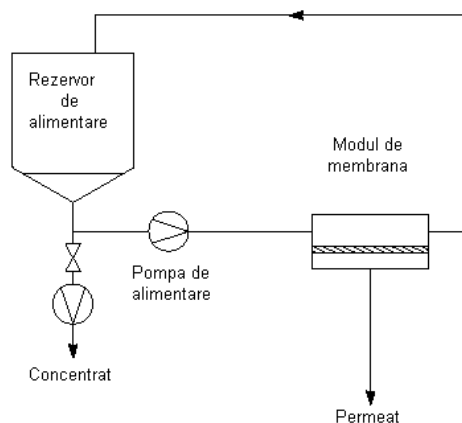


Figura 3.10. Schema unui proces de ultrafiltrare.

Procesele continue de ultrafiltrare se realizează în module aranjate în serie, pentru a obține gradul de separare necesar printr-o singură trecere a soluției prin sistem, deoarece este necesar un debit ridicat al soluției de alimentare, pentru a controla fenomenul de polarizare a concentrației. O singură unitate de proces nu ar obține eliminarea necesară în aceste condiții.

Datorită suprafeței semnificativ reduse a sistemelor cu mai multe trepte, majoritatea echipamentelor sunt compuse din trei sau cinci trepte.

În figura 3.11. sunt prezentate sisteme de ultrafiltrare cu unul sau mai multe trepte [118].

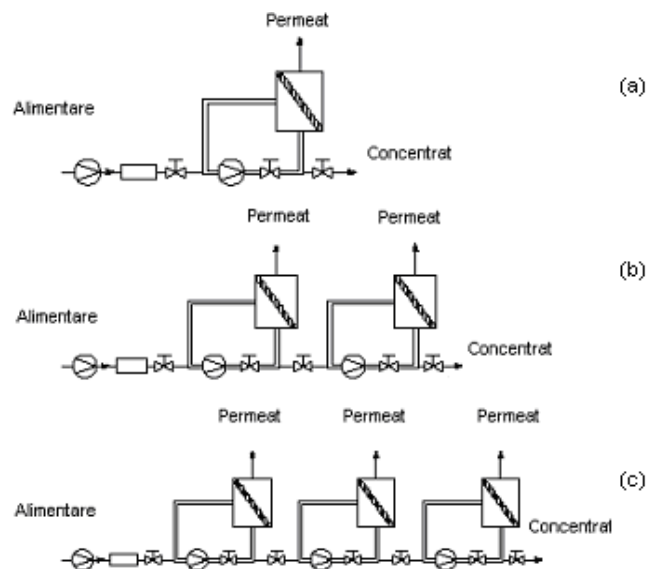


Figura 3.11. Sisteme de ultrafiltrare cu o treaptă (a), două trepte (b) și trei trepte (c).

Disponibilitatea comercială a modulelor de ultrafiltrare este într-o continuă evoluție. Se cere o înaltă siguranță în funcționarea instalațiilor și în același timp costuri mici de întreținere și investiții, pentru a putea deschide noi segmente de piață [156].

Aplicarea tehnologiei de ultrafiltrare este preconizată pentru sistemele de dimensiuni mici, cu capacități sub 4000 m³/zi și trebuie să satisfacă condițiile de calitate impuse apei potabile [42] referitor la îndepărtarea Giardia și a virusurilor [101].

Filtrarea pe membrane este o tehnologie avansată utilizată cu succes pentru îndepărtarea compușilor organici dizolvați [84].

Aplicația pe scară mai largă a proceselor membranare este limitată de scăderea performanței membranei care apare în timpul procesului de tratare a apei în scopul potabilizării, ca rezultat al îmbâcsirii acesteia din cauza acumulării particulelor și adsorbției substanțelor organice naturale [157, 158].

3.8.3. Osmoza inversă

Osmoza inversă este un procedeu de desalinizare a apei cu ajutorul membranelor [118]. Acest procedeu este aplicat în țările cu rezerve scăzute de ape de suprafață sau subterane [152].

Membranele de osmoză inversă pot separa ioni, molecule organice, coloizi, cu dimensiuni sub valoarea de 0,001 μm, în condițiile unor valori mari ale presiunii de 1.000 – 10.000 kPa [35].

Problemele care apar în cazul membranelor de osmoză inversă cuprind colmatarea, compactarea și deteriorarea în timp [159].

3.8.4. Nanofiltrarea

Nanofiltrarea este utilizată ca treaptă de pre-tratare pentru osmoza inversă pentru aplicații de desalinizare, dedurizare, eliminarea sulfatilor, sau în combinație cu procedeele convenționale sau avansate de tratare. Prin acest procedeu se pot elimina ioni divalenți, coloizi, acizi organici, dimensiunile particulelor reținute situându-se în domeniul 0,0005 – 0,001 μm , pentru membrane cu pori de 2-5 nm [35, 160].

Nanofiltrarea funcționează la presiuni mai mici (3,5 – 15 bar) și cu valori mai mari de recuperare a permeatului (80 – 90 %) decât instalațiile de osmoză inversă [101].

3.8.5. Electrodializa

În cadrul electrodializei, ionii sunt transferați prin membrane dintr-o soluție mai diluată într-una mai concentrată, sub acțiunea unui curent continuu. Îndepărtarea prealabilă a solidelor în suspensie și compușilor organici dizolvați este obligatorie în cazul electrodializei.

Electrodializa tratează apa prin îndepărtarea selectivă a ionilor nedorți printr-o membrană semipermeabilă. Principala aplicație a acesteia este desalinizarea apelor marine, în scopul potabilizării.

Un sistem de electrodializă comportă alimentarea cu apă sub presiune (345-578 kPa), un pachet de membrane și o sursă de curent continuu [159].

Fenomenul de concentrare-polarizare influențează eficiența globală a instalațiilor de electrodializă, deoarece, atunci când apar diferențe de concentrație între soluție și suprafața membranei, este necesară o intensitate mai mare a curentului aplicat pentru transportul ionilor [35, 161].

3.9. Module de microfiltrare-ultrafiltrare utilizate în tratarea apei în scop potabil

Începând din 1990 – 1993, a fost instalat primul sistem de microfiltrare-ultrafiltrare pentru tratarea apei potabile municipale obținute din apa de suprafață. US EPA și Europa au implementat reguli în tratarea apei pentru controlul giardia, bacteriilor coliforme și virusilor [162, 163].

O imagine a unei astfel de instalații de tratare a apei de suprafață este prezentată în figura 3.12. Instalația a fost echipată cu module din membrane hollow fiber (fibre tubulare). Modulul operează în mod continuu pentru 10-20 de minute, după care are loc spălarea cu aer și apă filtrată, timp de 20-30 de secunde.



Figura 3.12. Instalația de tratare a apei în scopul potabilizării, echipată cu module de membrane hollow fiber (fibre tubulare) (Keldgate, UK).

Multe dintre aceste instalații sunt de dimensiuni mici, dar există și stații echipate cu sute de module.

Ultrafiltrarea și microfiltrarea sunt teoretic cele mai bune pretratamente pentru eliminarea din apă a majorității elementelor responsabile de îmbâcsirea membranei, precum turbiditatea, bacteriile și materiile organice cu masă moleculară ridicată [164].

Eficiența procedurii de microfiltrare-ultrafiltrare față de sistemele convenționale poate fi evaluată în termeni legați de calitatea și variabilitatea apei de alimentare, capacitatea și disponibilitatea spațiului, calitatea ridicată a apei produse, independent de calitatea apei de alimentare [165].

3.10. Avantajele și dezavantajele utilizării membranelor

Comparativ cu tratamentele convenționale, procesele membranare prezintă numeroase **avantaje**, precum :

- nu necesită agenți chimici (coagulanți, floclulanți, dezinfecțanți, etc.);
- separarea se face pe principiul excluderii datorită dimensiunii ;
- producerea constantă de apă tratată, de calitate superioară, independentă de calitatea apei de intrare ;
- automatizări simple ale proceselor care conferă o formă compactă stației de tratare. [166-170].

Principalele **dezavantaje** ale procedurilor de membrană sunt :

- colmatarea/depunerea pe membrană, fenomene care se referă la acumularea la suprafața și în porii membranelor a solutului și care au drept rezultat scăderea fluxului de permeat sau a capacității de reținere a compușilor dizolvați;
- cheltuieli de operare și de înlocuire a membranelor [35].

4. ZEOLIȚII

4.1. Originea și răspândirea zeoliților

Zeoliții naturali sunt rezultați prin procese endogene sau exogene, fapt care explică răspândirea acestora în roci vulcanice și sedimentare, în roci de diferite tipuri, vârste și stadii geologice.

În procesele endogene zeoliții au luat naștere la presiuni joase de 35 – 120 atm, fie în ultimele faze ale proceselor hidrotermale, cu temperaturi joase, găsindu-se în asociație, în cea mai mare parte, cu calcitul și hidrargilitul [171].

Zeoliții se întâlnesc, de obicei, în roci magmatice modificate hidrotermal, în vacuolele rocilor efuzive scoriacee, mai ales în bazalte, în pegmatite, unde se formează printre ultimele minerale, fie în cavități, fie pe cale metasomatică pe seama mineralelor formate anterior, în multe zăcăminte metalifere hidrotermale și în unele depuneri actuale ale izvoarelor fierbinți.

În condiții exogene, zeoliții se formează ca produse de alterare a rocilor vulcanice, în acumulări de sedimente tufacee, sau ca produse de devitrifiere a cenușilor vulcanice, în acumulări de sedimente pe fundul oceanelor sau a lacurilor cu apă alcalină [172, 173].

Ca neoformațiuni, zeoliții se întâlnesc în roci sedimentare de vârstă recentă, ca rezultat al diagenzei aluminosilicaților amorfi.

În prezent sunt cunoscuți 38 de zeoliți naturali dintre care mordenitul, clinoptilolitul, ferrieritul, chabazitul, erionitul, filipsitul și analcitul se găsesc în cantități mari, având o puritate suficientă pentru a constitui resurse minerale industriale.

Încă din 1950, se știe că zeoliții reprezintă mai mult de 90 % din rocile sedimentare stratificate de origine vulcanică din întreaga lume [174].

Țara noastră dispune de importante zăcăminte de zeoliți în județele : Cluj, Sălaj, Maramureș, Bistrița-Năsăud, Bihor, Vrancea, Brașov, Prahova.

4.2. Structura zeoliților

Sitele moleculare zeolitice, care, în prezent constituie un domeniu de cercetare bine conturat și cu largi implicații în tehnologia modernă, își au începutul modest plasat în 1756, odată cu descoperirea de către V.CRÖNSTED a stilbitului, primul zeolit natural cunoscut [175]. Observarea fenomenului de fierbere l-a determinat pe CRÖNSTED să-i dea numele de "zeolit", termen provenit din grecescul "zeo" (fierbere) și "litos" (piatră) [176].

Zeoliții sunt produși comuni ai alterării rocilor vulcanice, fenomen întâmplat în sedimentele detritice a tuturor etapelor stratigrafice miocene [177, 178].

Zeoliții sunt aluminosilicați cristalini a căror structură este construită dintr-o rețea tridimensională de tetraedre $[TO_4]$ (unități primare), unite prin intermediul atomilor de oxigen. Elementul T, aflat în centrul tetraedrelor, este în principal Si^{4+} și Al^{3+} .

În figura 4.1. este reprezentată coordinarea tetraedrică a oxigenului cu atomii de T (Si sau Al).

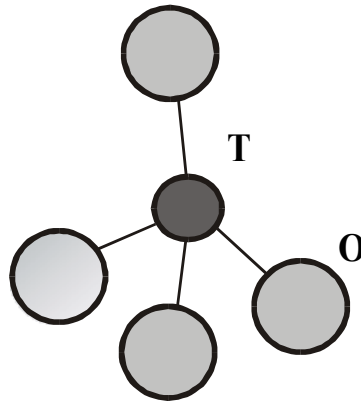
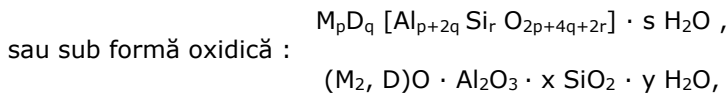


Figura 4.1. Coordinarea tetraedrică a oxigenului cu atomii T (Si sau Al).

Ca rezultat al unirii tetraedrelor prin vârfuri, fiecare atom de oxigen aparține în egală măsură la două tetraedre vecine (oxigen de legătură), cu excepția celor aflați în interiorul cristalului, care sunt legați de protoni. Raportul atomilor O/Si + Al = 2.

Din punct de vedere al satisfacerii sarcinilor electrice, fiecare tetraedru $[\text{SiO}_2]$ este neutru, iar fiecare tetraedru $[\text{AlO}_4]$ conține câte o sarcină negativă excedentară, care este compensată în mod obișnuit de cationi mono (M) sau divalenți (D) : Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} sau Ba^{2+} . Formula generală ideală a unui zeolit se poate scrie astfel :



în care variabilele p, q, r, s reprezintă numărul de ioni și molecule de apă, iar x și y reprezintă rapoartele molare față de Al_2O_3 .

Structura internă a rețelei zeolitice prezintă afinitate puternică pentru moleculele de apă, datorită proprietății hidrofilice [179].

4.3. Sisteme de canale în zeoliți

Proprietățile fizice și chimice ale zeoliților și, în special, proprietățile adsorbitive, de schimb ionic și catalitice, sunt determinate de arhitectura rețelei zeolitice, prin volumul liber și prin sistemul de canale care o străbate. În zeoliți sunt posibile trei sisteme de canale și anume :

- sisteme monodimensionale de canale, care nu se intersectează, ca de exemplu în analcitol, laumontit, zeolit omega, bikitaït, etc.;
- sistem bidimensional de canale intersectabile, întâlnit în zeoliții mordenit, dachiardit, ferierit, heulandit, stilbit, filipsit, natrolit, etc.;

- c) sistemul tridimensional de canale intersectabile, în care canalele au în toate direcțiile aceleași dimensiuni și forme sau în care canalele au dimensiuni și forme diferite, în funcție de direcțiile cristalografice. Din prima categorie fac parte zeoliți A, X, J, faujasit, chabazit, erionit, etc.
Prezența acestui sistem tridimensional de canale neechivalente ca dimensiuni și formă, are consecințe asupra adsorbției unor molecule gazoase sau lichide, pentru care se comportă ca un zeolit cu sistem bidimensional [175].

4.4. Clasificarea structurală a zeoliților

Clasificarea zeoliților naturali și sintetici pe baza structurii lor cuprinde 7 grupe, notate cu cifre sau cu numele zeolitului cel mai reprezentativ. Deoarece este posibil ca doi sau mai mulți zeoliți să aibă aceeași topografie în cadrul unei grupe, este preferabilă notarea grupelor cu cifre arabe.

Zeoliții mai pot fi clasificați ținând seama de compoziția lor chimică, în funcție de raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sau de natura cationului schimbabil. Zeoliții cu raport mare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sunt zeoliți "silicioși", cu o bună rezistență în mediile acide, iar zeoliții cu raport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mai mic, sunt zeoliți "aluminioși", mai puțin stabili.

Clasificarea industrială a zeoliților ține seama de diametrul efectiv al ferestrelor de acces în canale și cavități, care determină astfel dimensiunea maximă a moleculei ce poate fi adsorbită.

Clinoptilolitul este cel mai comun zeolit natural, care se găsește mai ales în rocile sedimentare, și are formula simplificată $(\text{Na}, \text{K})_6\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_{72} \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Asemenea depozite provoacă puternice interese comerciale, deoarece zeolitul clinoptilolitic se găsește adesea în stare pură, putând fi exploatat cu ajutorul tehnicilor simple.

Cererea pentru zeoliții naturali a crescut foarte repede în ultima decadă [175].

Clinoptilolitul este zeolitul cel mai frecvent în toate ocurențele din România [180].

4.5. Proprietățile zeoliților

Din punct de vedere chimic, zeoliții se deosebesc prin conținutul în cationi și raportul molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Proprietate datorită căreia zeolitul și materialele analoge sunt exploatate este structura microporoasă unică. Pentru a înțelege aceste materiale, sunt esențiale informațiile structurale [181].

Multe dintre proprietățile zeoliților naturali sunt condiționate de moleculele de apă conținute în structura acestora. Caracterul influenței moleculei de apă este determinat de aranjarea cavităților și canalelor rețelei de aluminosilicați [182].

În golurile rețelei cristaline sunt plasați, de obicei, ioni cu raze mari, respectiv cu număr de coordinare mare Na^+ , Ca^+ , K^+ , Ba^{2+} și, mai rar, cationi cu dimensiuni mici, cu coordinare hexagonală Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} . Cationii prezenți în golurile rețelei cristaline ocupă doar o parte, comparativ mică din volumul acestora. Datorită cationilor, o mare parte din golul rețelei cristaline este plin cu molecule de apă.

Conținutul apei în zeoliți este determinat de volumul propriu, caracteristic unei anumite structuri zeolitice, accesibil pentru moleculele de apă precum și de numărul și dimensiunea cationilor care se găsesc în aceste goluri.

Moleculele de apă se comportă în structura zeoliților ca într-o soluție vâscoasă, își schimbă locul cu frecvența de ordinul 10^7 s^{-1} , fără însă a ocupa toate pozițiile posibile și de aceea poate fi îndepărtată reversibil, treptat, fără a distruge rețeaua cristalină [183].

Conținutul de apă în zeoliți poate varia fără a deranja omogenitatea cristalină a acestora, modificând treptat proprietățile fizice: gradul de transparență, indicii de refracție, greutatea specifică.

4.5.1. Capacitatea de adsorbție-desorbție

Încă din 1925 Wiegel și Steinhoff au observat că zeoliții deshidratați pot adsorbi și alte molecule decât apa, cu condiția ca mărimea acestora să permită accesul în canalele și cavitățile lor [184]. Se realizează astfel o separare moleculară a componentului din amestec, operație similară cu cernerea de unde și denumirea de site moleculare zeolitice.

Factorii care influențează capacitatea de adsorbție sunt: volumul de goluri, selectivitatea geometrică, cea energetică, etc.

4.5.2. Capacitatea de schimb ionic

Capacitatea de schimb cationic este o măsură a numărului de contraioni prezenți pe unitatea de masă sau de volum a zeolitului și reprezintă numărul de cationi disponibili a fi schimbați [185].

Canalele și cavitățile din rețeaua zeoliților, fiind deschise și conținând apă, creează o mobilitate deosebită cationilor, aceștia devenind ușor schimbabili.

În mod obișnuit capacitatea de schimb se situează între 3 - 4 mval/g, dar aceasta este funcție de gradul de substituție al atomului de Si cu Al în structura zeolitică. Cu cât gradul de substituție este mai avansat, cu atât deficiența de sarcină este mai mare, iar numărul de cationi necesari pentru neutralizare crește.

4.5.3. Proprietăți catalitice

Ca și lichidele ionizate (săruri topite, soluții), atomii din structura zeoliților (protoni, cationi, atomi de aluminiu, siliciu, oxigen) dispun de o anumită mobilitate, reacțiile de disociere, oxidare sau reducere, desfășurându-se ca și în electroliți. Activitatea catalitică este legată, asemănător soluției acide, de activitatea centrelor acide. Similitudinea de proprietăți ale zeoliților cu anumite proprietăți ale lichidelor este determinată probabil de structura larg deschisă la care majoritatea tetraedrilor $(\text{SiO}_2)^{4-}$ și $(\text{AlO}_4)^{5-}$ se găsesc la suprafață. Reacțiile catalitice sunt favorizate de configurația internă a cavităților și de influența câmpului electrostatic din cavități și canale, care pot activa moleculele adsorbite. Creșterea valorii raportului Si/Al și prezența ionilor polivalenți intensifică câmpul electrostatic [186, 187].

Activitatea catalitică și selectivitatea depind în special de structura poroasă unică și de aciditatea grupărilor hidroxil, Si-OH-Al, care acționează ca și poziții acide Brønsted [188-190].

Proprietățile catalitice ale zeoliților continuă să crească în importanță. Numeroase exemple dovedesc că proprietățile redox ale materialului sunt dominante [191].

4.5.4. Stabilitatea zeoliților

Stabilitatea mecanică

În general, în sistemele cu particule de mărimi mici, de ordinul micronilor, mărimea acestora joacă un rol deosebit de important datorită cantității mari de energie asociată cu suprafața.

Pulberile cristaline își păstrează structura cristalină în cursul operațiilor mecanice cu condiția ca acestea să nu fie prea intense [192]. În caz contrar, structura acestora poate fi prejudiciată. Cercetările efectuate au arătat că particulele cristaline de zeolit pot fi distruse prin operații mecanice de măcinare, de exemplu moara cu bile, când datorită localizării căldurii de frecțiune, pulberea microcristalină devine complet amorfă după 10 ore de măcinare [175].

Stabilitatea în mediile acide

Proprietatea acido-bazică a zeoliților depinde de conținutul aluminiului în rețeaua cristalină [176].

Una dintre limitările cele mai severe care intervin în multiplele utilizări ale zeoliților este degradarea lor în mediu acid, datorită solubilizării aluminiului din rețeaua anionică.

Cercetările întreprinse au scos în evidență natura complexă a interacțiunilor acid-zeolit, care cuprind o arie largă ce are ca limite, pe de o parte formarea formei acide a zeolitului, iar pe de altă parte, distrugerea rețelei cristaline. Obținerea formei acide a zeolitului este însoțită de un grad mai mare sau mai mic de extracție a aluminiului. Extracția aluminiului conduce la micșorarea numărului de locuri cationice, rezultând produse cu proprietăți modificate.

Stabilitatea termică

Aceasta este o măsură a rezistenței zeoliților la temperaturi înalte până la prăbușirea edificiului cristalin și a fost una din primele manifestări recunoscute ale zeoliților.

Natura cationului de schimb și gradul de schimb manifestă influențe semnificative asupra stabilității structurii zeolitice. Creșterea stabilității termice corespunzător cu creșterea mărimii ionului a fost atribuită abilității relative a cationilor de a umple golurile din cristalin, formate în urma deshidratării [5, 193,194].

Stabilitate funcțională

Stabilitatea funcțională reprezintă o altă proprietate a zeoliților și se referă la multiplele funcții pe care aceștia le au în cadrul utilizărilor clasice: adsorbție selectivă, schimb ionic, cataliză. Proprietățile de adsorbție selectivă sunt dependente de natura și cantitatea de cationi schimbată, mărimea efectivă a porilor fiind dependentă și de localizarea ionilor în structura internă a zeoliților [175].

4.6. Utilizarea zeoliților naturali

Caracteristicile fizico-chimice unice ale zeoliților naturali permit utilizarea acestora într-un interval larg de aplicații [195]. Aplicațiile acestora sunt bazate pe proprietățile multiple pe care le posedă (capacitatea de adsorbție-desorbție, capacitatea de schimb ionic, proprietăți catalitice, stabilitate mecanică, stabilitatea în mediile acide, stabilitatea termică, stabilitate funcțională) [175, 186, 196].

4.6.1. Utilizarea zeoliților naturali în procesul de tratare a apei

Datorită proprietăților variate ale acestora, zeoliții naturali sunt utilizați în diverse aplicații în tehnologia de tratare a apei.

Zeoliții naturali se utilizează în procesul epurării apelor reziduale din industria chimică farmaceutică, alimentară, metalurgică, precum și la epurarea apelor uzate orășenești. Datorită capacității de reținere și adsorbție, aceștia sunt utilizați în tratarea apei industriale, în vederea eliminării metalelor grele din apă [197-202]. Încercările efectuate pe o instalație pilot de tratare a apei reziduale orășenești, au indicat o îndepărtare a fosfaților de circa 80 % și a încărcării organice de circa 22 % [203].

Zeoliților naturali, se utilizează ca schimbători de ioni, pentru reducerea concentrației ionilor de calciu și magneziu din apa de proces în industria alimentară. [204, 205].

Tufurile vulcanice zeolitice pot fi utilizate ca adjuvant de coagulare în tratarea apelor potabile [206].

Aceștia joacă un rol mai bun decât filtrele de nisip tradiționale din tehnologia de tratare a apei industriale, municipale și contaminate. Avantajele principale ale utilizării zeolitului natural în procesul de filtrare sunt : creșterea capacității de filtrare, consum redus al apei de spălare (Rudenki și colaboratorii, 1983, Tarasevich și colaboratorii, 1982) și descreșterea indicilor bacteriologici, fitoplanctonului și coliformilor [207].

De asemenea, utilizarea acestora în procesul de filtrare a apei în vederea potabilizării, prezintă o eficiență ridicată a reținerii încărcării organice din ape, comparativ cu filtrele cu nisip [208, 209]. Acest avantaj îi recomandă în procesul de tratare a apelor de suprafață în scopul potabilizării [210].

Zeolitul clinoptilolitic poate fi utilizat pentru tratarea în scop potabil a apelor cu conținut de ioni de amoniu, fier și mangan [208, 211-214].

Pentru a crește eficiența procedurii de demanganizare, zeoliții sunt modificați, până la forma manganizată (Z-Mn), astfel ca manganul din substrat să fie adus la un grad de oxidare maxim, care să asigure oxidarea fierului și manganului din apă și trecerea lor sub formă de hidroxizi hidratați, ușor separabili [214-216].

Încă dinainte de anii '80, zeoliții sunt utilizați drept compuși anorganici gazdă pentru prepararea unor materiale cu proprietăți antibactericide [217-221]. Activitatea antibacteriană a zeolitului modificat cu materiale anorganice (Ag, Cu) depinde de mineral, cum ar fi tipul de zeolit, interacțiunea dintre zeolit și materialul anorganic [204, 205, 222]. Efectul dezinfectant al materialelor zeolitice trebuie să fie atribuit schimbului anterior de metale grele în rețeaua zeolitică, deoarece zeolitul reține și eliberează treptat metalele grele cu proprietăți oligodinamice [223].

4.6.2. Alte utilizări ale zeoliților naturali

Datorită proprietăților de schimb ionic, adsorbție și de hidratare, zeoliții naturali sunt folosiți în agricultură, ca și componenți ai fertilizatorilor chimici. Selectivitatea pronunțată a clinoptilolitolului pentru un număr mare de cationi, a fost exploatată pentru prepararea fertilizatorilor chimici care asigură o eliminare treptată a acestor elemente în sol, asigurând astfel o eficiență mai bună de asimilare a

acestora de către plante. Prin proprietățile de adsorbție, zeoliții stochează diverși compuși activi (insecticide, pesticide, etc.) pe care-i eliberează controlat [224-232].

Zeolitul natural e folosit pentru îmbunătățirea calității solurilor. Prin caracterul lor bazic, aceștia neutralizează aciditatea excesivă a unor soluri. Datorită caracterului hidrofil, rețin cu ușurință apa în perioadele umede și o eliberează treptat în perioada secetoasă [224-226].

Datorită capacității sale de a îndepărta amoniul zeolitul natural este folosit ca material filtrant în aquacultură [233-235].

Zeoliții naturali sunt utilizați ca aditivi în alimentația animalelor, având ca rezultat creșterea greutateii corporale și eficiența alimentării, simultan cu scăderea frecvenței bolilor digestive. Utilizarea zeoliților naturali ca aditivi suplimentari, încetinește trecerea nutrienților în sistemul digestiv, având ca rezultat îmbunătățirea eficienței calorice. Acest tip de aplicații se justifică prin proprietățile intrinsece ale zeoliților: absența toxicității, proprietățile structurale și mecanice, compoziția mineralogică și chimică, capacitatea de adsorbție și schimb ionic [224, 236-238]. Conform lui Bagishvili și colaboratorii [239], proprietățile alimentelor pentru animale, pot fi îmbunătățite prin adaos de 5 % de tuf cu conținut de clinoptilolit.

Zeoliții (în special cei sintetici) sunt catalizatori importanți ai chimiei organice, găsindu-și aplicații în procesele petrochimice din rafinării [240-242].

Aceștia sunt utilizați pentru uscarea și purificarea gazelor naturale, gaze de cracare și a uleiului de parafină. Aplicațiile zeolitelui natural în uscarea și separarea aerului pentru producerea oxigenului și azotului, sunt bazate pe selectivitatea relativă mai mare a acestuia pentru azot decât pentru oxigen [243].

Datorită abilității zeoliților de a interacționa în stratul superficial cu moleculele organice, aceștia sunt utilizați în industria farmaceutică, la încapsularea medicamentelor [196].

Zeoliții naturali și cei sintetici au constituit o alternativă, ca înlocuitori ai fosfaților din compoziția detergenților [244].

Depozitele de tufuri vulcanice din România sunt bogate în clinoptilolit, fiind în prezent parțial exploatare, datorită costului scăzut [245].

5. MOTIVAȚIA, SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEZEI

5.1. Motivația tezei

Ținând seama de poluarea accentuată a surselor de apă care determină scăderea disponibilităților unor surse de apă adecvate, concomitent cu înăsprirea în viitor a cerințelor de calitate a apei, precum și de accentul pus în ultima vreme pe reutilizarea apei, producătorii de apă caută tehnologii de tratare noi, avansate.

Aplicarea Directivei Cadru privind Apa 2000/60/CE are ca scop realizarea obiectivului general de "stare bună a apelor". Obiectivul directivei este de a stabili un cadru pentru protecția apelor interioare de suprafață și a apelor subterane. Acesta trebuie atins până în anul 2015.

În conformitate cu principiile directivelor europene, noile reglementări în domeniul protecției apelor în România, pornesc de la funcția utilă, căreia i se atașează valori maxime admise.

Apa furnizată de sistemele de alimentare cu apă diverselor folosințe trebuie să îndeplinească anumite cerințe de calitate prescrise în normative. Aceste cerințe se ating prin tratarea apelor provenite din sursele naturale (de suprafață / subterane). Pentru România, Legea 311/2004 impune condițiile de calitate a unei ape potabile.

Agențiile de Protecția Mediului încurajează dezvoltarea și introducerea tehnicilor și tehnologiilor noi și inovative, care îndeplinesc criteriul "cele mai bune tehnici disponibile" (BAT – Best Available Technologies) și care urmăresc îmbunătățirea continuă a performanțelor de mediu ale tuturor sectoarelor de activități, ca și parte a dezvoltării durabile.

La nivelul unei instalații sau flux tehnologic, tehnicile cele mai potrivite depind de condițiile locale. Este necesară evaluarea locală a costurilor și beneficiilor opțiunilor disponibile în vederea stabilirii celei mai bune opțiuni. Alegerea este justificată pe baza : caracteristicilor tehnice ale instalației/fluxului tehnologic, locația geografică, considerații de mediu locale, viabilitatea tehnică și economică a îmbunătățirii instalației/fluxului existent.

5.2. Scopul și obiectivele tezei

Scopul principal al tezei se referă la dezvoltarea unor tehnologii eficiente și durabile de tratare în concordanță cu matricea de impurificare a resurselor de apă brută.

Obiectivele specifice pentru atingerea scopului sunt :

- Caracterizarea zeolitului natural clinoptilolitic indigen în vederea utilizării lui ca material filtrant.
- Utilizarea zeolitului natural clinoptilolitic în procesul de filtrare a apei în scopul potabilizării.
- Testarea zeolitului în procesul de filtrare în cadrul tehnologiei de tratare a apei în scop potabil, utilizând ca surse apa brută de suprafață și apa brută subterană.

- Studiul aplicării comparative ale proceselor de filtrare pe membrane comerciale de microfiltrare și ultrafiltrare în tehnologia de tratare a apei în scop potabil.
- Propunerea unor procese tehnologice inovative de tratare a apei, în scopul îmbunătățirii calității apei potabile, conform normativelor UE.

6. CARACTERIZAREA ZEOLITULUI NATURAL

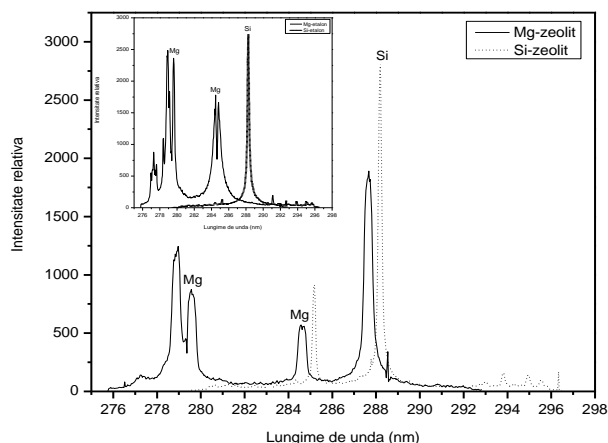
6.1. Caracterizarea zeolitului din perimetrul Mirșid Ortelec

Tuful vulcanic din zăcământul perimetrului Mirșid – Ortelec, jud. Sălaj este de tip dacitic și rioidacitic, având o structură poroasă fină și aspect alb-cenușiu, cu valoarea gradului de alb peste 60 % pe filtrul albastru. Aflorimentul și stratul de suprafață este puțin limonizat, ceea ce influențează valoarea gradului de alb. Componentii petrografici și mineralogici sunt reprezentați predominant prin vitroclaste, cristaloclaste și fragmente litice prinse în matricea sticloasă. Tuful este bine cimentat și prezintă structură coloidală. Zăcământul este uniform [186].

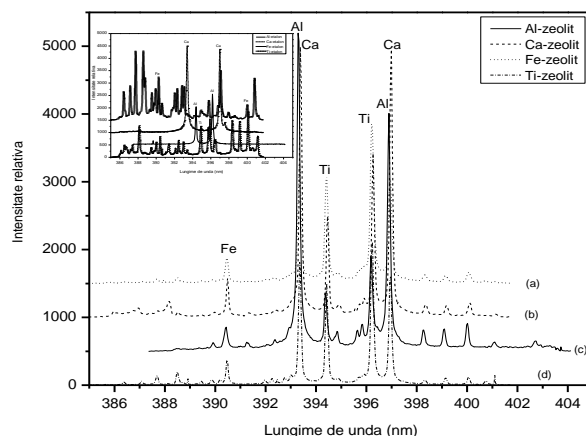
Compoziția mineralogică a zeolitului este variabilă mai ales în ceea ce privește conținutul de zeoliți, între care predominant este clinoptilolitul, iar ca și mineral însoțitor al acestuia este zeolitul de tip heulandit. Conținutul de zeoliți este de 20-80 %, dar s-au înregistrat carote cu 5 și 10 % zeoliți.

Perimetrul Mirșid-Ortelec este depozitul reprezentativ al clinoptilolitului potasic. El și-a găsit cele mai multe domenii de utilizare în industrie, agricultură, prevenirea poluării mediului înconjurător, depoluarea apelor industriale, apelor piscicole [246-249].

Inițial, s-a utilizat tehnica de spectroscopie laser (LIBS), pentru a determina compoziția elementară calitativă a zeolitului natural. Această tehnică a permis identificarea prezenței în componența zeolitului a elementelor Al, Ca, Fe, Mg, Si și Ti, după cum se poate vedea și din figura 6.1.(a și b). În interiorul Figurii 6.1.(a și b) sunt prezentate spectrele etaloanelor elementelor utilizate pentru caracterizarea elementară.



(a)



(b) a - Fe ; b- Ca ; c- Al ; d- Ti.

Figura 6.1. Spectrul laser al zeolitului natural din zona Mirșid.

Lungimile de undă corespunzătoare elementelor prezente în zeolitul natural au fost determinate conform bazei de date NIST-Handbook of Basic Spectroscopy (National Institute of Standards and Technology) și sunt prezentate în Tabelul 6.1. [250].

Tabelul 6.1. Lungimea de undă (λ) corespunzătoare fiecărui element detectat în zeolitul natural.

Element \ λ (nm)	Mg	Si	Ti	Fe	Ca	Al
276-293	279,5 284,8	-	-	-	-	-
280-296	-	288,2	-	-	-	-
385-402	-	-	394,7 396,4	-	-	-
386-401	-	-	-	390,2 400,5	-	-
388-404	-	-	-	-	393,3 396,8	-
390-400	-	-	-	-	-	394,4 396,1

Componenta mineralogică a zeolitului natural a fost determinată cu ajutorul difractogramelor de raze X [251], iar componenții majoritari sunt prezentați în Tabelul 6.2.

Tabelul 6.2. Compoziția mineralogică a zeolitului de Mirșid, România

Compoziții mineralogici	Clinoptilolit	Quart	Albit	Illit
Card de referința JCPDS	85-1787	88-2487	71-1151	02-0056

Figura 6.2. prezintă spectrul de raze X pentru zeolitul natural din zona Mirșid, pe baza căruia s-a identificat clinoptilolitul natural ca și componentă majoritară, ceilalți componenți illit, quartz și albit fiind în proporție mai redusă [251, 252].

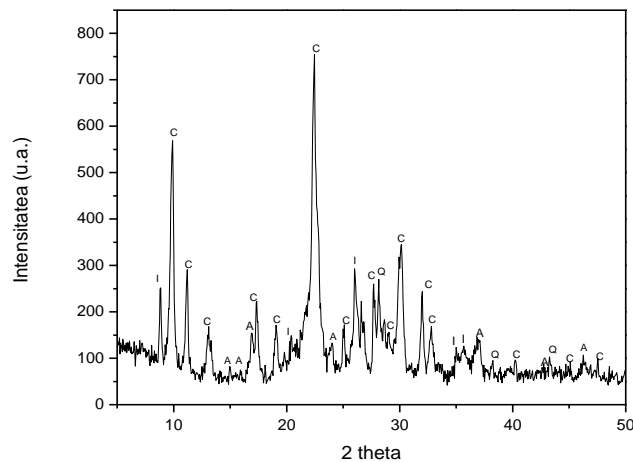


Figura 6.2. Difractograma de raze X a zeolitului natural de Mirșid
c-clinoptilolit, i-illit, q-quartz, a-albit

După cum se observă și din Figura 6.2., clinoptilolitul este componentul majoritar. Pe baza datelor din literatură, legate de analiza chimică și mineralogică [253], clinoptilolitul de forma $(Na,K,Ca)_6(SiAl)_{36}O_{72} \cdot 20H_2O$ este în proporție de 68 %, procente masice, iar compoziția chimică a acestuia este : 62,20 % SiO_2 ; 11,65 % Al_2O_3 ; 1,30 % Fe_2O_3 ; 3,74 % CaO ; 0,67 % MgO ; 3,30 % K_2O ; 0,72 % Na_2O ; 0,28 % TiO_2 . Raportul de 5,34 a SiO_2/Al_2O_3 calculat pe baza compoziției chimice este caracteristic clinoptilolitului.

Deoarece mineralele zeolitice din rocile sedimentare au granulație fină și sunt greu de separat de ceilalți constituenți ai rocilor, este necesară o analiză SEM a zeolitului [254].

Pentru caracterizarea morfologică a zeolitului natural s-au utilizat tehnicile de microscopie electronică de tip SEM și microanaliză cu radiații X (EDAX).

Figura 6.3. prezintă morfologia suprafeței zeolitului natural clinoptilolitic, determinată prin tehnica microscopie de scanare electronică (SEM), și compoziția elementară determinată prin tehnica de microanaliză cu radiații X (EDAX), cu ajutorul microscopului electronic Inspect S FEI Company, Olanda.

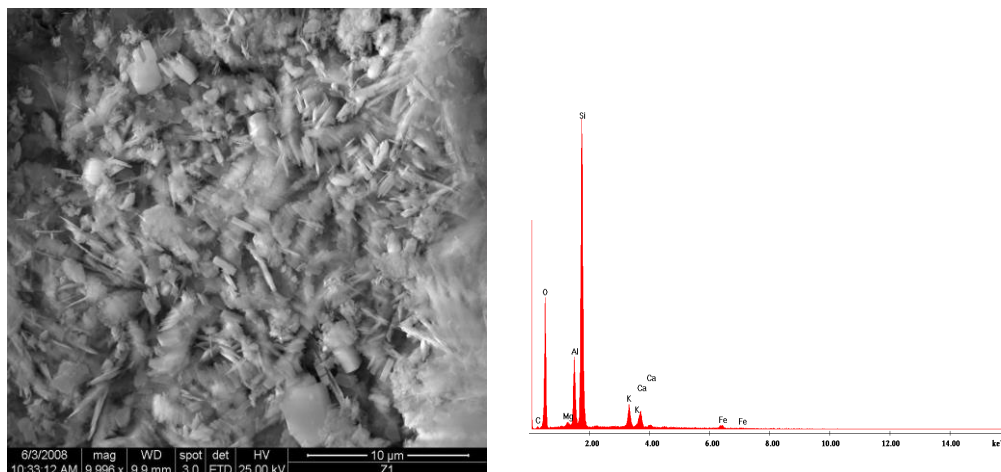


Figura 6.3. Morfologia suprafeței zeolitului natural clinoptilolitic, prin tehnica SEM/EDAX.

În concordanță cu datele din literatura de specialitate [251,255], în care zeolitul natural prezintă cristale lamelare cu muchii bine definite, morfologia zeolitului natural din zona Mirșid, România având ca și component majoritar clinoptilolitul este similară cu ceea ce au observat acești autori, ceea ce se poate vedea și din Figura 6.3.

Tabelul 6.3. prezintă cuantificarea elementelor conținute în zeolitul clinoptilolitic natural (Mt % – procente masice).

Tabelul 6.3. Cuantificarea elementară prin tehnica EDAX, pentru zeolitul clinoptilolitic natural.

Elem	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Total
Mt %	3,22	46,89	0,60	7,96	34,54	3,30	2,53	0,96	100,00

Conform datelor din literatura [256], pe baza datelor FTIR, zeoliții sunt împărțiți în șapte grupe care au la bază unitatea secundară de construcție a rețelei (SBU), aceasta dând informații cu privire la tipul inelului (simplu sau dublu), numărul elementelor constituente ale inelului, precum și forma tetraedrului. S-a demonstrat că unitatea structurală dominantă a fost de forma: 4-4-1, ceea ce reprezintă un complex format din două inele membre 4 legate printr-un tetraedru adițional.

Prezența inelelor caracteristice prezente în domeniul de lungime de undă 400-800 cm^{-1} este pusă în evidență în spectrul IR (Figura 6.4.). Complexul 4-4-1 prezintă cea mai complicată structură secundară de construcție a zeoliților deoarece în acest complex apar atât inele de 4 tetraedre cât și inele de 5 tetraedre. Banda din domeniul 590-610 cm^{-1} se datorează vibrațiilor inelului 5, banda din domeniul 700-720 cm^{-1} apare datorită inelelor 4, iar prezența unei benzi slabe din domeniul 660-670 cm^{-1} poate rezulta din cauza unor vibrații a inelelor tetraedrice de valoare mai mare [257].

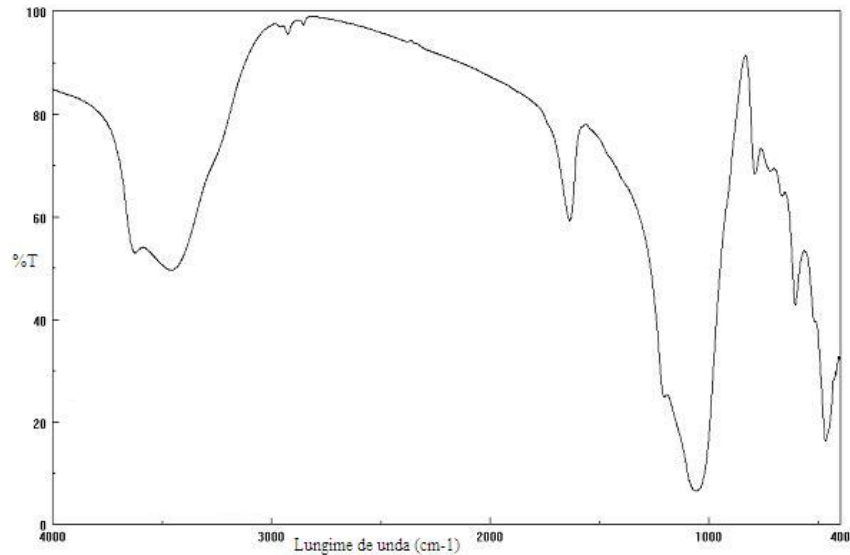


Figura 6.4. Spectrul IR pentru zeolitul natural din zona Mirșid

Pe baza datelor din literatura de specialitate [251,258] atribuirea benzilor de vibrație din Tabelul 6.4. pot fi propuse și pentru zeolitul din zona Mirșid, România.

Tabelul 6.4. Benzile de vibrație pentru zeolitul natural de Mirșid, România

Vibrația	Lungimea de undă [cm^{-1}]	Intensitatea
Legătura tetraedrică internă	464	puternic
Inele duble tetraedrice externe	606	mediu
Legătura tetraedrică externă întindere simetrică	789	slab
Legătura tetraedrică externă întindere asimetrică	1058	puternic
Întindere asimetrică tetraedrică internă	1207	umăr
Legătura O-H	1636	larg

În tabelul 6.5. sunt redate caracteristicile fizico-mecanice ale zeolitului din județul Sălaj.

Tabelul 6.5. Caracteristicile fizico-mecanice ale tufului vulcanic din județul Sălaj [186].

Nr. crt.	Specificație	Unitatea de măsură	Valori
1	Greutate specifică	gf / cm^3	2,3 - 2,4
2	Greutate specifică aparentă în stare umedă	gf / cm^3	1,8 - 1,85
3	Greutate specifică aparentă în stare uscată	gf / cm^3	1,65 - 1,75
4	Umiditatea	%	6 - 7

Tabelul 6.5. (continuare)

5	Umiditatea la saturație	%	13 - 14
6	Greutatea specifică aparentă saturată	g / cm ³	1,9 - 2,0
7	Porozitatea aparentă	%	31 - 32
8	Porozitatea totală	%	26 - 27
9	Compactitatea	%	0,5 - 0,6
10	Coeficientul de saturație	-	0,6 - 0,7
11	Viteza de transmitere a undelor longitudinale	m / sec	2000 - 3000
12	Modul dinamic de elasticitate	daN / cm ²	150.000 160.000
13	Indicele porilor	-	0,3 - 0,35
14	Permeabilitate	cm / s	0,1 - 0,15
15	Coeficient de înmuiere	%	0,6 - 0,7
16	Rezistență la compresiune în stare naturală : - după 25 de cicluri - în stare saturată la 20 ^o C - în stare saturată la pH = 3 - în stare saturată la pH = 8	daN / cm ²	250 - 300 60 nerez. 150 - 200 150 - 190 150 - 200
17	Rezistența la forfecare 30 ^o 60 ^o		400 - 500 150 - 200
18	Rezistența la uzură prin forfecare U ₁ U ₂ U ₃	g / cm ² g / cm ² g / cm ²	0,2 - 2,25 0,12 - 1,15 0,20 - 0,25
19	Modul de elasticitate	daN / cm ²	40000 - 50000
20	Rezistența la șoc mecanic	Nmm / mm ³	30 - 40
21	Rezistența la tracțiune	daN / cm ²	30 - 35

6.2. Concluzii parțiale

Prin aplicarea tehnicii de spectroscopie laser (LIBS), s-a determinat compoziția elementară calitativă a zeolitului natural identificându-se prezența elementelor Al, Ca, Fe, Mg, Si și Ti.

Difracția de raze X a permis identificarea clinoptilolitului natural ca și componentă majoritară și în cantitate mai mică a ilitului, quartz-ului și albitului, datorită posibilității de măsurare cu precizie a intensităților liniilor apărute în spectrul de difracție de raze X.

S-a evidențiat prezența unor cristale lamelare cu muchii bine definite caracteristice clinoptilolitului natural, precum și procente masice ale elementelor componente, cu ajutorul tehnicii SEM/EDAX.

7. UTILIZAREA ZEOLITULUI NATURAL CA MATERIAL FILTRANT ÎN PROCESUL DE TRATARE A APEI AERATE PROVENITĂ DE LA STAȚIA DE TRATARE A APEI SUBTERANE

7.1. Introducere

Depozitele subterane atrag din ce în ce mai mult atenția, datorită unor dezavantaje prezentate de sursele de apă de suprafață, precum evaporarea în regiunile aride, potențialul expunerii la poluare și un capital mare de investire în cadrul tehnologiei de tratare [259].

În timpul percolării solului și rocilor, apa poate dizolva minerale cu conținut de fier și mangan și să le rețină în soluție. Problemele cauzate de fierul și manganul prezent în apă sunt de natură estetică, cu implicații indirecte în sănătatea omului, precum și probleme de natură economică [24]. Când bacteriile feruginoase și manganoase sunt distruse, pot apare mirosul urât și gusturile neplăcute [25].

Tehnologia clasică pentru tratarea apei subterane folosește procesul tehnologic constând într-o treaptă de aerare, două trepte de filtrare (deferizare și demanganizare) și dezinfecție cu clor.

În ultimii ani, zeoliții naturali au atras din ce în ce mai mult atenția pentru aplicații în procesul de filtrare a apei, datorită proprietăților pe care le dețin. Zeolitul din România, cu un conținut ridicat de clinoptilolit (aproximativ 68 %), manifestă o afinitate ridicată pentru reținerea ionilor metalici [260].

Zeoliții sunt cunoscuți de asemenea, ca fiind foarte eficienți în eliminarea selectivă a ionului amoniu din apă [261].

Acest studiu prezintă rezultatele obținute pe instalația pilot de tratare a apei aerate provenită din fluxul tehnologic al Stației de tratare a apei subterane, utilizând ca material filtrant zeolitul clinoptilolitic natural, provenit din zona Mirșid-Ortelec. Instalația pilot pe care s-a desfășurat studiul a fost compusă din două trepte de filtrare pe zeolit de granulații diferite, și o treaptă intermediară de oxidare cu bioxid de clor (ClO_2) – ($\text{F}_1\text{-O-F}_2$). Pentru determinarea eficienței procesului aplicat, s-au făcut analize ale parametrilor mangan total (Mn_{total}), fier total (Fe_{total}) și amoniu (NH_4^+).

7.2. Materiale, metode și mod de lucru

În cadrul procesului tehnologic s-a utilizat apă aerată, preluată din fluxul tehnologic de tratare a apei subterane provenită de la Stația de tratare a acesteia.

Pentru tratarea în scop potabil a apei aerate, s-a utilizat o instalație pilot industrială. Aceasta a fost cuplată la treapta de aerare din cadrul fluxului de tratare a apei subterane de la Stația de tratare. Procesul tehnologic al instalației pilot utilizate a fost compus din două trepte de filtrare și o treaptă intermediară de oxidare ($\text{F}_1\text{-O-F}_2$).

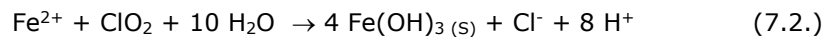
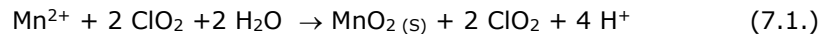
Ambele filtre au avut înălțimea $H = 1$ m, respectiv diametrul $d = 12,5$ cm.

Ca material filtrant, s-a utilizat zeolit clinoptilolitic natural, provenit din zona Mirșid - Ortelec. Primul filtru (F_1) a fost echipat cu zeolit de granulație $1 \div 5$ mm, iar cel de-al doilea (F_2) cu zeolit de granulație $0,4 \div 1,6$ mm.

Viteza de filtrare aplicată pe F_1 a fost $W_1 = 7$ m/h, corespunzătoare unui debit de filtrare $D_1 = 86$ L/h, iar pe F_2 aceasta a fost $W_2 = 5$ m/h, corespunzătoare debitului de filtrare $D_2 = 61$ L/h.

Pentru oxidare s-a utilizat soluție de ClO_2 . Aceasta a fost preparată in-situ, utilizând un sistem automat Oxiperm C164, fabricat de firma Alldos Eichler GmbH, Germania, iar ca reactivi, soluții de HCl și NaClO_2 .

Doza de ClO_2 aplicată a fost calculată luând în considerare stoichiometria reacției în procesul de oxidare a ionilor de fier dizolvat (Fe_{diz}) și mangan dizolvat (Mn_{diz}) (relațiile 7.1. și 7.2.).



Conform stoichiometriei reacțiilor, pentru a oxida 1 mg de Mn_{diz} , sunt necesare 2,45 mg de ClO_2 , respectiv 1,2 mg pentru a oxida 1 mg de Fe_{diz} .

Doza de ClO_2 (D_{ClO_2}) a fost calculată utilizând relația 7.3.

$$D_{\text{ClO}_2} = C_{\text{Fe}_{\text{diz}}} \cdot 1,2 + C_{\text{Mn}_{\text{diz}}} \cdot 2,5 \quad (7.3.)$$

Schema tehnologică a instalației pilot de tratare a apei aerate cu ajutorul procesului F_1 -O- F_2 este prezentă în figura 7.1., iar în figura 7.2. este prezentată imaginea acesteia.

În figura 7.3. este prezentată imaginea sistemului automat Oxiperm C164, de preparare a ClO_2 , utilizând ca reactivi soluții de HCl și NaClO_2 .

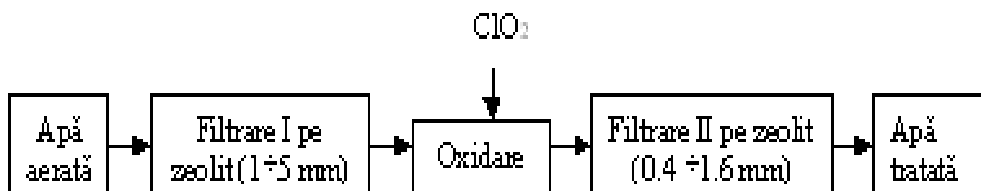


Figura 7.1. Schema tehnologică a instalației pilot de tratare a apei aerate, prin procesul tehnologic de filtrare în două trepte cu zeolit și oxidare intermediară cu ClO_2 .



Figura 7.2. Imaginea instalației pilot de tratare a apei aerate prin procesul tehnologic de filtrare în două trepte cu zeolit și oxidare intermediară cu ClO_2 .



Figura 7.3. Imaginea sistemului automat de preparare a ClO_2 .

Pentru a determina eficiența procesului de filtrare, s-au determinat parametrii Mn_{total} , Fe_{total} , respectiv NH_4^+ .

Pentru determinarea Mn_{total} s-a utilizat metoda STAS 3264-87 [262], Fe_{total} a fost determinat prin metoda SR ISO 13315-96 [263], iar NH_4^+ prin metoda SR ISO 7150/2-01 [264].

7.3. Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale întreprinse în vederea determinării parametrilor urmăriți, au fost comparate cu concentrația maximă admisă de Legea Apei Potabile 311/2004 (0,05 mg/L pentru mangan, 0,2 mg/L pentru fier, respectiv 0,5 mg/L în cazul amoniului).

Rezultatele obținute în urma primei trepte de filtrare (F_1), utilizând un filtru echipat cu zeolit de granulație 1÷5 mm, și o viteză de filtrare $W=7$ m/h, pentru parametrii Mn_{total} , Fe_{total} și NH_4^+ sunt prezentate în Tabelele 7.1.-7.3. și Figurile 7.4.-7.7.

Tabelul 7.1. prezintă concentrația Mn_{total} în influentul și efluentul F_1 , respectiv eficiența de reducere a acestuia.

Tabelul 7.1. Valorile concentrației Mn_{total} , respectiv eficiența de reducere a acestuia pe F_1 .

Nr.crt.	Timp [zile]	Concentrația Mn_{total} [mg/L]		Eficiența de reducere a Mn_{total} [%]
		Influent	Efluent	
1	1	0,77	0,45	41,56
2	2	0,78	0,48	38,46
3	3	0,71	0,48	32,39
4	4	0,61	0,44	27,87
5	5	0,63	0,47	25,40
6	6	0,72	0,42	41,67
7	7	0,63	0,47	25,40
8	8	0,64	0,45	29,69
9	9	0,62	0,38	38,71
10	10	0,64	0,47	26,56
<i>Valoarea medie</i>		<i>0,68</i>	<i>0,45</i>	<i>32,77</i>

Variația în timp a concentrației Mn_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_1 este prezentată în Figura 7.4.

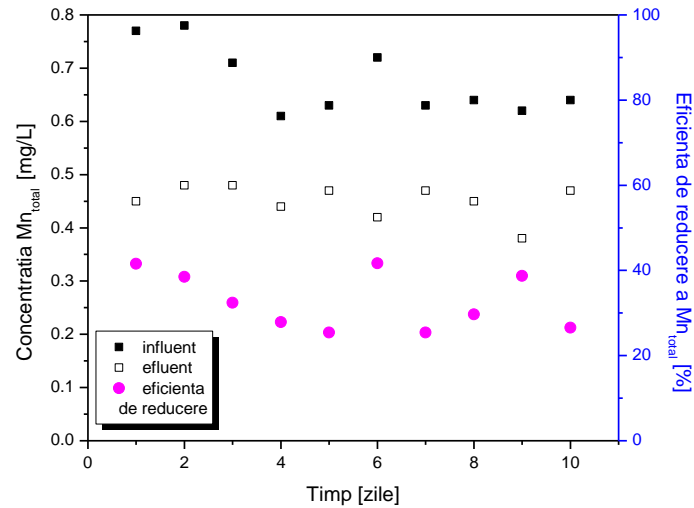


Figura 7.4. Variația în timp a concentrației Mn_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_1 .

Din Figura 7.4., se observă că pentru o concentrație a Mn_{total} în influentul F_1 situată în intervalul $0,61 \div 0,78$ mg/L, valorile în efluent au fost cuprinse în intervalul $0,38 \div 0,48$ mg/L. Eficiența de reducere a Mn_{total} a variat între $25,40 \div 41,67$ %.

Valorile concentrației Fe_{total} în influentul și efluentul F_1 , respectiv eficiența de reducere a acestuia sunt prezentate în Tabelul 7.2.

Tabelul 7.2. Valorile concentrației Fe_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_1 .

Nr. crt.	Timp [zile]	Concentrația Fe_{total} [mg/L]		Eficiența de reducere a Fe_{total} [%]
		Influent	Efluent	
1	1	3,06	0,22	92,81
2	2	2,92	0,16	94,52
3	3	2,67	0,17	93,63
4	4	0,61	0,12	80,33
5	5	2,21	0,10	95,48
6	6	2,90	0,01	99,66
7	7	2,32	0,07	96,98
8	8	2,22	0,03	98,65
9	9	2,13	0,03	98,59
10	10	1,93	0,14	92,75
<i>Valoarea medie</i>		<i>2,30</i>	<i>0,11</i>	<i>94,34</i>

În Figura 7.5. este prezentată variația în timp a concentrației, precum și eficiența de reducere a Fe_{total} pe F_1 .

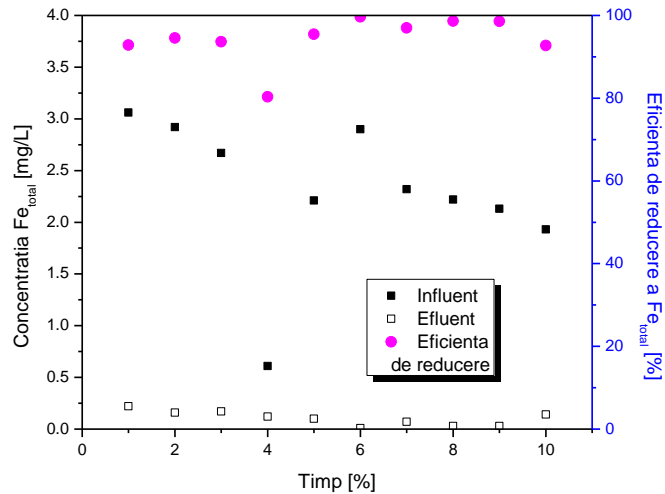


Figura 7.5. Variația în timp a concentrației, respectiv a eficienței de reducere a Fe_{total} pe F_1 .

După cum se observă în Figura 7.5., concentrația Fe_{total} în influentul F_1 a variat între $0,61 \div 3,06$ mg/L, respectiv $0,01 \div 0,22$ mg/L în efluent. Valorile Fe_{total} în efluent îndeplinesc cerințele de calitate impuse, cu excepția unui singur caz, care depășește nesemnificativ totuși valoarea impusă, această valoare fiind de 0,22 mg/L. Acest fapt se datorează fenomenului de adsorbție și schimb ionic care are loc în timpul procesului, dar și al afinității pentru ionii metalici a zeolitului utilizat. Eficiența de reducere a Fe_{total} s-a situat în intervalul $80,33 \div 99,66$ %.

Tabelul 7.3. prezintă valorile concentrației NH_4^+ în influentul și efluentul F_1 , precum și eficiența de reducere a acestuia.

Tabelul 7.3. Variația concentrației NH_4^+ , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_1 .

Nr.crt.	Timp [zile]	Concentrația NH_4^+ [mg/L]		Eficiența de reducere a NH_4^+ [%]
		Influent	Efluent	
1	1	0,74	0,51	31,08
2	2	0,87	0,53	39,08
3	3	0,67	0,30	55,22
4	4	0,80	0,64	20,00
<i>Valoarea medie</i>		<i>0,77</i>	<i>0,50</i>	<i>36,35</i>

Figura 7.6. prezintă variația în timp a concentrației NH_4^+ , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_1 .

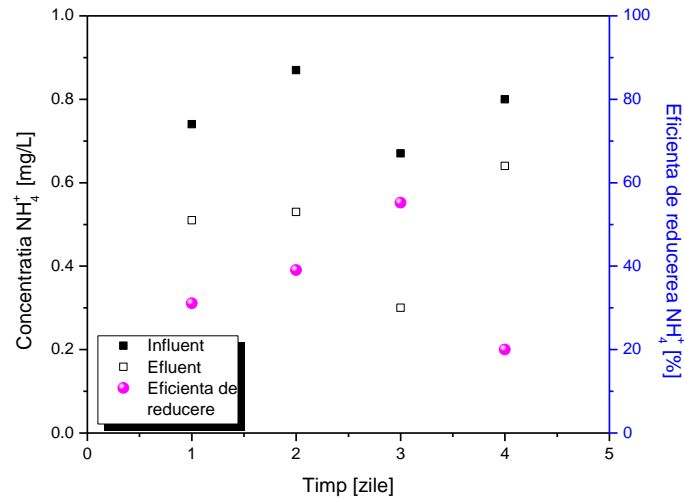


Figura 7.6. Variația în timp a concentrației NH_4^+ , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_1 .

Concentrația NH_4^+ în influentul F_1 a variat între $0,67 \div 0,87$ mg/L. După filtrare, valorile NH_4^+ în efluent au fost de $0,30 \div 0,64$ mg/L. Se observă că valorile parametrului NH_4^+ în efluentul F_1 îndeplinesc cerințele de calitate impuse. Obținerea acestor rezultate era de așteptat, în literatura de specialitate fiind precizat faptul că zeoliții naturali pe bază de clinoptilolit prezintă selectivitate ridicată pentru ionul amoniu [261]. Eficiența de reducere a variat în intervalul $20,00 \div 55,22$ %. Această variație se poate observa în Figura 7.6.

Figura 7.7. prezintă valorile medii ale parametrilor urmăriți, atât în influentul, cât și în efluentul F_1 .

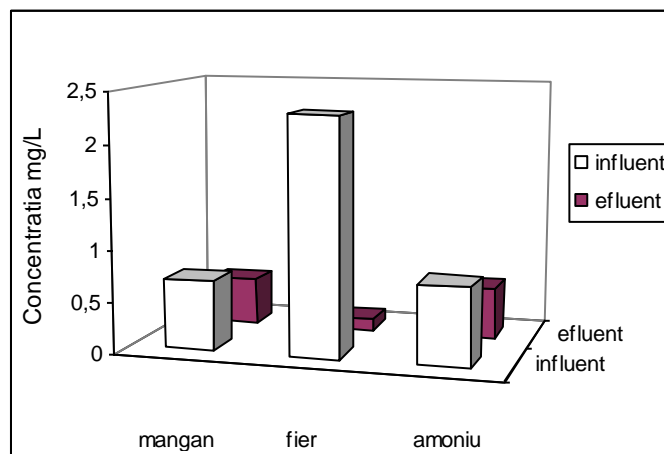


Figura 7.7. Caracteristicile de calitate ale influentului, respectiv efluentului F_1 , pe zeolit de granulație $1 \div 5$ mm, utilizând viteza de filtrare $W=7$ m/h.

Caracteristicile de calitate după prima treaptă de filtrare (F_1) pentru parametrii Fe_{total} și NH_4^+ îndeplinesc condițiile de calitate impuse, dar în ceea ce privește Mn_{total} , se observă că acesta nu corespunde acestor cerințe, deoarece prezintă o valoare medie a concentrației de 0,68 mg/L. Aceasta se poate observa în Figura 7.7.

Tabelele 7.4.-7.6. și Figurile 7.8.-7.11. prezintă rezultatele obținute în urma determinării parametrilor Mn_{total} , Fe_{total} și NH_4^+ , după treapta a doua de filtrare (F_2) utilizând un filtru echipat cu zeolit clinoptilolitic natural de granulație 0,4 ÷ 1,6 mm, și viteza de filtrare $W= 5$ m/h.

În Tabelul 7.4. sunt prezentate concentrația Mn_{total} în influentul și efluentul F_2 , precum și eficiența de reducere a acestuia.

Tabelul 7.4. Variația concentrației Mn_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_2 .

Nr.crt.	Timp [zile]	Concentrația Mn_{total} [mg/L]		Eficiența de reducere a Mn_{total} [%]
		Influent	Efluent	
1	1	0,39	0,04	89,74
2	2	0,45	0,04	91,11
3	3	0,46	0,05	89,13
4	4	0,40	0,03	92,50
5	5	0,43	0,05	88,37
6	6	0,37	0,01	97,30
7	7	0,35	0,01	97,14
8	8	0,43	0,02	95,35
9	9	0,36	0,01	97,22
10	10	0,45	0,04	91,11
<i>Valoarea medie</i>		<i>0,41</i>	<i>0,03</i>	<i>92,90</i>

Variația în timp a concentrației, respectiv a eficienței de reducere a Mn_{total} pe F_2 este prezentată în Figura 7.8.

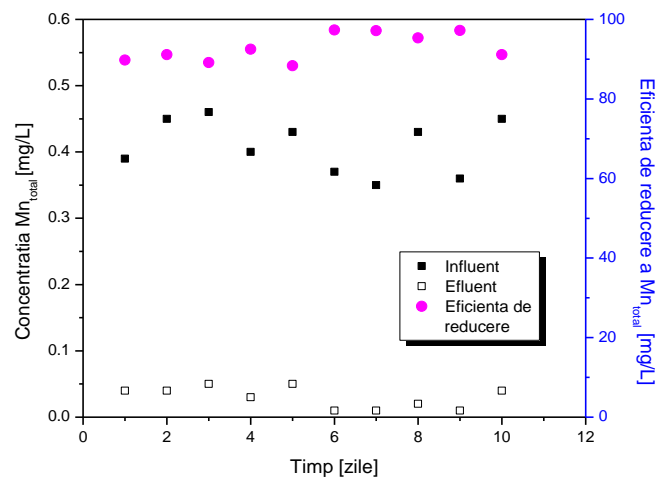


Figura 7.8. Variația în timp a concentrației Mn_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_2 .

Din Figura 7.8. se observă că, pentru o concentrație a Mn_{total} în influentul F_2 situată în intervalul $0,35 \div 0,46$ mg/L, valorile acestuia în efluent au fost cuprinse între $0,01 \div 0,05$ mg/L. Aceste valori se încadrează în condițiile de calitate impuse. Filtrul F_2 a prezentat o eficiență de reducere a Mn_{total} cuprinsă în intervalul $88,37 \div 97,30$ %.

Concentrația Fe_{total} în influentul și efluentul F_2 , respectiv eficiența de reducere a acestuia sunt prezentate în Tabelul 7.5.

Tabelul 7.5. Variația concentrației Fe_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_2 .

Nr.crt.	Timp [zile]	Concentrația Fe_{total} [mg/L]		Eficiența de reducere a Fe_{total} [%]
		Influent	Efluent	
1	1	0,23	0,01	95,65
2	2	0,16	0,01	93,75
3	3	0,15	0,01	93,33
4	4	0,03	0,01	66,67
5	5	0,11	0,02	81,82
6	6	0,04	0,01	75,00
7	7	0,08	0,01	87,50
8	8	0,03	0,01	66,67
9	9	0,03	0,01	66,67
10	10	0,15	0,01	93,33
<i>Valoarea medie</i>		<i>0,10</i>	<i>0,01</i>	<i>82,04</i>

În Figura 7.9. este prezentată variația în timp a concentrației Fe_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_2 .

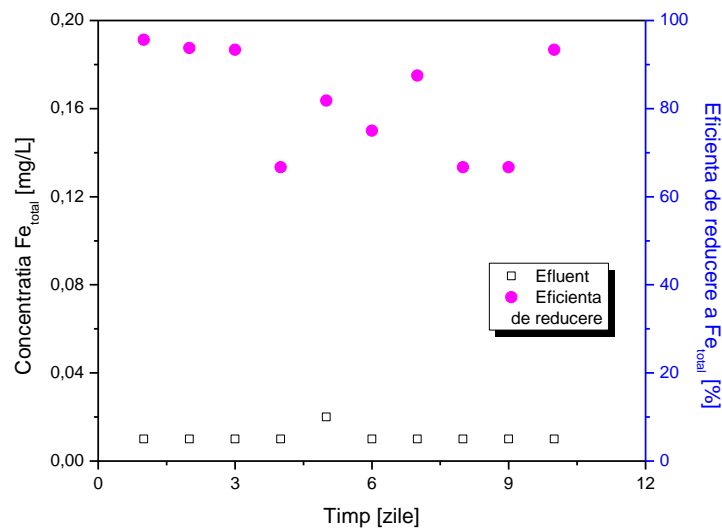


Figura 7.9. Variația în timp a concentrației Fe_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_2 .

Eliminarea Fe_{total} continuă în F_2 , deși valorile acestui parametru în influent, cu excepția unui caz, se încadrează în cerințele impuse. Valorile concentrației Fe_{total} în efluentul F_2 au variat între $0,01 \div 0,02$ mg/L. Eficiența de reducere a Fe_{total} a fost cuprinsă în intervalul $66,67 \div 95,65$ %. Această variație poate fi observată în Figura 7.9.

În Tabelul 7.6. sunt prezentate valorile concentrației NH_4^+ în influentul și efluentul F_2 , respectiv eficiența de reducere a acestuia.

Tabelul 7.6. Variația concentrației NH_4^+ , respectiv a eficienței de reducere a acesteia pe F_2 .

Nr.crt.	Timp [zile]	Concentrația NH_4^+ [mg/L]		Eficiența de reducere a NH_4^+ [%]
		Influent	Efluent	
1	1	0,51	0,26	49,02
2	2	0,51	0,23	54,90
3	3	0,40	0,15	62,50
4	4	0,60	0,33	45,00
<i>Valoarea medie</i>		<i>0,51</i>	<i>0,24</i>	<i>44,60</i>

Variația în timp a concentrației, respectiv a eficienței de reducere a NH_4^+ pe F_2 este prezentată în Figura 7.10.

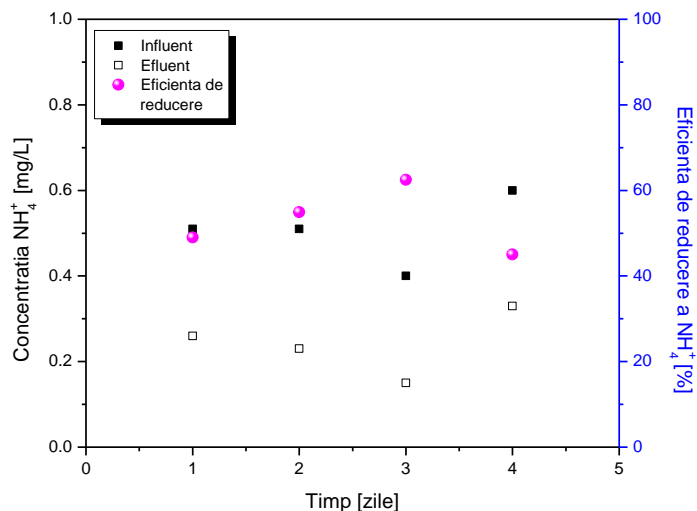


Figura 7.10. Variația în timp a concentrației NH_4^+ , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe F_2 .

Din Figura 7.10. se observă că, concentrația NH_4^+ în influentul F_2 a variat între $0,40 \div 0,60$ mg/L. După filtrare, valorile concentrației NH_4^+ în efluent au fost de $0,15 \div 0,33$ mg/L, situându-se sub concentrația maximă admisă. Eficiența de reducere s-a situat în intervalul $45,00 \div 62,50$ %.

Figura 7.11. prezintă valorile medii în influentul și efluentul F_2 pe zeolit de granulație $0,4 \div 1,6$ mm, cu viteza de filtrare $W=5$ m/h.

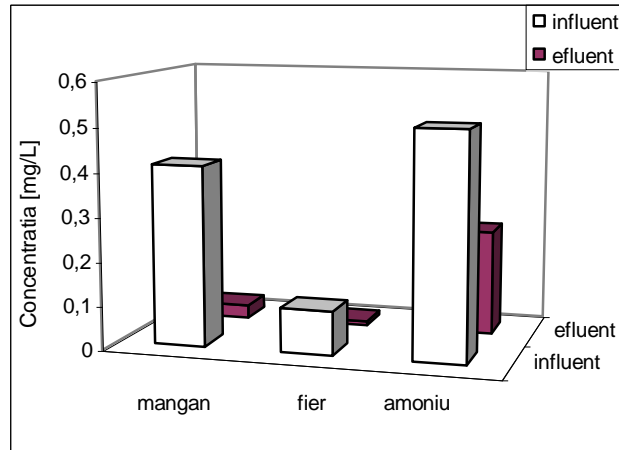


Figura 7.11. Caracteristicile de calitate ale influentului, respectiv efluentului celei de-a doua trepte de filtrare (F_2), pe zeolit de granulație $0,4 \div 1,6$ mm, cu viteza de filtrare $W=5$ m/h.

După treapta a doua de filtrare (F_2), se observă că, caracteristica de calitate a apei în ceea ce privește parametrul mangan corespunde cerințelor impuse (Figura 7.11.).

Valorile medii ale concentrațiilor parametrilor Mn_{total} , Fe_{total} și NH_4^+ , în efluentul celor două filtre de zeolit sunt prezentate în Figura 7.12.

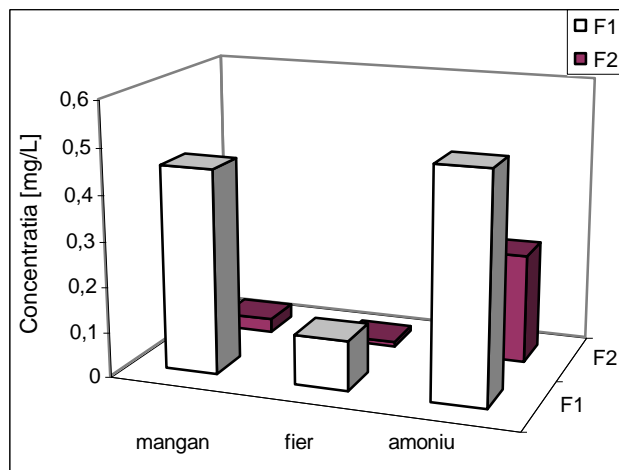


Figura 7.12. Caracteristicile de calitate ale efluentului primei trepte de filtrare (F_1) pe zeolit de granulație $1 \div 5$ mm, cu viteza de filtrare $W=7$ m/h, respectiv pentru cea de-a doua treaptă de filtrare (F_2), pe zeolit de granulație $0,4 \div 1,6$ mm, cu viteza de filtrare $W=5$ m/h.

După cum este prezentat în Figura 7.12., efluentul rezultat în urma primei trepte de filtrare pe zeolit de granulație 1 ÷ 5 mm, cu viteza de filtrare $W=7$ m/h prezintă valori ale parametrilor Fe_{total} și NH_4^+ situate sub concentrația maximă admisă, în timp ce condițiile de calitate impuse pentru parametrul Mn_{total} sunt îndeplinite doar în urma filtrării din treapta a doua, pe zeolit de granulație 0,4 ÷ 1,6 mm cu viteza de filtrare $W=5$ m/h.

Figura 7.13 prezintă valorile medii ale eficienței de reducere a parametrilor urmăriți, pentru ambele trepte de filtrare pe zeolit natural.

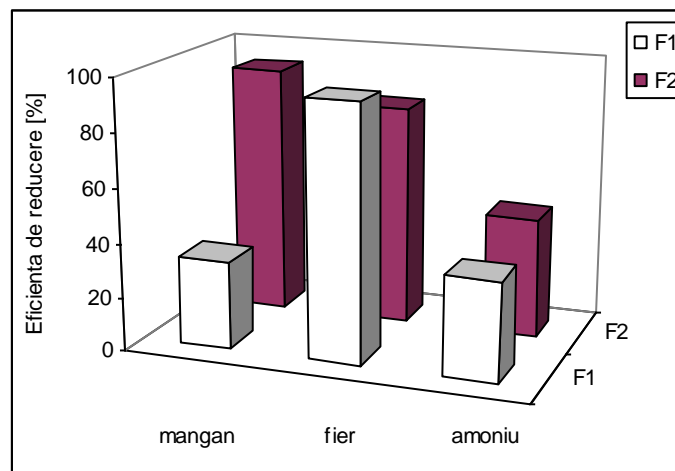


Figura 7.3. Eficiențele medii de reducere a manganului, fierului și amoniului, pentru ambele trepte de filtrare (F₁ și F₂) pe zeolit natural clinoptilolitic.

Din Figura 7.3. se observă că, în ceea ce privește manganul, eficiența medie de reducere a acestuia a fost de 32,77 % în urma primei trepte de filtrare pe zeolit, respectiv 92,90 % după filtrarea pe zeolit din treapta a doua. Fierul a prezentat o valoare medie a eficienței de reducere de 94,34 % în urma primei trepte de filtrare, respectiv 82,04 % după cea de-a doua. Parametrul amoniu a fost redus cu o eficiență medie de 36,35 % după prima treaptă de filtrare, respectiv 44,60 % după treapta a doua [265, 266].

7.4. Concluzii parțiale

Cercetările experimentale s-au efectuat pe o instalație pilot industrială a cărei proces tehnologic a cuprins două trepte de filtrare și o treaptă intermediară de oxidare. Instalația pilot a fost cuplată la treapta de aerare din fluxul tehnologic de la Stația de potabilizare a apei subterane, astfel că influența instalației pilot a fost apa aerată.

Materialul utilizat ca strat filtrant a fost zeolitul clinoptilolitic natural indigen, de diferite granulații.

Prima treaptă de filtrare (F₁) a fost echipată cu zeolit de granulație 1 ÷ 5 mm, iar cea de-a doua (F₂) cu zeolit de granulație 0,4 ÷ 1,6 mm. Oxidarea s-a realizat cu ajutorul soluției de bioxid de clor.

În urma primei trepte de filtrare pe zeolit (F_1) de granulație 1÷5 mm, utilizând viteza de filtrare $W=7$ m/h, efluentul a prezentat o concentrație medie a manganului de 0,45 mg/L. Eficiența medie de reducere a manganului a fost de 32,77 %.

Concentrația fierului a fost redusă până la valori medii de 0,11 mg/L. Aceste valori se încadrează în cerințele Legii Apei Potabile, concentrația maximă admisă fiind de 0,20 mg/L. Acest parametru a prezentat o eficiență medie de reducere de 94,34 %.

În ceea ce privește ionul amoniu, concentrația medie în efluentul primei trepte de filtrare a fost de 0,50 mg/L, respectând astfel condițiile de calitate impuse (concentrația maximă admisă fiind de 0,50 mg/L). Reducerea acestui parametru a prezentat o eficiență medie de 36,35 %.

Treapta a doua de filtrare pe zeolit (F_2) de granulație 0,4 ÷ 1,6 mm, utilizând viteza de filtrare $W=5$ m/h, a permis atingerea unor valori medii a concentrației manganului în efluent de 0,03 mg/L, situându-se sub concentrația maximă admisă (0,05 mg/L). Eficiența de reducere a manganului a prezentat valoarea medie de 92,90 %. Reținerea fierului a continuat pe această treaptă și a condus la obținerea valorii medii a concentrației în efluent de 0,01 mg/L, cu o medie a eficienței de reducere de 82,04 %. Asemenea fierului, reținerea ionului amoniu a continuat în treapta a doua de filtrare, permițând atingerea unei valori medii a concentrației de 0,24 mg/L. Eficiența medie de reducere a acestuia a fost de 44,60 %.

Folosirea zeolitului clinoptilolitic natural pentru tratarea în scop potabil a apei cu conținut de mangan, fier și amoniu, este justificată de afinitatea pe care acesta o manifestă față de acești ioni.

Studiile experimentale realizează atestă faptul că prin utilizarea în procesul de filtrare a zeolitului clinoptilolitic indigen pentru eliminarea fierului, manganului și amoniului, poluanți specifici apelor subterane, calitatea apei filtrate corespunde condițiilor impuse, valorile acestora situându-se sub concentrația maximă admisă de Legea Apei Potabile 311/2004.

8. EXPERIMENTĂRI LA SCARA PILOT PRIVIND POTABILIZAREA APEI BRUTE SUBTERANE PRIN PROCEDEUL DE MICROFILTRARE-ULTRAFILTRARE

8.1. Introducere

În prezent, la nivel European, tehnologiile de tratare a apei în scop potabil necesită procese inovative, bazate pe calitatea apei brute. Dintre aceste tehnologii inovative, se remarcă procesul de microfiltrare-ultrafiltrare, recente studii fiind făcute pentru utilizarea acestuia în procesul de tratare a apei în vederea potabilizării [85- 93], datorită faptului că nu necesită reactivi chimici în procesul de tratare, produce constant apă tratată de calitate ridicată, iar automatizarea procesului este simplă [168, 169].

Microfiltrarea se referă la procesele de filtrare care utilizează membrane poroase pentru a separa particulele în suspensie, cu diametrul cuprins între 0,1 și 10 μ m. Astfel, membranele de microfiltrare se situează între membranele de ultrafiltrare și filtrele convenționale. Condițiile de operare presupun aplicarea unor diferențe de presiune în domeniul 50-100 kPa [118].

Procedeul de ultrafiltrare folosește membrane cu porozitate fină pentru separarea din apă a solidelor în suspensie, coloizilor, bacteriilor, virusurilor, compușilor organici nebiodegradabili, dimensiunile particulelor reținute situându-se în domeniul 0,001 – 0,1 μ m. Presiunea aplicată variază între 100 – 1.000 kPa, problemele de operare caracteristice procesului de ultrafiltrare fiind depunerea/colmatarea membranelor și fenomenul de concentrare polarizare [118].

Prezentul studiu s-a efectuat în cadrul Stației de Tratare a Apei subterane din Timișoara și a urmărit testarea la scară pilot a procedurii pe bază de membrane, pentru tratarea acestui tip de apă. În acest scop, s-a utilizat o instalație pilot de microfiltrare-ultrafiltrare (modul de microfiltrare-ultrafiltrare).

Pentru a evalua performanțele procesului, s-au analizat probe ale efluentului instalației pilot pentru parametrii fier total (Fe_{total}), și mangan total (Mn_{total}).

8.2. Materiale, metode și mod de lucru

Procesul tehnologic aplicat în studiu a fost procesul de filtrare pe membrane. În acest scop, s-a utilizat o instalație pilot de microfiltrare-ultrafiltrare (modul de microfiltrare-ultrafiltrare, SCED-06-006, firma PIASA, Engineering and Trading S.A., Spania). Ca influent al instalației s-a folosit apă brută subterană provenită din foraje cu încărcare medie (fier ≤ 3 mg/L; mangan ≤ 1 mg/L; amoniu ≤ 1 mg/L).

Instalația pilot a fost compusă dintr-un rezervor de stocare și pompaj a apei brute, microfiltru , ultrafiltru, rezervor de stocare și pompaj a apei de spălare.

În Figurile 8.1. și 8.2. sunt prezentate schema tehnologică, respectiv imaginea instalației pilot de microfiltrare-ultrafiltrare utilizată pentru tratarea apei subterane.

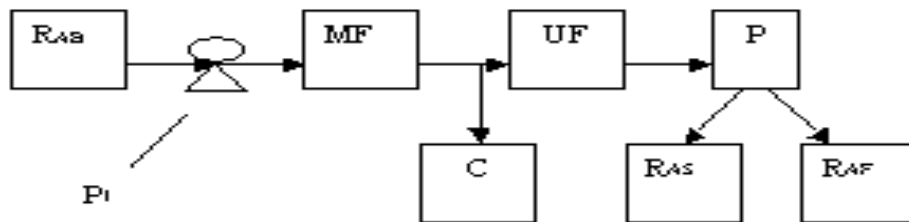


Figura 8.1. Schema tehnologică a instalației pilot de microfiltrare-ultrafiltrare.
R_{AB} - rezervor de apă brută; R_{AF} - rezervor de apă filtrată; R_{AS} - rezervor de apă de spălare;
P₁ - pompă; MF -microfiltru; UF - ultrafiltru; P - permeat ; C - concentrat.

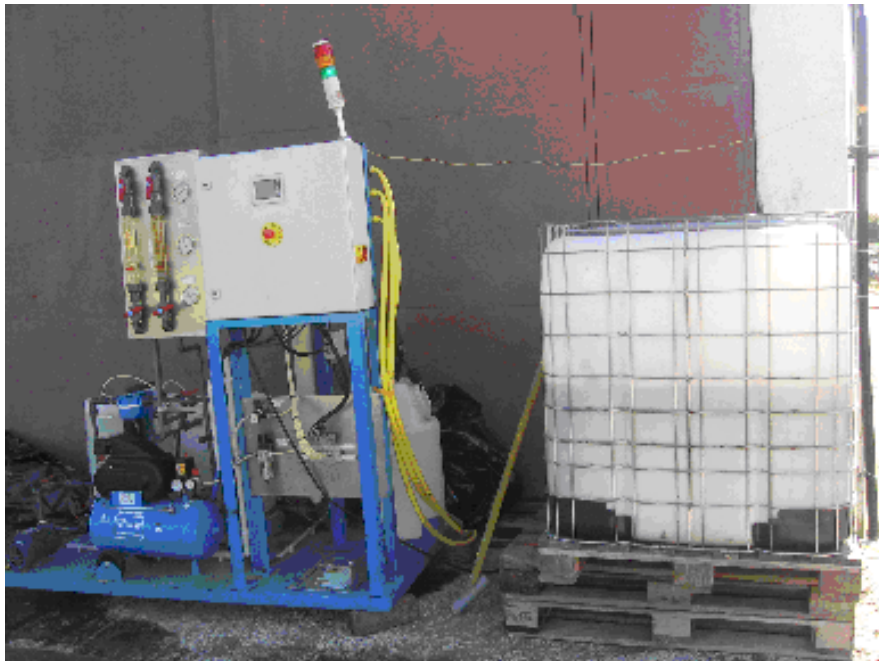


Figura 8.2. Imaginea instalației pilot de microfiltrare-ultrafiltrare.

În Figura 8.3. este prezentată imaginea microfiltrului utilizat în proces, iar în Figura 8.4., imaginea ultrafiltrului utilizat.



Figura 8.3. Imaginea microfiltrului.



Figura 8.4. Imaginea ultrafiltrului.

Modul de operare al instalației a fost automat. Aceasta a fost prevăzută cu un ecran principal (PLC) prin care s-a oferit acces la toate procesele derulate.

Apa brută a fost preluată din rezervorul de stocare (R_{AB}) cu ajutorul pompei P1 (pompă PRINZE model CK 50 III 220/380 V cu o capacitate de 600 l/h), fiind trecută cu un debit de 200 L/h prin microfiltru (MF) (filtru de cartușe spiralate model CA-0804-04, de 50 de microni), apoi printr-o membrană cu ultrafiltrare tangențială (UF) TRIHIGH de tip Hallow Fiber, model CLN4000So (30-50 Kdalton). Din instalație, apa a rezultat sub formă de permeat (P), respectiv concentrat (C). O parte din apa filtrată (permeat, P) a fost acumulată în rezervorul de spălare (R_{AS}), prevăzut cu plutitor, restul trecând în rezervorul de stocare ca apă filtrată (R_{AF}).

Operațiunea de filtrare a fost controlată de un sistem de securitate care controlează diferențialul de presiune între intrarea și ieșirea din modulele de ultrafiltrare, pentru a elimina posibilitatea deteriorării acestora.

Spălarea a fost divizată în trei părți: drenaj cu aer, presurizare (aer cu presiunea de 1 bar), spălarea cu apă în contracurent (pentru spălarea s-a folosit apă rezultată în urma procesului de tratare). Obiectivul acestei operațiuni a fost evitarea colmatării membranelor prin acumulare de coloizi pe suprafața acestora și s-a efectuat automat, la intervale de timp configurabile în PLC. Spălarea membranelor s-a făcut după 30 de minute de operare a procesului de microfiltrare-ultrafiltrare.

Studiul s-a desfășurat în zilele 19.07.2007 și 21.07.2007.

Pentru a determina eficiența procesului, s-au analizat parametrii Fe_{total} și Mn_{total} . Pentru determinarea Fe_{total} , s-a utilizat metoda SR ISO 13315-96 [263], iar pentru determinarea Mn_{total} s-a utilizat STAS 3264-87 [262].

8.3. Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale au urmărit eficiența de reducere a parametrilor mangan, fier și amoniu. Valorile obținute în urma tratării apei au fost comparate cu valorile concentrației maxime admise de Legea Apei Potabile 311/2004 (0,05 mg/L pentru mangan, respectiv 0,2 mg/L pentru fier) [42].

84 Experimentări la scara pilot privind potabilizarea apei brute subterane - 8

Tabelele 8.1. și 8.2. prezintă rezultatele obținute în urma filtrării pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare (modul de microfiltrare-ultrafiltrare) a apei brute subterane, pentru parametrii mangan și fier, utilizând un debit de filtrare de 200 L/h.

Tabelul 8.1. Valorile concentrației Mn_{total} , respectiv ale eficienței de reducere a acestuia.

Nr. crt.	Timp [zile]	Concentrația Mn_{total} [mg/L]		Eficiența de eliminare a Mn_{total} [%]
		Influent	Efluent	
1	1	0,71	0,68	4,23
2	2	0,65	0,55	15,38
3	3	0,67	0,56	16,42

Tabelul 8.2. Valorile concentrației Fe_{total} , respectiv ale eficienței de reducere a acestuia.

Nr. crt.	Timp [zile]	Concentrația Fe_{total} [mg/L]		Eficiența de eliminare a Fe_{total} [%]
		Influent	Efluent	
1	1	3,49	2,60	25,50
2	2	4,50	4,07	9,56
3	3	3,89	2,83	27,25

În urma rezultatelor obținute pentru parametrii mangan și fier (Tabelele 8.1. și 8.2.), se poate observa că valorile concentrației acestora în apa tratată sunt mult mai mari decât concentrația maximă admisă (0,05 mg/L în cazul manganului, respectiv 0,2 mg/L în cazul fierului) [42].

8.4. Concluzii parțiale

Din cercetările experimentale efectuate prin aplicarea tehnologiei de tratare a apei subterane brute cu încărcare medie (fier ≤ 3 mg/L; mangan ≤ 1 mg/L; amoniu ≤ 1 mg/L), utilizând procedeul de filtrare pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare, cu un debit de 200 L/h, se poate concluziona că rezultatele obținute în apa tratată pentru parametrii urmăriți (Fe_{total} , Mn_{total}) au fost mult mai ridicate decât valorile maxime admise de Legea Apei Potabile (0,2 mg/L pentru fier, respectiv 0,05 mg/L pentru mangan).

Trebuie menționat faptul că schema tehnologică testată, necesită o treaptă de pretratare a apei.

În situația în care calitatea efluentului ar corespunde unei încărcări mici a parametrilor specifici de poluare, este posibil ca această tehnologie să constituie o alternativă de tratare (pentru instalații mici).

9. UTILIZAREA ZEOLITULUI NATURAL ȘI A PROCEDEELOR MEMBRANARE ÎN PROCESUL DE TRATARE A APEI AERATE PROVENITĂ DE LA STAȚIA DE TRATARE A APEI SUBTERANE

9.1. Introducere

Apele subterane reprezintă o sursă importantă, deoarece, spre deosebire de apele de suprafață sunt de regulă deloc sau mai puțin poluate și pot fi tratate în scop potabil cu măsuri minimale, uneori doar cu dezinfecție sau fără vreo prelucrare. Totuși, și acestea pot fi supuse poluării [267]. Natura geologică a straturilor determină compoziția chimică a apei [42].

Zeolitul natural este utilizat în tehnologia de tratare a apei, datorită proprietăților sale specifice de adsorbție și schimb ionic [268- 271].

Tendențele actuale privind tehnologiile inovative de tratare a apei prevăd în anumite situații utilizarea filtrării pe membrane.

Cercetările experimentale au urmărit îmbunătățirea tehnologiei convenționale de tratare a apelor subterane. În acest scop, s-a utilizat o instalație pilot compusă din etapele de oxidare cu bioxid de clor, o treaptă de filtrare pe zeolit natural clinoptilolitic și o treaptă de filtrare pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.

Pentru a determina eficiența procesului, s-au determinat parametrii mangan total, fier total, respectiv amoniu.

9.2. Materiale, metode și mod de lucru

În studiu s-a utilizat o instalație pilot, compusă dintr-o treaptă de oxidare cu ClO_2 , o treaptă de filtrare pe zeolit natural clinoptilolitic indigen și o treaptă de filtrare pe membrane, utilizând un modul membranar. Această instalație a fost cuplată la treapta de aerare a apei brute subterane, provenite din foraje cu încărcare medie (fier ≤ 3 mg/L; mangan ≤ 1 mg/L; amoniu ≤ 1 mg/L), astfel că influența instalației a fost apa aerată.

În Figura 9.1. este prezentată schema tehnologică a instalației pilot de oxidare - filtrare - microfiltrare-ultrafiltrare. Instalația pilot (modul) de microfiltrare-ultrafiltrare utilizată a fost de tipul SCED-06-006, firma PIASA, Engineeringand Trading S.A., Spania.



Figura 9.1. Schema tehnologică a instalației pilot de tratare a apei aerate, prin procesul de oxidare – filtrare – microfiltrare/ultrafiltrare.

Apa aerată (influentul instalației pilot) a fost oxidată cu soluție de ClO_2 . Cu ajutorul unei pompe, aceasta a fost trecută în filtrul de zeolit (granulație 1÷5 mm și a avut înălțimea $H = 1\text{m}$, iar diametrul $d = 12,5\text{ cm}$), apoi în instalația de microfiltrare-ultrafiltrare. Debitul de filtrare utilizat a fost de 200 L/h.

Soluția de ClO_2 a fost preparată in-situ cu ajutorul sistemului automat Oxiperm C164.

Doza de ClO_2 aplicată a fost de 80 % din cea calculată (Relația 9.1.).

$$D_{\text{ClO}_2 \text{ aplicată}} = (C_{\text{Fe}_{diz}} \cdot 1,2 + C_{\text{Mn}_{diz}} \cdot 2,5) \cdot 0,8 \quad (9.1.)$$

Pentru a determina eficiența procesului, s-au analizat parametrii mangan (STAS 3264-87) [262], fier (SR ISO 13315-96) [263] și amoniu (SR ISO 7150/2-01) [264].

9.3. Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale au urmărit eficiența de reducere a parametrilor mangan, fier și amoniu. Valorile acestora au fost comparate cu valorile concentrației maxime admise de Legea Apei Potabile 311/2004 (0,05 mg/L pentru mangan, 0,2 mg/L pentru fier, respectiv 0,5 mg/L în cazul amoniului) [42].

Tabelele 9.1. și 9.2. prezintă valorile concentrației manganului total (Mn_{total}), respectiv eficiența de reducere a acestuia în cazul filtrării pe zeolit clinoptilolitic natural de granulație 1÷5 mm, respectiv în cazul filtrării pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.

Tabelul 9.1. Valorile concentrației Mn_{total} , respectiv ale eficienței de reducere a acestuia pe filtrul de zeolit.

Nr. crt.	Timp [zile]	Concentrația Mn_{total} [mg/L]		Eficiența de reducere a Mn_{total} [%]
		Influent	Efluent	
1	1	0,63	0,35	44,44
2	2	0,41	0,16	60,98
3	3	2,20	1,60	27,27
4	4	0,59	0,18	69,49
5	5	0,19	0,07	63,16
6	6	0,52	0,21	59,62
<i>Valoarea medie</i>		<i>0,76</i>	<i>0,43</i>	<i>54,16</i>

Tabelul 9.2. Valorile concentrației Mn_{total} , respectiv ale eficienței de reducere a acestuia pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.

Nr. crt.	Timp [zile]	Concentrația Mn_{total} [mg/L]		Eficiența de reducere a Mn_{total} [%]
		Influent	Efluent	
1	1	0,35	0,31	11,43
2	2	0,16	0,15	6,25
3	3	1,60	1,10	31,25
4	4	0,18	0,18	0,00
5	5	0,07	0,03	57,14
6	6	0,21	0,11	47,62
<i>Valoarea media</i>		<i>0,43</i>	<i>0,31</i>	<i>25,62</i>

În Figura 9.2. este prezentată variația în timp a concentrației, respectiv a eficienței de reducere a Mn_{total} , în urma filtrării pe zeolit clinoptilolitic natural de granulație 1÷5 mm, respectiv în urma filtrării pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare, în Figura 9.3.

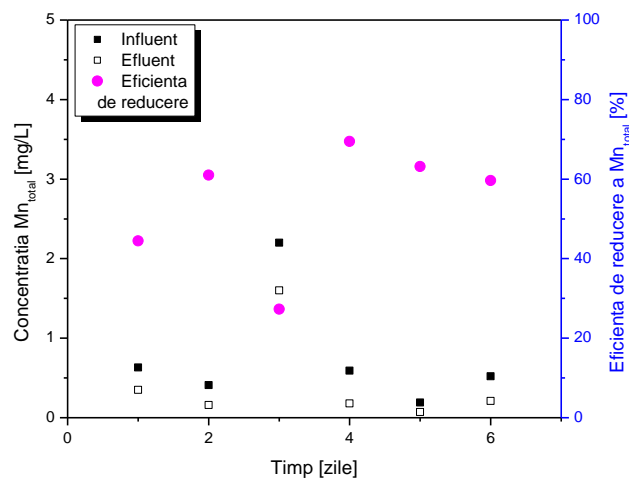


Figura 9.2. Variația în timp a concentrației Mn_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe filtrul de zeolit.

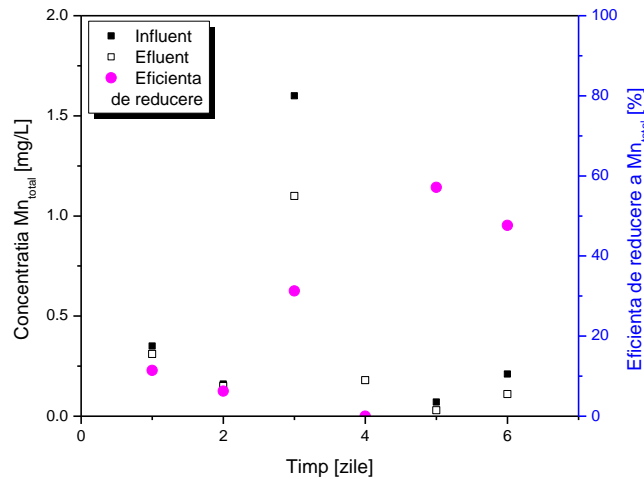


Figura 9.3. Variația în timp a concentrației Mn_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.

În urma filtrării apei aerate pe zeolit clinoptilolitic natural de granulație 1÷5 mm, cu valori ale concentrației Mn_{total} de 0,19 ÷ 2,20 mg/L, efluentul a prezentat valori cuprinse în intervalul 0,07 ÷ 1,60 mg/L. Eficiența de reducere a variat în intervalul 27,27 ÷ 69,49 %. Această variație se observă în Figura 9.2.

După cum se observă în Figura 9.3., nici filtrarea pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare, nu a condus la obținerea unor valori ale concentrației Mn_{total} corespunzătoare condițiilor impuse, excepție făcând un singur caz (0,03 mg/L). Valorile concentrației Mn_{total} în efluentul au fost situate în intervalul 0,03 ÷ 1,10 mg/L, eficiența de reducere prezentând valori situate în intervalul 0,00 ÷ 57,14 %.

În Tabelele 9.3. și 9.4. sunt prezentate valorile concentrației fierului total (Fe_{total}), respectiv eficiențele de reducere a acestuia în cazul filtrării pe zeolit clinoptilolitic natural de granulație 1÷5 mm, respectiv în cazul filtrării pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.

Tabelul 9.3. Valorile concentrației Fe_{total} , respectiv ale eficienței de reducere a acestuia pe filtrul de zeolit.

Nr. crt.	Timp [zile]	Concentrația Fe_{total} [mg/L]		Eficiența de reducere a Fe_{total} [%]
		Influent	Efluent	
1	1	2,26	0,31	86,28
2	2	3,89	0,19	95,12
3	3	3,58	0,20	94,41
4	4	3,37	0,20	94,07
5	5	2,00	0,17	91,50
6	6	1,79	0,41	77,09
<i>Valoarea medie</i>		<i>2,82</i>	<i>0,25</i>	<i>89,75</i>

Tabelul 9.4. Valorile concentrației Fe_{total} , respectiv ale eficienței de reducere a acestuia pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.

Nr. crt.	Timp [zile]	Concentrația Fe_{total} , [mg/L]		Eficiența de reducere a Fe_{total} , [%]
		Influent	Efluent	
1	1	0,31	0,04	87,10
2	2	0,19	0,01	94,74
3	3	0,20	0,01	95,00
4	4	0,20	0,04	80,00
5	5	0,17	0,01	94,12
6	6	0,41	0,01	97,56
<i>Valoarea medie</i>		<i>0,25</i>	<i>0,02</i>	<i>91,42</i>

Variația în timp a concentrației, respectiv a eficienței de reducere a fierului total, în urma filtrării pe zeolit clinoptilolitic natural de granulație 1÷5 mm este prezentată în figura 9.4., iar figura 9.5. prezintă variația acestuia în urma filtrării pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.

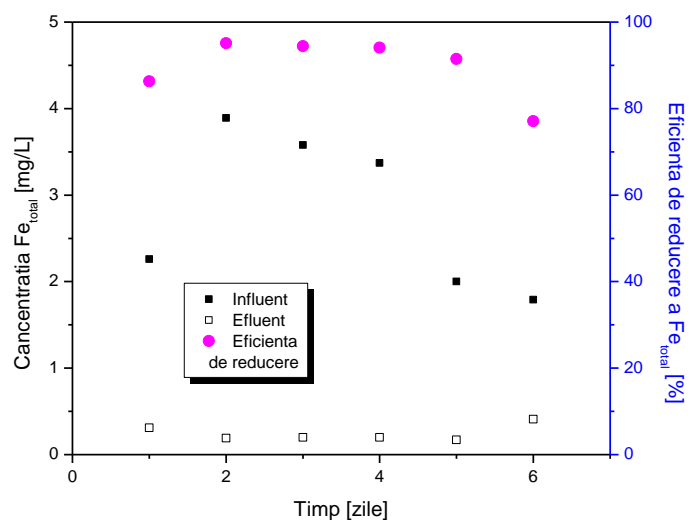


Figura 9.4. Variația în timp a concentrației Fe_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe filtrul de zeolit.

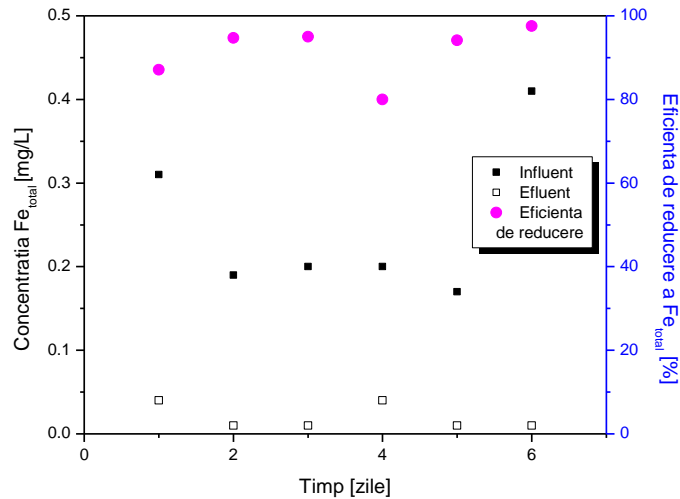


Figura 9.5. Variația în timp a concentrației Fe_{total} , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.

Din Figura 9.4. se observă că pentru valori ale concentrației fierului în influentul filtrului de zeolit situate în intervalul $1,79 \div 3,89$ mg/L, filtrarea pe zeolit natural clinoptilolitic de granulație $1 \div 5$ mm, a permis reducerea acestora până la valori de $0,17 \div 0,41$ mg/L. Aceste valori nu corespund în toate cazurile condițiilor impuse. Eficiența de reducere a prezentat valori cuprinse în intervalul $77,09 \div 95,12$ %.

Filtrarea pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare, a permis eliminarea fierului până la valori ale concentrației acestuia în efluent situate în intervalul $0,01 \div 0,04$ mg/L, îndeplinindu-se astfel condițiile impuse. Eficiența de reducere pe membrane a fost de $80,00 \div 97,56$ %. Reprezentarea grafică a acestor variații este redată în figura 9.5.

Valorile concentrației amoniului (NH_4^+), precum și eficiențele de reducere a acestuia în cazul filtrării pe zeolit clinoptilolitic natural de granulație $1 \div 5$ mm, respectiv în cazul filtrării pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare, sunt prezentate în Tabelele 9.5. și 9.6.

Tabelul 9.5. Valorile concentrației NH_4^+ , respectiv ale eficienței de reducere a acestuia pe filtrul de zeolit.

Nr. crt.	Timp [zile]	Concentrația NH_4^+ [mg/L]		Eficiența de reducere a NH_4^+ [%]
		Influent	Efluent	
1	1	0,52	0,21	59,62
2	2	0,45	0,23	48,89
3	3	0,78	0,40	48,72
4	4	0,37	0,16	56,76
5	5	0,54	0,28	48,15
6	6	0,38	0,25	34,21

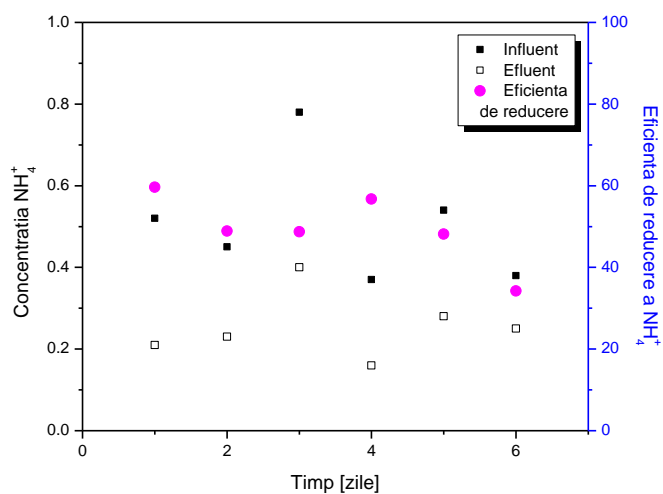
Tabel 9.5. (continuare)

<i>Valoarea medie</i>	<i>0,51</i>	<i>0,26</i>	<i>49,39</i>
-----------------------	-------------	-------------	--------------

Tabelul 9.6. Valorile concentrației NH_4^+ , respectiv ale eficienței de reducere a acestuia pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.

Nr. crt.	Timp [zile]	Concentrația NH_4^+ [mg/L]		Eficiența de reducere a NH_4^+ [%]
		Influent	Efluent	
1	1	0,21	0,06	71,43
2	2	0,23	0,00	100,00
3	3	0,40	0,28	30,00
4	4	0,16	0,01	93,75
5	5	0,28	0,09	67,86
6	6	0,25	0,00	100,00
<i>Valoarea medie</i>		<i>0,26</i>	<i>0,07</i>	<i>77,17</i>

Figurile 9.6. și 9.7. prezintă variația în timp a concentrației NH_4^+ și eficiențele de reducere ale acestuia în urma filtrării pe zeolit clinoptilolitic natural de granulație 1÷5 mm, respectiv în urma filtrării pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.

Figura 9.6. Variația în timp a concentrației NH_4^+ , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe filtrul de zeolit.

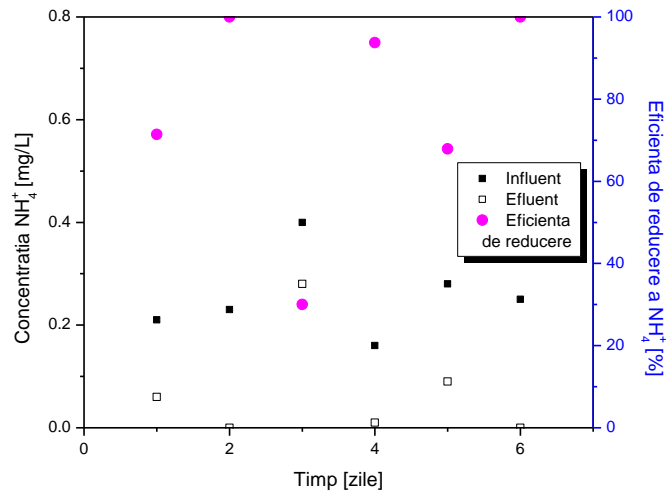


Figura 9.7. Variația în timp a concentrației NH_4^+ , respectiv a eficienței de reducere a acestuia pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare.

După cum se observă în Figura 9.6., pentru valori ale concentrației amoniului în influent cuprinse în intervalul $0,37 \div 0,78$ mg/L, filtrarea pe zeolit clinoptilolitic natural de granulație $1 \div 5$ mm, a permis eliminarea acestuia până la concentrații de $0,16 \div 0,40$ mg/L. Se constată că valorile obținute în efluent îndeplinesc condițiile impuse. Eficiențele de reducere au prezentat valori situate în intervalul $34,21 \div 59,62$ %.

Eliminarea amoniului continuă și în timpul operației de filtrare pe membrane, prezentând valori ale eficienței cuprinse în intervalul $30 \div 100$ %. Astfel, valorile amoniului în efluent s-au situat în intervalul $0,00 \div 0,28$ mg/L (Figura 9.7.).

Caracteristicile de calitate ale influentului și efluentului filtrului de zeolit pentru parametri urmăriți sunt prezentate în Figura 9.8.

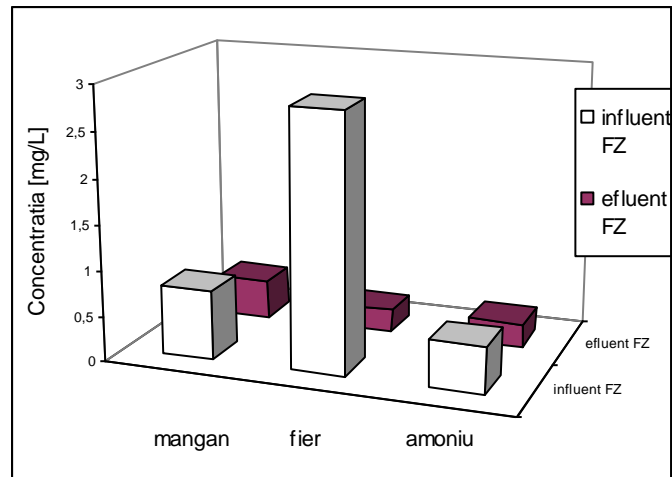


Figura 9.8. Caracteristicile influentului și efluentului filtrului de zeolit (FZ) pentru parametrii mangan, fier și amoniu.

Din Figura 9.8., se remarcă reținerea amoniului până la valori situate sub concentrația maximă admisă de Legea Apei Potabile, în timp ce parametrii fier și mangan prezintă valori care nu se încadrează în condițiile impuse.

În Figura 9.9. sunt prezentate caracteristicile de calitate ale influentului și efluentului filtrului de zeolit pentru parametrii urmăriți.

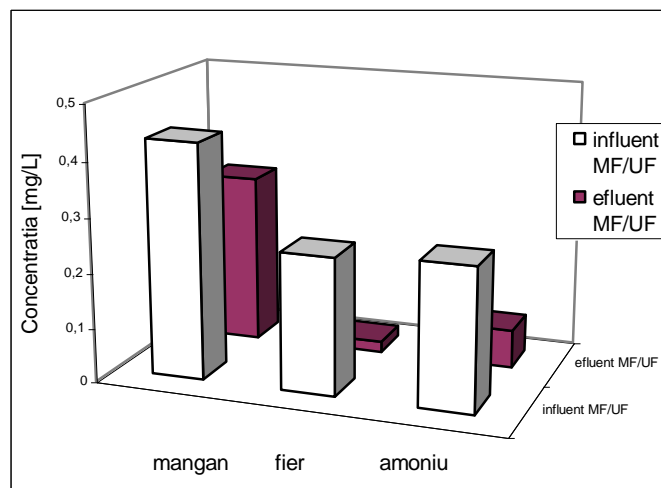


Figura 9.9. Caracteristicile influentului și efluentului modului de microfiltrare-ultrafiltrare, pentru parametrii mangan, fier și amoniu.

În ceea ce privește valoarea concentrației manganului, se observă că aceasta nu îndeplinește condițiile impuse, nici în urma filtrării pe membrane (0,31 mg/L). Efluentul prezintă însă valori bune ale concentrației fierului (0,02 mg/L), care se încadrează în aceste condiții. Se observă de asemenea că parametrul amoniul, deși prezintă valori situate sub concentrația maximă admisă în

influențului modulului de microfiltrare-ultrafiltrare, continuă să fie redus prin filtrarea pe membrane, până la o valoare medie de 0,07 mg/L. Aceasta se poate observa în reprezentarea grafică din Figura 9.9.

Figura 9.10. prezintă eficiențele medii de reducere a impurificatorilor specifici (mangan, fier, amoniu), pe secvențe de flux (filtrare pe zeolit, respectiv microfiltrare-ultrafiltrare).

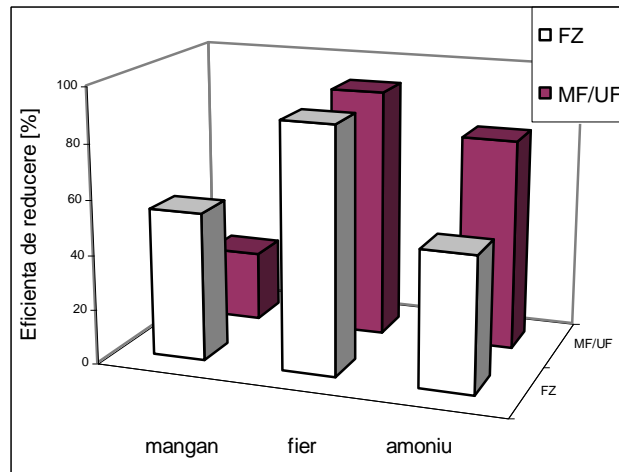


Figura 9.10. Eficiențele medii de reducere a parametrilor urmăriți, în urma filtrării pe zeolit (FZ), respectiv în urma filtrării pe membrane (MF/UF).

Din reprezentarea grafică din Figura 9.10., se observă că în urma filtrării pe zeolit clinoptilolitic natural, eficiența medie de reducere a manganului a fost de 54,16 %, 89,75 % pentru fier, respectiv 49,39 % în cazul amoniului. Reținerea acestor parametri a continuat în procesul de filtrare pe membrane și a prezentat valori de 25,62 % pentru mangan, 91,42 % în cazul fierului, respectiv 77,17 % în cazul amoniului.

9.4. Concluzii parțiale

Cercetările experimentale au urmărit îmbunătățirea tehnologiei convenționale de tratare a apelor subterane.

Studiile experimentale s-au efectuat pe o instalație pilot industrială. Instalația utilizată a fost cuplată la treapta de aerare a apei brute subterane (din fluxul tehnologic al Stației de tratare a apei subterane), provenite din foraje cu încărcare medie (fier ≤ 3 mg/L; mangan ≤ 1 mg/L; amoniu ≤ 1 mg/L), astfel că influențului instalației a fost apa aerată.

Fluxul de tratare urmărit a constat în etapele de oxidare cu bioxid de clor, filtrare pe zeolit natural clinoptilolitic de granulație 1÷5 mm și filtrare pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare, utilizând un debit de 200 L/h.

Filtrarea pe zeolit natural clinoptilolitic a prezentat rezultate bune în ceea ce privește ionul amoniu, efluentul filtrului de zeolit având o valoare medie a concentrației acestui parametru de 0,26 mg/L, încadrându-se astfel în cerințele

impuse de Legea Apei Potabile (0,5 mg/L). Eliminarea eficientă a ionului amoniu s-a datorat selectivității ridicate a zeolitului natural clinoptilolitic pentru acesta. În ceea ce privește parametrii fier și mangan, valorile medii ale concentrației acestora în efluentul filtrului de zeolit au fost de 0,25 mg/L, respectiv 0,43 mg/L.

În urma filtrării pe membrane, concentrația amoniului a continuat să scadă, ajungând la o valoare medie în apa tratată de 0,07 mg/L. În această treaptă și fierul a fost eliminat corespunzător, ajungând la o valoare medie a concentrației în efluent de 0,02 mg/L, îndeplinind astfel condițiile impuse (0,2 mg/L). Manganul însă, în majoritatea cazurilor analizate, nu a îndeplinit cerințele Legii Apei Potabile 311/2004, acesta prezentând o valoare medie a concentrației în apa tratată de 0,31 mg/L, față de concentrația maximă admisă, de 0,05 mg/L.

Deoarece în cercetările întreprinse au fost situații în care concentrația manganului în influent a prezentat valori corespunzătoare tipului de apă cu încărcare mică (valoarea 0,19 mg/L), condițiile impuse au fost îndeplinite, ceea ce ne permite să concluzionăm că pentru apele subterane slab încărcate, tehnologia propusă poate constitui o alternativă de tratare. Totuși, problemele pe care le ridică colmatarea/îmbăcsirea și regenerarea membranei ar face ca această tehnologie să fie fezabilă pentru instalații de potabilizare de capacități moderate sau mici.

10. FILTRAREA APEI DECANTATE PROVENITĂ DE LA STAȚIA DE TRATARE A APEI DE SUPRAFAȚĂ, FOLOSIND CA MATERIAL FILTRANT ZEOLITUL CLINOPTILOLITIC NATURAL

10.1. Introducere

Apa de suprafață are o concentrație mare de suspensii minerale (de la cele grosiere în râuri la cele mai fine în lacuri și mări) cât și de materii organice provenite din descompunerea organismelor.

Turbiditatea reprezintă caracteristica fizică principală a apei și este cauzată de materiile în suspensie și de impuritățile care interferă cu claritatea apei [44].

Filtrarea este utilizată ca ultimă treaptă de limpezire pentru producerea apei potabile. Prin această operație, sunt separate particulele în suspensie din apă [50].

În prezent, cel mai utilizat material filtrant în tratarea apei, în scopul potabilizării acesteia, este nisipul cuarțos [35, 59, 60].

De la descoperirea zeoliților microporoși, dezvoltarea materialelor poroase avansate a devenit un domeniu de o importanță sporită [272].

Zeoliții naturali sunt rezultați prin procese endogene sau exogene, fapt care explică răspândirea acestora în roci vulcanice și sedimentare, în roci de diferite tipuri, vârste și stadii geologice [171].

În condiții exogene, zeoliții se formează ca produse de alterare a rocilor vulcanice, în acumulări de sedimente tufacee [172, 173], sau ca produse de devitrifiere a cenușilor vulcanice, în acumulări de sedimente pe fundul oceanelor sau a lacurilor cu apă alcalină. [174].

Zeoliții naturali și-au găsit o aplicație crescândă în domeniul reducerii poluării mediului înconjurător, bazată pe selectivitatea remarcabilă a acestora în adsorbție și schimb ionic. Datorită acestor proprietăți, cercetările întreprinse s-au îndreptat spre utilizarea zeolitului natural în procesul de filtrare a apei.

Studiul prezintă rezultatele obținute pe o instalație de filtrare a apei decantate provenită din fluxul de tratare a apei de suprafață de la Stația de tratare a acesteia, utilizând ca material filtrant zeolitul clinoptilolitic natural, provenit din zona Mirșid-Ortelec, județul Sălaj, România. Perimetrul Mirșid-Ortelec este depozitul reprezentativ al clinoptilolitului potasic [186].

În studiu s-a efectuat analiza granulometrică a zeolitului utilizat ca material filtrant.

Pentru a determina eficiența procesului aplicat, s-au făcut analize ale parametrilor turbiditate (T), absorbanța UV la 254 nm (a_{254nm}), consumul chimic de permanganat (CCOMn). S-a analizat și pH-ul apei.

De asemenea, s-a făcut analiza morfologică și compozițională a zeolitului, cu ajutorul tehnicii microscopie electronică de scanare (SEM) și a tehnicii de microanaliză cu radiații X (EDAX).

10.2. Materiale, metode și mod de lucru

Prezentul studiu s-a desfășurat în perioada martie – mai 2008.

Procesul de filtrare studiat s-a efectuat pe o instalație de filtrare, utilizând ca material filtrant zeolit clinoptilolitic natural indigen, provenit din zona Mirșid-Ortelec. Ca influent s-a utilizat apă decantată provenită din procesul tehnologic al Stației de Tratare a Apei de Suprafață.

Pentru a caracteriza zeolitul clinoptilolitic natural utilizat la filtrare, s-a făcut analiza granulometrică a acestuia. În acest scop s-a utilizat un sistem de site vibratoare cu acțiune magnetică Vibratory Sieve Shaker "analysette 3", Frisch GmbH Laborgeratebau, D-55743 Idar-Oberstein, Germania. Analiza granulometrică s-a efectuat trecând 250 g zeolit prin site cu dimensiuni cuprinse între 0,5 mm – 2,5 mm. (0,5; 0,71; 1,25; 1,4; 1,6; 2; respectiv 2,5 mm). Sitele au fost aranjate în ordine descrescătoare a ochiurilor, la partea superioară cele cu ochiuri mai mari iar la partea inferioară cele cu ochiuri mai mici. După trecerea materialului prin site, s-au cântărit fracțiunile rămase pe sită și s-au calculat procentele din greutatea totală a probei.

Structura și compoziția zeolitului utilizat a fost caracterizată prin tehnica microscopie de scanare electronică (SEM), combinată cu tehnica de microanaliză cu radiații X (EDAX), utilizând microscopul electronic Inspect S FEI Company, Olanda.

Caracteristicile filtrului au fost: înălțimea ($H = 1\text{m}$), diametrul interior ($D_i = 0,08\text{ m}$), suprafața de filtrare ($S = 0,005\text{ m}^2$).

Filtru a fost echipat astfel: la baza acestuia s-a pus o sită, ca suport al materialului filtrant s-a folosit nisip mărgăritar (nm) de dimensiunea $D_{n.m.} = (4\div 7)\text{ mm}$ și înălțimea $H_{n.m.} = 0,1\text{ m}$, iar ca material filtrant s-a utilizat zeolit clinoptilolitic natural de granulație $(0,71\div 1,4)\text{ mm}$. Înălțimea stratului filtrant a fost $H_z = 0,5\text{ m}$.

Pentru eliminarea prafului, zeolitul a fost spălat în contracurent cu apă potabilă. Spălarea s-a făcut până la valori ale turbidității apei la ieșirea din filtru aproximativ egale cu cele ale apei potabile.

Alimentarea cu apă decantată a filtrului s-a făcut cu ajutorul unei pompe amplasate în bazinul de apă decantată, înainte de intrarea pe filtrele stației de tratare. O parte din apa decantată a alimentat rezervorul prin deschiderea unui robinet, restul fiind evacuată la canal.

Rezervorul a fost prevăzut cu preaplin, iar alimentarea filtrului s-a făcut printr-un furtun, prin deschiderea clemei Hatch, în funcție de debitul de apă dorit.

Schema instalației de filtrare a apei și imaginea acesteia sunt prezentate în Figurile 10.1., respectiv 10.2.

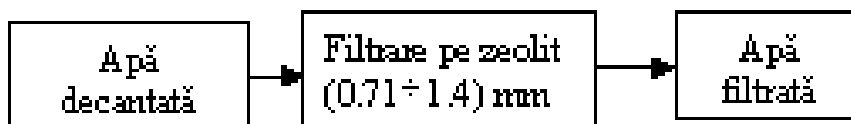


Figura 10.1. Schema instalației de filtrare a apei decantate.



Figura 10 2. Imaginea instalației de filtrare a apei decantate.

Instalația a funcționat în regim continuu, 8 ore/zi (cu excepția primelor 2 zile, în care aceasta a funcționat 6 ore/zi). Timpul total de funcționare (T) a fost de 196 ore.

Parametrul care a variat a fost viteza de filtrare a apei (W). Au fost aplicate 5 viteze de filtrare diferite.

Tabelul 10.1. prezintă vitezele (W) aplicate pentru cele 5 cicluri de filtrare (C), debitul de filtrare corespunzător (Q), timpul de filtrare (T_F), respectiv volumul apei filtrate (V_F).

Tabelul 10.1. Date privind funcționarea filtrului.

C	W [m/h]	Q [L/h]	T_F [h]	V_F [L]
1	4	20	92	1840
2	6	30	24	720
3	8	40	16	640
4	5	25	32	800
5	4	20	32	640

Pentru determinarea eficienței procesului de filtrare s-au făcut analize ale influentului (apă decantată) și efluentului (apă filtrată) filtrului de zeolit, pentru parametrii turbiditate (T) (turbidimetru HATCH 2100 N, Germania), consumul chimic de permanganat (CCOMn) (SREN ISO 8467-01) [273], absorbanta UV la 254 nm (a_{254nm}) (Spectrofotometrului UV/VIZ, Jasco V 530), respectiv pH (pH-metru Mettler Toledo, tip 1120, Germania).

10.3. Rezultate și discuții

În Tabelul 10.2. sunt prezentate caracteristicile granulometrice ale zeolitului natural utilizat ca material filtrant, pe baza cărora s-a trasat curba granulometrică (Figura 10.3.).

Tabelul 10.2. Caracteristicile granulometrice ale zeolitului clinoptilolitic natural.

Dimensiunea ochiurilor sitei [mm]	Cantitatea de zeolit natural trecut prin sită [mg]	% zeolit natural trecut prin sită
2,5	250	100,00
2	250	100,00
1,6	250	100,00
1,4	162,54	65,02
1,25	77,72	31,09
0,71	1,74	0,70
0,63	0	0,00
0,50	0	0,00
< 0,50	0	0,00

Pentru caracterizarea granulometrică a zeolitului utilizat, de pe curba granulometrică (Figura 10.3.), s-au extras valorile indicilor necesari caracterizării granulometrice a materialului filtrant. Astfel, valorile citite din curbă au fost:

- diametrul corespunzător procentului de 60 %, $d_{60} = 1,36$;
- diametrul corespunzător procentului de 10 %, $d_{10} = 1,11$;
- diametrul corespunzător procentului de 50 %, $d_{50} = 1,32$.

Utilizând valorile d_{60} și d_{10} s-a calculat coeficientul de neuniformitate al stratului filtrant K_u , ca fiind raportul d_{60}/d_{10} . Valoarea calculată a K_u a fost de 1,23. Valoarea obținută a fost bună, ținând cont de faptul că din literatura de specialitate se știe că un strat filtrant de bună calitate trebuie să aibă un coeficientul de neuniformitate mai mic decât 2, sau chiar decât 1,5 [61, 70].

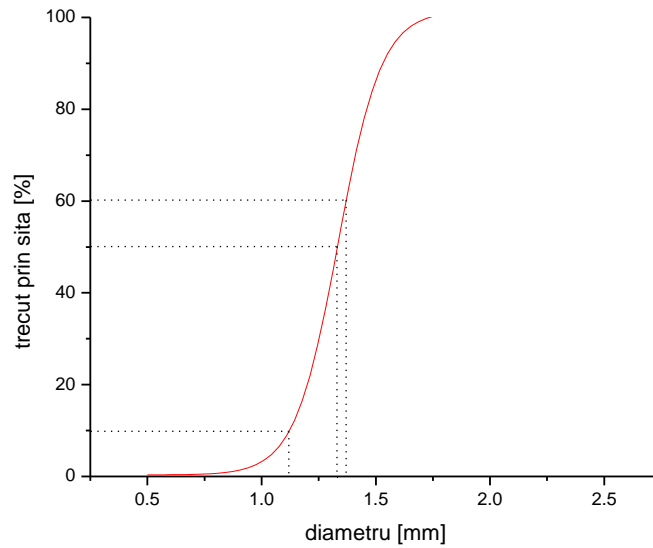


Figura 10.3. Curba granulometrică a zeoliului natural clinoptilolitic.

Figurile 10.4.-10.6. prezintă morfologia suprafeței zeolitelui natural clinoptilolitic, determinată prin tehnica microscopie de scanare electronică (SEM), și compoziția elementală determinată prin tehnica de microanaliză cu radiații X (EDAX).

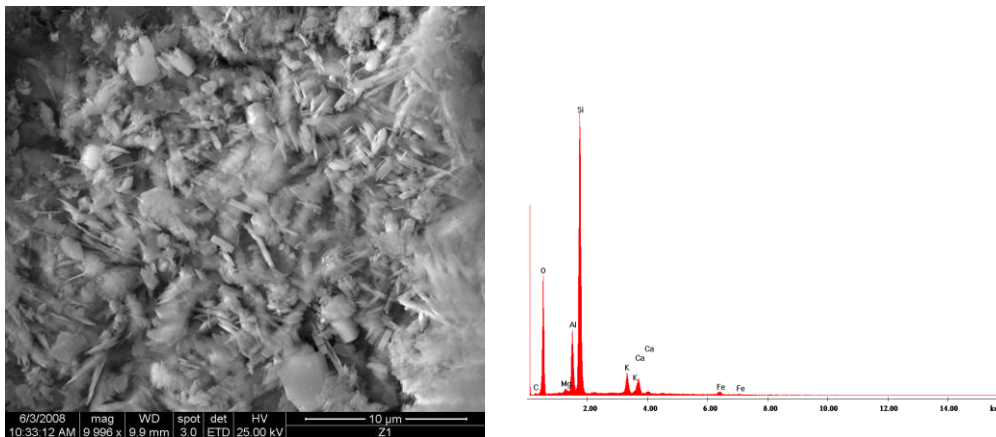


Figura 10.4. Morfologia suprafeței zeolitelui clinoptilolitic natural inițial, prin tehnica SEM/EDAX.

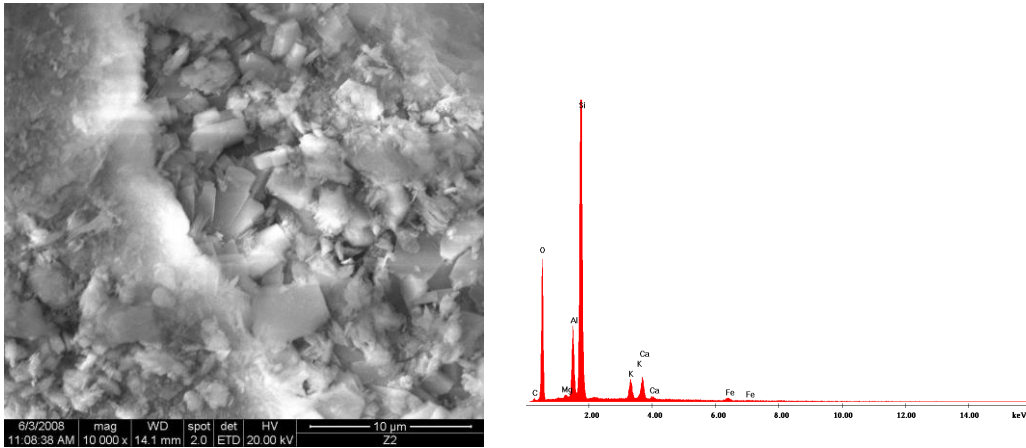


Figura 10.5. Morfologia suprafeței zeolitului clinoptilolitic natural prin tehnica SEM/EDAX, după 180 ore de funcționare a operației de filtrare, două spălări intermediare și o spălare finală.

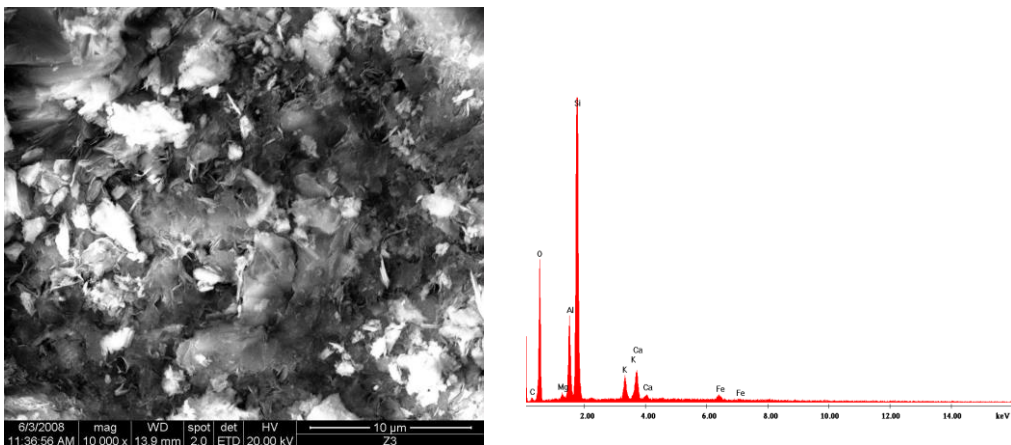


Figura 10.6. Morfologia suprafeței zeolitului clinoptilolitic natural (după 180 ore de funcționare a operației de filtrare și 3 spălări+16 ore de filtrare fără spălare), prin tehnica SEM/EDAX.

Comparând imaginea SEM a zeolitului natural inițial (Figura 10.4.), cu imaginile acestuia după 180 de ore de funcționare, două spălări intermediare și o spălare finală (Figura 10.5.), respectiv după 180 de ore de funcționare, trei spălări și 16 ore de filtrare (zeolit îmbâcsit), din Figura 10.6., se observă că imaginea SEM privind modificarea suprafeței zeolitului natural, prezentată în Figura 10.5., prezintă la suprafață formațiuni mai puțin dense în urma spălării, față de cea obținută în cazul zeolitului îmbâcsit, unde se remarcă prezența coloizilor reținuți în formațiuni dense (Figura 10.6.).

În Tabelul 10.3. este prezentată cuantificarea elementară obținută prin tehnica EDAX, a zeolitului natural clinoptilolitic inițial, cât și în diverse stadii ale utilizării acestuia în procesul de filtrare.

Tabelul 10.3. Cuantificarea elementară prin tehnica EDAX, pentru zeolitul clinoptilolitic natural.

Element	Mt % (procente masice)		
	inițial	180 ore funcționare, 3 spălări	180 ore funcționare, 3 spălări + 16 ore de funcționare
C	3,22	5,53	6,83
O	46,89	48,80	46,46
Mg	0,60	0,43	0,62
Al	7,96	6,71	7,48
Si	34,54	34,03	32,32
K	3,30	1,94	2,33
Ca	2,53	2,07	2,98
Fe	0,96	0,49	0,98
Total	100,00	100,00	100,00

În urma interpretării datelor din Tabelul 10.3., privind cuantificarea elementară prin tehnica EDAX pentru zeolitul clinoptilolitic natural, se observă că elementele care determină structura zeolitică (Si, Al, O) prezintă modificări nesemnificative, ceea ce ne determină să concluzionăm că structura zeolitului rămâne neschimbată. Se observă de asemenea că procentele masice ale ionilor schimbabili (Ca, Mg, K) sunt mai scăzute decât inițial, fapt care denotă o scădere a capacității de schimb ionic a zeolitului. Creșterea procentului masic de carbon, chiar după spălare, arată că o parte din materia organică a fost reținută prin adsorbție.

Tabelele 10.4.-10.8. prezintă valorile turbidității în influentul și efluentul filtrului de zeolit, respectiv eficiența de reducere a acesteia, pentru vitezele de filtrare aplicate în cazul diferitelor cicluri de filtrare (C₁-C₅).

Tabelul 10.4. Valorile turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru W = 4 m/h (C₁).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea turbidității [NTU]		Valoarea eficienței de reducere a turbidității [%]
		Influent	Efluent	
1	2	4,52	3,40	24,78
2	4	4,11	2,72	33,82
3	6	3,00	2,14	28,67
4	8	3,43	1,12	67,35
5	10	4,45	2,00	55,06
6	12	4,82	0,81	83,20
7	14	3,88	1,21	68,81
8	16	4,80	1,21	74,79
9	18	4,60	0,91	80,22
10	20	4,32	0,94	78,24
11	22	3,00	0,66	78,00
12	24	2,70	0,66	75,56
13	26	3,62	0,93	74,31

Tabel 10.4. (continuare)

14	28	3,67	0,86	76,57
15	30	4,01	1,01	74,81
16	32	3,64	0,62	82,97
17	34	4,33	0,76	82,45
18	36	4,28	0,58	86,45
19	38	3,00	0,92	69,33
20	40	2,81	0,69	75,44
21	42	4,57	1,04	77,24
22	44	4,41	0,76	82,77
23	46	3,26	1,20	63,19
24	48	3,24	1,11	65,74
25	50	4,18	0,98	76,56
26	52	5,09	1,18	76,82
27	54	3,44	1,61	53,20
28	56	4,30	1,34	68,84
29	58	3,78	0,95	74,87
30	60	3,81	0,75	80,31
31	62	3,39	0,92	72,86
32	64	4,08	0,99	75,74
33	66	4,21	0,77	81,71
34	68	4,49	0,74	83,52
35	70	3,55	0,93	73,80
36	72	3,77	0,84	77,72
37	74	3,30	0,70	78,79
38	76	3,36	0,63	81,25
39	78	3,86	1,40	63,73
40	80	3,43	0,94	72,59
41	82	4,94	1,05	78,74
42	84	3,96	0,65	83,59
43	86	2,73	1,17	57,14
44	88	2,94	0,95	67,69
45	90	3,43	0,90	73,76
46	92	3,84	0,83	78,39
<i>Valoarea medie</i>		<i>3,83</i>	<i>1,08</i>	<i>71,55</i>

Tabelul 10.5. Valorile turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 6$ m/h (C_2).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea turbidității [NTU]		Valoarea eficienței de reducere a turbidității [%]
		Influent	Efluent	
1	2	2,07	0,99	52,17
2	4	2,87	0,75	73,87
3	6	2,16	0,39	81,94
4	8	2,20	0,31	85,91
5	10	1,68	0,41	75,60
6	12	1,45	0,46	68,28
7	14	2,44	0,42	82,79
8	16	2,17	0,42	80,65

Tabel 10.5. (continuare)

9	18	2,62	0,92	64,89
10	20	2,41	0,88	63,49
11	22	3,28	0,82	75,00
12	24	3,00	0,96	68,00
<i>Valoarea medie</i>		<i>2,36</i>	<i>0,64</i>	<i>72,72</i>

Tabelul 10.6. Valorile turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 8 \text{ m/h}$ (C_3).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea turbidității [NTU]		Valoarea eficienței de reducere a turbidității [%]
		Influent	Efluent	
1	2	1,77	0,62	64,97
2	4	2,41	0,64	73,44
3	6	2,70	0,57	78,89
4	8	2,12	0,64	69,81
5	10	1,89	0,74	60,85
6	12	1,38	0,72	47,83
7	14	2,44	0,64	73,77
8	16	1,98	0,61	69,19
<i>Valoarea medie</i>		<i>2,09</i>	<i>0,65</i>	<i>67,34</i>

Tabelul 10.7. Valorile turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 5 \text{ m/h}$ (C_4).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea turbidității [NTU]		Valoarea eficienței de reducere a turbidității [%]
		Influent	Efluent	
1	2	3,01	1,08	64,12
2	4	2,98	0,92	69,13
3	6	4,56	1,05	76,97
4	8	4,33	0,97	77,60
5	10	4,31	0,81	81,21
6	12	3,79	0,77	79,68
7	14	3,95	0,85	78,48
8	16	3,82	0,92	75,92
9	18	3,67	1,70	53,68
10	20	3,41	1,46	57,18
11	22	3,09	0,97	68,61
12	24	3,39	0,99	70,80
13	26	2,38	1,04	56,30
14	28	2,71	0,72	73,43
15	30	3,21	0,79	75,39
16	32	3,17	0,71	77,60
<i>Valoarea medie</i>		<i>3,49</i>	<i>0,98</i>	<i>71,01</i>

Tabelul 10.8. Valorile turbidității, respectiv ale eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 4 \text{ m/h}$ (C_5).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea turbidității [NTU]		Valoarea eficienței de reducere a turbidității [%]
		Influent	Efluent	
1	2	1,62	0,78	51,85
2	4	2,23	0,73	67,26
3	6	3,39	0,91	73,16
4	8	3,05	0,59	80,66
5	10	2,17	0,72	66,82
6	12	3,12	0,90	71,15
7	14	3,38	0,68	79,88
8	16	2,67	0,79	70,41
9	18	3,12	0,84	73,08
10	20	2,84	0,73	74,30
11	22	2,39	0,72	69,87
12	24	1,74	0,76	56,32
13	26	1,75	0,83	52,57
14	28	1,81	0,86	52,49
15	30	1,58	0,81	48,73
16	32	3,31	0,76	77,04
<i>Valoarea medie</i>		<i>2,51</i>	<i>0,78</i>	<i>66,60</i>

Variația în timp a turbidității efluentului, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru vitezele de filtrare aplicate, corespunzătoare diferitelor cicluri de filtrare (C_1 - C_5) este prezentată în Figurile 10.7.- 10.11.

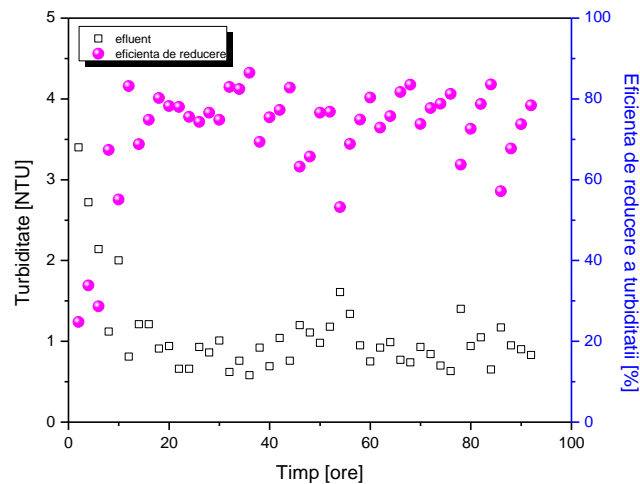


Figura 10.7. Variația în timp a turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 4 \text{ m/h}$ (C_1).

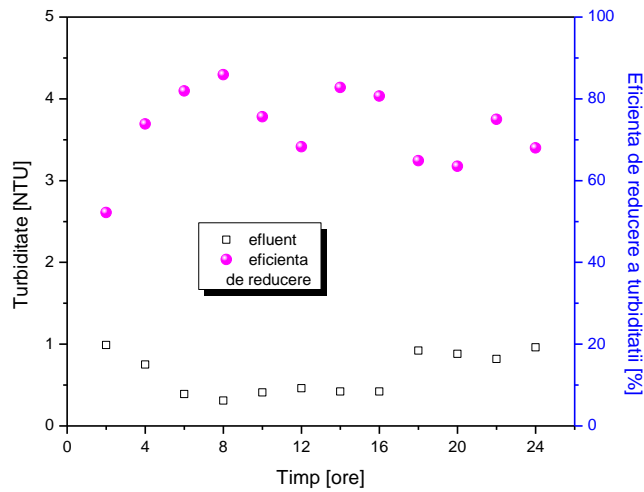


Figura 10.8. Variația în timp a turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 6 \text{ m/h}$ (C_2).

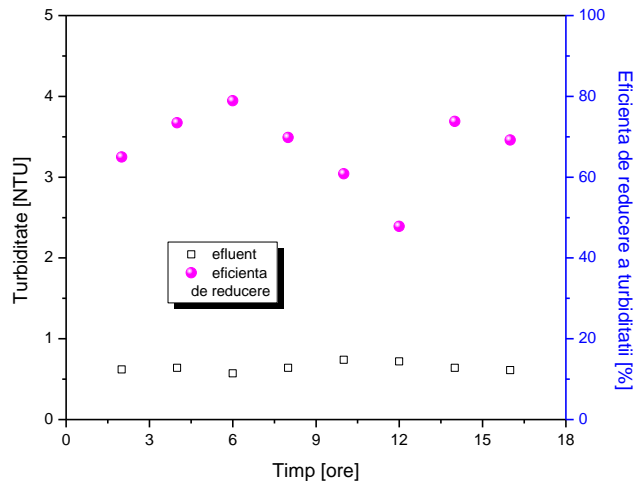


Figura 10.9. Variația în timp a turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 8 \text{ m/h}$ (C_3).

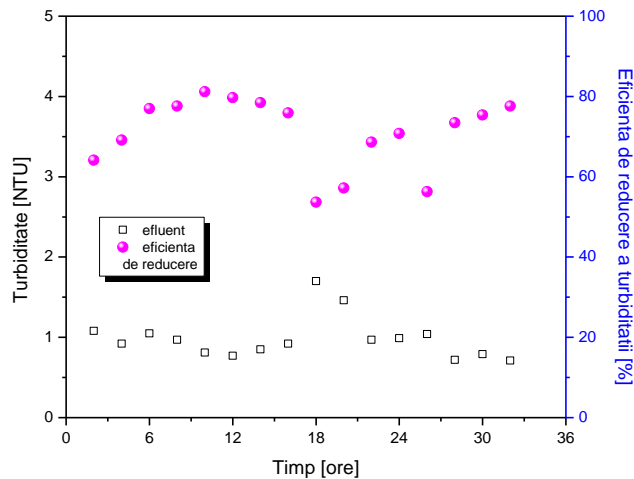


Figura 10.10. Variația turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia în timp, pentru $W = 5 \text{ m/h}$ (C_4).

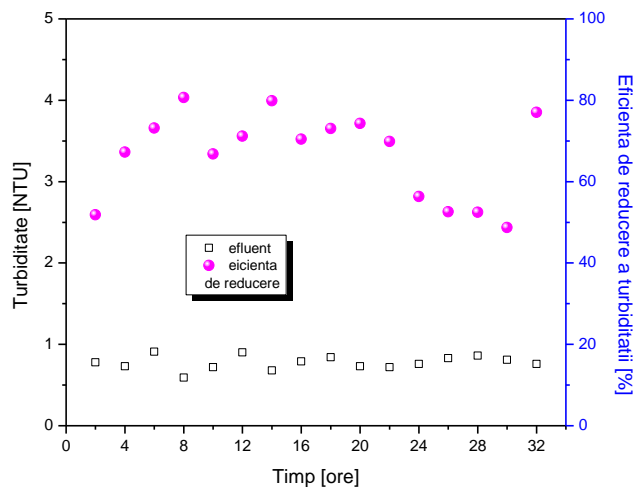


Figura 10.11. Variația în timp a turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru $W = 4 \text{ m/h}$ (C_5).

După cum se observă în Figura 10.7., pentru $W = 4 \text{ m/h}$ (C_1), turbiditatea efluentului a avut valori cuprinse în intervalul $0,58 \div 3,40 \text{ NTU}$. Valorile turbidității efluentului de la intrarea în regimul de funcționare a filtrului au variat în intervalul $0,58 \div 1,4 \text{ NTU}$, fiind conforme cerințelor impuse. Eficiența de reducere a turbidității a avut valori de $53,20 \div 86,45 \%$.

Pentru $W = 6 \text{ m/h}$ (C_2), valorile turbidității în efluentul filtrului de zeolit au variat în intervalul $0,31 \div 0,99 \text{ NTU}$, situându-se sub valoarea maximă admisă.

Eficiența de reducere a turbidității a avut valori de $52,17 \div 85,91$ %. Această variație se poate observa în Figura 10.8.

În cazul $W = 8$ m/h (C_3), efluentul filtrului a avut valori cuprinse în intervalul $0,57 \div 0,74$ NTU, situându-se sub valoarea maximă admisă. Eficiența de reducere a turbidității a fost de $47,83 \div 78,89$ % (Figura 10.9.).

Din Figura 10.10. se observă că valorile turbidității efluentului filtrului de zeolit au fost cuprinse în intervalul $0,71 \div 1,70$ NTU, fiind corespunzătoare cerințelor impuse. Eficiența de reducere a turbidității a fost de $53,68 \div 81,21$ %. Aceste valori s-au obținut pentru $W = 5$ m/h (C_4).

Viteza de filtrare $W = 4$ m/h (C_5), a permis reducerea turbidității până la valori în efluentul filtrului cuprinse în intervalul $0,59 \div 0,91$ NTU, situându-se astfel sub valoarea maximă admisă. Valorile eficienței de reducere au fost cuprinse în intervalul $51,85 \div 80,66$ %. Reprezentarea grafică a acestei variații este redată în Figura 10.11.

Figura 10.12. prezintă caracteristicile de calitate ale influentului și efluentului filtrului de zeolit în ceea ce privește parametrul turbiditate, pentru toate cele 5 viteze de filtrare aplicate.

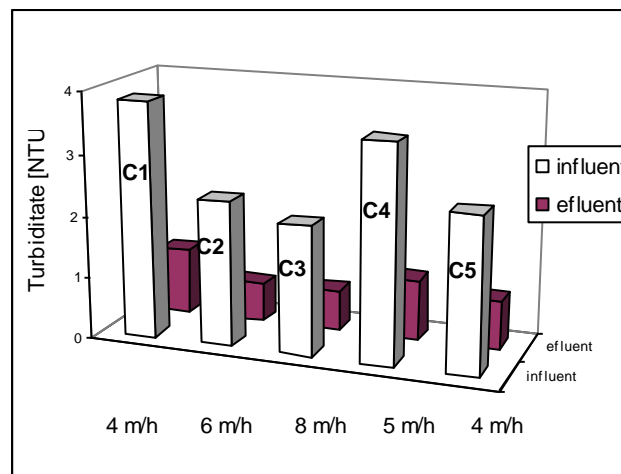


Figura 10.12. Caracteristicile de calitate ale influentului și efluentului filtrului de zeolit pentru toate vitezele de filtrare aplicat.

Pentru toate vitezele de filtrare aplicate, valorile efluentului filtrului de zeolit au fost situate sub concentrația maximă admisă de Legea Apei Potabile (5 NTU) [42]. Se știe de asemenea că, de regulă filtrele care funcționează în bune condiții livrează apă cu turbidități de cel mult 1-2 NTU [70]. Această afirmație este confirmată de rezultatele obținute în urma filtrării pe zeolit. Valoarea medie a turbidității, pentru $W = 4$ m/h (C_1) a fost de 1,08 NTU, 0,64 NTU pentru $W = 6$ m/h (C_2), 0,65 NTU pentru $W = 8$ m/h (C_3), 0,98 NTU pentru $W = 5$ m/h (C_4), respectiv 0,78 NTU pentru $W = 4$ m/h (C_5) (Figura 10.12).

Eficiențele medii de reducere ale turbidității pentru toate vitezele de filtrare aplicate sunt redată grafic în Figura 10.13.

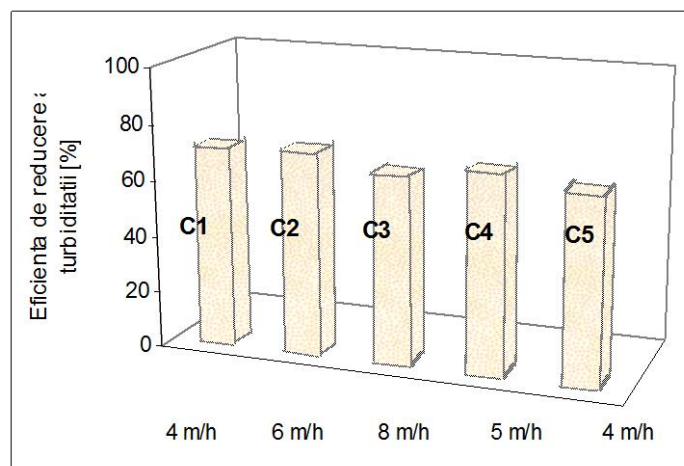


Figura 10.13. Eficiențele medii de reducere a turbidității pentru toate vitezele de filtrare aplicate.

Din reprezentarea grafică din Figura 10.13., se observă că eficiența medie de reducere a turbidității pentru $W = 4$ m/h (C_1) a fost de 74,96 %, 72,72 % pentru $W = 6$ m/h (C_2), 67,54 % pentru $W = 8$ m/h (C_3), 71,01 % pentru $W = 5$ m/h (C_4), respectiv 66,60 % pentru $W = 4$ m/h (C_5).

În Tabelele 10.9.-10.13. sunt prezentate valorile pH-ului în influentul, respectiv efluentul filtrului de zeolit, pentru vitezele de filtrare aplicate, corespunzătoare diferitelor cicluri de filtrare.

Tabelul 10.9. Valorile pH-ului, pentru $W = 4$ m/h (C_1).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea pH-ului	
		Influent	Efluent
1	18	7,24	7,26
2	28	7,20	7,13
3	36	7,18	7,17
4	44	7,16	7,19
5	52	7,29	7,25
6	60	7,19	7,10
7	68	7,18	7,16
8	76	6,91	7,08
9	84	6,91	7,11
10	92	7,11	7,14

Tabelul 10.10. Valorile pH-ului pentru $W = 6$ m/h (C_2).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea pH-ului	
		Influent	Efluent
1	8	7,13	7,14
2	16	7,30	7,26
3	24	7,35	7,27

Tabelul 10.11. Valorile pH-ului pentru $W = 8$ m/h (C_3).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea pH-ului	
		Influent	Efluent
1	8	7,32	7,22
2	16	7,46	7,39

Tabelul 10.12. Valorile pH-ului pentru $W = 5$ m/h (C_4).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea pH-ului	
		Influent	Efluent
1	8	7,23	7,27
2	16	7,08	7,10
3	24	7,07	7,04
4	32	6,91	6,96

Tabelul 10.13. Valorile pH-ului pentru $W = 4$ m/h (C_5).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea pH-ului	
		Influent	Efluent
1	8	7,26	7,24
2	16	7,21	7,22
3	24	7,23	7,26
4	32	7,47	7,34

În ceea ce privește pH-ul, se observă că pentru toate vitezele de filtrare aplicate, nu se observă o modificare semnificativă a valorilor acestuia, acestea fiind de același ordin de mărime în influentul și efluentul filtrului de zeolit (Tabelele 10.9.-10.13.).

Deoarece absorbanta în ultraviolet la lungimea de undă 254 nm (a_{254nm}) este un parametru care ne oferă indicații cu privire la prezența și concentrația acizilor organici naturali din apă (fulvici și humici), considerați ca precursori ai trihalometanilor din apă, s-a urmărit variația acestuia în decursul experimentului efectuat.

În Tabelele 10.14.-10.18. sunt prezentate valorile substanțelor organice (S.O.) exprimate prin absorbanta 254 nm (a_{254nm}), respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru vitezele de filtrare aplicate, corespunzătoare diferitelor cicluri de filtrare.

Tabelul 10.14. Valorile S.O. exprimate prin a_{254nm} , respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 4$ m/h (C_1).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea S.O. exprimate prin a_{254nm}		Valoarea eficienței de reducere a S.O. exprimate prin a_{254nm} [%]
		Influent	Efluent	
1	20	0,0454	0,0297	34,58
2	28	0,0794	0,0444	44,08
3	36	0,0481	0,0240	50,10
4	44	0,0847	0,0518	38,84
5	52	0,0596	0,0340	42,95

Tabel 10.14. (continuare)

6	60	0,0498	0,0321	35,54
7	68	0,0911	0,0643	29,42
8	76	0,0301	0,0170	43,52
9	84	0,0362	0,0131	63,81
10	92	0,0588	0,0483	17,86
<i>Valoarea medie</i>		<i>0,0583</i>	<i>0,0359</i>	<i>40,07</i>

Tabelul 10.15. Valorile S.O. exprimate prin a_{254nm} , respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 6$ m/h (C_2).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea S.O. exprimate prin a_{254nm}		Valoarea eficienței de reducere a S.O. exprimate prin a_{254nm} [%]
		Influent	Efluent	
1	8	0,0095	0,0020	78,95
2	16	0,0320	0,0199	37,81
3	24	0,0385	0,0179	53,51
<i>Valoarea medie</i>		<i>0,0267</i>	<i>0,0133</i>	<i>56,76</i>

Tabelul 10.16. Valorile S.O. exprimate prin a_{254nm} , respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 8$ m/h (C_3).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea S.O. exprimate prin a_{254nm}		Valoarea eficienței de reducere a S.O. exprimate prin a_{254nm} [%]
		Influent	Efluent	
1	8	0,0237	0,0161	32,07
2	16	0,0326	0,0182	44,17
<i>Valoarea medie</i>		<i>0,0282</i>	<i>0,0172</i>	<i>38,12</i>

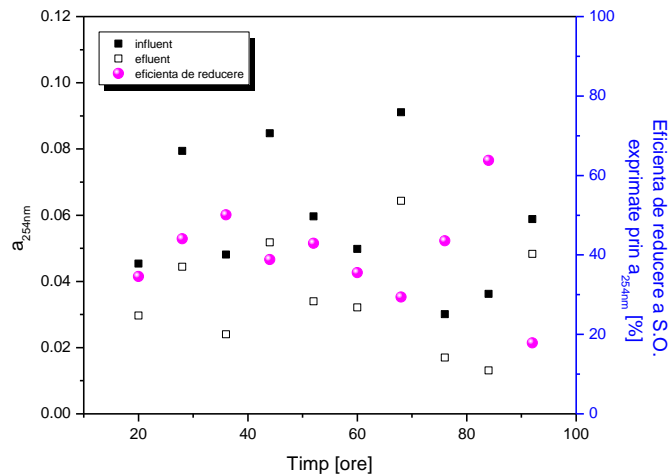
Tabelul 10.17. Valorile S.O. exprimate prin a_{254nm} , respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 5$ m/h (C_4).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea S.O. exprimate prin a_{254nm}		Valoarea eficienței de reducere a S.O. exprimate prin a_{254nm} [%]
		Influent	Efluent	
1	8	0,0412	0,0252	38,83
2	16	0,0773	0,0548	29,11
3	24	0,1029	0,0653	36,54
4	32	0,0457	0,0388	15,10
<i>Valoarea medie</i>		<i>0,0668</i>	<i>0,0460</i>	<i>29,90</i>

Tabelul 10.18. Valorile S.O. exprimate prin a_{254nm} , respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 4$ m/h (C_5).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea S.O. exprimate prin a_{254nm}		Valoarea eficienței de reducere a S.O. exprimate prin a_{254nm} [%]
		Influent	Efluent	
1	8	0,0117	0,0090	23,08
2	16	0,0306	0,0204	33,33
3	24	0,0308	0,0194	37,01
4	32	0,0755	0,0151	80,00
<i>Valoarea medie</i>		<i>0,0372</i>	<i>0,0160</i>	<i>43,36</i>

Variația în timp a substanțelor organice (S.O.) exprimate prin a_{254nm} , în influentul și efluentul filtrului de zeolit, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru vitezele de filtrare aplicate, este prezentată în Figurile 10.13 -10.16.

Figura 10.14. Variația în timp a S.O. exprimate prin a_{254nm} , respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 4$ m/h (C_1).

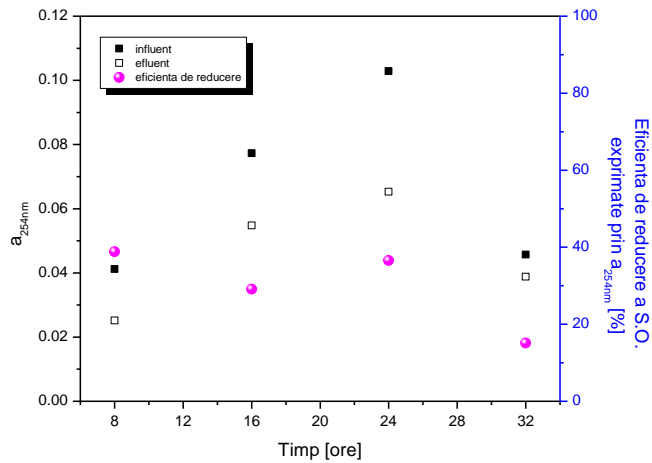


Figura 10.15. Variația în timp a S.O. exprimate prin a_{254nm} , respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 5$ m/h (C_4).

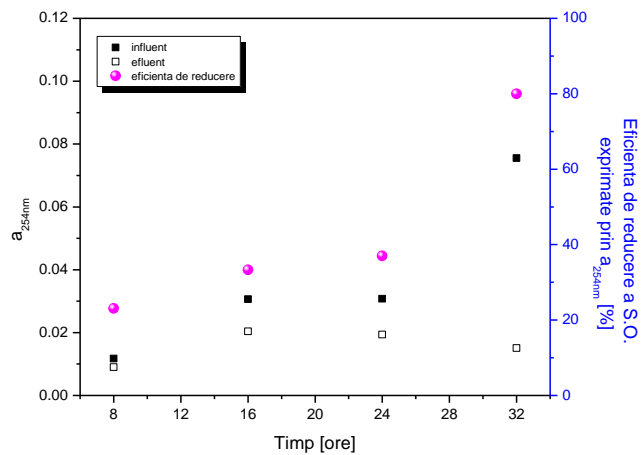


Figura 10.16. Variația în timp a S.O. exprimate prin a_{254nm} , respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 4$ m/h (C_5).

Din Figura 10.14., se observă că pentru $W = 4$ m/h (C_1), valorile S.O. exprimate prin a_{254nm} au fost cuprinse în intervalul $0,0301 \div 0,0911$. Efluent a prezentat valori de $0,0131 \div 0,0643$, eficiența de reducere fiind cuprinsă în intervalul $17,86 \div 63,81$ %.

Pentru $W = 6$ m/h (C_2), valorile S.O. exprimate prin a_{254nm} în influentul filtrului au fost cuprinse în intervalul $0,0095 \div 0,0385$, respectiv $0,0020 \div 0,0199$ în efluent. Filtrul a prezentat o eficiență de reducere cuprinsă în intervalul $53,51 \div 78,95$ % (Tabelul 10.15.).

După 8 ore de filtrare, pentru $W = 8 \text{ m/h}$ (C_3), valoarea S.O. exprimate prin $a_{254\text{nm}}$ în influent a fost 0,0237, iar cea a efluentului de 0,0161, eficiența de reducere fiind de 32,07 %. După 16 ore de funcționare, influentul a avut valoarea 0,0326, iar efluentul 0,0182, cu o eficiență de reducere de 44,17 % (Tabelul 10.16.).

După cum se observă în Figura 10.15., pentru $W = 5 \text{ m/h}$ (C_4), valorile S.O. exprimate prin $a_{254\text{nm}}$ în influentul filtrului, au fost cuprinse în intervalul $0,0412 \div 0,1029$, respectiv $0,0252 \div 0,0653$ în efluent. Eficiența de reducere a fost de $15,10 \div 38,83 \%$.

Pentru valori ale S.O. exprimate prin $a_{254\text{nm}}$ în influentul filtrului de $0,0117 \div 0,0755$, se constată că în urma filtrării pe zeolit cu viteza $W = 4 \text{ m/h}$ (C_5), efluentul a prezentat valori de $0,0090 \div 0,0194$. Eficiența de reducere a fost de $23,08 \div 80 \%$. Această variație este reprezentată grafic în Figura 10.16.

Figura 10.17. prezintă caracteristicile de calitate ale influentului și efluentului filtrului de zeolit în ceea ce privește S.O. exprimate prin parametrul $a_{254 \text{ nm}}$, pentru toate cele 5 viteze de filtrare aplicate.

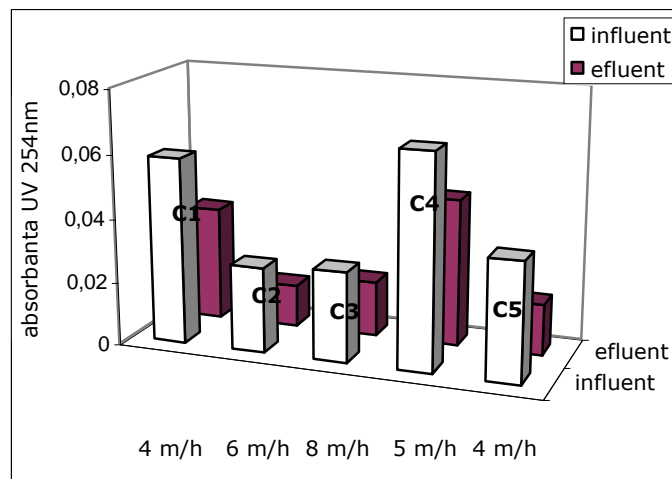


Figura 10.17. Caracteristicile de calitate ale influentului și efluentului filtrului de zeolit pentru toate vitezele de filtrare aplicate.

Eficiențele medii de reducere a S.O. exprimate prin $a_{254\text{nm}}$ pentru toate vitezele de filtrare aplicate sunt redată grafic în Figura 10.18.

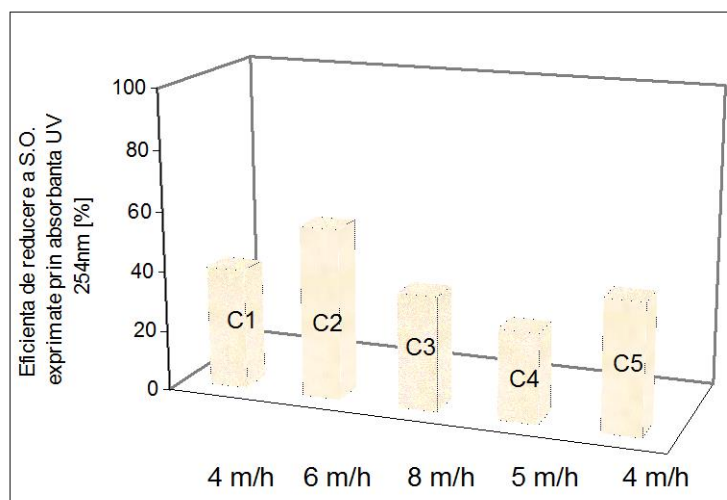


Figura 10.18. Eficiențele medii de reducere ale S.O. exprimate prin a_{254nm} pentru toate vitezele de filtrare aplicate.

Eficiența medie de reducere a S.O. exprimate prin a_{254nm} pentru $W = 4$ m/h (C_1) a fost de 40,07 %, 56,76 % pentru $W = 6$ m/h (C_2), 38,12 % pentru $W = 8$ m/h (C_3), 29,90 % pentru $W = 5$ m/h (C_4), respectiv 43,36 % pentru $W = 4$ m/h (C_5) (Figura 10.18.).

Tabelele 10.19.- 10.23. prezintă variația în timp a substanțelor organice (S.O.) exprimate prin CCOMn, în influentul și efluentul filtrului de zeolit, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru vitezele de filtrare aplicate, corespunzătoare diferitelor cicluri de filtrare.

Tabelul 10.19. Valorile S.O. exprimate prin CCOMn, respectiv a eficienței de reducere a acestora pentru $W = 4$ m/h (C_1).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea S.O. exprimate prin CCOMn [mg O ₂ /L]		Valoarea eficienței de reducere a S.O. exprimate prin CCOMn [%]
		Influent	Efluent	
1	20	2,24	1,60	28,57
2	28	3,76	2,96	21,28
3	36	3,36	2,80	16,67
4	44	2,48	1,52	38,71
5	52	2,16	0,80	62,96
6	60	3,92	3,44	12,24
7	68	3,12	2,40	23,08
8	76	3,28	3,12	4,88
9	84	3,20	2,96	7,50
10	92	3,60	3,36	6,67
<i>Valoarea medie</i>		<i>3,11</i>	<i>2,50</i>	<i>22,26</i>

Tabelul 10.20. Valorile S.O. exprimate prin CCOMn, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 6$ m/h (C_2).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea S.O. exprimate prin CCOMn [mg O ₂ /L]		Valoarea eficienței de reducere a S.O. exprimate prin CCOMn [%]
		Influent	Efluent	
1	8	3,04	2,80	7,89
2	16	2,56	2,24	12,50
3	24	3,20	2,80	12,50
<i>Valoarea medie</i>		<i>2,93</i>	<i>2,61</i>	<i>10,96</i>

Tabelul 10.21. Valorile S.O. exprimate prin CCOMn, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 8$ m/h (C_3).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea S.O. exprimate prin CCOMn [mg O ₂ /L]		Valoarea eficienței de reducere a S.O. exprimate prin CCOMn [%]
		Influent	Efluent	
1	8	1,60	1,04	35,00
2	16	0,64	0,40	37,50
<i>Valoarea medie</i>		<i>1,12</i>	<i>0,72</i>	<i>36,25</i>

Tabelul 10.22. Valorile S.O. exprimate prin CCOMn, respectiv ale eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 5$ m/h (C_4).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea S.O. exprimate prin CCOMn [mg O ₂ /L]		Valoarea eficienței de reducere a S.O. exprimate prin CCOMn [%]
		Influent	Efluent	
1	8	3,84	3,20	16,67
2	16	3,44	2,72	20,93
3	24	1,62	1,44	11,11
4	32	2,56	1,68	34,38
<i>Valoarea medie</i>		<i>2,87</i>	<i>2,26</i>	<i>20,77</i>

Tabelul 10.23. Valorile S.O. exprimate prin CCOMn, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 4$ m/h (C_5).

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea S.O. exprimate prin CCOMn [mg O ₂ /L]		Valoarea eficienței de reducere a S.O. exprimate prin CCOMn [%]
		Influent	Efluent	
1	8	3,20	3,12	2,50
2	16	2,00	1,60	20,00
3	24	2,80	2,56	8,57
4	32	1,60	1,36	15,00
<i>Valoarea medie</i>		<i>2,40</i>	<i>2,16</i>	<i>11,52</i>

Variația în timp a substanțelor organice (S.O.) exprimate prin CCOMn, în influentul și efluentul filtrului de zeolit, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru vitezele de filtrare aplicate, corespunzătoare ciclurile de filtrare C_1 , C_4 , C_5 , este prezentată în Figurile 10.19. – 10.21.

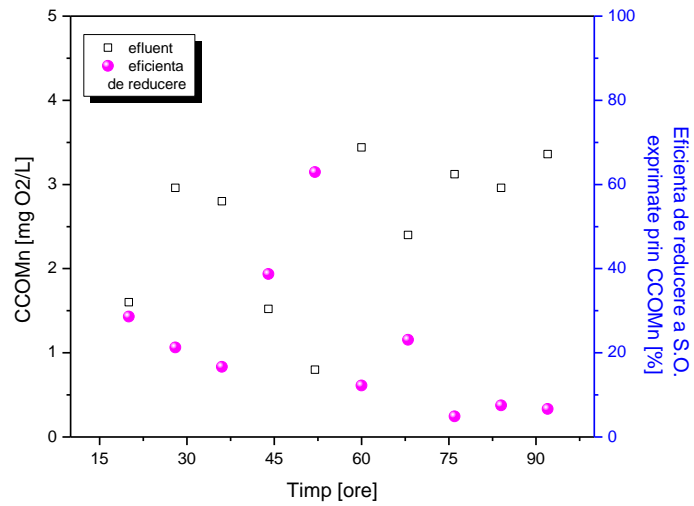


Figura 10.19. Variația în timp a S.O. exprimate prin CCOMn, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 4 \text{ m/h}$ (C_1).

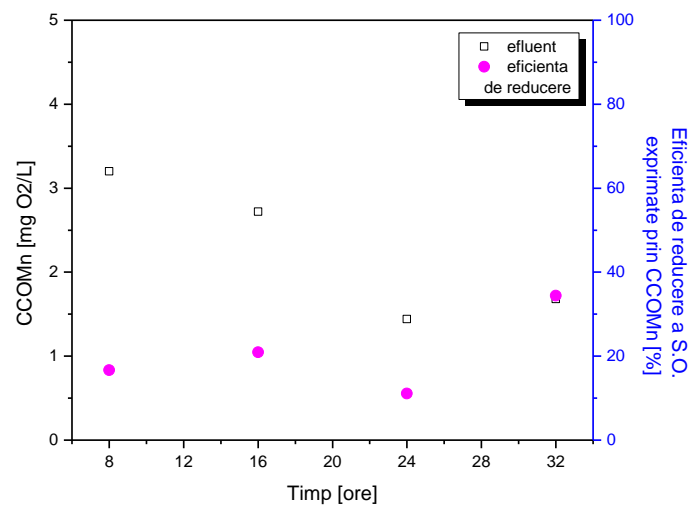


Figura 10.20. Variația în timp a S.O. exprimate prin CCOMn, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 5 \text{ m/h}$ (C_4).

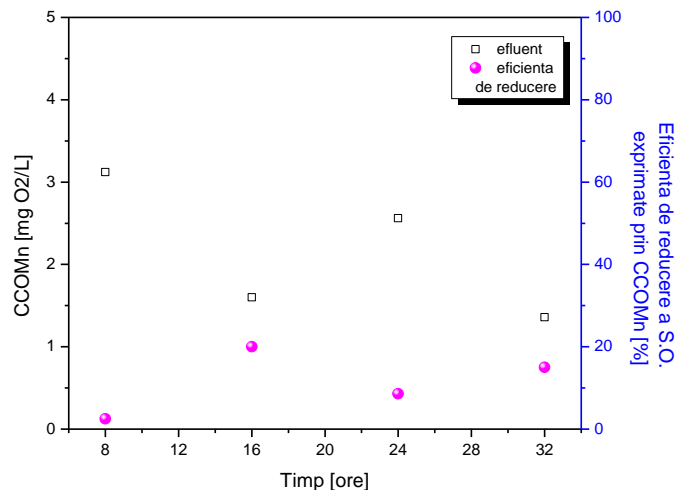


Figura 10.21. Variația în timp a S.O. exprimate prin CCOMn, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru $W = 4$ m/h (C_5).

În ceea ce privește S.O. exprimate prin CCOMn, în urma filtrării pe zeolit cu viteza $W = 4$ m/h (C_1), efluentul a prezentat valori cuprinse în intervalul $0,80 \div 3,44$ mg O₂/L. Eficiența de reducere a fost de $4,88 \div 62,96$ %. Această variație se observă în Figura 10.19.

Din Tabelul 10.20. se observă că, pentru $W = 6$ m/h (C_2), valorile S.O. exprimate prin CCOMn în efluentul filtrului au fost cuprinse în intervalul $2,24 \div 2,80$ mg O₂/L. Valorile eficienței de reducere au variat în intervalul $7,89 \div 12,50$ %.

Pentru $W = 8$ m/h (C_3), valoarea CCOMn în influent, după 8 ore de funcționare, a fost de $1,60$ mg O₂/L, în timp ce efluentul a avut valoarea de $1,04$ mg O₂/L, eficiența de reducere fiind de 35 %. După 16 ore de funcționare, valoarea în influent a fost $0,64$ mg O₂/L, respectiv $0,40$ mg O₂/L în efluent, filtrul prezentând o eficiență de reducere de $37,50$ %. (Tabelul 10.21)

Din Figura 10.20. se observă că în urma filtrării pe zeolit cu $W = 5$ m/h (C_4) a influentului cu valoarea S.O. exprimate prin CCOMn situată în intervalul $1,60 \div 3,20$ mg O₂/L, efluentul a prezentat valori ale $1,44 \div 3,20$ mg O₂/L. Eficiența de reducere a avut valori de $11,11 \div 34,38$ %.

După cum se observă în Figura 10.21., pentru $W = 4$ m/h (C_5), valorile S.O. exprimate prin CCOMn în efluentul filtrului, au fost cuprinse în intervalul $1,36 \div 3,12$ mg O₂/L. Eficiența de reducere a prezentat valori cuprinse în intervalul $2,50 \div 20,00$ %.

Caracteristicile de calitate ale influentului și efluentului filtrului de zeolit în ceea ce privește parametrul CCOMn, pentru toate vitezele de filtrare aplicate sunt prezentate în Figura 10.22.

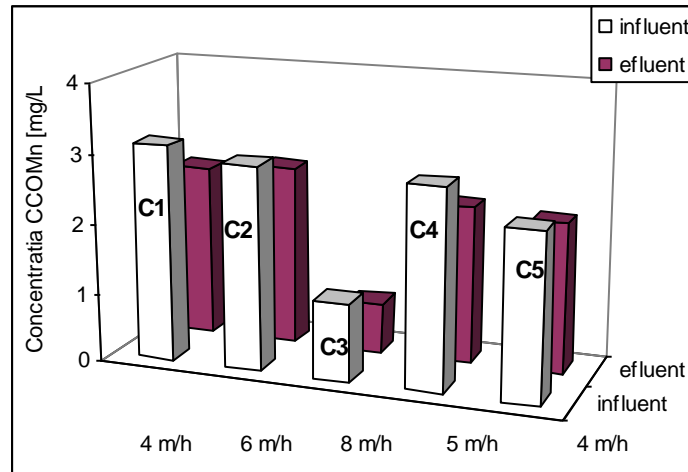


Figura 10.22. Caracteristicile de calitate ale influentului și efluentului filtrului de zeolit pentru toate vitezele de filtrare aplicate (valori medii ale CCOMn).

Eficiențele medii de reducere a S.O. exprimate prin parametrul CCOMn, pentru toate vitezele de filtrare aplicate sunt redată grafic în Figura 10.23.

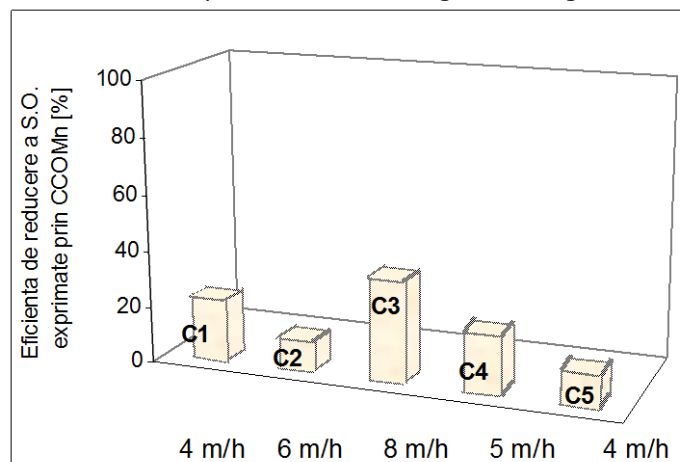


Figura 10.23. Eficiențele medii de reducere ale S.O. exprimate prin CCOMn pentru toate vitezele de filtrare aplicate.

Deși valorile concentrației CCOMn în influentul filtrului au fost situate sub concentrația maximă admisă (5 mg O₂/L) [42], se observă totuși reducerea acestuia în urma filtrării pe zeolit. Valorile medii ale eficienței de reducere a S.O. exprimate prin parametrul CCOMn au fost de 22,26 % pentru W = 4 m/h (C₁), 10,96 % pentru W = 6 m/h (C₂), 36,25 % pentru W = 8 m/h (C₃), 20,77 % pentru W = 5 m/h (C₄), respectiv 11,52 % pentru W = 4 m/h (C₅) (Figura 10.23.).

Spălarea filtrului

Filtrul echipat cu zeolit s-a spălat la finalul fiecărui ciclu de filtrare, corespunzător vitezelor aplicate. Spălarea s-a făcut cu apă în contracurent, asigurând o expandare a stratului filtrant de aproximativ 40 %. Apa utilizată a fost apă potabilă. Durata totală a spălării a fost de 20 minute.

Pentru determinarea turbidității (T), s-au luat probe de apă de spălare la timpul 0 (t_0), după 10 minute (t_1), respectiv după 20 de minute (t_2).

În Tabelul 10.24. sunt prezentate volumul apei filtrate (V_F), volumul apei de spălare (V_{AS}), procentele din volumul apei filtrate folosit pentru spălarea filtrului $V_{AS} = \%V_F$, precum și valorile turbidității apei de spălare la diferiți timpi (t).

Tabelul 10.24. Date privind spălarea filtrului.

V_F [L]	Spălare	V_{AS} [L]	$V_{AS} =$ $\%V_F$	Valoarea turbidității [NTU]		
				t_0	t_1	t_2
1840	1	63	3,42	2961	7,66	2,90
720	2	34	4,72	350	4,62	2,64
640	3	31	4,84	996	25,9	2,64
800	4	37	4,63	1005	18,7	1,99
640	5	30	4,69	360	68,3	2,17

După cum se observă din Tabelul 10.24., volumul apei de spălare, a fost sub 5 % din valoarea totală a apei filtrate, acesta prezentând o valoare redusă.

10.4. Concluzii parțiale

Studiile experimentale au urmărit îmbunătățirea tehnologiei de tratare a apei de suprafață, în vederea potabilizării, prin înlocuirea materialului filtrant utilizat cu precădere în mod convențional (nisip cuarțos), cu zeolitul natural clinoptilolitic indigen. Motivul utilizării zeolitului natural în filtrare se datorează proprietăților remarcabile ale acestuia de schimb ionic și de adsorbție.

În experimente s-a utilizat o instalație pilot de filtrare, echipată cu zeolit natural clinoptilolitic de granulație (0,71÷ 1,4) mm, având un coeficient de neuniformitate cu valoarea 1,23.

Influentul instalației a fost apa decantată preluată din fluxul tehnologic al Stației de Tratare a Apei de Suprafață.

Studiile experimentale s-au desfășurat pentru diferite viteze de filtrare aplicate în proces (4 m/h, 5 m/h, 6 m/h, 8 m/h). Viteza de filtrare de 4 m/h s-a aplicat în două cicluri diferite de filtrare, diferențiate prin calitatea influentului.

În ceea ce privește parametrul turbiditate, se observă că valoarea acestuia în efluentul filtrului corespunde cerințelor impuse de Legea Apei Potabile (5 NTU), pentru toate vitezele de filtrare aplicate. Valorile medii ale eficienței de reducere au fost de 74,96 % pentru $W = 4$ m/h (C_1), 72,72 % pentru $W = 6$ m/h (C_2), 67,54 % pentru $W = 8$ m/h (C_3), 71,01 % în cazul $W = 5$ m/h (C_4), respectiv 66,60 % pentru $W = 4$ m/h (C_5).

Deoarece substanțele organice exprimate prin încărcarea organică, reprezentate prin parametrul a_{254nm} nu sunt standardizate, s-a urmărit doar eficiența de reducere a acestora. Parametru a_{254nm} ne oferă indicații cu privire la prezența și concentrația acizilor organici naturali din apă (fulvici și humici), considerați ca precursori ai trihalometanilor din apă. Eficiența medie de reducere a acestora în

urma procesului de filtrare pentru $W = 4$ m/h (C_1) a fost de 40,07 %, 56,76 % pentru $W = 6$ m/h (C_2), 38,12 % pentru $W = 8$ m/h (C_3), 29,90 % pentru $W = 5$ m/h (C_4), respectiv 43,36 % pentru $W = 4$ m/h (C_5).

Deși valoarea medie a concentrației CCOMn în influent a fost situată sub valoarea maximă admisă de Legea Apei Potabile (5 mgO₂/L), acest parametru a continuat să scadă, asigurând o calitate mai bună a apei. Valorile medii ale eficienței de reducere a S.O. exprimate prin parametrul CCOMn au fost de 22,26 % pentru $W = 4$ m/h (C_1), 10,96 % pentru $W = 6$ m/h (C_2), 36,25 % pentru $W = 8$ m/h (C_3), 20,77 % pentru $W = 5$ m/h (C_4), respectiv 11,52 % pentru $W = 4$ m/h (C_5).

Din cercetările întreprinse, rezultă că principalele avantaje ale utilizării zeolitului natural în procesul de filtrare a apei sunt:

- posibilitatea de creștere a vitezei de filtrare, concomitent cu obținerea unei eficiențe ridicate de reducere a parametrilor urmăriți, în condițiile în care valorile efluentului rezultat sunt conforme cerințelor impuse.
- consum redus al apei de spălare, sub 5% din valoarea totală a apei filtrate.

11. EXPERIMENTĂRI LA SCARĂ PILOT PRIVIND TRATAREA APEI DE SUPRAFAȚĂ, CU AJUTORUL INSTALAȚIEI PILOT DE MICROFILTRARE - ULTRAFILTRARE

11.1. Introducere

Majoritatea comunităților din mediul urban colectează apa din bazine naturale de apă. Apa de râu reprezintă o resursă importantă pentru tratarea în scop potabil. Pentru a atinge condițiile de calitate necesare, în vederea tratării apei se aplică o serie de procedee pentru îndepărtarea substanțelor chimice, organice și a organismelor care pot cauza probleme de sănătate. Alegerea tratamentului aplicat apei în scopul potabilizării depinde de caracteristicile apei, precum și de costurile de operare și întreținere a acestuia [57].

Procedeele de membrană sunt aplicate pentru obținerea apei potabile din ape de suprafață [35, 107].

Pentru aplicarea industrială a membranelor în domeniul tratării apelor, este necesară folosirea modulelor. Astfel, se pot combina diferite membrane pentru a putea produce efectul dorit [117].

Eficiența procesului de tratare a apei cu ajutorul tehnologiilor membranare a făcut posibilă creșterea calității apei potabile distribuite populației rurale [108-111].

Prezentul studiu s-a efectuat în cadrul Stației de Tratare a Apei de Suprafață și a urmărit testarea la scară pilot a procedeeului pe bază de membrane, pentru tratarea apei brute de suprafață provenită din râul Bega, Timișoara. În acest scop, s-a utilizat o instalație pilot de microfiltrare-ultrafiltrare (modul de microfiltrare-ultrafiltrare). Studiul s-a desfășurat în perioada septembrie – octombrie 2007.

Pentru evaluarea performanțelor procesului, s-au urmărit parametrii turbiditate, carbon organic total (TOC), coliformi totali, respectiv absorbanta UV, la lungimea de undă 254 nm (a_{254nm}).

De asemenea, s-au determinat calitatea concentratului și a apei de spălare.

11.2. Materiale, metode și mod de lucru

Pentru studiu a fost utilizată o instalație pilot de microfiltrare-ultrafiltrare (modul de microfiltrare-ultrafiltrare, SCED-06-006, firma PIASA, Engineering and Trading S.A., Spania). Scopul acesteia a fost tratarea apei brute de suprafață, provenită din Râul Bega, Timișoara.

Instalația pilot a fost compusă dintr-un rezervor de stocare și pompaj a apei brute, microfiltraru, ultrafiltraru, rezervor de stocare și pompaj a apei de spălare.

În Figura 11.1. este prezentată schema tehnologică a instalației pilot de microfiltrare-ultrafiltrare utilizată pentru tratarea apei de suprafață, provenită din râul Bega, Timișoara.

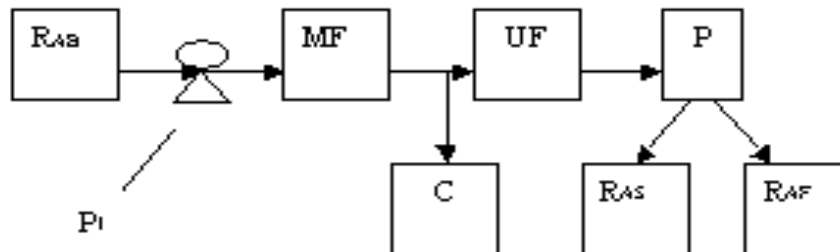


Figura 11.1. Schema tehnologică a instalației pilot de microfiltrare-ultrafiltrare utilizată pentru tratarea apei de suprafață provenită din râul Bega, Timișoara, pentru un debit de filtrare de 200 L/h .

R_{AB} - rezervor de apă brută; R_{AF} - rezervor de apă filtrată; R_{AS} - rezervor de apă de spălare; P_1 - pompă; MF -microfiltru; UF - ultrafiltru; P - permeat; C - concentrat.

Instalația pilot a funcționat în regim continuu, operarea acesteia fiind automată. Aceasta a fost prevăzută cu un ecran principal (PLC) prin care s-a oferit acces la toate procesele derulate. S-a lucrat pentru două situații, diferențiate prin durata de operare a procesului de microfiltrare-ultrafiltrare până la spălarea membranei. Duratele aplicate au fost 30 minute (t_{30}), respectiv 90 minute (t_{90}). Acest parametru a fost configurabil în PLC.

Apa brută a fost preluată din rezervorul de stocare (R_{AB}) cu ajutorul pompei P_1 (pompă PRINZE model CK 50 III 220/380 V cu o capacitate de 600 l/h), fiind trecută cu un debit de 200 L/h prin microfiltru (MF) (filtru de cartușe spiralate model CA-0804-04, de 50 de microni), apoi printr-o membrană cu ultrafiltrare tangențială (UF) TRIHIGH de tip Hallow Fiber, model CLN4000So (30-50 Kdalton). Din instalație, apa a rezultat sub formă de permeat (P), respectiv concentrat (C). O parte din apa filtrată (permeat, P) a fost acumulată în rezervorul de spălare (R_{AS}), prevăzut cu plutitor, restul trecând în rezervorul de stocare ca apă filtrată (R_{AF}).

Spălarea a fost divizată în trei părți: drenaj cu aer, presurizare (aer cu presiunea de 1 bar), spălare cu apă în contracurent (pentru spălare s-a folosit apă rezultată în urma procesului de tratare). Obiectivul acestei operațiuni a fost evitarea colmatării membranelor prin acumulare de coloizi pe suprafața acestora și s-a efectuat automat, la intervale de timp configurabile în PLC.

Pentru a determina eficiența procesului de tratare s-au făcut analize ale influentului (apa brută) și efluentului (permeat) pentru parametrii turbiditate (Turbidimetru HATCH 2100 N, Germania), coliformi totali (STAS 3001-91) [273], carbon organic total, TOC (Analizor TOC-V CPH, Shimadzu), respectiv absorbanta UV la 254 nm (a_{254nm}) (Spectrofotometru UV/VIZ, Jasco V 530).

11.3. Rezultate și discuții

Instalația pilot a operat în două situații diferențiate prin durata de funcționare a operației de filtrare până la spălarea membranelor (t_{30} și t_{90}).

Valorile obținute în urma tratării apei au fost comparate cu valorile maxime admise de Legea Apei Potabile 311/2004 (5 NTU pentru turbiditate, zero pentru coliformi totali, nici o modificare anormală în cazul carbonului organic total) [42].

Rezultatele obținute pentru ambele situații experimentate sunt prezentate în Tabelele 11.1.- 11.9. și Figurile 11.2.- 11.7.

Turbiditatea este cauzată de materiile în suspensie sau impuritățile care interferă cu claritatea apei [44]. Importanța eliminării acesteia prin procesul de filtrare este accentuată, datorită microorganismelor rezistente la dezinfecție, precum *Giardia* și *Cryptosporidium*. Aceasta, deoarece există o relație apropiată între îndepărtarea microorganismelor și turbiditate [274].

În Tabelele 11.1. și 11.2. sunt prezentate valorile turbidității în apa brută și permeat, respectiv ale eficienței de reducere a acesteia, pentru t_{30} și t_{90} .

Tabelul 11.1. Valorile turbidității, respectiv ale eficienței de reducere a acesteia, pentru t_{30} .

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea turbidității [NTU]		Eficiența de reducere a turbidității [%]
		Apă brută	Permeat	
1	2	5,32	0,23	95,70
2	7	5,20	0,40	93,13
3	10	5,68	0,32	94,37
4	24	5,00	0,30	93,79
5	26	4,84	0,23	95,25
6	28	5,00	0,30	93,75
7	30	5,00	0,42	91,60
8	32	4,90	0,30	94,05
9	34	4,92	0,33	93,29
10	48	4,80	0,40	91,72
11	50	4,70	0,38	91,91
12	56	4,10	0,10	96,39
13	58	4,47	0,14	96,82
14	72	4,60	0,20	95,69
15	74	4,85	0,34	92,99
16	76	4,30	0,50	89,12
17	78	3,55	0,28	92,11
18	80	4,00	0,30	91,39
19	82	4,33	0,31	92,84
20	96	6,40	0,80	87,42
21	98	6,36	0,47	92,61
22	100	6,40	0,20	96,31
23	102	5,49	0,29	94,72
24	106	5,59	0,21	96,26
25	120	4,84	0,26	94,63
26	122	5,70	0,21	96,32
27	124	4,70	0,27	94,26
28	126	4,99	0,37	92,59
29	128	5,65	0,24	95,75
30	130	5,55	0,20	96,40
31	144	10,00	0,23	97,70
32	146	10,00	0,20	98,00
33	148	8,22	0,42	94,89
34	150	8,02	0,43	94,64
35	152	7,90	0,24	96,96

Tabel 11.1. (continuare)

36	154	8,31	0,32	96,15
37	168	9,50	0,30	96,84
38	170	12,00	0,27	97,75
39	172	12,30	0,28	97,72
40	174	14,00	0,32	97,71
41	176	15,40	0,69	95,52
42	178	15,30	0,42	97,25
43	192	12,60	0,28	97,75
44	194	12,60	0,28	97,79
45	196	12,00	0,29	97,61
46	198	11,00	0,28	97,46
47	200	12,00	0,32	97,33
48	202	11,00	0,63	94,27
49	216	9,70	0,30	97,22
50	218	9,97	0,29	97,09
51	220	9,40	0,70	92,97
52	222	9,30	0,38	95,88
53	224	10,00	0,90	90,95
54	226	9,59	0,50	94,75
55	240	7,60	0,55	92,76
56	242	7,40	0,56	92,43
57	244	7,20	0,65	90,97
58	246	6,60	0,54	91,82
59	248	7,40	0,50	92,68
60	250	6,71	0,54	91,92
61	264	6,60	0,50	91,82
62	266	6,60	0,54	91,82
63	268	5,70	0,50	90,70
64	270	7,08	0,82	88,42
65	272	5,25	0,25	95,24
66	274	6,80	0,91	86,62
67	288	7,50	0,50	92,93
68	290	9,00	0,52	94,22
69	292	8,50	0,50	93,80
70	294	8,75	0,50	94,25
71	296	10,40	0,90	91,26
72	298	11,40	0,61	94,69
73	312	10,50	0,62	94,10
74	314	10,30	0,58	94,37
75	316	11,30	0,60	95,04
76	318	10,20	0,32	96,83
77	320	10,60	0,50	94,87
78	322	10,90	0,55	94,95
79	336	19,30	0,50	97,49
80	338	17,00	0,68	95,99
81	340	16,40	0,50	96,78
82	342	15,30	0,86	94,38
83	344	14,90	0,60	95,70

Tabel 11.1. (continuare)

84	346	17,50	0,66	96,23
85	360	18,00	0,90	94,87
86	362	15,80	0,63	95,99
87	364	13,50	0,90	93,07
88	366	13,10	0,88	93,27
89	368	13,20	1,40	89,17
90	370	12,00	0,98	91,83
91	384	10,30	1,10	89,03
92	386	9,10	1,68	81,54
93	388	9,80	0,50	94,90
94	390	8,00	0,60	92,50
95	392	7,70	0,60	92,86
96	394	7,10	0,90	87,32
97	408	7,10	0,70	90,86
98	410	7,00	0,67	90,43
99	412	7,80	0,40	95,51
100	414	7,36	0,45	93,89
101	416	6,80	0,40	94,85
102	418	5,81	0,55	90,53
103	432	6,58	2,14	67,48
104	434	5,10	0,61	88,04
<i>Valoarea medie</i>		<i>8,68</i>	<i>0,51</i>	<i>93,64</i>

Tabelul 11.2. Valorile turbidității, respectiv ale eficienței de reducere a acesteia, pentru t_{90} .

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea turbidității [NTU]		Eficiența de reducere a turbidității [%]
		Apă brută	Permeat	
1	165,5	4,99	0,70	85,97
2	167	5,42	1,16	78,60
3	168,5	3,40	1,30	61,76
4	170	3,13	0,530	83,07
5	171,5	5,50	0,80	85,18
6	186,5	4,35	0,920	78,85
7	188	4,80	0,90	82,08
8	189,5	4,90	1,000	79,59
9	191	5,50	0,70	87,25
10	192,5	5,51	0,740	86,57
11	194	4,60	0,70	84,35
12	195,5	4,60	0,70	84,62
13	210,5	5,70	0,80	85,66
14	212	6,10	0,80	87,07
15	213,5	5,60	1,10	81,14
16	215	6,60	1,20	81,07
17	216,5	5,70	1,40	75,44
18	218	5,80	1,10	81,03
19	219,5	5,50	2,30	57,80
20	233,5	6,60	0,90	85,82
21	235	6,30	0,90	84,98

Tabel 11.2. (continuare)

22	236,5	6,20	0,90	85,16
23	238	5,90	0,90	84,41
24	239,5	5,50	0,90	83,09
25	241	5,60	1,10	80,46
26	242,5	5,30	0,80	84,24
27	258	6,10	1,10	81,88
28	259,5	6,20	1,10	82,42
29	261	4,90	0,90	81,87
30	262,5	5,20	1,00	80,96
31	264	5,60	1,10	80,71
32	265,5	5,40	0,90	83,33
33	267	5,50	1,00	81,64
34	282	5,30	0,90	82,29
35	283,5	5,20	1,00	81,64
36	285	5,30	1,00	81,51
37	286,5	5,70	1,20	78,42
38	288	3,00	0,60	80,00
39	289,5	5,20	1,00	81,20
40	291	5,30	1,10	80,19
41	304,5	5,40	1,20	77,90
42	306	4,00	1,10	73,07
43	307,5	4,90	1,00	79,39
44	309	5,60	1,00	82,50
45	310,5	5,50	1,00	81,45
46	312	5,40	1,10	79,63
47	313,5	5,60	2,10	61,96
48	326	14,60	2,10	85,34
49	327,5	12,10	3,70	69,34
50	329	16,20	2,30	85,68
51	330,5	14,20	2,40	82,89
52	332	14,00	2,30	83,57
53	333,5	13,50	2,20	83,56
54	335	12,70	2,40	81,50
<i>Valoarea medie</i>		<i>6,42</i>	<i>1,20</i>	<i>80,76</i>

Figurile 11.2. și 11.3. prezintă variația în timp a turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru t_{30} și t_{90} .

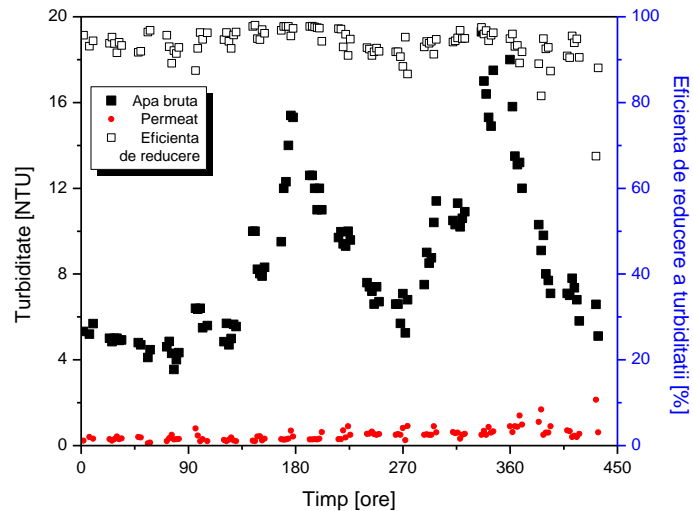


Figura 11.2. Variația în timp a turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru t_{30}

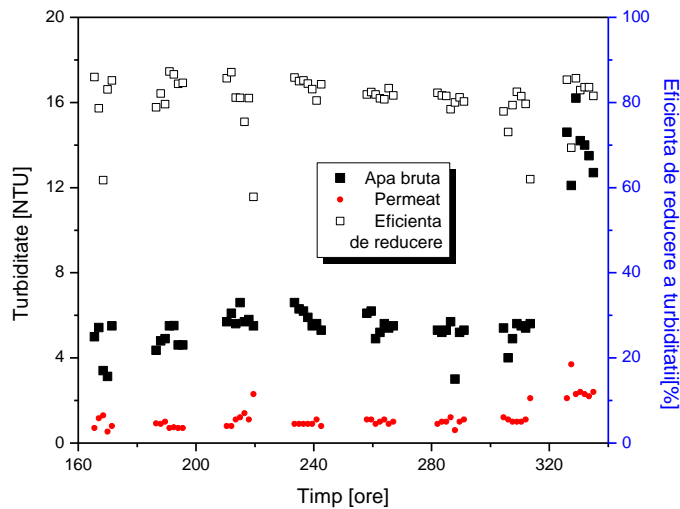


Figura 11.3. Variația în timp a turbidității, respectiv a eficienței de reducere a acesteia, pentru t_{90}

După cum se observă în Figura 11.2., pentru t_{30} , pentru valori ale apei brute cuprinse în intervalul $3,55 \div 19,30$ NTU, valorile turbidității permeatului au fost de $0,10 \div 2,14$ NTU, situându-se sub valoare maximă admisă. Eficiența de reducere a turbidității a variat între 67,48 și 98,00 %.

În cazul t_{90} , pentru valori ale turbidității apei brute cuprinse în intervalul $3,00 \div 16,20$ NTU, valoarea turbidității permeatului a variat între 0,53 și 3,70 NTU,

îndeplinind condițiile de calitate impuse. Eficiența de reducere a turbidității a variat între 57,80 și 87,25 %. Această variație se observă în Figura 11.3.

Figura 11.4. prezintă comparativ caracteristicile de calitate ale apei brute și permeatului pentru parametrul turbiditate (reprezentarea valorilor medii).

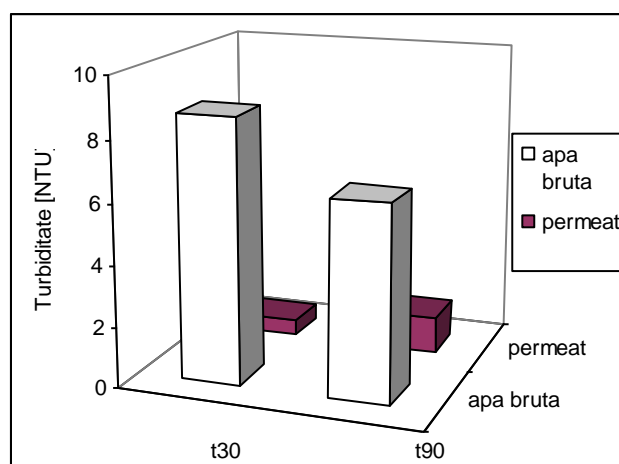


Figura 11.4. Caracteristici de calitate ale apei brute și permeatului în ceea ce privește parametrul turbiditate.

Din Figura 11.4. se observă că în ceea ce privește reducerea turbidității apei, prin aplicarea procedurii de filtrare pe membrane, rezultatele obținute în cazul ambelor situații experimentate (t_{30} și t_{90}), au prezentat valori care se situează sub limita maximă impusă (5 NTU) [276, 277].

Substanțele organice conținute în apă pot afecta gustul și mirosul acesteia și pot genera produși secundari prin reacția cu dezinfectanții utilizați în procesul de tratare a apei [275].

S-a urmărit variația încărcării organice din apă prin analize ale parametrilor globali carbon organic total (TOC) și absorbanta UV la lungimea de undă 254 nm (a_{254nm}). S-a ales citirea la această lungime de undă, deoarece este specifică compușilor organici naturali din apă (acizi humici și fulvici).

Valorile încărcării organice exprimate prin parametrul global carbon organic total (TOC) sunt prezentate în tabelele 11.3. și 11.4., precum și eficiența de reducere a acestuia, pentru cele două situații studiate (t_{30} și t_{90}).

Tabelul 11.3. Valorile TOC, respectiv ale eficienței de reducere a acestuia, pentru t_{30} .

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea TOC [mgC/L]		Eficiența de reducere a TOC [%]
		Apă brută	Permeat	
1	98	1,79	1,50	16,20
2	124	1,91	1,51	20,94
3	148	1,80	1,49	17,22
4	196	2,25	1,77	21,33
5	220	2,21	1,81	18,10
6	244	2,10	1,61	23,33
7	268	1,68	1,38	17,86

Tabelul 11.3. (continuare)

8	292	1,83	1,57	14,21
9	316	2,09	1,62	22,49
10	388	2,38	1,99	16,39
11	412	2,21	1,67	24,43
12	434	2,18	1,64	24,77
<i>Valoarea medie</i>		<i>2,04</i>	<i>1,63</i>	<i>19,77</i>

Tabelul 11.4. Valorile TOC, respectiv a eficienței de reducere a acestuia, pentru t_{90} .

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea TOC [mgC/L]		Eficiența de reducere a TOC [%]
		Apă brută	Permeat	
1	188	2,16	1,63	24,54
2	212	1,87	1,65	11,76
3	259.5	1,97	1,63	17,26
4	282	2,04	1,38	32,35
5	304.5	1,80	1,44	20,00
<i>Valoarea medie</i>		<i>1,97</i>	<i>1,55</i>	<i>21,18</i>

Pe baza datelor experimentale prezentate în Tabelele 11.3. și 11.4. s-a reprezentat grafic variația în timp a TOC, respectiv eficiența de reducere a acestuia, pentru t_{30} și t_{90} (Figurile 11.5. și 11.6.).

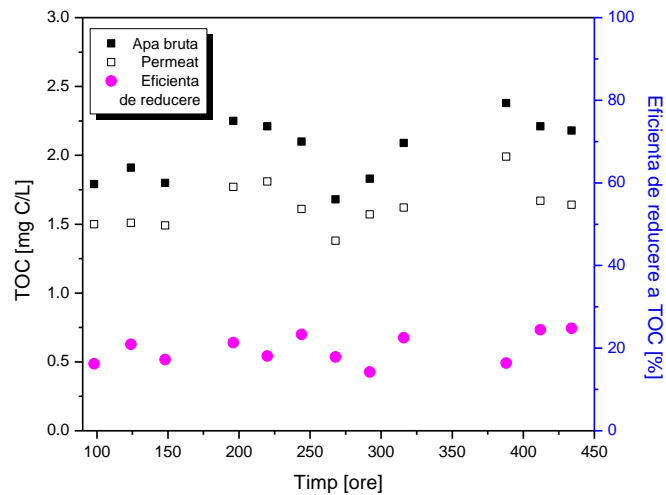


Figura 11.5. Variația în timp a încărcării organice exprimate prin TOC, respectiv a eficienței de reducere a acestuia, pentru t_{30}

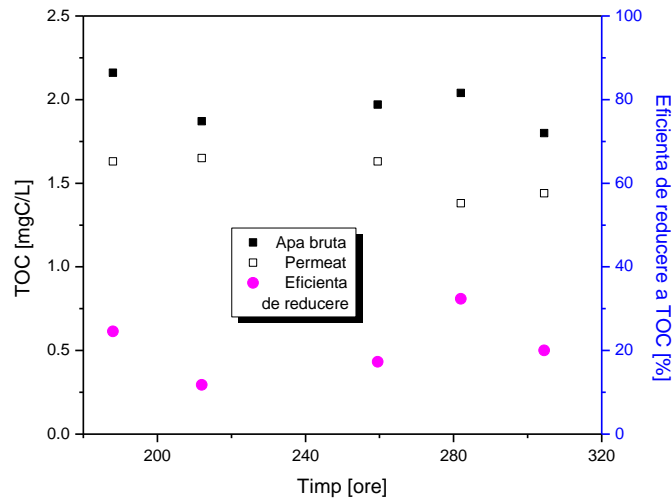


Figura 11.6. Variația în timp a TOC, respectiv a eficienței de reducere a acestuia pentru, pentru t_{90}

Din Figura 11.5., se observă că aplicarea procedurii de filtrare pe membrane pentru tratarea apei brute de suprafață, cu valori ale TOC de $1,68 \div 2,38$ mgC/L, a condus la valori ale acestui parametru în permeat, cuprinse în intervalul $1,38 \div 1,99$ mgC/L, neobservându-se nici o modificare semnificativă. Eficiența de reducere a TOC-ului a variat între 14,21 și 24,77 %. Aceste rezultate s-au obținut pentru t_{30} .

Rezultate asemănătoare s-au obținut și în cazul creșterii duratei de funcționare a operației de filtrare până la spălarea membranei la 90 de minute (t_{90}). Astfel, pentru valori ale TOC în apa brută cuprinse în intervalul $1,80 \div 2,16$ mgC/L, valorile acestuia în permeat au fost de $1,38 \div 1,65$ mgC/L. Eficiența de reducere a TOC a variat între 11,76 și 32,35 %. (Figura 11.6.).

Caracteristicile de calitate ale apei brute și permeatului în ceea ce privește parametrul TOC sunt prezentate grafic în Figura 11.7.

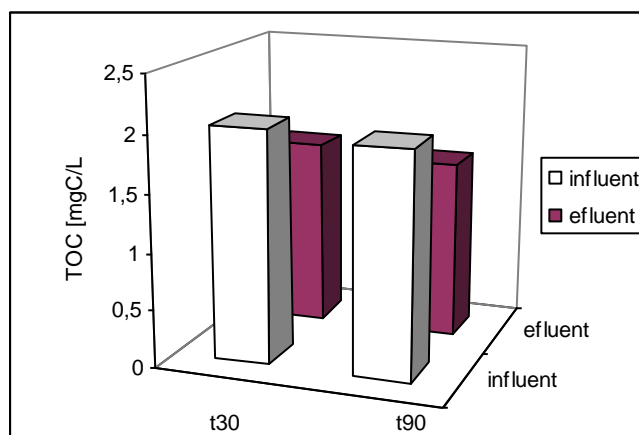


Figura 11.7. Caracteristici de calitate ale apei brute și permeatului în ceea ce privește parametrul TOC.

Pentru ambele situații experimentate, se observă că încărcarea organică exprimată prin parametrul global TOC, nu prezintă modificări semnificative în urma tratării apei (Figura 11.7.) [276].

Tabelul 11.5. prezintă rezultatele obținute în urma determinării încărcării organice exprimate prin absorbanta UV la 254 nm ($a_{254\text{ nm}}$), respectiv eficiența de reducere a acestora, pentru t_{30} și t_{90} .

Tabelul 11.5. Rezultatele analizei parametrului absorbanta UV la 254 nm ($a_{254\text{ nm}}$).

Durata de operare a procesului de filtrare până la spălarea membranei (T)	Ore de funcționare	Valoarea substanțelor organice exprimate prin $a_{254\text{ nm}}$		Eficiența de reducere [%]
		Apă brută	Permeat	
t_{30}	394	0,1458	0,0884	39,37
	418	0,1553	0,0744	52,09
t_{90}	30	0,0921	0,0620	32,68
	54	0,0978	0,0665	32,00
	78	0,1511	0,1348	10,79
	102	0,1849	0,1163	37,10

Pe baza rezultatelor obținute în urma determinării conținutului de substanțe organice exprimate prin $a_{254\text{ nm}}$ din apa brută și permeat (Tabelul 11.5.), se observă că eficiența de reducere a acestora este mai mare în cazul t_{30} . Se constată că pentru un timp de funcționare mai mare al operației de filtrare are loc o îmbăcsire mai accentuată a membranei, ceea ce conduce la o eficiență de reducere mai scăzută a substanțelor organice exprimate prin $a_{254\text{ nm}}$.

Prezența bacteriilor coliforme în sistemul de distribuție indică vulnerabilitatea acestuia la contaminare sau poate conduce la reviviscența acestora [278], motiv pentru care în cercetările noastre experimentale s-a urmărit acest indicator bacteriologic de calitate.

În Tabelele 11.6. și 11.7. sunt prezentate valorile coliformilor totali în apa brută și permeat, respectiv ale eficienței de reducere a acestuia, pentru t_{30} și t_{90} .

Tabelul 11.6. Valorile indicatorului bacteriologic coliformi totali, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru t_{30} .

Nr. Crt.	Timp [ore]	Valoarea coliformilor totali [nr./100cmc]		Eficiența de reducere a coliformilor totali [%]
		Apă brută	Permeat	
1	98	34800,00	16090,00	53,76
2	124	54200,00	3480,00	93,58
3	148	91800,00	1609,00	98,25
4	196	9180,00	542,00	94,10
5	220	34800,00	130,00	99,63
6	244	16090,00	918,00	94,29
7	268	22100,00	172,00	99,22
8	292	16090,00	542,00	96,63
9	316	34800,00	348,00	99,00
10	364	10900,00	542,00	95,03
11	388	9180,00	240,00	97,39
12	412	3480,00	1609,00	53,76
13	434	17200,00	1090,00	93,66
<i>Valoarea medie</i>		<i>27278,46</i>	<i>2100,92</i>	<i>89,87</i>

Tabelul 11.7. Valorile indicatorului bacteriologic coliformi totali, respectiv eficiențele de reducere a acestora, pentru t_{90} .

Nr. crt.	Timp [ore]	Valoarea coliformilor totali [nr./100cmc]		Eficiența de reducere a coliformilor totali [%]
		Apă brută	Permeat	
1	188	10900,00	542,00	95,03
2	212	10900,00	1609,00	85,24
3	282	5420,00	3480,00	35,79
4	304.5	5420,00	918,00	83,06
5	327.5	5420,00	2210,00	59,23
<i>Valoarea medie</i>		<i>7612,00</i>	<i>1751,80</i>	<i>71,67</i>

Figurile 11.8. și 11.9. prezintă variația în timp a coliformilor totali, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru t_{30} și t_{90} .

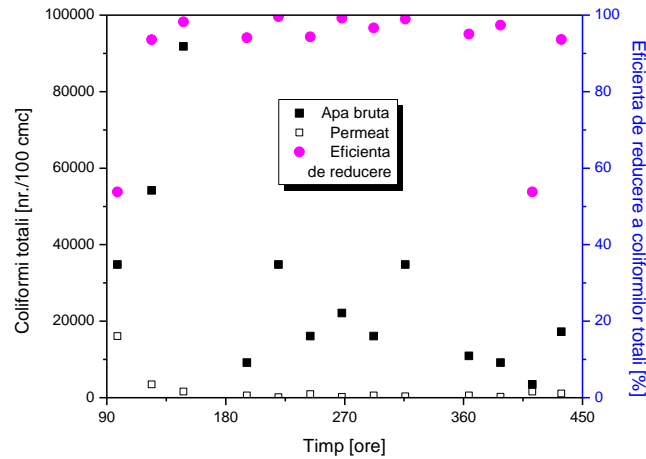


Figura 11.8. Variația în timp a coliformilor totali, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru t_{30}

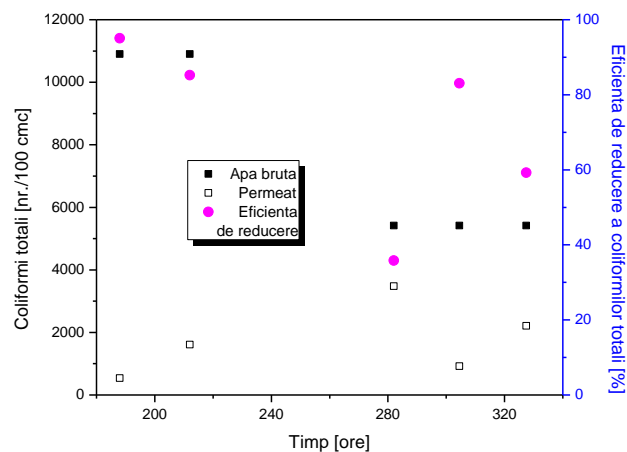


Figura 11.9. Variația în timp a coliformilor totali, respectiv a eficienței de reducere a acestora, pentru t_{90}

După cum se observă în Figura 11.8., în cazul t_{30} , pentru valori ale coliformilor totali în apa brută de 3480,00 ÷ 91800,00 nr./100 cmc, permeatul a avut valori cuprinse în intervalul 3480,00 ÷ 91800,00 nr./100 cmc, necorespunzând cu valoarea de zero cerută. Eficiența de reducere a coliformilor totali a variat între 53,76 și 99,63 %.

Pentru valori ale coliformilor totali în apa brută cuprinse în intervalul 5420,00 ÷ 10900,00 nr./100cmc, după aplicarea procedurii de filtrare pe membrane, valorile acestora în permeat au variat între 542,00 și 3480,00 nr./100cmc, neîndeplinind condițiile de calitate impuse. Eficiența de reducere a variat între 35,79 și 95,03 %. Aceste valori s-au obținut pentru t_{90} . Reprezentarea grafică a acestei variații este redată în Figura 11.9.

Caracteristicile de calitate ale apei brute și permeatului în ceea ce privește indicatorul bacteriologic de calitate coliformii totali sunt prezentate în Figura 11.10.

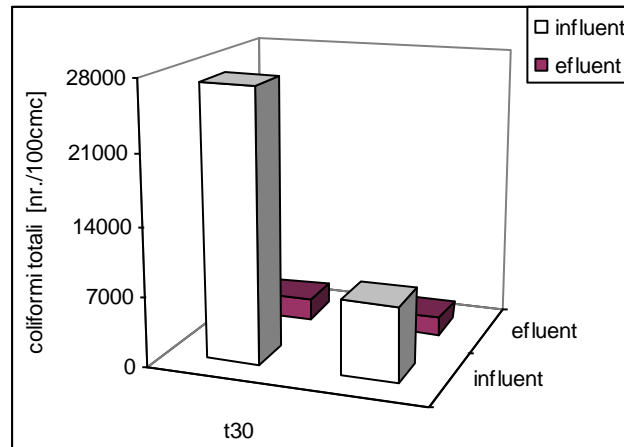


Figura 11.10. Caracteristici de calitate ale apei brute și permeatului în ceea ce privește indicatorul bacteriologic coliformii totali.

Din Figura 11.10. se observă că, indiferent de timpul de funcționare al operației de filtrare până la spălarea membranei, calitatea bacteriologică a apei tratate nu corespunde cerințelor impuse [276, 277].

Eficiențele medii de reducere ale parametrilor urmăriți pentru ambele situații studiate sunt reprezentate grafic în Figura 11.11.

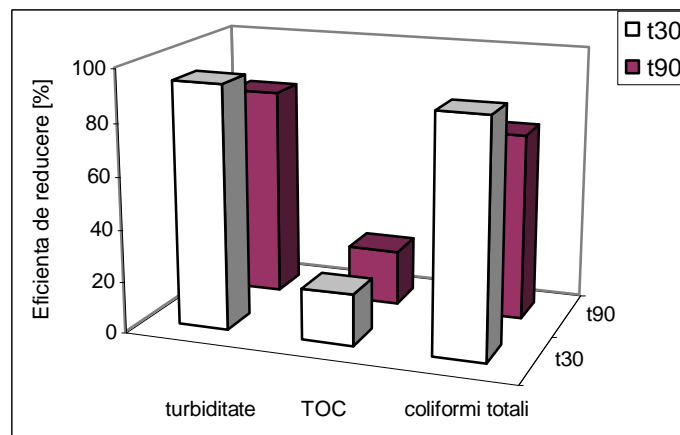


Figura 11.11 Eficiențele medii de reducere a parametrilor urmăriți, t_{30} și t_{90} .

După cum se observă din figura 11.11., eficiențele medii de reducere pentru parametri urmăriți sunt mai ridicate în cazul t_{30} .

11.3.1. Evaluarea calității concentratului și a apei de spălare

În Tabelul 11.8. sunt prezentate rezultatele analizei concentratului pentru ambele situații experimentate (t_{30} și t_{90}).

Tabelul 11.8. Rezultatele analizei concentratului.

Nr. crt.	Parametrul	Valoarea / ore de funcționare	
		t_{30}	t_{90}
1	Turbiditate [NTU]	8,65 / 220	10,60 / 282
		11,3 / 338	
		7,72 / 388	
2	TOC [mg C/L]	2,36 / 220	1,82 / 282
		2,84 / 388	
		0,17 / 388	
3	Coliformi totali [nr./100 cmc]	26000 / 220	-
		4600 / 388	
4	Absorbanța UV 254 nm	0,1578 / 394	0,1025 / 54

Din Tabelul 11.8., se observă că valoarea concentratului prezintă aproximativ același ordin de mărime pentru ambele durate de funcționare a operației de filtrare luate în studiu.

Menținerea parametrilor de performanță ai membranelor impune ca regenerarea acestora să se facă la anumite intervale de timp, pentru a înlătura depozitele formate la suprafață sau în porii acestora [35].

Spălarea s-a realizat cu permeat (în contracurent cu fluxul de alimentare), la presiune mai mare decât cea de operare, pentru a realiza dizlocarea depozitelor de la suprafața membranei.

Tabelul 11.9. prezintă rezultatele analizei apei de spălare pentru ambele situații experimentate (t_{30} și t_{90}).

Tabelul 11.9. Rezultatele analizei apei de spălare.

Nr. crt.	Parametrul	Valoarea/ore de funcționare	
		t_{30}	t_{90}
1	Turbiditate [NTU]	276/ 115,5	320/ 282
3	TOC [mg C/L]	10,64 / 115,5	19,42 /282

Pentru ambele situații studiate experimental, apa de spălare a fost prelevată pentru analiză după al treilea ciclu de funcționare.

11.4. Concluzii parțiale

Studiile au fost efectuate pe o instalație pilot de microfiltrare-ultrafiltrare (modul de microfiltrare-ultrafiltrare), pentru tratarea apei de suprafață în scop potabil. Ca influent al instalației a fost utilizată apă brută provenită din râul Bega, Timișoara.

S-au experimentat două situații, diferențiate prin durata de funcționare a operației de filtrare până la spălarea membranei (30 de minute - t_{30} și 90 de minute - t_{90}).

În urma determinării calității apei după aplicarea procedurii de microfiltrare-ultrafiltrare, pentru ambele situații luate în studiu, se observă că rezultatele obținute în urma analizei efluentului au prezentat o calitate fizico-chimică bună.

Valorile turbidității efluentului s-au încadrat în cerințele impuse de Legea Apei Potabile 311/2004. Media eficienței de reducere a acestui parametru a fost de 93,64 % pentru t_{30} , respectiv 80,76 % în cazul t_{90} .

În ceea ce privește parametru TOC, nu s-a observat nici o modificare semnificativă a valorilor acestuia în urma aplicării procedurii de tratare. Eficiențele de reducere a acestui parametru au avut valoarea medie de 19,77 % în cazul t_{30} , respectiv 21,18 % în cazul t_{90} .

Din punct de vedere bacteriologic, calitatea apei obținută prin aplicarea acestui procedeu nu a îndeplinit condițiile prevăzute în Legea Apei Potabile 311/2004, valoarea medie a eficienței de reducere a coliformilor totali fiind de 89,87 % în cazul t_{30} , respectiv 71,67 % în cazul t_{90} .

Luând în considerare rezultatele obținute, se poate concluziona că prin utilizarea instalației pilot de microfiltrare-ultrafiltrare pentru tratarea apei de suprafață în scop potabil, calitatea apei tratate corespunde cerințelor din punct de vedere fizico-chimic, dar este necesară introducerea unei trepte de dezinfecție, din cauza prezenței coliformilor.

12. TEHNOLOGII PROPUSE PENTRU TRATAREA APEI ÎN SCOP POTABIL

Potențialii beneficiari ai tehnologiilor de tratare a apei în scop potabil sunt operatorii de Apă – Canal, autoritățile locale din mediul urban și rural, precum și persoane fizice. O apă de slabă calitate poate crea probleme de sănătate consumatorilor. De aceea este necesară tratarea acesteia până la concentrații care să nu pericliteze starea de sănătate a acestora.

Cercetările s-au axat pe realizarea de modele experimentale de tratarea a apei în scop potabil, prin aplicarea unor tehnologii care să satisfacă cerințele de calitate impuse de Legea Apei Potabile 311/2004.

12.1. Tehnologii propuse pentru tratarea în scop potabil a apei subterane

În scopul obținerii unor tehnologii care să satisfacă cerințele de calitate a apei potabile obținută prin tratarea apei brute subterane, s-au făcut teste pe instalații pilot. Evaluarea performanțelor acestora s-a făcut în funcție de calitatea apei tratate, din punct de vedere a parametrilor specifici acesteia.

Schema instalației pilot testată a constat în două trepte de filtrare pe zeolit de diferite granulații (1-5 mm, respectiv 0,4-1,6 mm), și o treaptă intermediară de oxidare cu bioxid de clor. Instalația pilot a fost cuplată la treapta de aerare din fluxul tehnologic convențional, astfel că influentul a fost apa aerată. Apa tratată a fost caracterizată din punct de vedere a parametrilor specifici (fier, mangan și amoniu).

Instalația pilot testată poate fi încadrată în tehnologia de tratare a apei brute subterane, între etapa de aerare și etapa de dezinfecție finală. Tehnologia propusă pentru tratarea apei subterane este reprezentată în Figura 12.2. Figura 12.1. prezintă schema tehnologică convențională de tratare a apei subterane.

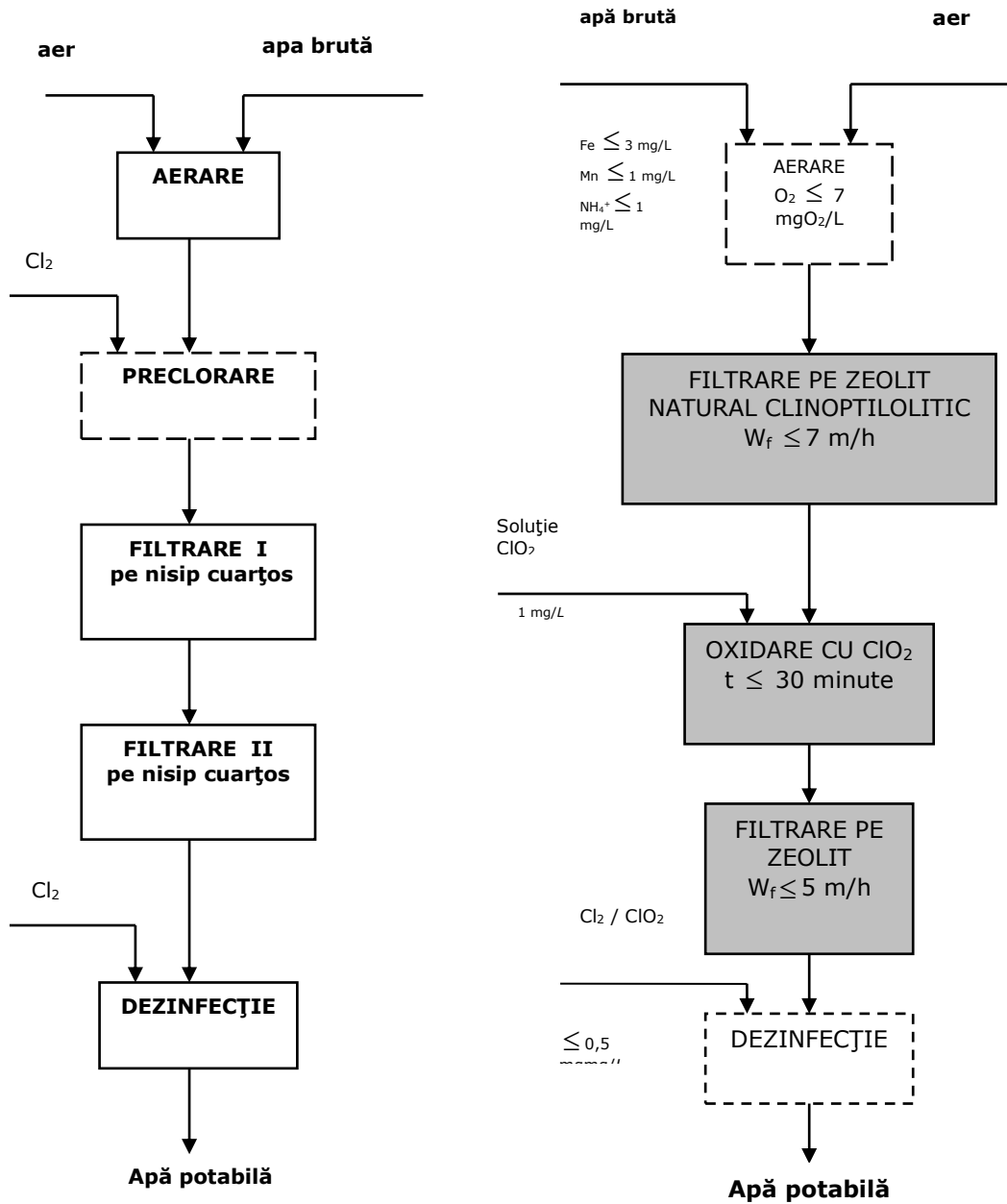


Figura 12.1. Schema tehnologică convențională de tratare a apei subterane

Figura 12.2. Schema tehnologică propusă pentru tratarea apei subterane

12.2. Tehnologii propuse pentru tratarea în scop potabil a apei de suprafață

În vederea găsirii unor tehnologii noi, care să permită obținerea unei ape potabile de calitate corespunzătoare cerințelor, s-au testat performanțele procedurii de filtrare pe membrane. În acest scop, s-a utilizat o instalație pilot compusă dintr-un microfiltru și un ultrafiltru. Studiile au fost realizate pe apă brută de suprafață, provenită din râul Bega, din Timișoara. Evaluarea performanțelor procedurii aplicat s-a făcut în funcție de calitatea apei tratate, din punct de vedere a parametrilor turbiditate, TOC, respectiv coliformi totali.

S-a testat de asemenea eficiența filtrării pe zeolit natural clinoptilolitic indigen a apei decantate provenite din fluxul tehnologic al Stației de tratare a apei de suprafață.

12.2.1. Scheme tehnologice propuse pentru tratarea apei de suprafață în scop potabil

Zeolitul natural clinoptilolitic poate fi utilizat ca material filtrant în tehnologia de tratare a apei de suprafață în scop potabil. Schema tehnologică propusă este prezentată în figura 12.4.

Filtrarea pe membrane a apei de suprafață cu ajutorul modulului automatizat (MF/UF) echipat cu modul de microfiltrare (membrane spiralate 50 μ m) și modul de ultrafiltrare (membrană de ultrafiltrare tangențială tip "hollow fiber", 50 kDa). Instalația poate reprezenta o alternativă pentru tratarea în scop potabil a apei de suprafață cu încărcare bacteriologică mai mică de 12000 Coliformi totali/100 mL, dacă este urmată de o etapă de dezinfecție. Această tehnologie se pretează mai ales în comunitățile rurale, unde numărul de consumatori este mai redus. Schema acestei tehnologii propuse este prezentată în figura 12.5. Pentru a face paralelă cu tehnologia convențională de tratare a apei de suprafață, schema acesteia este prezentată în figura 12.3.

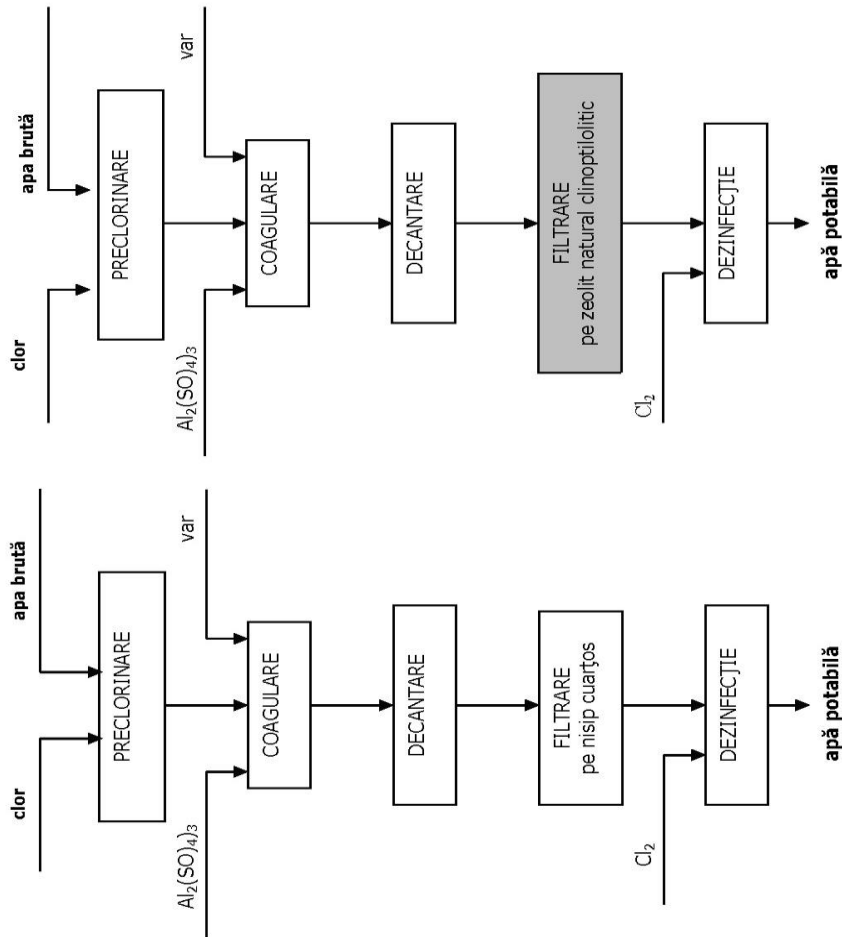


Figura 12.3. Schema tehnologică convențională de tratare a apei de suprafață

Figura 12.4. Schema tehnologică propusă pentru tratarea apei de suprafață

Figura 12.5. Schema tehnologică propusă pentru tratarea apei de suprafață

12.3. Concluzii parțiale

Pe baza studiilor experimentale efectuate, a fost posibilă propunerea unor tehnologii noi, alternative celor convenționale, în scopul atingerii obiectivelor impuse de către Directiva Cadru pentru Apă, cu privire la apa potabilă.

Alegerea schemei tehnologice potrivite se bazează pe tipul sursei de apă, calitatea acesteia, impactul asupra mediului, precum și pe aspectele economice.

Pentru tratarea apei subterane provenite din foraje cu încărcare medie, fluxul tehnologic compus din etapele de aerare-filtrare pe zeolit natural clinoptilolitic-oxidare cu ClO_2 - filtrare pe zeolit clinoptilolitic natural-dezinfecție poate reprezenta o tehnologie alternativă.

Fluxurile tehnologice preclorinare-coagulare-decantare-filtrare pe zeolit natural indigen-dezinfecție, precum și microfiltrare/ultrafiltrare-dezinfecție, pot reprezenta alternative viabile de tratare a apei de suprafață în scop potabil.

13. CONCLUZII GENERALE

- Cercetarea propusă în teză se adresează nevoilor de dezvoltare și introducere a tehnicilor și tehnologiilor noi și inovative, care îndeplinesc criteriul "cele mai bune tehnici disponibile" (BAT – Best Available Technologies), ținând seama de poluarea accentuată a surselor de apă care determină scăderea disponibilităților unor surse de apă adecvate. Cercetarea propusă în teză se referă la dezvoltarea unor tehnologii eficiente și durabile de tratare în concordanță cu matricea de impurificare a resurselor de apă brută. Studiile de cercetare care constituie obiectul acestei teze de doctorat au avut ca premiză necesitatea îmbunătățirii tehnologiilor convenționale de tratare a apei în scop potabil.
- Cercetările și contribuțiile originale ale tezei se referă la aducerea unor contribuții în etapa de filtrare din cadrul fluxului tehnologic de tratare a apei, prin utilizarea zeolitului natural clinoptilolitic indigen, și a procedurii de filtrare pe membrane.
- S-a caracterizat din punct de vedere fizico-chimic zeolitul natural clinoptilolitic indigen în vederea utilizării lui ca material filtrant. Caracterizarea acestuia s-a făcut cu ajutorul tehnicii de spectroscopie laser (LIBS), cu ajutorul căreia s-a determinat compoziția elementară calitativă a zeolitului natural identificându-se prezența elementelor Al, Ca, Fe, Mg și Ti. Difracția de raze X a permis identificarea clinoptilolitului natural ca și componentă majoritară și în cantitate mai mică a ilitului, quartz-ului și albitului. Imaginea SEM a permis evidențierea prezenței unor cristale lamelare cu muchii bine definite caracteristice clinoptilolitului natural. Caracteristicile mecanice au arătat o stabilitate mecanică bună a zeolitului.
- Cercetările efectuate în scopul utilizării zeolitului natural ca material filtrant în procesul de tratare a apei aerate provenită de la stația de tratare a apei subterane s-au efectuat pe o instalație pilot industrială având procesul tehnologic compus din două trepte de filtrare pe zeolit și o treaptă intermediară de oxidare cu ClO₂. Zeolitul a avut diferite granulații (1÷5 mm pe primul filtru , respectiv 0,4 ÷1,6 mm pe cel de-al doilea). Studiile experimentale realizează faptul că prin utilizarea în procesul de filtrare a zeolitului clinoptilolitic indigen în cadrul acestei tehnologii propuse pentru eliminarea fierului, manganului și amoniului, poluanți specifici apelor subterane, calitatea apei filtrate corespunde condițiilor impuse, valorile acestor parametrii situându-se sub concentrația maximă admisă. Acest tip de tehnologie este potrivită pentru potabilizarea sursei de apă subterană cu încărcare medie.
- Din cercetările experimentale efectuate la scara pilot privind potabilizarea apei brute subterane cu încărcare medie, prin procedeul de microfiltrare-ultrafiltrare, cu un debit de 200 L/h, se

poate concluziona că rezultatele obținute în apa tratată pentru parametri urmăriți (fier și mangan) au fost mult mai ridicate decât valorile maxime admise de Legea Apei Potabile. Deoarece schema tehnologică testată nu permite obținerea unei ape potabile de calitate impusă, este necesară o treaptă de pretratere a apei. În situația în care calitatea efluentului ar corespunde unei încărcări mici a parametrilor specifici de poluare, este posibil ca această tehnologie să constituie o alternativă de tratare. Totuși, problemele pe care le ridică colmatarea/îmbâcsirea și regenerarea membranei ar face ca această tehnologie să fie fezabilă pentru instalații de potabilizare de capacități moderate sau mici.

- S-a testat utilizarea zeolitului natural și a procedurii de filtrare pe membrane, utilizând o instalație pilot. Aceasta a fost cuplată la treapta de aerare din fluxul de tratare a apei subterane provenită de la Stația de Tratare a acesteia, apa rezultată în urma procesului de aerare reprezentând influentul instalației pilot. Fluxul de tratare urmărit a constat în etapele de oxidare cu ClO_2 , filtrare pe zeolit natural clinoptilolitic și filtrare pe membrane de microfiltrare-ultrafiltrare. Parametrii fier și amoniu s-au situat sub concentrația maximă admisă, în schimb, manganul a prezentat în cele mai multe cazuri concentrații situate peste această limită. Deoarece în cercetările întreprinse au fost situații în care concentrația manganului în influent a prezentat valori corespunzătoare tipului de apă cu încărcare mică, condițiile impuse au fost îndeplinite, se poate concluziona că acest tip de tehnologie se pretează tratării apei subterane slab încărcate. Totuși, problemele pe care le ridică colmatarea/îmbâcsirea și regenerarea membranei ar face ca această tehnologie să fie fezabilă pentru instalații de potabilizare de capacități moderate sau mici.
- Utilizarea zeolitului natural clinoptilolitic ca material filtrant în procesul de filtrare a apei decantate provenită de la stația de tratare a apei de suprafață, a dovedit avantajele utilizării acestuia, datorită proprietăților remarcabile de schimb ionic și de adsorbție. În experimente s-a utilizat o instalație pilot de filtrare, echipată cu zeolit natural clinoptilolitic, utilizând diferite viteze de filtrare (4 m/h; 5 m/h; 6 m/h; 8 m/h). Din cercetările întreprinse, rezultă că principalele avantaje ale utilizării zeolitului natural în procesul de filtrare a apei sunt: posibilitatea de creștere a vitezei de filtrare, concomitent cu obținerea unei eficiențe ridicate de reducere a parametrilor urmăriți, în condițiile în care valorile efluentului rezultat sunt conforme cerințelor impuse, consum redus al apei de spălare, sub 5 % din valoarea totală a apei filtrate.
- Tratarea apei de suprafață provenită din râul Bega, Timișoara, cu ajutorul instalației pilot de microfiltrare - ultrafiltrare (modul de microfiltrare-ultrafiltrare) s-a experimentat pe două situații, diferențiate prin durata de funcționare a operației de filtrare până la spălarea membranei (30 de minute - t_{30} și 90 de minute - t_{90}). În urma determinării calității apei după aplicarea procedurii de microfiltrare-ultrafiltrare, pentru ambele situații luate în studiu, se observă că rezultatele obținute în urma analizei efluentului au prezentat o calitate fizico-chimică bună, dar din punct de vedere

microbiologic calitatea apei obținută prin aplicarea acestui procedeu nu a îndeplinit condițiile prevăzute în Legea Apei Potabile. Luând în considerare rezultatele obținute, se poate concluziona că prin utilizarea instalației pilot de microfiltrare-ultrafiltrare pentru tratarea apei de suprafață în scop potabil, calitatea apei tratate corespunde cerințelor din punct de vedere fizico-chimic, dar este necesară introducerea unei trepte de dezinfecție, din cauza prezenței coliformilor.

- Pe baza studiilor experimentale efectuate, a fost posibilă propunerea unor tehnologii noi, alternative celor convenționale, în scopul atingerii obiectivelor impuse de către Directiva Cadru pentru Apă, cu privire la apa potabilă. Alegerea schemei tehnologice potrivite se bazează pe tipul sursei de apă, calitatea acesteia, impactul asupra mediului, precum și pe aspectele economice. Pentru tratarea apei subterane provenite din foraje cu încărcare medie, fluxul tehnologic compus din etapele de aerare-filtrare pe zeolit natural clinoptilolitic-oxidare cu ClO_2 - filtrare pe zeolit clinoptilolitic natural-dezinfecție poate reprezenta o tehnologie alternativă.
- Fluxurile tehnologice preclorinare-coagulare-decantare-filtrare pe zeolit natural indigen-dezinfecție, precum și microfiltrare/ultrafiltrare-dezinfecție, pot reprezenta alternative viabile de tratare a apei de suprafață în scop potabil.

BIBLIOGRAFIE

1. O. Blăgoi, E. L. Pușcaș, *Tratarea apelor de suprafață-Metode chimice*, Editura Dosoftei, Iași, 1997;
2. T. L. Miller, *Water Resources impact*, 4 (4), 2002, 3;
3. V. Prodea, *Apa, sursa inepuizabilă?*, Editura Tehnică, București, 1991 ;
4. G. Burtică, A. Negrea, D. Micu, C.Orha - *Poluanții și mediul înconjurător*, Editura Politehnica, Timișoara, 2005;
5. M. Negulescu, L.Vaicum, C. Pătru, S.Ianculescu, G.Bonciu, O Pătru.- *Protecția mediului înconjurător*, Editura Tehnică, București, 1995;
6. T. C. Winter, *Proceedings of the Ground/Surface Water Interaction Workshop*, July 2000;
7. R. P. Schwaezenbach, W. Giger, E. Hoehn & J.K. Schneider, *Environ.Sci.Technol.*,17, 1983, 472;
8. H. R. Von Gunter, G. Karametaxas, U. Krahenbuhl, M. Kuslys, R. Giovanoli, E. Hoehn & R. Keil, *Geochim.Cosmochim.Acta* 55, 1991, 3597;
9. B. Nowack, H. Xue & L.Sigg, *Environ.Sci.Technol.*, 31, 1997, 866;
10. G. Burtică, R. Pode, I. Vlaicu, V. Pode, A. Negrea, D. Micu, *Tehnologii de tratare a efluenților reziduali*, Editura Politehnică, Timișoara, 2000;
11. *** *Wasserwirtschaft*, 86(12), 1996;
12. L. Salmhotz, *European Water Pollution Control*, 3(2), 1993;
13. C. Villeneuve, *European Water Pollution Control*, 3(2), 1993;
14. M. Hofstra, G. Verstappen - *European Water Pollution Control*, 3(1), 1993;
15. I. Coste, *Omul, biosfera și resursele umane*, Editura Facla, Timișoara, 1981;
16. I. Puric, V. Soran, *Agrosistemele și alimentația omenirii*, Editura Ceres, București, 1981;
17. V. Rojanschi, F. Bran, G. Diaconu, *Protecția mediului*, Editura Economică, București, 1997;
18. I. Mirel, *Alimentări cu apă și canalizări în agricultură*, Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timișoara, Facultatea de Hidrotehnică, Timișoara, 1992;
19. S. Postel , *Gospodărirea resurselor de apă dulce*, Editura tehnică, București, 1988;
20. G. Eghneim, *Monitorizarea, o cale de prognozare a emisiilor*, în JAWA SUA, 1996, vol.46, 26;
21. *Water quality assessments, A guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring*, Edited by Deborah Chapman, 1992;
22. C. Cosma, A. Ballo, M. Nicolau, *Zilele Academice Timișene*, 22-24 mai 1997, 208;
23. D. Scărdeanu, G. Tevi, *Environment&Progress*, Cluj-Napoca, 4, 2005, 367;
24. F. R. Spellman, *Handbook for Waterworks Operator Certification*, Vol. 2, Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, USA, 2001;
25. M. Dimitrakos, N. Martinez, V. Vayenas, *Water research*, 32 (8), 1998, 242;
26. S. Mettler, M. Abdelmoula, E. Hoehn, R. Schoenenberger, P. Wildler and U. Von Gunten, *Ground Water*, 9(6), 2001, 921;

27. AWA, Water Quality and Treatment, 4th ed., Denver, CO: American Water Works Association, McGraw-Hill, Inc., 1990;
28. Degremont, Water Treatment Handbook, vol.II, Paris, 1980;
29. G. C. Ionescu, Instalații de alimentare cu apă, Editura Matrix Rom, București, 2004;
30. I. Manole, Continentul albastru, Editura Ceres, București, 1984;
31. E. Bârsan, Alimentații cu apă, Editura Performantica, Iași, 2005;
32. O. Ciuboiu, O. Pleniceanu, Environment&Progress, Cluj-Napoca, 5, 2005, 89;
33. A. Marton, Ecotoxicologia la început și sfârșit de mileniu, Editura Seso Hipparion, 1999;
34. N. Strâmbeanu, V. Rus, I. Ursoiu, Schimb ionic, principii teoretice și aplicații în alimentații cu apă, Vol. I, Editura Eurostampa, 1999;
35. C. Teodosiu, Tehnologia apei potabile și industriale, Editura Martix Rom, București, 2001;
36. Memento technique de l'eau, Degremont, tome 1, Edition du Cinquantenaire, 1989;
37. <http://www.apmtm.ro> ;
38. <http://www.arpmv5.ro>;
39. C. Păunescu, Environment&Progress, Cluj-Napoca , 4, 2005, 315;
40. A. Retezan, Zilele Academice Timișene, 27-28 mai 1999, Timișoara, 254;
41. A. Retezan, Zilele Academice Timișene, 22-24 mai 1997, 215;
42. *** Legea Apei Potabile 311/2004;
43. V. Rojanschi, Cartea operatorului din stațiile de tratare a apelor, Editura Tehnică, București, 1996;
44. EPA Guidance Manual Turbidity Provisions, aprilie 1999
45. J.K. Edzwald, W.C. Becker, K.L. Wattier, Journal AWWA 77(4), 1985, 122;
46. F. Manea, D. Marșavina, I. Ursoiu, Principii, metode și aplicații în analiza apei, Editura Politehnica, Timișoara, 2004;
47. E. Fellows, International Workshop on Monitoring and Assessment in water management, 1994;
48. A. Varduca, Sistem de monitoring al mediului din România. Mediul Înconjurător, vol. II, 1991
49. C. Leveke, Ecologie generale, Tempus DESS, UTCB, 1996;
50. I. Pîslărașu, N. Rotaru, M. Teodorescu, Alimentații cu apă, Ediția Tehnică, București 1981;
51. P. Laurent, P. Servais and G. Randon, Water Supply, 11, 1993;
52. E. Van der Wendle, W. G. Characklis, and D.B. Smith, Water Resources, 23, 1989;
53. H. C. Flemming, Appl.Microbiol. Biot, 59, 2002;
54. G. O' Toole, H.B. Kaplan, and C.Kolter, Annu Rev Microbiol, 54, 2000, 49;
55. P. Watrik and R. Kolter, J.Bacteriol, 182, 2000, 2675;
56. K. D. Mueller, W.W. Lapham, M.E. Gurty and P.C. VanMetre, Water Resource impact, 4 (4), 2002, 22;
57. H. M. Kalibbala, PhD thesis, Royal Institute of Technology, may 2007;
58. H. Bernhardt, H. Schell, J.Amer.Water Work Association, 74, 1982, 261;
59. D.G. Stevenson, Water treatment unit processes, Imperial College Press, London, 1997;
60. D. Leu, I. Logigan, A. Nistor, Tehnologiile de tratare a apei, Litografia UTI, Iași, 1998 ;
61. D.G. Stevenson, Water Research, 31, 1997, 310;

62. J.M. Coulson, J.F. Richardson, J.R. Backhurst, J.H. Harper, Chemical Engineering, vol.II, Pergamon Press, 1987;
63. G. Rusu, V. Rojanschi, Filtrarea în tehnica tratării și epurării apelor, Editura tehnică, București, 1980;
64. D.M. Mintz, Modern Theory of Filtration, Special subject 10, Proceedings 7th Congress IWA, , 1966, 3;
65. T.R. Cullen, R.D. Letterman, J.AWWA, 77 (12), 1985, 48;
66. K.R. Fox, R.J. Milter, G.S. Longsdon, D.L. Dicks, L.F. Drolet, J.AWWA, 76(12), 1984, 62;
67. V. Cochei și colab, Bazele Tehnologiei Chimice, vol.II, I.P. Traian Vuia Timișoara, 1964;
68. L. Huisman, Rapid filtration, Part.I, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 1974, 50;
69. G.E. Moșoarcă, Alumiuniul în apa reziduală, Editura Politehnica, Timișoara, 2004;
70. O.J. Marin, J. AWWA, 86 (12) 1994, 42;
71. C.R. O'Melia, StummW., J.AWWA, 59 (11), 1967, 1393;
72. J.R. Baylis, J.AWWA, 52 (2),1964;
73. R.D. Letterman, J.AWWA, Denver, CO, 1991;
74. S.C. Vigneswaran, Visvanathan C., Warwe treatment processes – Simple options, CRC Press, 1995;
75. B.A. Dempsey, et.al., J.A.m.Water Works Assoc., 76(4), 1984, 141;
76. G. Tchobanoglous, E.D. Schroeder, Water Quality, Addison-Wesley Publishing Company, 1987;
77. Membrane Filtration using the SpinTek II High Shear Rotary Filter, David N. Salyer SpinTek Membrane Systems, Inc. 16421 Gothard Street, Unit A Huntington Beach, CA 92647;
78. C. Idițoiu, P. Popa, D. Chambree, Zilele Academice Timișene, 27-28 mai 1999, Timișoara, 13;
79. G.E. Costin, T. Lorea, Aplicații ale separării prin membrane în biotehnologie și industria alimentară, Ed.Academică, Galați, 1997 ;
80. Y. Maedo, M. Kai, Pervaporisation Membrane Separation Process, Huang,R.Z.M. (editor), Elsevier 1991, 391;
81. F.V. Kosikowski, Membrane separations in food processing, Membrane Separations in biotechnologz, W.C.McGregor (ed.), Marcel Dekker, New Zork, 1986, 201;
82. R.G. Blanck, W. Eykamp, AIChE Symposium series number 250, AIChE, New York, NY, 1986, 82;
83. C. Jarusutthirak, G. Amy, Water Research and Technology, 2002, 43 (10), 225;
84. C.P. Musteret, C. Teodosiu, Environmental Engineering and Management Journal, 2007, 6(3), 175;
85. L. Van Dijk, G.C.G. Roncken, Wat.Sci.Tech., 1997, 35(10), 35;
86. A. Brugger, Reuse of filter backwash water using ultrafiltration technology, Filtr.Sep, 2000, 37 (1), 22;
87. AWWA Membrane Technology Research Committee J.Am Water Works Assoc. 1992, 84 , 59;
88. S.S. Adham, Jacangelo J.G., Laine J.M., J.Am.Water Works Assoc. 1996, 88, 22;
89. K. Glucina, A. Alvaley, J.M. Laîne, Desalinisation 2000, 132, 73;
90. A.G. Wright, Eng.News-Rec. 1998, 241(11), 34;

91. S. Sethi, G. Juby, P. Schuler, L. Holmes, Proc.AWWA Annual Conference, Washington,DC, June 2001;
92. X. Sheng-ji, L. Ya-nan, L. Xing, Y. Juan-juan, Journal of Environmental Science, 2007, 19, 536;
93. B. Durman, M.M. Bourbigot, T. Pankratz, Desalination, 2001, 138, 83;
94. S. Panglisch, W. Dautzenberg, O. Kiepke, R. Gimbel, J. Gebel, A. Kirsch, M. Exner, Desalination, 1998, 119, 277;
95. P. Lipp, G. Baldauf, R. Schick, K. Elsenhans, H.H. Stable, Desalination, 1998, 119, 133;
96. S. Panglisch, I. Kiepke, W. Dautzenberg, R. Gimbel, Desalination, 1997, 113, 247;
97. F.G. Reissman, W. Uhl, Desalination, 2006, 198, 225;
98. D. Gille, W. Czolkoss, Desalination, 2005, 182, 301;
99. S. Sayed, S. Tarek, I. Dijkstra, C. Moerman, Desalination, 2007, 214, 215.
100. Caiet de traduceri, Infoterra, România, 1994 ;
101. G.L. Amy, M.R. Collins, C. Kuo, P.H. King, American Water Works Association Journal, January 1987, 43;
102. A.T. Caetano, Existing Membrane Applications : Results and Perspectives – Membrane and Technology : Applications to Industrial Wastewater Treatment, Ed.Elsevier, 1995;
103. T. Stephenson, K. Brindle, S. Judd, B. Jefferson, Membrane Bioreactors for Wastewater treatment, IWA Publishing: London, UK, 2000;
104. P. Cote, H. Buisson, M. Praderie, Water Sci.Technol. 1998, 38(4), 437;
105. S. Choechouse, D. Wildgoose, Membr.Technol. 1999, 111, 4;
106. V. Lahoussine-Turcaud, M.R. Weiesner, J.Y. Bottero, J.Membr.Sci. 1990, 52, 173;
107. J. Mallevialle, P.E. Odendaal, M.R. Wiesner, The emergence of membrane in Water and wastewater treatment- water treatment membrane process, Mc-Graw Hill Printing House, USA, 1996;
108. D. Jolis, R. Hirano and P. Pitt, Water Environ.Res., 1999, 71(2), 224;
109. Y. Magara, S. Kunicane, M. Itoh, Water Sci. and Technology, 1998, 37 (10), 91;
110. S.E. Brahiti, S. Dakhi, D. Abdessmed, A. Gaid, N. Mameri, Trib.CEBEDEAU, 1994, 571 (5) 39;
111. M.Drouiche, H.Lounici, D.Belhocine, H.Grib, D.Piron and N.Mameri, Water SA, 27(2), 2001, 199;
112. C. Teodosiu, Optimizarea procesului de epurare avansată a apelor uzate conținând compuși organici nebiodegradabili și solide în suspensie, Teză de doctorat, Universitatea Gheorghe Asachi, Iași, 1998;
113. C.J.M. Van Rijn, Nano and Micro Engineered Membrane Technology, Elsevier B.V., 2004;
114. R. Singh, Hybrid Membrane System for Water Purification, Elsevier B.V., 2006;
115. W.J.Jr. Weber, E.J. LeBoeuf, Wat.Sci.Tech, 1999, 40, 11;
116. Judd S., Jefferson B., Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use, Elsevier Ltd., 2003;
117. R.W. Baker, Membrane technology and application, Inc. Menlo Park, California, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd, 2004;
118. http://food.ege.edu.tr/sunumlar/1membrane_tech.pdf;

119. J.C. Schippers, Advanced treatment processes and disposal reverse osmosis, IHE lectures notes, The Netherlands, 1992;
120. L. Mi, S.T. Hwang, *J.Membr.Sci.*, 1999, 159, 143;
121. M.C. Porter, *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*, 1972, 11, 234;
122. R.F. Probst, C. Calvin, R.E. Hicks, Separation of organic substances in industrial wastewater by membrane processes-control of organic substances in water and wastewater, Noyes Data Corporation, Park Ridge, 1987;
123. M.M. Dal-Cin, C.N. Streiz, T.A. Tweddle, C.E. Capes, McLellan, H. Buisson, *Desalination*, 1995, 101, 155;
124. S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, *Desalination*, 1998, 118, 143;
125. R.M. McDonogh, A.G. Fane, C.J.D. Fell, H.-D. Flemming, *Colloids Surf.A. : Physicochem.Eng.Aspects*, 1998, 138, 231;
126. J. Cho, G. Amy, J. Pellegrino, *J.Membr.Sci.*, 2000, 164, 89;
127. S. Hong, M. Elimelech, *J.Membr.Sci* 1997, 132, 159;
128. A. Braghetta, F.A. DiGiano, W.P. Ball, *J. Environ. Eng. ASCE*, 1997, 123 (7), 628;
129. C. Jucker, M.M. Clark, *J.Membr.Sci.*, 1994, 97, 37;
130. S. Lee, J. Cho, M. Elimelech, *J.Membr.Sci.*, 2005, 262, 27;
131. J.A. Nilson, F.A. DiGiano, *J. Am. Water Assoc.* 1996, 88, 53;
132. C. Lin, T. Lin, O. Hao, *Water Res.*, 2000, 34, 1097;
133. J. Cho, G. Amy, J. Pellegrino, *J.Membr.* 1999, 33, 2517;
134. C. Combe, E. Molis, P. Lucas, R. Riley, M.M. Clark, *J.Membr.Sci.* 1999, 154, 73;
135. J.E. Kilduff, Mattaraj S. , J. Sensibaugh, J.P. Pieracci, G. Belfort, *Desalination* 2000, 132, 133;
136. A. Braghetta, F.A. DiGiano, W.P. Ball, *J. Environ. Eng.* 1998, 124, 1087;
137. K.L. Jones, C.R. O'Melia, *J.Membr.Sci.*, 2000, 165, 31;
138. W. Juan, A.W. Zydney, *Environ.Sci.Technol.*, 2000, 34, 5043;
139. S. Ebrahim, *Desalination*, 1994, 96, 225;
140. S.N. Cross, *Membrane fouling and cleaning-a review-Effective Industrial Membrane Processes-Benefits and Opportunities*, Elsevier Science Publishers Ltd, 1991;
141. S.S. Madanei, *Water Research*, 1999, 33(2), 301;
142. M.C. Porter, *Microfiltration, Handbook of Industrial Membrane Technology*, M.C. Porter (ed.), Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1990;
143. W.D. Mores, R.H. Davis, *J.Membr.Sci.*, 2001, 189, 217;
144. R. Sondhi, R. Bhave, *J.Membr.Sci.*, 2001, 186, 41;
145. P. Srijaroonrat, E. Julien, Y. Aurelle, *J.Membr.Sci.*, 1999, 159, 11;
146. G. Bătrânescu, D. Garganciu, G. Roman, G. Popescu, E. Solcan, *Zilele Academice Timişene*, 22-24 mai 1997, 109;
147. N. Laitinen, D. Michaud, C. Piquet, N. Teillera, A. Luonsi, E. Levänen, M. Nystrom, *Separation and Purification Technology*, 2001, 24, 319;
148. N. Laitinen, E. Levaänen, A. Luonsi, T. Maäntyla, J. Vilén, *Regional Environmental publications* 74, Pirkanmaa Regional Environment Centre, 1998, Tampere;
149. Y. Cohen (Ed.) *Preprints Pollution Prevention and Environmental Risk Reduction*, AIChE Annual Meeting, Miami Beach, FL, 15-20 November, 1998, AIChE, New York, NY, 1998;
150. B. Ericson, B. Hallmans, *Desalination*, 1994, 98, 3;

151. P. Aptel, C.A. Buckley, Categories of membrane operation-water treatment membrane processes, Ed.Mc-Graw Hill, 1996;
152. G. Belfort, R.H. Davis, A.L. Zyley, J.Membr.Sci, 1994, 1, 96;
153. G. Jonsson, C.E. Boesen, Polarisation phenomena in membrane processes, Synthetic Membrane Processes, G.Belfort (ed.), Academic Press, Orlando, FL, 1984;
154. C. Kleinstreurer, G. Belfort, Mathematical modeling of fluid flow and solute distribution in pressure-driven membranes modules, Synthetic Membrane Processes, G.Belfort (ed.), Academic Press, Orlando, FL, 1984;
155. P. Berg, Tehnologie inovativă de ultrafiltrare membrane, module și utilizarea lor, Simpozion Româno-German, Aquacivitas 2004, 1-2 Aprilie 2004, Timișoara;
156. K. Kimura, Y. Hane, Y. Watanabe, G. Amy, N. Ohkuma, Water Res, 2004, 38, 3431;
157. C.W. Li, Y.S. Chen, Desalination, 2004, 170, 59;
158. Infoterra, România, Buletin de informare: Tratarea apelor și a apelor uzate, 1998;
159. J.Q. Jacangelo, R.R. Trussel, M. Warson, Desalination, 1997, 113, 119;
160. R. Rautenbrach, R. Albrecht, Membrane Processes, Wiley & Sons, New York, 1989;
161. R.A. Cross, Purification of Drinking Water with Ultrafiltration, The 1993 Eleventh Annual Membrane Technology/Separations Planning Conference, Newton, MA, 1993;
162. M. Kolega, G.S. Grohmann, R.F. Chiew, A.W. Day, Water Sci.Technol, 1991, 23, 1609;
163. V. Bonnelye, L. Guey, J. Castillo, Desalination, 2008, 222, 59;
164. B. Durham, M.M. Bourbigot, T. Pankratz, Desalination, 2001, 138, 83;
165. P.S. Cartwright, Desalination, 1991, 83, 225;
166. M.R. Wiesner, S. Chellman, Journal American Water Works Association, 1992, 83 (1), 88;
167. S. Ghayeni, S. Madaeni, A.G. Fane, R.P. Schneider, Desalination, 1996, 117, 49;
168. R.D. Reardon, S.V. Paranjape, X.J. Fousseureau, F.A. DiGiano, M.D. Aitken, J.H. Kim, S. Chang, R. Cramer, Water Environment Research Foundation Report (01-CTS-6). IWA Publishing, London, UK, 2005;
169. D. Garganciu, G. Bătrânescu, N. Dociu, V. Munteanu, G. Popescu, R. Ivan, F. Bîrsan, Zilele Academice Timișene, 22-24 mai 1997, 117;
170. D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley-Interscience, 1974;
171. M. Cruceanu, A. Popa, E. Popovici, A. Vasile, M. Alexandroaiei, Lucr.Simpozion "Zeoliti in tehnologia moderna", Iasi, 28-29 oct.1983, 193;
172. M. Cruceanu, M. Zaharescu, M. Grecu, E. Anton, A. Velniceru, O. Koch, Fette and Ole Tenside Waschmittel, 12, 1980, 106;
173. D.B. Hawkins, Occurrence and availability of natural zeolites, Zeo-Agriculture, Westview Press, 1984;
174. M. Cruceanu, E. Popovici, N. Bâlba, N. Naum, L. Vlădescu, R. Russu, A. Vasile, Site Moleculare Zeolitice, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1986;
175. J.L. Schlenker, G.H. Kuhl, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy, Proceedings from the Night International Conference, Butterworth-Heinemann, Boston 1993, 3;

176. E. Samajova, Sofia Zeolite Meeting '95, International Simposium and Exhibition on Natural Zeolites, Abstract, 1995, 22;
177. J.K. Reed, M. Gipson, D. Vass, Journal of Petroleum Geology, 1993, 16 (2), 223;
178. E.M. Flanigen, Adsorbition proprieties of molecular sieves zeolites, Zeo-Agriculture, Westview Press, 1984, 55;
179. H. Bedeleian, I. Bedeleian, D. Pop, G. Arghir, I. Calb, E. Popovici, G. Petrut, Book of Abstract, Zeolite 2002, 6th International Conference on the Occurance, Properties and Utilisation of Natural Zeolites, Thesaloniki, 2002, 36;
180. C. Baerlocher, L.B. McCusker, New advances in zeolit structure analysis, From Zeolites to Porous MOF Materials – the 14th Anniversary of International Zeolite Conference, 2007, Elsevier, 657;
181. D. Buslov, N. Suschko, G. Yukhnevich, Sofia Zeolite Meeting '95, International Simposium and Exhibition on Natural Zeolites, Abstract, 1995, 34;
182. Mumpton F.A., Natural Zeolites, Zeo-Agriculture, Westview Press, 1984, 33;
183. Kayirana S., Darkrim F., Gicquel A., Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century, Montpellier, France, 8-13 July,2001, Elsevier, 17-P-10;
184. M.J. Semmens, Cation-exchange proprieties of natural zeolites, Zeo-Agriculture, Westview Press, 1984, 45;
185. A. Bărbat, A. Marton, Tufuri vulcanice zeolitice, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1989;
186. O. E. Petrov, V. Valentinov, Abstract, Zeolite Meeting '95, International Simposium and Exhibition on Natural Zeolites, Sofia, 1995, 132;
187. A. Corma, Chem. Rev., 1995, 95, 559;
188. H. G. Karge, M. Hunger, H. K. Beyer, in J. Weitkamp, L. Puppe (Eds.), Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications. Springer, New York, 1999;
189. H. Huo, L. Peng, C.P. Grey, From Zeolites to Porous MOF Materials – the 14th Anniversary of International Zeolite Conference, 2007, Elsevier, 783;
190. R.W. Joiner, O. Sonntag, A.D. Smith, M. Stockenhuber, From Zeolites to Porous MOF Materials – the 14th Anniversary of International Zeolite Conference, 2007, Elsevier, 756;
191. S.T. Herman, Teză de doctorat, Timișoara, Universitatea Politehnica din Timișoara, 1999;
192. J.A. Rabo, Zeolite Chemistry and catalysys, Ed.Am.Chem.Soc Washington D.C., 1976;
193. Mc.C.V. Daniel, P.K. Maher, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry London, 1968;
194. A.R. Sardashti, H. Kazemian, M. Akramzadeh Ardakani, Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century, Montpellier, France, 8-13 July,2001, Elsevier, 01-P-08;
195. C. Colella, From Zeolites to Porous MOF Materials – the 14th Anniversary of International Zeolite Conference, 2007, Elsevier, 2063;
196. E. Popovici, G. Burtică, R. Pode, P. Barvinschi, C. Hristodor, Sustainability for humanity & environment in the extended conection field science-economy-policy, Editura Politehnica, Timișoara, 24-25 februarie, 2005;

197. R. Pode, G. Burtică, A. Iovi, V. Pode, T. Mihalache, *Rev.Chim.*, 46 (6), 1995, 530;
198. R. Pode, A. Iovi, G. Burtică, *Zilele Academice Timișene*, 1995, 77;
199. R. Pode, A. Iovi, G. Burtică, *Conferința de chimie și Inginerie Chimică, București, vol., Partea I*, 1995, 191;
200. G. Burtică, S. Herman, R. Pode, *Intellectus*, 2, Chișinău, 1999, 67;
201. R. Pode, *Chem.Bull. "Politehnica"Univ.Timișoara*, 41 (55), 1996, 190;
202. D. Kallo, H.S. Sherry, (Editors), *Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites*, Akademiai Kiado, Budapesta, 1988;
203. D. Micu, G. Burtică, H. Rădulescu, F. Manea, M. Likarec, *Environmental and Progress – 4/ 2005, Cluj-Napoca*, 237;
204. M. Likarec, *Teză de doctorat, Universitatea Politehnica din Timișoara*, 2003.
205. V.T. Ostapenko, Y.I. Tarasevich, T.B. Kulișenko, *Himiya i tehnologhiya vodî*, 22 (2), 2000, 169;
206. T. Rodriguez, L. Giraldino, F. Bugallo, C. Marquez, V. Herrera, *Sofia Zeolite Meeting '95, International Symposium and Exhibition on Natural Zeolites, Abstract*, 1995, 93;
207. Y.I. Tarasevich, *Himiya i tehnologhiya vodî*, 20 (1), 1998, 42;
208. G. Burtică, *Chem. Bull."Politehnica"Univ.Timișoara*, 41(55), 1996, 177;
209. V. Cocheci, G. Burtică, E. Lungu, S. Mășu, G. Bogatu, *Rev.Chim.*, 40 (3), 1989, 262;
210. G. Burtică, R. Pode, V. Pode, A. Iovi, *Rev.Chim.*, 44, nr.1-2, 1992, 1;
211. G. Burtică, R. Pode, S. Herman, V. Jitea, *Analele Universității de Vest Timișoara, Seria Chimie, nr. 2*, 1994, 1;
212. G. Burtică, R. Pode, S. Herman, V. Jitea, *Analele Universității de Vest Timișoara, Seria Chimie, nr.3*, 1994, 18;
213. V.E. Polyakov, I.G. Polyakova, Y.I. Tarasevich, *Himiya i tehnologhiya vodî*, 19, 5, 1997, 493;
214. O. Schäf, H. Ghobarkar, A.C. Steinbach, U.G. Fresenius, *J.Anal.Chem.*, 367, 2000, 388;
215. G. Burtică, S. Herman, R. Pode, A. Iovi, I. Vlaicu, *International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, Extended Abstract, Sendai, Japonia*, 2000, 192;
216. Y. Inoue, M. Hoshino, H. Takahashi, T. Noguchi, T. Murata, Y. Kanzaki, H. Hamashima, M. Sasatsu, *J. Of Inorg. Biochem.*, 2002, 92, 37;
217. H. Fujiko, T. Yukio, Y. Tatsuo, U. Masashi, K. Yasuo, K. Kiyotaka, F. Hosono, *Sch. Med., Akita Univ. Japan*, 2, No. 4 (1995) 46;
218. G. Rodríguez-Fuentes, et al., *Sanitary Register No. 009/99 - II/99*, (1999) Republic of Cuba;
219. G. Giannetto, A. Montes, G. Rodriguez-Fuentes, *Zeolitas: Caracteristicas, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, Editorial Innovacion Tecnologica, UCV, Caracas, Venezuela, 2000;
220. C. Orha, F. Manea, A. Pop, G. Burtică, *Fazakas Todea I., Revista de chimie*, 59, 2008, 173;
221. D. Micu, G. Burtică, M. Likarec, R.Pode, *The 35-th International Scientific Symposium of Metra*, 2004, București, 726;
222. C. Orha, *Teza de doctorat, Universitatea Politehnica din Timișoara*, 2008;
223. I. Untea, E. Pincovschi, *Site moleculare zeolitice: obținerea și caracterizarea*, Editura ARS Doceni, București, 2000;

224. R. Pode, G. Burtică, V. Pode, A. Iovi, E. Popovici, Porous Material in Environmental Friendly Processes, Studies in Surface Science and Catalysis, Ed. Elsevier, Vol.125, 1999, 769;
225. R. Pode, V. Pode, A. Iovi, S. Herman, Science and Technology of Environmental Protection, 5, nr.2, 1998, 68;
226. M.D.Lewis, F.D.Moore, K.L.Goldsberry, Ammonium-exchanged clinoptilolite and granulated clinoptilolite with urea as nitrogen fertilizers, Zeo-Agriculture, Westview Press, 1984, 105;
227. D. Micu, C. Proca, I. Corb, **C. Podaru**, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara), Volume 50 (64), 2005,1, 108;
228. M. de Gennaro, A.Langela, C.Colella, E.Coppola and A.Buondonno, Sofia Zeolite Meeting '95, International Symposium and Exhibition on Natural Zeolites, Abstract, 1995, 103;
229. I. Manolov, G. Stailov, Sofia Zeolite Meeting '95, International Symposium and Exhibition on Natural Zeolites, Abstract, 1995, 111;
230. K.V.Bakhnova, D.V.Fedykin, T.A.Semyonova, J.A.Milkevich, Sofia Zeolite Meeting '95, International Symposium and Exhibition on Natural Zeolites, Abstract, 1995, 96;
231. H.A.Batyev, P.G.Novgorodov, Sofia Zeolite Meeting '95, International Symposium and Exhibition on Natural Zeolites, Abstract, 1995, 97;
232. D. Bergero, M. Boccignone, F. Di Natale, G. Fornesis, G.B. Palmegiano, Sofia Zeolite Meeting '95, International Symposium and Exhibition on Natural Zeolites, Abstract, 1995, 98;
233. D. Berbegaro, M. Boccignone, F. Di Natale, G. Forneris, G.B. Palmegiano, L. Roagna, B. Sicuro, 1994, Aquaculture and Fisheries management, 25, 813;
234. H.T. Driden, L.R. Weatherley, Aquacultural Engineering, 1989, 8, 109;
235. D. Bergero, G. Rumello, C. Sarra, A. D'Angelo, Sofia Zeolite Meeting '95, International Symposium and Exhibition on Natural Zeolites, Abstract, 1995, 99;
236. R. Converso, Professione allevatore, 1990, 7, 21;
237. M.G. Bagishvili, Mixed food granulation with natural zeolites: Flour-milling and mixed food industry, 1981, 11, 41;
238. M.G. Bagishvili, G.V. Tsitsishvili, T.G. Andronikashvili and U.K. Chaika, (1980), Study of the granulation process of mixed feeds with natural zeolites : Bull.Acad.Sci.Georgian S.S.R. 97, 365;
239. P.R. Pujado, J.A. Rabo, G.J. Antos, S.A. Gembicki, Acidity and Basicity of Solids, NATO ASI Series, 1994, v.C-444, 445;
240. D. Milic, B. Solaja, B. Adnadevic, Chemical Science and Industry, Book of Abstract, vol.II, June 1-4, 1998, Halkidiki, Greece, 653;
241. J. Weitkamp, L. Puppe (Eds.), Catalysis and Zeolites Fundamentals and Applications, Springer, Berlin, 1999;
242. E.M. Flanigen, Adsorbtion proprieties of molecular sieves zeolites, Zeo-Agriculture, Westview Press, 1984, 55;
243. I. Bedeleian și H. Bedeleian, Environmental & Progress, 2, 2004, Cluj-Napoca, 33;
244. V. Pode, V. Georgescu, V. Dalea, R. Podeand E. Popovici, 13th International Zeolite Conference, Montpellier, July 8-13, 2001, 22-P-10;
245. M.Likarec, M.Tomasevic, J.Lemic, G.Burtică, R.Pode, C.Haiduc, The 33thAnnual Conference of Water Pollution Control Society, Bor, Iugoslavia, 2004, 556;

246. G.Burtică, R.Pode, V.Pode, A.Iovi, *Revista de Chimie*, 43, 1-2, 1992, 42;
247. G.Burtică, T.Todincă, R.Pode, A.Iovi, G.Burtică, *Revue Roumaine de Chimie*, 48, 3, 2003, 171;
248. G.Burtică, *Environmental and Progress*, Cluj-Napoca, 2, 2004, 65;
249. J.E.Sansonetti, W.C.Martin, Atomic Physics Division, Physics Laboratory, Handbook of Basic Spectroscopy, MD 20899, electric form;
250. M.Rivera-Garza, M.T.Olguin, I.Garcia-Sosa, D.Alcantara, G.Rodriguez-Fuentes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 39, 2000, 431;
251. S.Cerjan-Stefanovic, M.Siljeg, L.Bokic, B.Stefanovic, N.Koprivanac, *Proceedings: 14th International Zeolite Conference*, 2004, 1900;
252. E.Popovici, G.Burtică, R.Pode, R.Radoveţ, 3rd International Symposium Interdisciplinaty Regional Research, Novi-Sad, vol.II, 1998, 943;
253. Richard A.Sheppard, *Characterisation of zeolitic materials in agricultural research, Zeo-Agriculture*, Westview Press, 1984, 79;
254. E.Chmielewska, E.Samajova, J.Kozac, *Turk.j.Chem.*, 26, 2002, 281;
255. N.A.S.Amin, D.D.Anggora, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12, 2003, 123.
256. W.Mozgawa, *Journal of Molecular Structure*, 596, 2001, 129;
257. G.Rodriguez-Fuentes, A.R.Ruiz-Salvador, M.Mir, O.Picazo, G.Quintana, M.Delgado, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 20, 269;
258. Muzaffar M. and Kevin L., *Water Resources Management* 18, 2004, 379;
259. C.Orha, G.Burtica, F.Manea, A.Pop, *Bulletin of the Transilvania University of Brasov*, ISSN 1223-9631, (2006) 138;
260. E.Marchi, E.Passaglia, Reggio Emilia, *Integrated utilisation of natural zeolites in wastewater depuration and agriculture : Application of an Italian chabazite-rich tuff*, 13th International Zeolite Conference, Montpellier July 8-13, 2001, 31-R-11;
261. *** STAS 3264-87, *Determinarea manganului din apă*;
262. *** SR ISO 13315-96, *Determinarea fierului din apă*;
263. *** SR ISO 7150/2-01, *Determinarea amoniului din apă*;
264. **C. Podaru**, D.Danielescu, D.Sonea, A.Pacala, I. Vlaicu, C.Cosma, G.Burtica, F.Manea, C.Orha, WIT Transaction on Ecology and Environment, Vol. 111, 2008, WIT Press, 149, ISBN: 978-1-84564-115-3, ISSN: 1743-3541 (print), ISI Proceedings;
265. C.Danielescu, **C.Podaru**, D.Sonea, F.Manea, I.Vlaicu, A.Pacala, C.Cosma, G.Burtica, EMCC-5th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, Cetraro (Italy), May 24th-29th, 2008, 337;
266. D.Micu, C.Danielescu, M.Puiulet, I.Vlaicu, F.Manea, G.Burtica, **C.Podaru**, *The Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Szeged, 25 September, 2006, 144;
267. D.Micu, I.Lemic, G.Burtica, I.Vlaicu, F.Manea, **C.Podaru**, D.Sonea, *Environmental Science and Technology* (2007), American Science Press, Huston, Texas, USA, Vol.1, 113, ISBN: 978-0976885382, ISI;
268. A.Măicăneanu, H.Bedelean, M.Sanca, *Zeoliții naturali, Caracterizarea și aplicațiile în protecția mediului*, Presa Universitară Clujeană, 2008;
269. D.Micu, J.Lemic, G.Burtica, F.Manea, **C.Podaru**, D.Sonea, *The 13th Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Szeged, 25 September, 2006, 140;
270. **C.Podaru**, D.Micu, J.Lemic, G.Burtica, F.Manea, D.Sonea, M.Likarec, *Environmental Protection of Urban and Suburban Settlements*, IX

- International Eco-Conference, 26-29th september, 2007, Novi Sad, Serbia, 177;
271. R.Xu, P.Wenqin, J.Zu, Q. Huo, J. hen, Book review, Environmental Engineering and Management Journal, 2008, Vol.7, 73;
272. *** SREN ISO 8467-01, Determinarea consumului chimic de permanganat din apă;
273. *** STAS 3001-91, Analiza microbiologică a apei ;
274. M.W. LeChevalier, W.D.Norton, Am.Water Assoc., 84 (12), 1992, 54;
275. J. Kim, B. Kang, Water Research 42 (2008), 145;
276. A.Pacala, I.Vlaicu, A.Anghelina, C.Bogatu, **C.Podaru**, Book of Abstract, Sixth International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern Countries, 10-14 September 2008, Sofia, Bulgaria, Book of Abstract, 335;
277. **C.Podaru**, F.Manea, I.Vlaicu, V.Patroescu, C.Danielescu, G.Burtica, Environmental Engineering and Management Journal, Iasi (in press), ISI;
278. Guideline for Canadian Water Quality, 2006.